

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ

ТЕХНИКИ

ТОМ 18

3'15

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



Учредитель:

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

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2015. Т. 18, № 3(71).*

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

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

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

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

Подписано в печать 30.12.2015.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 5063. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
Набор А. В. 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, проф.
(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-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Литовченко В. Г., акад. Укр АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия)
Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия)
Орликовский А. А., акад. РАН (ФТИАН, Москва, Россия)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоль, Бристоль, Великобритания)
Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

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

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY

ELEKTRONNOI

TEKHNIKI

Vol. 18

3'15



Founders:

National University of Science
and Technology «MISiS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2015, vol. 18, no. 3**

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

Address of correspondence:

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

The magazine

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

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

Editor-in-Chief

Yuri N. 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 V. 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 G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,

*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*

A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*

V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISiS», Moscow, Russia*

Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences (RAS), Prof., *National Research
University of Electronic Technology, Moscow, Russia*

Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*

M. Ya. Dashevskii, Prof., *National University of Science
and Technology «MISiS», Moscow, Russia*

A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*

A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*

S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISiS», Moscow, Russia*

A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian
Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors
Physics, National Academy of Sciences in Ukraine,
Kiev, Ukraine*

F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Institute
of Microelectronics Technology and High Purity
Materials, RAS, Chernogolovka, Russia*

E. K. Naimi, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISiS»,
Moscow, Russia*

V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and
Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*

A. A. Orlikovskii, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

G. K. Safaraliev, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Republic of Dagestan, Russia*

N. A. Sobolev, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*

P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*

A. K. Fedotov, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*

A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico-
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

B. Hernando, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*

D. J. Mapps, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*

H.–X. Peng, Prof., *University of Bristol, Bristol Centre for
Nanoscience and Quantum Information Bristol, United
Kingdom*

L. Vazquez, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense de
Madrid, 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

Л. А. Сейдман

Формирование трехмерных структур в подложках карбида кремния
плазмохимическим травлением 157

А. В. Наумов

Инвестиционные циклы рынка поликремния 172

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, Б. М. Середин

Особенности легирования кремния методом термомиграции 179

И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Санникович, И. Б. Широков

Разработка методики очистки металлургического кремния до кремния марки «солнечный» 189

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. С. Курочка, А. А. Сергиенко, С. П. Курочка

Исследование ионно–электронной эмиссии в процессе реактивного ионно–лучевого травления
диэлектрических тонкопленочных гетероструктур 195

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Н. А. Юданов, А. Т. Морченко, Л. В. Панина, В. Г. Костишин, С. А. Евстигнеева

Влияние отжига на недиагональный магнитоимпеданс в аморфных проводах 201

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. М. Зорин, Б. Г. Гончаренко, В. В. Козлов, А. Н. Романов, В. Д. Салов

Свойства дифенил–2,2',4,4'–тетраамина и тонкопленочная мишень пироэлектрического
электронно–оптического преобразователя на его основе 205

В. Г. Костишин, С. Д. Калошкин, А. Ю. Адамцов, Н. Д. Урсуляк, А. Г. Налогин, Г. В. Дровенкова, М. Н. Хабачев, Е. К. Горский

Исследование фазового и примесного состава лент катодных сплавов Pd–Ba и Pt–Ba 212

К. Л. Енишерлова, Т. Ф. Русак, В. И. Корнеев, А. Н. Зазулина

Влияние качества подложек SiC на структурное совершенство
и некоторые электрические параметры пленок AlGaIn/GaN 221

Оформление References 228

Фото на обложке — Изображение очищенных чешуек кремния,
полученное с помощью растровой электронной микроскопии
(предоставлено авторами статьи «Разработка методики очистки металлургического кремния
до кремния марки «солнечный»
И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Санниковичем, И. Б. Широковым, см. С. 189—194)

CONTENTS

L. A. Seidman

Formation of Three–Dimensional Structures in Silicon Carbide Substrates
 by Plasmochemistry Etching 157—171

A. V. Naumov

The Investment Cycles of the Polysilicon Market 172—178

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

V. N. Lozovsky, L. S. Lunin, B. M. Seredin

Features of Silicon Doping by the Thermomigration Method 179—188

I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich, I. B. Shirokov

Development of Clearing Technique of Metallurgical Silicon to Solar Grade Silicon 189—194

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

A. S. Kurochka, A. A. Sergienko, S. P. Kurochka

Investigation of Ion–Electron Emission in the Process of Reactive Ion–Beam Etching
 of Dielectric Thin Film Heterostructures..... 195—200

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

N. A. Yudanov, A. T. Morchenko, L. V. Panina, V. G. Kostishin, S. A. Evstigneeva

Effect of Annealing on Off–Diagonal Magnetoimpedance in Amorphous Microwires 201—204

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

S. M. Zorin, B. G. Goncharenko, V. V. Kozlov, A. N. Romanov, V. D. Salov

Diphenyl–2,2',4,4'–Tetraamine Properties and the Thin–Film Target
 of a Pyroelectric Thermal Image Transducer on its Basis 205—211

V. G. Kostishyn, S. D. Kaloshkin, A. Yu. Adantsov, N. D. Ursulyak,

A. G. Nalogin, G. V. Drovenkova, M. N. Chabachev, Eu. K. Gorskii

Study of the Phase and Impurity Composition of Pd–Ba and Pt–Ba Cathode Alloys 212—220

K. L. Enisherlova, T. F. Rusak, V. I. Korneev, A. N. Zazulina

Effect of SiC Substrate Properties on Structural Perfection
 and Electrical Parameters of AlGaIn/G Layers 221—228

Reference style 228

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР В ПОДЛОЖКАХ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

© 2015 г. Л. А. Сейдман

АО «Государственный завод «Пульсар»,
ул. Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

Представлен обзор, посвященный технологии формирования трехмерных структур в подложках карбида кремния. Технологически эта задача решается ионно-стимулированным плазмохимическим травлением в различных его вариациях, и наиболее успешно — с помощью источника с индуктивно связанной плазмой (ICP).

Карбид кремния состоит из кремния и углерода, которые в реакции со фтором образуют летучие фториды. Реакция травления идет при взаимодействии кремния и углерода с активными радикалами и ионами фтора. Поэтому для плазмохимического травления карбида кремния используют фторосодержащий газ, в большинстве случаев — шестифтористую серу SF_6 (часто с добавкой кислорода и иногда аргона). В качестве масок при плазмохимическом травлении карбида кремния применяют материалы, не взаимодействующие с фтором. Преимущественно это пленки металлов Cu, Al и Ni, реже — пленки оксида кремния.

Особо важное технологическое направление, связанное с плазмохимическим травлением подложек SiC с нанесенными на них эпитаксиальными слоями GaN, — это получение в них сквозных отверстий и их последующая металлизация.

Приведены примеры использования источников ICP для формирования трехмерных структур с микро- и наноразмерами в карбиде кремния. В том числе рассмотрено формирование сквозных отверстий в подложках карбида кремния с эпитаксиальными слоями нитрида галлия.

Ключевые слова: карбид кремния, травление, плазмохимическое травление, источник ICP, индуктивно связанная плазма, сквозные отверстия, металлизация, структуры с микро- и наноразмерами, эпитаксиальные слои GaN.

Введение

Высокая энергия связи в карбиде кремния H-SiC (153 эВ) делает его химически очень инертным. Из-за его химической инертности трудно формировать в нем трехмерные структуры жидкостным химическим травлением. Это вызывает необходимость применения сухого (плазмохимического) травления для создания заданной трехмерной структуры. Поэтому сухое (плазмохимическое) травление стало типичным процессом в производстве приборов на основе SiC. Для процесса формирования таких трехмерных структур в англоязычной литературе существуют два термина:

– *high aspect ratio (HAR) etch*, что означает высокоаспектное травление;

– *deep reactive ion etching (DRIE)*, что означает глубокое реактивное ионное травление.

Технологически эта задача решается ионно-стимулированным плазмохимическим травлением в различных его вариациях и, наиболее успешно, с помощью источника с индуктивно связанной плазмой (ICP). Это обусловлено тем, что источники ICP являются безэлектродными. На их основе можно создавать устройства, работающие с химически активными и агрессивными газами, достигая при этом высокой химической чи-

стоты обработки. Ниже приведены примеры использования источников ICP для формирования трехмерных структур с микро- и наноразмерами в карбиде кремния.

При ионно-стимулированном плазмохимическом травлении в плазме работают оба механизма травления: ионное распыление и химическое взаимодействие. Особенно велика роль химического механизма травления в процессах, осуществляемых в плазме галогеносодержащих газов из-за их высокой химической активности. Образующееся при этом большое количество различных продуктов реакции существенно влияет на протекание процесса травления. При высокой летучести они могут легко десорбироваться с поверхности подложки, а при низкой — оставаться на поверхности и препятствовать травлению. В последнем случае для их удаления обязательна ионная бомбардировка поверхности. Это относится к любому процессу плазмохимического травления. Избирательность процесса достигается использованием масок, закрывающих не подлежащую травлению часть поверхности подложки.

При травлении через маски для получения глубокого профиля травления необходимо обеспечить преимущественное травление в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки. При чем

для больших аспектных отношений единственным путем их достижения является использование направленного ионного потока. Но использование только ионного травления, несмотря на очевидную анизотропию, не позволяет получать высокоаспектные профили по двум причинам. Во-первых, интенсивному распылению подвергается не только материал подложки, но и маска. Поэтому максимальная глубина травления лимитирована ее толщиной. Во-вторых, распыленный со дна полости материал имеет широкое распределение по углам эмиссии, и значительная его часть оседает на стенках профиля. Кроме того, скорость этого процесса крайне низка. Поэтому используют более сложный процесс ионно-стимулированного плазмохимического травления

Карбид кремния состоит из кремния и углерода, которые в реакции со фтором образуют летучие фториды. Реакция травления идет при взаимодействии с активными радикалами и ионами фтора. Поэтому для плазмохимического травления карбида кремния в большинстве случаев используют фторсодержащий газ — шестифтористую серу (SF_6) [1–19], часто с добавкой кислорода [2–7, 9, 10, 13–19] и иногда аргона [4, 7, 8, 20]. Ниже приведены примеры использования источников ICP для формирования трехмерных структур с микро- и наноразмерами в карбиде кремния, в том числе сквозных отверстий в подложках карбида кремния с эпитаксиальными слоями нитрида галлия.

Травление подложек SiC

Авторы работ [1, 2] показали, что высокие скорости травления SiC могут быть получены с помощью источника ICP в плазме SF_6 с добавлением аргона. Для увеличения плотности плазмы источник был оснащен постоянными магнитами. Основная цель проведенных исследований — оценка стойкости масок из различных металлов (Cu, Al и Ni) в процессе плазмохимического травления карбида кремния. Результаты исследований представлены на рис. 1–4.

На рис. 1 показаны скорости травления Cu, Al и Ni в зависимости от ВЧ-мощности разряда с магнитным полем и без него, при рабочем давлении SF_6 1,33 Па и постоянном отрицательном потенциале самосмещения 150 В. Скорости травления Al и Ni слабо увеличиваются с ростом ВЧ-мощности, причем никель травится медленнее. Медь травится еще медленнее, и скорость ее травления уменьшается с ростом ВЧ-мощности. Когда ВЧ-мощность становится выше 1200 Вт, травление сменяется осаждением. Особенно сильно это проявляется при наличии постоянного магнитного поля в источнике ICP. Дело в том, что в плазме никель и медь образуют нелетучие фториды (точка плавления их выше 1000 К). При росте ВЧ-мощности и наличии внешнего магнитного поля на обрабатываемой поверхности образуется более толстая фторидная пленка, поскольку при

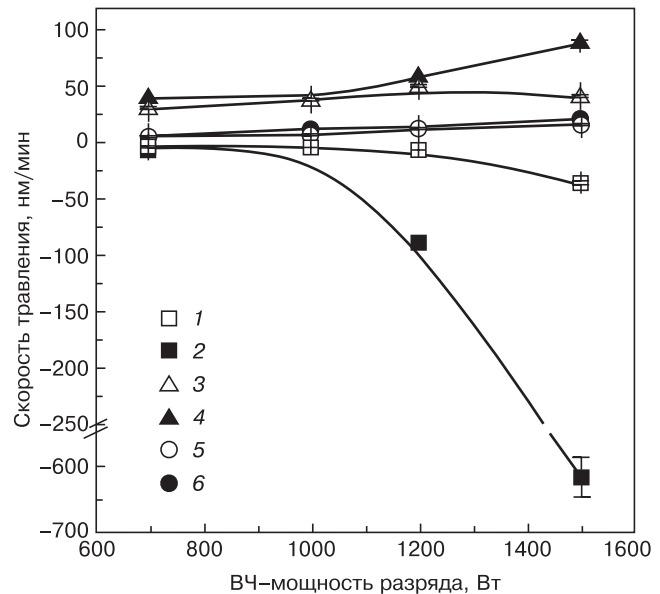


Рис. 1. Скорости травления Cu (1, 2), Al (3, 4) и Ni (5, 6) в зависимости от ВЧ-мощности разряда с магнитным полем (2, 4, 6) и без него (1, 3, 5) [1]

Fig. 1. (1 and 2) Cu, (3 and 4) Al and (5 and 6) Ni Etching Rate as a Function of HF Discharge Power (2, 4 and 6) with and (1, 3 and 5) without Magnetic Field [1]

этом увеличивается плотность частиц фтора в плазме. Одновременно увеличивается плотность ионов в плазме. Имеет место конкуренция двух процессов: осаждения фторидов и их распыления ионами. Сравнительно более низкая скорость травления меди

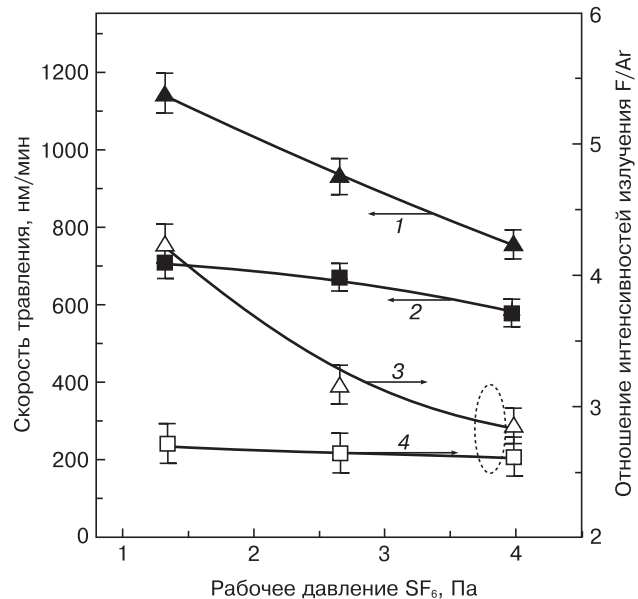


Рис. 2. Скорость травления SiC (1, 2) и отношение интенсивностей излучения из плазмы F(703,7 нм)/Ar(750,4 нм) (3, 4), измеренных оптическим спектрометром, при наличии постоянного магнитного поля (1, 3) и без него (2, 4), в зависимости от рабочего давления SF_6 [1]. Режим травления: ВЧ-мощность 1500 Вт, напряжение самосмещения –150 В

Fig. 2. (1 and 2) SiC Etching Rate and (3 and 4) Plasma Radiation Intensity Ratio F(703.7 nm)/Ar(750.4 nm) as Measured with an Optical Spectrometer (1 and 3) in a Constant Magnetic Field and (2 and 4) without Magnetic Field as a Function of SF_6 Working Pressure [1]. Etching Mode: HF Power 1500 W and Self-Bias 150 V

связана с более легким образованием ее фторида. При образовании толстого слоя фторида меди достигается бесконечная селективность травления SiC по отношению к медной маске.

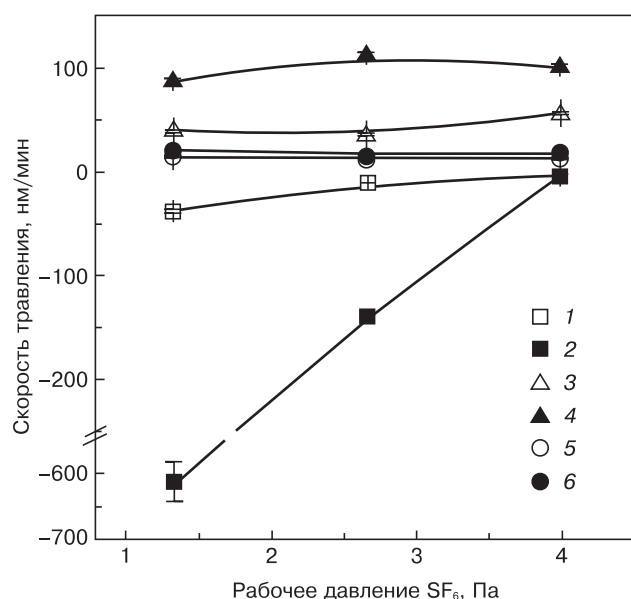


Рис. 3. Скорости травления Cu (1, 2), Al (3, 4) и Ni (5, 6) в зависимости от рабочего давления SF₆ с магнитным полем (2, 4, 6) и без него (1, 3, 5) [1]. Режим травления: ВЧ-мощность разряда 1500 Вт, постоянный потенциал самосмещения -150 В

Fig. 3. (1 and 2) Cu, (3 and 4) Al and (5 and 6) Ni Etching Rate as a Function of SF₆ Working Pressure (2, 4 and 6) with and (1, 3 and 5) without Magnetic Field. Etching Mode: HF Power 1500 W and Constant Self-Bias Potential 150 V

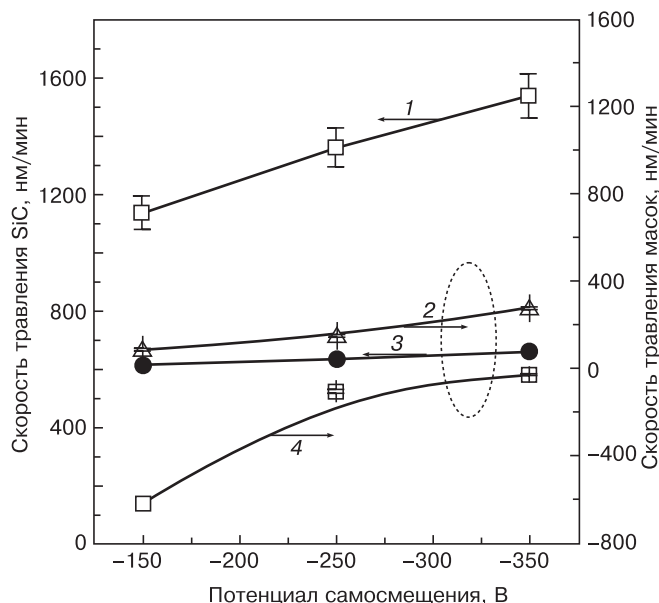


Рис. 4. Скорость травления SiC (1), Al (2), Ni (3) и Cu (4) в зависимости от потенциала самосмещения при наличии постоянного магнитного поля [1]. Режим травления: ВЧ-мощность 1500 Вт и рабочее давление SF₆ 1,33 Па

Fig. 4. (1) SiC, (2) Al, (3) Ni and (4) Cu Etching Rate as a Function of Constant Self-Bias Potential in a Constant Magnetic Field [1]. Etching Mode: HF Power 1500 W and SF₆ Working Pressure 1.33 Pa

Для оценки плотности радикалов фтора дополнительно к SF₆ в камеру напускали 5 % аргона и измеряли отношение интенсивностей излучений F(703,7 нм) к Ar(750,4 нм). На рис. 2 показаны скорость травления SiC и отношение интенсивностей излучения F(703,7 нм)/Ar(750,4 нм), измеренных оптическим спектрометром, при наличии постоянного магнитного поля и без него в зависимости от давления SF₆ в диапазоне от 1,33 до 4 Па. Как видно из рис. 2, скорость травления SiC снижается с ростом рабочего давления. Это обусловлено тем, что увеличение рабочего давления снижает эффективность источника ICP из-за снижения плотности радикалов фтора (см. рис. 2) и плотности ионов, а также увеличения рассеяния ионов, летящих к подложке. Как всегда, добавление магнитного поля увеличивает эффективность ионизации и диссоциации SF₆ (см. рис. 2).

На рис. 3 показаны скорости травления пленок Cu, Al и Ni в зависимости от рабочего давления в разряде с магнитным полем и без него. В обоих случаях скорости травления Al и Ni практически не меняются при росте рабочего давления SF₆. Однако скорость осаждения фторида меди значительно снижается с ростом давления.

Скорости травления SiC и пленок металлов Cu, Al и Ni увеличивались монотонно с ростом напряжения самосмещения (рис. 4) [1]. Объясняется это ростом энергии ионов, бомбардирующих подложку, и, следовательно, ростом скорости распыления. Скорость травления SiC достигала 1500 нм/мин с бесконечной селективностью по отношению к меди.

Таким образом, показано, что пленки металлов Cu, Al и Ni можно использовать в качестве твердой маски во время травления SiC [1].

В работе [1] травление вели в плазме SF₆, а в работе [2] авторы повысили эффективность травления добавлением к этому газу кислорода, долю которого в смеси меняли от 0 до 50 %. Для создания плазмы SF₆/O₂ в камеру напускали смесь газов при суммарном потоке 60 см³/мин. Рабочее давление варьировали от 1,33 до 6,7 Па.

На рис. 5 приведено сопоставление скоростей травления SiC и маскирующих пленок никеля и меди в зависимости от доли кислорода в смеси SF₆/O₂. Как следует из рис. 5, скорость травления медленно росла с ростом доли кислорода (до 10 %). Однако дальнейшее ее увеличение снижало скорость травления. Была достигнута наибольшая скорость травления 1900 нм/мин [2], что значительно превышает скорость травления, полученную в плазме без кислорода 1500 нм/мин [1].

Целесообразность добавления кислорода к SF₆ при плазмохимическом травлении подложки 4H-SiC подтвердили авторы работ [3, 4]. Исследования проводили на подложках 4H-SiC, покрытых слоем SiO₂ толщиной 6 мкм [4]. После формирования рисунка на этом слое его использовали как маску при плазмохимическом травлении подложки 4H-SiC. Травле-

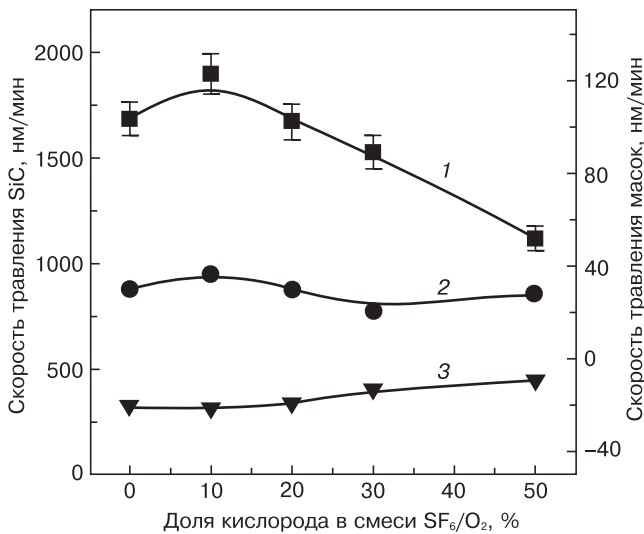


Рис. 5. Измеренные скорости травления SiC (1) и маскирующих пленок никеля (2) и меди (3) в зависимости от доли кислорода в смеси SF₆/O₂ [2]. Режим травления: ВЧ-мощность 1800 Вт, смещение подложки –150 В, поток газов 60 см³/мин и рабочее давление 5,3 Па

Fig. 5. Experimental (1) SiC and (2) Nickel and (3) Copper Masking Films Etching Rate as a Function of Oxygen Content in SF₆/O₂ Mixture [2]. Etching Mode: HF Power 1800 W, Substrate Bias 150 V, Gas Flowrate 60 cm³/min and Working Pressure 5.3 Pa

ние вели в источнике ICP в плазме состава SF₆/O₂ = 4 : 1 (20 % O₂), который, как было установлено ранее [3], обеспечивал максимальную скорость травления. К этому составу газов добавляли аргон и исследовали влияние количества этой добавки. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 6.

Изменения скорости травления и отрицательного потенциала смещения при росте концентрации аргона в смеси газов (см. рис. 6) показали, что потенциал смещения монотонно снижается, и одновременно растет скорость травления, пока концентрация аргона не достигнет 30 %. Это означает, что в данном случае доминирует ионное распыление ионами аргона. При более высоких концентрациях аргона он разбавляет химически активный газ, и поэтому скорость травления снижается.

Анализ полученных травлением поверхностей выявил наличие на них осажденных частиц (остатков продуктов химических реакций). Однако их количество оказалось минимальным при той же оптимальной концентрации аргона из-за их диссоциации и успешного удаления распылением ионами аргона. Одновременно была достигнута поверхность с наименьшей шероховатостью 0,09 нм. Найденный оптимальный состав плазмы авторы работы [4] использовали в дальнейших экспериментах для определения оптимального потока SF₆, ВЧ-мощности разряда, мощности смещения и рабочего давления. Полученные результаты показаны на рис. 7. Так же, как и в работе [3], максимальная скорость травления 500 нм/мин получена при потоках SF₆ 40 см³/мин, O₂ 10 см³/мин и аргона 20 см³/мин.

Как и ожидалось, скорость травления монотонно росла с ростом ВЧ-мощности разряда и мощности смещения. В первом случае — из-за увеличения

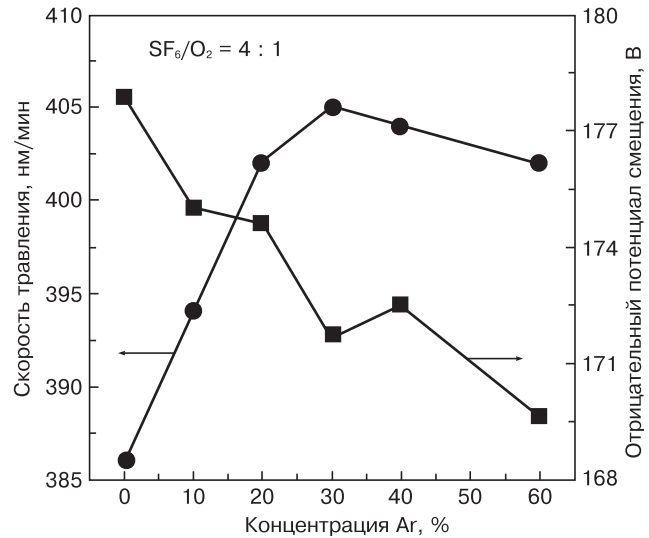


Рис. 6. Скорость травления и отрицательный потенциал смещения в зависимости от концентрации аргона в смеси газов [4]. Режим травления: ВЧ-мощность разряда 1000 Вт, мощность смещения 120 Вт, поток SF₆ 60 см³/мин, поток O₂ 15 см³/мин, рабочее давление 0,67 Па

Fig. 6. Etching Rate and Negative Bias Potential as a Function of Argon Content in Gas Mixture [4]. Etching Mode: HF Power 1000 W, Bias Power 120 W, SF₆ Flowrate 60 cm³/min, O₂ Flowrate 15 cm³/min and Working Pressure 0.67 Pa

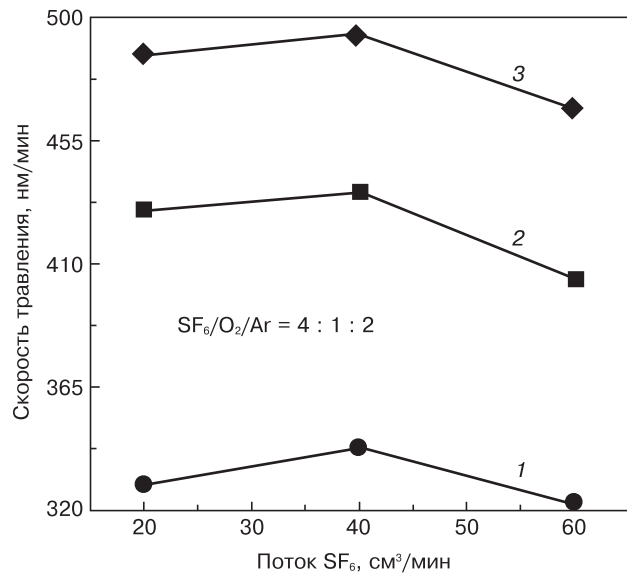


Рис. 7. Скорость травления в зависимости от потока SF₆ при различных мощностях смещения [4]: 1 — 80 Вт; 2 — 120; 3 — 150. Режим травления: ВЧ-мощность разряда 1000 Вт, рабочее давление 0,67 Па, потоки O₂ 5, 10 и 15 см³/мин, потоки Ar 10, 20 и 32 см³/мин при потоках SF₆ 20, 40 и 60 см³/мин соответственно

Fig. 7. Etching Rate as a Function of SF₆ Flowrate for Different Bias Powers [1]: (1) 80 W; (2) 120 W; (3) 150 W. Etching Mode: HF Power 1000 W, Working Pressure 0.67 Pa, O₂ Flowrates 5, 10 and 15 cm³/min, Ar Flowrates 10, 20 and 32 cm³/min at SF₆ Flowrates 20, 40 and 60 cm³/min, Respectively

плотности активных частиц в плазме, а во втором — из-за увеличения энергии бомбардирующих об-разец ионов. Также скорость травления SiC росла и при увеличении давления в камере. Объясняется это тем, что присутствующий в плазме в большем количестве аргон увеличивает скорость ионного распыления подложки SiC, а также диссоциацию реактивных газов SF_6 и O_2 . При этом добавка аргона не повлияла на образование микроканавок на дне профиля травления [4].

Микроканавки — это типичные дефекты, образующиеся при плазмохимическом травлении. Они представляют собой V-образные канавки в дне профиля травления около боковых стенок. Такие дефекты травления могут приводить к сквозному

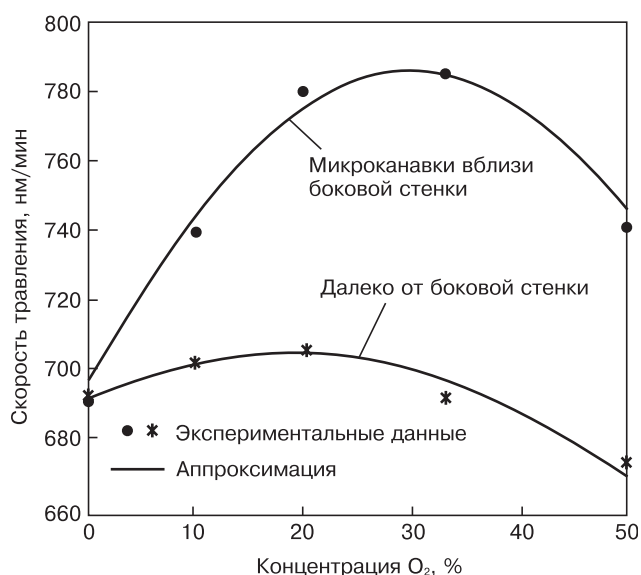


Рис. 8. Скорости травления в зависимости от концентрации кислорода в смеси газов [5]. Режим травления: ВЧ-мощность разряда 500 Вт, потенциал самосмещения –300 В

Fig. 8. Etching Rate as a Function of Oxygen Content in Gas Mixture [5]. Etching Mode: HF Power 500 W and Self-Bias Potential 300 V

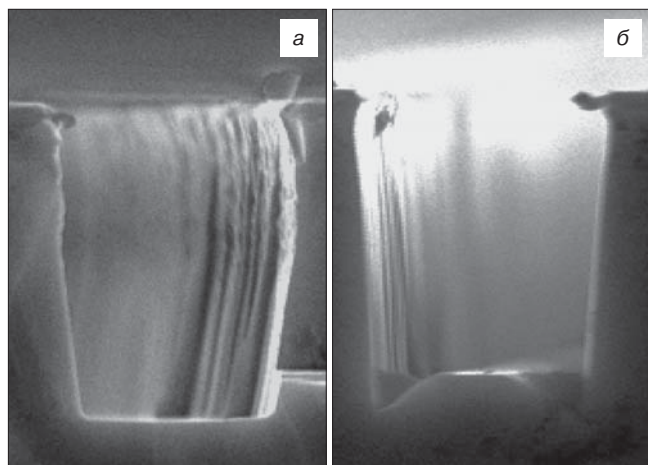


Рис. 9. Изображения профиля травления при различной концентрации кислорода в смеси газов [5]: а — 0; б — 20 %

Fig. 9. Etching Profile for Different Oxygen Content in Gas Mixture [5]: (a) 0 and (b) 20 %

протравливанию стоп-слоя при травлении сквозных отверстий. Их образование объясняют обычно отражением ионов от поверхностей боковых стенок профиля. Исследованиям влияния концентрации кислорода в смеси SF_6/O_2 на образование таких дефектов профиля травления посвящены работы [5, 6].

В экспериментах использовали монокристаллические образцы 6H-SiC толщиной 0,43 мм [5, 6]. После стандартной отмытки пластины очищали бомбардировкой ионами аргона в течение 2 мин и наносили на них электронно-лучевым испарением двухслойное покрытие Ti/Ni с толщиной никеля 1,5 мкм, на котором формировали нужный рисунок и использовали в качестве маски при последующем плазмохимическом травлении. Травление вели в плазме смеси газов $SF_6 + O_2$, созданной источником ИСР. Суммарный поток газов составлял 30 см/мин при постоянном давлении 1,6 Па.

На рис. 8 показаны полученные скорости травления SiC в зависимости от концентрации кислорода в смеси газов в двух областях дна канавки: далеко от вертикальных стенок и вблизи них (скорость травления микроканавки). Влияние кислорода оказалось многофакторным. Освобождение дополнительных частиц фтора и повышение летучести продуктов реакции с углеродом за счет образования CO, CO_2 и COF_2 привело к росту скорости травления. Однако образование слоя SiO_x на обрабатываемой поверхности уменьшило скорость травления, особенно при высоких концентрациях кислорода в смеси газов. Одновременно увеличение концентрации кислорода привело к снижению концентрации SF_6 . Это, в свою очередь, снизило скорость травления из-за уменьшения плотности частиц фтора. Конкуренция этих процессов привела к образованию максимума скорости травления при концентрации кислорода 30 %. При отсутствии кислорода скорости травления микроканавок и середины дна канавки почти равны. С ростом концентрации кислорода в смеси газов разница увеличивается за счет более быстрого роста скорости травления микроканавок. То есть кислород способствует образованию микроканавок благодаря образованию слоя SiF_xO_y [7]. Этот диэлектрический слой более склонен к накоплению зарядов, чем SiC. Поэтому он отражает больше ионов от боковых стенок, что приводит к увеличению скорости травления микроканавок вдоль периметра дна профиля травления (рис. 9).

Эксперименты, в которых меняли ВЧ-мощность разряда или потенциал самосмещения, показали, что обе скорости травления растут пропорционально этим параметрам. При этом скорости травления микроканавок немногим больше скорости травления середины дна канавки, и их разница почти постоянная. Таким образом, полученные результаты [5, 6] позволили определить основную причину образования микроканавок: накопление зарядов на слое SiF_xO_y , покрывающем боковые стенки профиля

травления, и рекомендовать способы управления их размерами.

Целью работы [8] была разработка технологии изготовления щелевых сквозных металлизированных отверстий в подложках SiC травлением в плазме источника ICP. В экспериментах использовали пластины 4H-SiC диаметром 76 мм с исходной толщиной 550 мкм. На лицевой стороне пластины методом фотолитографии формировали рисунок контактных площадок истоков мощных транзисторов. Затем на поверхность лицевой стороны пластины наносили металлизацию, на которой происходила остановка травления сквозных отверстий. Эта металлизация состояла из полученных методом электронно-лучевого испарения тонких пленок Ti (толщина 10 нм) и Au (толщина 100 нм), а также нанесенного методом электрохимического осаждения толстого слоя Au (толщина 3 мкм). После этого пластину SiC приклеивали лицевой стороной вниз на носитель и утончали до 50 или 100 мкм шлифовкой абразивными порошками карбида бора.

Известно, что стандартные фоторезистивные маски не могут быть применены для травления глубоких отверстий в подложках SiC, так как рабочая газовая смесь содержит кислород, который быстро удаляет фоторезист. В связи с этим для травления SiC обычно используют твердые маски из металлов, например никеля [1, 2, 9]. В работе [8] в качестве материала твердой маски для травления отверстий были опробованы пленки Ni и NiB. Окна в твердой маске Ni или NiB формировали с помощью инфракрасной литографии с совмещением рисунков лицевой и обратной сторон пластины. Травление отверстий в пластине SiC проводили методом плазмохимического травления в индуктивно связанной плазме $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$. Давление газовой смеси в рабочей камере варьировали от 0,67 до 5,3 Па. При этом общий расход газов изменялся от 11 до 110 см³/мин. Мощность, подаваемая на подложку, составляла 200 или 300 Вт на частоте 13,56 МГц. Мощность источника ICP с частотой 2 МГц была постоянной и составляла 1000 Вт. Температуру носителя, на котором устанавливали пластину, меняли от 5 до 50 °C.

На рис. 10 представлены зависимости средней скорости травления SiC от соотношения потоков рабочих газов, давления в рабочей камере, ВЧ-мощности, подаваемой на носитель подложки, и его температуры. Соотношение потоков газов $\text{SF}_6 : \text{O}_2$ на всем протяжении экспериментов поддерживали равным 5 : 1, мощность, вкладываемую в разряд, — постоянной, равной 1000 Вт. Как видно из данных рис. 10, а, при всех значениях ВЧ-мощности, подаваемой на носитель подложки, с уменьшением давления смеси газов скорость травления растет. При ВЧ-мощности смещения 200 Вт рост скорости травления происходит медленнее, чем при мощности 300 Вт. Абсолютные значения скорости травления выше в случае большего значения ВЧ-мощности смещения.

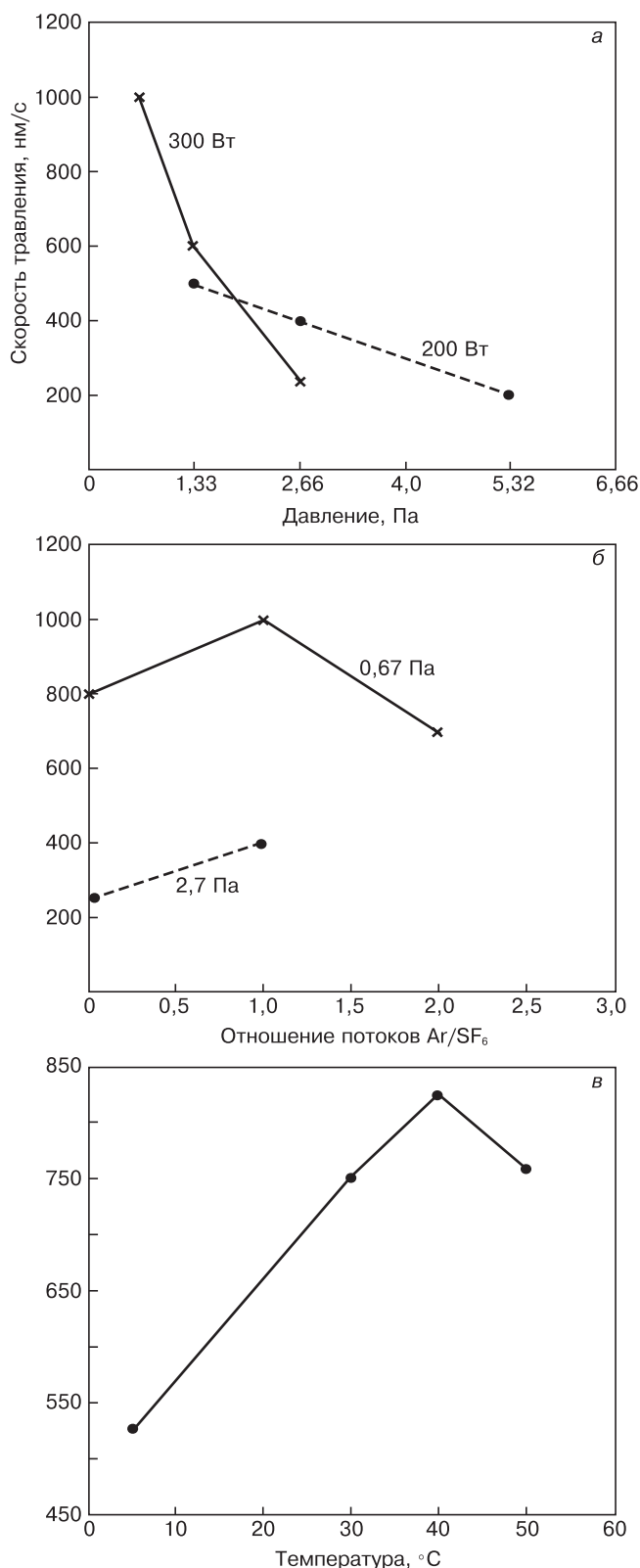


Рис. 10. Экспериментальные зависимости скорости травления карбида кремния от давления газов в рабочей камере при ВЧ-мощности, подаваемой на носитель подложки, 200 и 300 Вт (а), от соотношения потоков Ar : SF_6 при давлении газов 0,67 и 2,7 Па (б) и от температуры носителя подложки (в) [8]

Fig. 10. Experimental Experimental SiC Etching Rate as a Function of Gas Pressure in the Working Chamber at HF Power Fed to the Substrate of (a) 200 and 300 W as a Function of Ar : SF_6 Flowrate Ratio for Gas Pressure of (б) 0.67 and 2.7 Pa and Substrate temperature (в) [8]

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что процессом, лимитирующим скорость травления, может быть ионно-стимулированная десорбция продуктов реакции или ионно-стимулированные реакции химического травления. Оба этих процесса начинают протекать более интенсивно при снижении давления и при повышении ВЧ-мощности смещения, подаваемой на подложку. Увеличение скорости травления скорее всего связано с ростом постоянного потенциала самосмещения на подложке SiC, с уменьшением рассеяния ионов при их движении в плазме и, как следствие, с увеличением энергии ионов, бомбардирующих поверхность SiC.

Практически во всех экспериментах с рабочим давлением $>0,67$ Па было обнаружено появление морфологических дефектов типа «трава», или черный кремний, на дне канавки. Так называют образующуюся микроструктуру из множества острых выступов, которая хорошо поглощает свет, и поэтому выглядит черной. При этом количество этих дефектов в режимах с ВЧ-мощностью 200 Вт было гораздо большим, чем в режимах с ВЧ-мощностью 300 Вт. В режиме с максимальным потенциалом самосмещения на носителе подложки (давление в рабочей камере 0,67 Па, ВЧ-мощность 300 Вт) появление дефектов не наблюдали. По-видимому, их формирование связано с тем, что переосажденные частицы металла твердой маски, являющиеся причиной появления данного вида дефектов, быстро распылялись высокоэнергичными ионами и не приводили к микромаскированию поверхности. Поэтому добавление Ar в газовую смесь положительно сказалось на морфологии дна отверстия. Так, с ростом доли Ar в газовой смеси концентрация дефектов типа «трава» уменьшалась, а в режиме травления с оптимальным потоком Ar эти дефекты полностью отсутствовали. Обнаруженная закономерность, по-видимому, обусловлена ростом скорости распыления переосажденных металлических частиц твердой маски тяжелыми ионами Ar^+ .

Действительно, как было показано в работе [9], во многих процессах плазмохимического травления добавление в газовую смесь инертного газа может существенно ускорить процесс травления. Ускорение достигается за счет бомбардировки поверхности подложки тяжелыми ионами Ar^+ , образующимися в плазме. Экспериментально полученная в работе [9] зависимость скорости травления от соотношения потоков Ar/SF_6 при постоянном потоке O_2 приведена на рис. 10, б. Как видно из рис. 10, б, при увеличении отношения потоков $Ar : SF_6$ от 0 до 1 скорость травления SiC увеличивается. Авторы считали, что в определенных условиях процессы ионной бомбардировки могут играть доминирующую роль при травлении SiC. Данные проведенного эксперимента подтвердили это предположение. При дальнейшем росте потока Ar (при отношении потоков более 1 и

давлении смеси газов 0,67 Па) скорость травления начинает падать (см. рис. 10, б). Данный факт можно объяснить тем, что при отношении потоков, равном 2, изменяется процесс, лимитирующий скорость травления. Вследствие того, что давление газа в камере поддерживали постоянным с помощью изменения скорости откачки, увеличение потока Ar приводит к уменьшению концентрации SF_6 в газовой смеси. В результате этого концентрация травящего реагента SF_6 начинает лимитировать скорость травления. Наибольшая скорость травления была достигнута при соотношении потоков $Ar : SF_6 = 1 : 1$.

Из данных, представленных на рис. 10, в, следует, что в температурном диапазоне 5—40 °C с ростом температуры носителя подложки наблюдается практически двукратное увеличение скорости травления. Наиболее вероятной причиной наблюдаемой зависимости может быть изменение баланса между скоростями реакций адсорбции химических реагентов и десорбции продуктов реакции травления носителя подложки, а также увеличение скорости химической реакции по мере роста температуры. Влияние температуры носителя подложки на морфологию дна и стенок отверстия не обнаружено.

Проведенные эксперименты позволили определить оптимальный режим травления отверстий в подложках SiC, обеспечивающий скорость травления >1 мкм/мин при ВЧ-мощности, вкладываемой в разряд, равной 1000 Вт. Остальные параметры режима травления были следующие: рабочее давление 0,67 Па; ВЧ-мощность, подаваемая на носитель подложки, 300 Вт; температура носителя подложки 40 °C; соотношение потоков $SF_6 : O_2 : Ar$ составляло 5 : 1 : 5.

В этом оптимальном режиме провели эксперименты по травлению отверстий на глубину 100 мкм через Ni-маску [8]. Они показали, что селективность процесса травления составляет ~ 10 , в то время как в работах [9, 10] — не менее 50. Снижение селективности травления, по мнению авторов, обусловлено повышением энергии ионов, бомбардирующих подложку, характерным для разработанного процесса.

При толщине Ni-маски 10 мкм наблюдали ее отслаивание от подложки, что происходило из-за сильных механических напряжений, возникающих в пленке металла. Для преодоления этой проблемы была исследована возможность использования маски из бориды никеля NiB [8], поскольку он имеет большую пластичность, чем чистый Ni. Это позволило ожидать, что маска на основе NiB при толщине 10 мкм и более может сохранять хорошую адгезию к SiC. Экспериментальная проверка показала, что пленка NiB при толщинах ~ 10 мкм действительно не отслаивалась от подложки SiC, селективность травления составляла 12, т. е. маска толщиной 10 мкм пригодна для травления отверстий глубиной 100 мкм.

В выбранном оптимальном режиме реактивного ионного травления через маску NiB с размером

окна $25 \times 100 \text{ мкм}^2$ был реализован процесс травления отверстий в пластине SiC толщиной 100 мкм. Полученные отверстия имели небольшой положительный наклон стенок и аспектное соотношение 4. Боковое растравливание отверстий незначительно, коэффициент анизотропии травления равен 13.

Таким образом, исследования авторов работы [8] показали, что в определенных условиях процесс травления SiC ускоряется при уменьшении давления смеси газов, повышении ВЧ-мощности, подаваемой на носитель подложки, а также при оптимизации потока Ar. Рост скорости травления, по-видимому, обусловлен увеличением энергии ионов, бомбардирующих поверхность SiC. С использованием полученных данных был разработан процесс травления сквозных отверстий в подложках SiC, обеспечивающий скорость травления $>1 \text{ мкм/мин}$ и бездефектную морфологию дна и стенок отверстия при пониженной ВЧ-мощности (1000 Вт), вкладываемой в разряд. Разработанный процесс травления характеризуется коэффициентом анизотропии травления, равным 13, и коэффициентом селективности по отношению к маске из NiB, равным 12.

В отличие от описанных выше работ по плазмохимическому травлению SiC во фторсодержащей плазме в работе [20] использовали хлорсодержащую плазму. Основные закономерности процесса травления схожи с закономерностями травления во фторсодержащей плазме, описанными выше. Для получения высокой скорости травления 4H-SiC (280 нм/мин) и очень гладкой поверхности профиля травления ($\text{RMS} = 0,3 \text{ нм}$) авторы работы [20] оптимизировали такие параметры процесса, как состав плазмы, ВЧ-мощность разряда ICP, ВЧ-мощность смещения и давление в камере. Было найдено, что добавление газа BCl_3 к смеси газов $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$ при плазмохимическом травлении SiC позволило существенно сгладить получаемые поверхности. Это было достигнуто за счет нахождения правильного баланса между физическим и химическим травлением, с последующим подавлением эффекта микромаскирования. Оптимальным оказался следующий состав плазмы: $\text{Cl}_2 : \text{Ar} : \text{BCl}_3 = 15 : 3 : 1$.

Вытравливание сквозных отверстий в подложках SiC с эпитаксиальными слоями GaN

В настоящее время широко распространено применение карбида кремния в качестве подложки для эпитаксиального выращивания слоев нитрида галлия при изготовлении мощных транзисторов. В этом случае для повышения параметров транзисторов часто осуществляют электрические соединения электродов транзистора с обратной стороной подложки через сквозное металлизированное отверстие в ней. Поэтому особо важное технологическое направление, связанное с плазмохимическим травлением под-

ложек SiC с нанесенными на них эпитаксиальными слоями GaN, — это получение в них сквозных отверстий и их последующая металлизация. Разработке и совершенствованию этой технологии посвящены работы [10—13, 15—19].

Сквозные отверстия для этой цели вытравливают в карбиде кремния в плазмохимическом процессе, используя, в частности, маску никеля, селективность травления которой достигает 45 [11, 12]. Процесс вели в установке Surface Technology System's, оснащенной усовершенствованным источником ICP. Обрабатываемые образцы были двух типов. Одни образцы содержали подложку из 6H-SiC n -типа проводимости с осажденным на нее эпитаксиальным слоем GaN, а другие — пленку никеля, нанесенную на подложку кремния. При обработке первые образцы укладывали на вторые и частично прикрывали полиамидной лентой для сохранения нетравленного района. Одновременно обрабатывали три образца. ВЧ-мощность разряда составляла 1500—2500 Вт, а смещения — 150—300 Вт. Травление вели в плазме SF_6 . Для формирования в образцах отверстий диаметром 60 мкм использовали маску из пленки никеля.

Была получена слабая зависимость скорости травления от мощности разряда и сильная — от мощности смещения. Следовательно, плотность потока ионизированных радикалов оставалась практически постоянной. При этом увеличение мощности смещения приводило к росту потока ионов на поверхность образца.

Авторы работ [11, 12] заметили, что открытие вакуумной камеры для мокрой очистки поверхности ее арматуры нарушает ход последующего процесса травления, что приводит к росту крупных «столбов» и остановке дальнейшего травления. Наличие столбов недопустимо, так как они будут прорывать нанесенную впоследствии металлизацию отверстия. Если вместо мокрой очистки проводить замену загрязненных частей камеры, то это удорожает и удлиняет процесс. Чтобы этого избежать, применяли предварительную очистку камеры перед каждым процессом [11, 12].

При снижении мощности разряда до 1200 Вт рост столбов начался почти в каждом процессе (рис. 11). Повышение мощности разряда устраняло образование столбов. Только иногда образовывались отдельно стоящие столбы, что объясняется попаданием на поверхность образца загрязняющих частиц, если поверхность образца была предварительно недостаточно очищена. Авторы пришли к выводу, что образование столбов при низких мощностях разряда не связано с поверхностными загрязнениями, а обусловлено снижением количества некоторых активных ионов.

При увеличении ВЧ-мощности смещения растет скорость травления и уменьшается селективность травления SiC по отношению к GaN. С другой

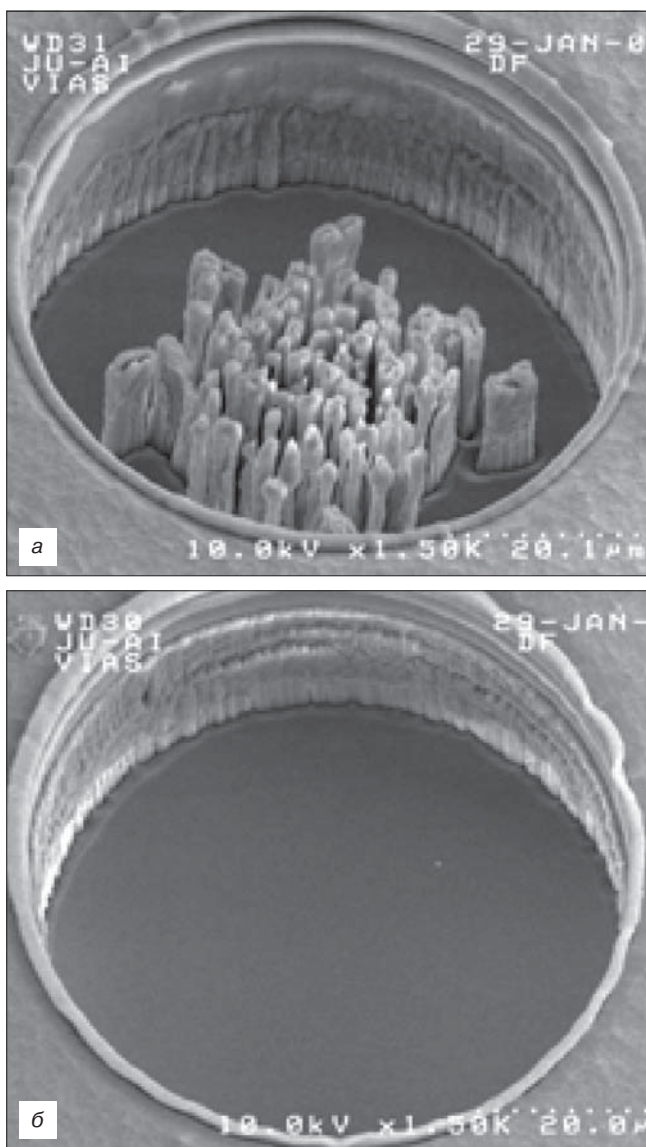


Рис. 11. Типичные изображения отверстий, полученных при различной мощности разряда:
а — низкая мощность; б — высокая [12]

Fig. 11. Typical Images of Holes Obtained at Different Discharge Power: (a) Low and (b) High [12]

стороны, хотя скорость травления слабо зависит от ВЧ-мощности разряда, при росте последней селективность травления по отношению к GaN растёт до более чем 25, что вполне достаточно. А селективность травления SiC по отношению к Ni составляла более 50 во всем диапазоне мощностей.

К сожалению, большие мощности разряда резко сокращали срок службы используемого авторами источника плазмы. Поэтому в качестве оптимальной мощности авторы выбрали компромиссную величину, при которой, с одной стороны, не снижается надёжность установки, а с другой — образование столбов полностью исключено [11, 12].

На основании этих результатов в следующей своей работе [13] авторы работ [11, 12] исследовали травление сквозных отверстий в подложке SiC и непосредственно следом в эпитаксиальном слое GaN до достижения стоп-слоя.

После завершения формирования сквозного отверстия в обоих материалах металлическая маска удаляется. И тут возможно появление трудностей с ее удалением. Если ее удаляют в жидком растворителе, то необходимо защитить от травления поверхность уже сформированного отверстия и находящейся за ним пленки металла, используемой как стоп-слой, например, заполнив отверстие фоторезистом. К сожалению, этот метод не обладает высокой надёжностью, так как образуются тонкие каналы проникновения жидкого химического травителя к металлу стоп-слоя. Чтобы избежать этих трудностей, в работе [13] разработали специальные способы.

Первый способ заключается в удалении металлической маски до травления GaN. Тогда слой GaN будет защитой для металлического стоп-слоя, а маской для последующего травления GaN послужит подложка из SiC, в которой уже сформированы отверстия. Но в этом случае при травлении слоя GaN из-за действия электрических зарядов может быть подпорчена форма и поверхность отверстия в SiC. Предложенный авторами альтернативный способ исключает использование химического удаления маски в жидком травителе [13]. Он заключается в том, что оба материала SiC и GaN травят без удаления твердой маски. А ее удаляют по окончании травления без использования жидкого травителя. Авторы работы [13] не описали этот способ, но можно предположить, что это плазмохимическое травление в плазме определенного состава. Таким способом была получена практически совершенная форма сквозного отверстия.

Выяснению механизма образования столбов на дне сквозных отверстий (рис. 12) в пластине SiC, полученных плазмохимическим травлением, и нахождению путей их недопущения была посвящена работа [10]. Образцами служили пластины 4H-SiC *n*-типа проводимости, на обратную сторону которых распылением наносили пленку меди толщи-

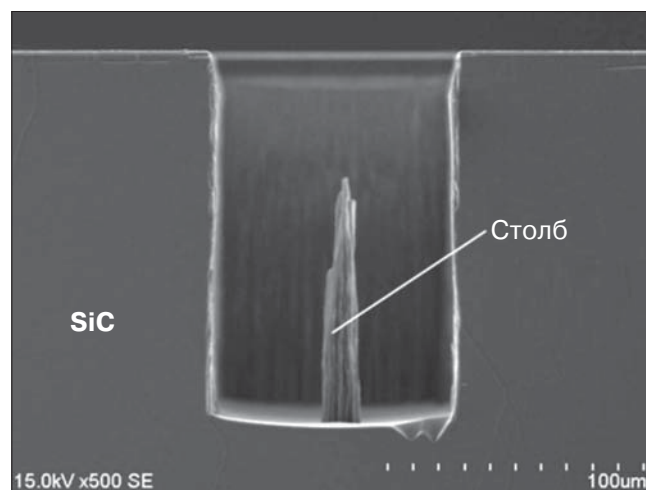


Рис. 12. Изображение большого столба в отверстии [10]

Fig. 12. Image of a Big Column in a Hole [10]

ной 220 нм. На нее наносили пленку фоторезиста и делали фотолитографию. Затем в открытые окна гальванически осаждали слой никеля толщиной 2,8 мкм. После удаления фоторезиста открытые области пленки меди травливали ионной бомбардировкой ионами аргона. В итоге оставался слой никеля толщиной примерно 2,4 мкм с заданным рисунком, который служил маской в дальнейшем плазмохимическом травлении SiC. Рисунок представлял собой отверстия диаметром 50—150 мкм.

Плазмохимическое травление вели с помощью источника ICP, к которому подводили ВЧ-мощность (13,56 МГц) как к антенне источника (2 кВт), так и к подложке (0,2 кВт). Плазму зажигали в смеси газов: SF_6 при его потоке 200 см³/мин и O_2 при его потоке в диапазоне от 5 до 25 см³/мин. Рабочее давление меняли в диапазоне от 0,5 до 12 Па. Во время обработки образцы укладывали на никелевый носитель, вводя между ними индий для улучшения теплообмена. Обратную сторону никелевого носителя охлаждали потоком гелия.

Авторы работы [10] предложили следующий механизм образования такого осадка на дне отверстий (рис. 13). Когда образец соединен с носителем с помощью индия, никель из маски не только распыляется в камеру, но и попадает в отверстие. Там он соединяется с летучими частицами SiF_x и оседает на боковых стенках отверстия, образуя покрытие, устойчивое к плазме SF_6/O_2 . Тогда формируются вертикальные боковые стенки без подтравливания около маски. Кроме того, это покрытие, сформировавшись на границах дна отверстия, блокирует там ионную бомбардировку, улучшая вертикальность

стенок и исключая образование микроканавок. Однако частицы такого покрытия служат микромасками при формировании столбов на дне отверстия.

В противоположность этому, у образцов, не присоединенных к носителю индием, температура во время травления существенно повышается, в результате чего нелетучие продукты реакций могут испаряться в камеру. Это способствует боковому растравливанию.

По мнению авторов работы [10], образование столбов (см. рис. 12) происходит из-за нелетучих частиц, возникающих во время травления. Это подтверждается тем, что на стенках отверстия обнаружил осадок, состоящий в основном из никеля, кремния, фтора и немного — из углерода. В результате исследований был найден еще один механизм формирования столбов, в котором причиной их образования служат несовершенства кристаллической структуры кристалла SiC. Были найдены оптимальные условия травления, исключающие появление столбов и минимизирующие микроканавки у дна отверстия. При этом достигнута скорость травления 2 мкм/мин и высокая селективность травления SiC по отношению к никелю (более 100).

Одновременно авторы работы [10] провели сравнительное исследование травления полуизолирующего карбида кремния SiC и проводящего n -SiC [14]. Оба типа подложек травлились анизотропно без подтравливания под металлической маской. Нелетучие трудноудаляемые осадки образовывались на боковых стенках отверстия в обоих случаях. Дно отверстия в обоих случаях было гладкое, мелкие микроканавки наблюдали только в образце n -SiC.

Скорость травления обоих образцов росла с увеличением ВЧ-мощностей разряда и смещения. При этом скорость травления полуизолирующего SiC была ниже, чем у n -SiC, во всем опробованном диапазоне мощностей. Была достигнута высокая селективность по отношению к никелю (86—151). Кроме того, наклон стенок у образца полуизолирующего SiC был немного больше, чем у n -SiC. При снижении ВЧ-мощности разряда до 1,5 кВт боковые стенки становились более вертикальными. По мнению авторов работы [14], эти различия обусловлены двумя типами подложек, что проявляется в различном нагреве и в величине отрицательного заряда боковых поверхностей отверстия во время травления.

Нагрев подложек происходит под действием двух механизмов: первый — нагрев ионной бомбардировкой, второй — радиационный нагрев. Кроме того, нагрев идет за счет экзотермических химических реакций на поверхности подложки. Часть энергии, поступающей на подложку, уносится излучением с ее поверхности. Другая часть переносится через подложку на ее носитель, охлаждаемый с обратной стороны потоком гелия.

Теплопроводности двух типов подложек одинаковы, поэтому авторы решили, что нагрев подложек

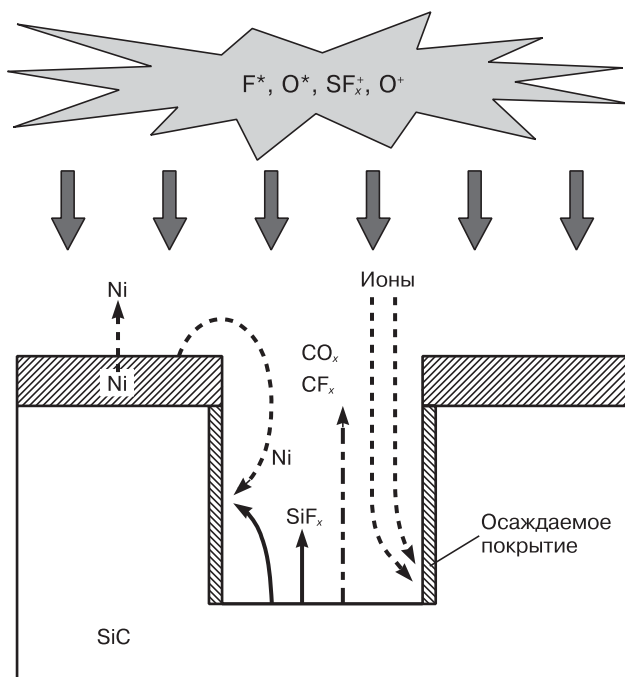


Рис. 13. Схема механизма травления SiC, когда образец соединен с носителем с помощью индия [10]

Fig. 13. Schematic of SiC Etching Mechanism for Specimen Being Connected to the Carrier with Indium [10]

ионной бомбардировкой одинаков. Что же касается излучательного нагрева, то различие в концентрации свободных носителей заряда приводит к различию коэффициента абсорбции излучения у образцов. Измеренные коэффициенты абсорбции для обоих образцов приведены на рис. 14. Как видно из рис. 14, коэффициент абсорбции у n -SiC выше, чем у полуизолирующего SiC. Поэтому образец n -SiC поглощает больше излучения из горячего газа плазмы и нагревается до более высокой температуры, чем нелегированный. Это может увеличивать скорость реакций на его поверхности.

При плазмохимическом травлении имеет место такое явление, как зарядка поверхности боковых стенок формируемого отверстия. Отрицательные заряды накапливаются на поверхности боковых стенок отверстия благодаря электронам из плазмы. Поэтому положительно заряженные ионы, проходя

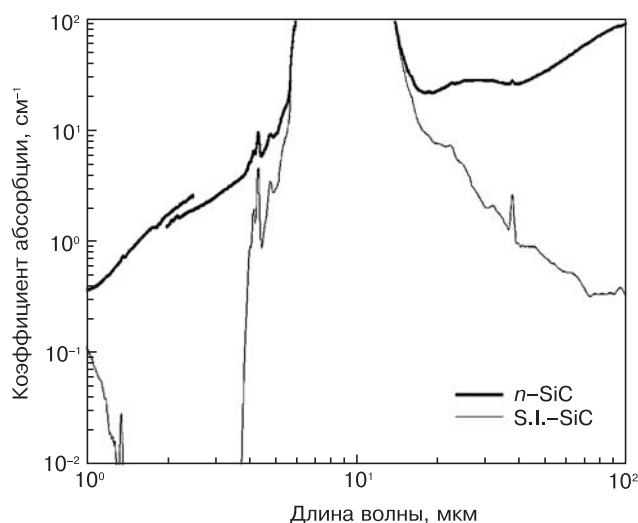


Рис. 14. Спектр коэффициентов абсорбции подложек n -SiC и полуизолирующего SiC (S.I.-SiC) [14]

Fig. 14. Absorption Coefficient Spectra of n -SiC Substrates and Semiinsulating SiC (S.I.-SiC) [14].

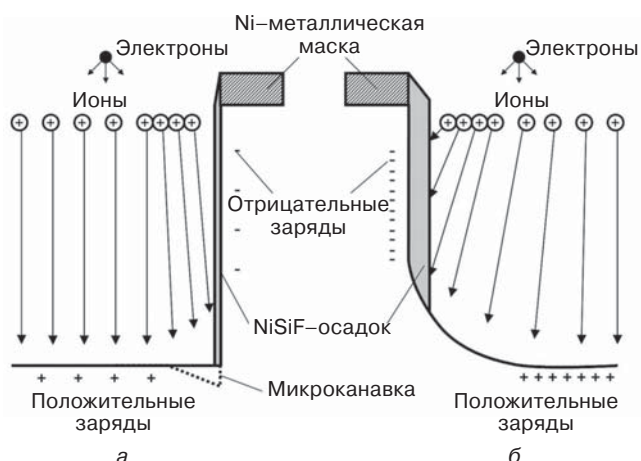


Рис. 15. Схема механизма, определяющего профиль травления отверстий в подложках SiC различного типа [14]: а — n -SiC; б — полуизолирующий SiC (S.I.-SiC)

Fig. 15. Schematic of Mechanism Controlling Hole Etching Profile in SiC Substrates of Different Types [14]: (a) n -SiC; (b) Semiinsulating SiC (S.I.-SiC)

вблизи стенок, отклоняются к стенкам. Из-за этого образуются микроканавки и искривление профиля травления. Этот эффект проявляется сильнее с ростом глубины отверстия.

Схема механизма, определяющего профиль травления отверстий в n -SiC и в полуизолирующем SiC, представлена на рис. 15. У образца n -SiC отрицательные заряды труднее накапливаются на стенках, поскольку этот материал имеет более высокую электропроводность, чем полуизолирующий SiC. Поэтому у него скорости травления примерно одинаковы в центре отверстия и на границах его дна, и тогда дно плоское. Образование микроканавки (см. рис. 15, пунктирная линия) возможно из-за повышенной температуры и повышенного распыления энергичными ионами, направленными туда диэлектрическим слоем NiSiF на боковых стенках [10].

В тех же условиях у образца полуизолирующего SiC накапливается больший отрицательный заряд на стенках, чем у n -SiC, из-за его очень низкой электропроводности. Поэтому больше ионов отклоняются более сильным электрическим полем, и ионы распределяются по большей площади. Тогда угол наклона стенок становится больше, так как больше ионов бомбардируют боковые стенки. Боковые стенки внизу отверстия травятся отклоненными ионами и одновременно пассивируются слоем NiSiF, поскольку температура образца ниже, чем у образца n -SiC. Этот пассивирующий слой защищает стенки от дополнительной ионной бомбардировки. Поэтому в образце полуизолирующего SiC микроканавки не образуются, а профиль травления внизу отверстия скругляется. Кроме того, расширение углового распределения траекторий ионов уменьшает скорость травления, поскольку снижает количество ионов, движущихся вертикально. Увеличивая мощность смещения, можно сузить угловое распределение и, следовательно, повысить скорость травления.

Таким образом, различие в профилях травления вызваны различием электрофизических свойств образцов полуизолирующего SiC и n -SiC, что необходимо учитывать технологам.

Типовым режимом, выбранным в предыдущих работах [10, 14], был следующий режим: ВЧ-мощность (13,56 МГц) в антенне источника 2 кВт, и к подложке подвели 0,2 кВт. Плазму зажигали в смеси газов SF_6 при его потоке 200 см/мин и O_2 при его потоке 10 см/мин. Рабочее давление поддерживали 10 Па. В этом режиме была высокая скорость травления 2 мкм/мин [15]. На рис. 16 показан полученный при этом профиль отверстия диаметром 100 мкм и глубиной 160 мкм.

Отверстие имело вертикальные стенки без каких-либо подтравов под маской никеля, а микроканавка на дне отверстия была пренебрежимо мелкая. Правда, было возможно возникновение столбов на дне отверстия [10, 14]. Причиной возникновения этих столбов являлись включения в кристалле

SiC, которые действовали как микромаски, замедляющие травление и, таким образом формирующие столбы. Для исключения образования столбов необходимо использовать очень совершенные кристаллы SiC. Тем не менее авторам удалось и на подложках обычного качества практически избежать возникновения столбов, уменьшив рабочее давление до 5 Па при потоке кислорода $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. К сожалению, в этом случае выросла глубина микроканалов.

Чтобы удалить и их, пришлось увеличить поток кислорода до $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Оптимальным режимом стал следующий: ВЧ-мощность ($13,56 \text{ МГц}$) в антенне источника 2 кВт, и к подложке подводили 0,2 кВт. Плазму зажигали в смеси газов SF_6 при его потоке $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ и O_2 при его потоке $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Рабочее давление поддерживали 5 Па [15].

В качестве стоп-слоя использовали нанесенное термическим испарением на лицевую сторону пластины SiC двухслойное покрытие из никеля (100 нм) и золота (350 нм), на которое гальванически осаждали еще 3 мкм золота. Затем лицевую поверхность пластины защищали и планаризировали пленкой температуростойкого полимера. Чтобы утоненная пластина не раскололась при дальнейшей обработке, ее перед утонением укладывали на прозрачный сапфировый носитель с помощью термопластического клея. Далее пластину утоняли до толщины 50 мкм. После этого распылением наносили двухслойное покрытие Ta/Cu на обратную сторону пластины и носитель [15]. Затем наносили слой негативного фоторезиста, делали в нем фотолитографию и в открытые места гальваникой осаждали пленку никеля толщиной 2,4 мкм. Фоторезист удаляли химически,

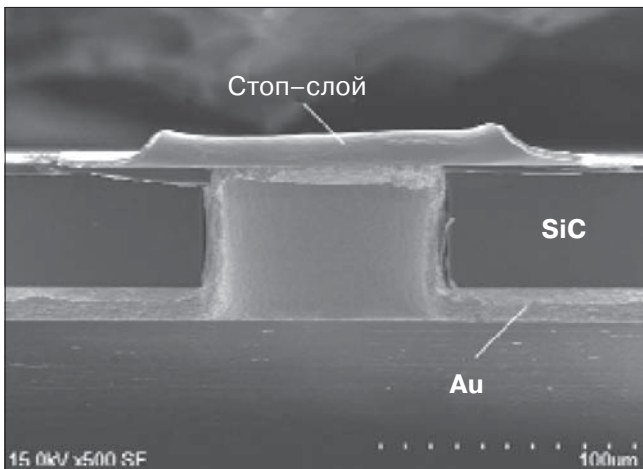


Рис. 17. Изображение, полученное на стереоскане, сечения отверстия в SiC после гальванического осаждения золота [16]

Fig. 17. Stereoscan Image of Hole Section in SiC after Gold Electroplating [16]

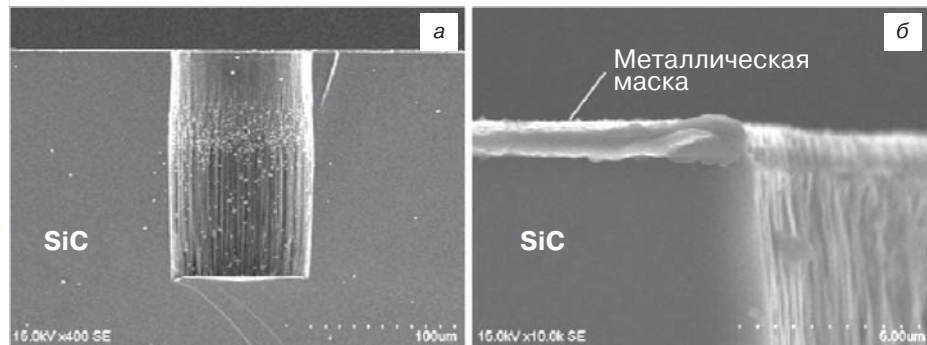


Рис. 16. Полученный на стереоскане типичный профиль отверстия в SiC диаметром 100 мкм и глубиной 160 мкм [15]

Fig. 16. Stereoscan Image of Typical 100 μm Diam. / 160 μm Deep Hole Etching Profile in SiC [15]

а оставшееся под ним покрытие Ta/Cu — бомбардировкой ионами аргона. В результате никелевая маска содержала 5000 окон диаметром 100 мкм на пластине диаметром 76 мм.

Поскольку поверхность стоп-слоя подверглась во время травления действию плазмы SF_6/O_2 , то она могла стать электрически неактивной. Поэтому было необходимо удалить с нее загрязнения. Однако при удалении загрязнения в жидком кислотном растворе последний может проникнуть к лицевой стороне пластины и привести к коррозии металлов. Поэтому для такой очистки авторы работы [15] применили «сухой» процесс — травление ионами аргона, после которого поверхность стоп-слоя стала снова золотой.

После описанных процедур адгезионные слои Ti/Au наносили распылением и следом за этим осаждали гальваническое покрытие золота толщиной 12 мкм. Такое покрытие образовало электрический контакт со стоп-слоем (рис. 17).

Наконец, обработанную пластину снимали с носителя без растрескивания. После чего термопластический клей и защитную пленку полимера удаляли в соответствующих растворах.

На основе своих разработок в технологии плазмохимического травления отверстий в карбиде кремния [15] авторы работ [16, 17] успешно применили ее при изготовлении мощного ВЧ-транзистора на основе нитрида галлия (GaN HEMT MMICs). Для этого формировали сквозные отверстия в подложке SiC, утоненной до толщины 50—100 мкм, и следом в эпитаксиальном слое GaN толщиной 1 мкм. Отверстия затем металлизировали. Таким образом создавали электрические проводники от электродов на лицевой поверхности прибора к обратной стороне подложки. Скорость травления SiC была ограничена значением 2 мкм/мин. Это было связано с тем, что при больших скоростях травления температура пластины превышала температуру размягчения термопластического клея, которым пластина была закреплена на носителе для сохранения ее целостности при обработке. В противном случае, это приводило к отделению пластины от носителя, ее короблению и, иногда, растрескиванию [16, 17].

В работе [18] для тех же целей — создания сквозного травления SiC — применяли маску из алюминия. Высокие энергии ионов, используемые при плазмохимическом травлении SiC, приводят к повышению температуры обрабатываемой пластины, из-за чего происходит процесс обратного осаждения алюминия и образования на боковых стенках профиля травления его соединения с фтором. Такой осадок должен быть удален химическим травлением в жидком растворе, чтобы исключить отслаивание в последующих операциях металлизации отверстия. Низкая шероховатость боковых стенок отверстия уменьшает риск растрескивания и образования пустот между металлизацией и SiC.

При плазмохимическом травлении SiC важна роль маски. Использовали два варианта изготовления алюминиевой маски: плазмохимическое травление и технику обратной фотолитографии. В этих двух случаях качество полученного профиля травления оказалось различным. Неровности краев маски, полученной с помощью техники обратной фотолитографии, привели к выступам и пустотам за металлом в отверстиях. При этом стенки были вертикальные. Толщина металлической маски составляла 8 мкм до травления SiC и примерно 3 мкм после. Скорость травления SiC — 0,6 мкм/мин, длительность — 180 мин [18]. Осадок на стенках удаляли в жидком травителе и в хлорсодержащей плазме при последующем травлении GaN.

Двухстадийный процесс получения сквозных отверстий использовали в работе [19]. Подложку SiC толщиной 100 мкм плазмохимически травнили через маску из пленки никеля. Затем удаляли маску из никеля жидкостным химическим травлением и отмывали стенки отверстия от остатков полимера. Отмывку осуществляли, обрабатывая пластину в 20%-ном растворе азотной кислоты в течение 15 мин при комнатной температуре. Следующий этап — травление слоев GaN, в котором использовали в качестве маски подложку SiC с уже сформированными отверстиями. Травление шло до стоп-слоя, представляющего собой пленку золота. Окончание травления GaN фиксировали, контролируя спектр оптической эмиссии из плазмы, в частности по излучению возбужденных атомов галлия с длиной волны 417 нм.

Травление вели в источнике ICP, оснащенном мультиполюсной магнитной системой для удержания плазмы. С ее помощью удалось получить плазму, плотность которой (10^{12} — 10^{13} см⁻³) на порядок выше, чем в обычном источнике. Внешняя антенна источника ICP была отделена от камеры керамическим окном и подключена к ВЧ-генератору (13,56 МГц) мощностью до 2,2 кВт. Для травления SiC использовали плазму SF₆ : O₂ : He (10 : 1 : 7), а для травления GaN — Cl₂/BCl₃. Режим травления выбирали такой, чтобы минимизировать образование столбов SiC на поверхности GaN. Во время травления подложка была механически прижата к охлаждаемому под-

ложкодержателю, чтобы процесс начинался при температуре подложки 10 °С.

С ростом мощности смещения растет скорость травления SiC и GaN, но снижается их селективность травления по отношению к никелевой маске [19]. Следовательно, целесообразно снижение мощности смещения и применение двухстадийного процесса травления.

Второй проблемой получения сквозных отверстий является достижение гладких поверхностей этих отверстий. Дело в том, что готовые отверстия затем подвергаются осаждению на их поверхности золотого покрытия, формирующего проводник между двумя поверхностями подложки с сопротивлением, не превышающим $6 \cdot 10^{-3}$ Ом. Для получения хорошей адгезии и отсутствия отслаиваний поверхность отверстий должна быть гладкой и чистой. Авторам работы [19] удалось улучшить гладкость поверхности отверстий, добавив в плазму большое количество гелия, доведя состав плазмы SF₆ : O₂ : He до 10 : 1 : 25. При этом несколько снизились скорость травления и его селективность. В результате был разработан процесс травления SiC со скоростью травления более 1,3 мкм/мин с равномерностью не хуже ± 5 % на пластине диаметром 100 мм и селективностью по отношению к никелю (30+40) : 1 [19].

Заключение

Показано, что в подавляющем числе работ по плазмохимическому травлению карбида кремния использована фторсодержащая плазма. Это связано с тем, что фтор образует как с кремнием, так и с углеродом летучие фториды. Основой состава плазмы служит шестифтористая сера, к которой для повышения эффективности процесса часто добавляют кислород и аргон.

В качестве масок при плазмохимическом травлении карбида кремния применяют материалы, не взаимодействующие с фтором. Наиболее часто это пленки металлов Cu, Al и Ni и иногда пленка оксида кремния.

Оптимальные режимы плазмохимического травления карбида кремния представляют собой компромисс между достижением высоких скоростей травления, его анизотропией и достаточной селективностью травления, т. е. стойкостью используемой маски.

Особо важное технологическое направление, связанное с плазмохимическим травлением подложек SiC с нанесенными на них эпитаксиальными слоями GaN, — это получение в них сквозных отверстий и их последующая металлизация.

Для достижения формы получаемых структур, близкой к идеальной, и гладких поверхностей профиля травления используют различные технологические приемы. В частности, добавляют в плазму большое количество гелия.

Библиографический список

1. Kim, D. W. High rate etching of 6H-SiC in SF₆-based magnetically-enhanced inductively coupled plasmas / D. W. Kim, H. Y. Lee, B. J. Park, H. S. Kim, Y. J. Sung, S. H. Chae, Y. W. Ko, G. Y. Yeom // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 447–448. – P. 100–104. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.030
2. Kim, D. W. Magnetically enhanced inductively coupled plasma etching of 6H-SiC / D. W. Kim, H. Y. Lee, S. J. Kyoung, H. S. Kim, Y. J. Sung, S. H. Chae, G. Y. Yeom // *IEEE Transactions on Plasma Sci.* – 2004. – V. 32, N 3. – P. 1362–1366. DOI: 10.1109/TPS.2004.828821
3. Jiang, L. Inductively coupled plasma etching of SiC in SF₆/O₂ and etch-induced surface chemical bonding modifications / L. Jiang, R. Cheung, R. Brown, A. Mount // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93, N 3. – P. 1376–1383. DOI: 10.1063/1.1534908
4. Jiang, L. Impact of Ar addition to inductively coupled plasma etching of SiC in SF₆/O₂ / L. Jiang, R. Cheung // *Microelectronic Engineering*. – 2004. – V. 73–74. – P. 306–311. DOI: 10.1016/j.mee.2004.02.058
5. Ruixue, D. Microtrenching effect of SiC ICP etching in SF₆/O₂ plasma / D. Ruixue, Y. Yintang, H. Ru // *J. Semiconductors*. – 2009. – V. 30, N 1. – P. 016001. DOI: 10.1088/1674-4926/30/1/016001
6. Ru, H. Microtrenching geometry of 6H-SiC plasma etching / H. Ru, Y. Yin-Tang, F. Xiao-Ya // *Vacuum*. – 2010. – V. 84. – P. 400–404. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.09.001
7. Beheim, G. M. Control of trenching and surface roughness in deep reactive ion etched 4H and 6H SiC / G. M. Beheim, L. J. Evans // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2006. – V. 911 – P. 0911–B10–15. DOI: 10.1557/PROC-0911–B10–15
8. Осипов, К. Ю. Технология формирования щелевых сквозных металлизированных отверстий к истокам мощных GaN/SiC-транзисторов с высокой подвижностью электронов / К. Ю. Осипов, Л. Э. Великовский // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46, № 9. – С. 1239–1243.
9. Cho, H. High density plasma via hole etching in SiC / H. Cho, K. P. Lee, P. Leerungnawarat, S. N. G. Chu, F. Ren, S. J. Pearton, C.-M. Zetterling // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2001. – V. 19. – P. 1878–1881. DOI: 10.1116/1.1359539
10. Okamoto, N. Elimination of pillar associated with micro-pipe of SiC in high-rate inductively coupled plasma etching / N. Okamoto // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2009. – V. 27, N 2. – P. 295–300. DOI: 10.1116/1.3077297
11. Ruan, J.-A. SiC substrate via etch process optimization / J.-A. Ruan, S. Roadman, C. Lee, C. Sellers, M. Regan // *CS MANTECH Conf.* – Tampa (FL, USA), 2009. – P. 113–116.
12. Ruan, J.-A. Low RF power SiC substrate via etch / J.-A. Ruan // *CS MANTECH Conf.* – Portland (OR, USA), 2010. – P. 267–270.
13. Ruan, J.-A. Backside via process of GaN device fabrication / J.-A. Ruan, C. Hall, C. Della-Morrow, T. Nagle, Y. Yang // *CS MANTECH Conf.* – Boston (MA, USA), 2012. – P. 215–217.
14. Okamoto, N. Differential etching behavior between semi-insulating and *n*-doped 4H-SiC in high-density SF₆/O₂ inductively coupled plasma / N. Okamoto // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2009. – V. 27. – P. 456–460. DOI: 10.1116/1.3100215
15. Okamoto, N. SiC Backside via-hole process for GaN HEMT MMICs using high etch rate ICP etching / N. Okamoto, T. Ohki, S. Masuda, M. Kanamura, Yu. Inoue, K. Makiyama, K. Imanishi, H. Shigematsu, T. Kikkawa, K. Joshin, N. Hara // *CS MANTECH Conf.* – Tampa (FL, USA), 2009. – V. 1.
16. Okamoto, N. Influence of negative charging on high rate SiC etching for GaN HEMT MMICs / N. Okamoto, K. Imanishi, T. Kikkawa, N. Nara // *Mater. Sci. Forum*. – 2010. – V. 645–648. – P. 791–794. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.645–648.791
17. Okamoto, N. Backside process considerations for fabricating millimeter-wave GaN HEMT MMICs / *CS MANTECH Conf.* – Portland (OR, USA), 2010. – P. 257.
18. Stieglauer, H. Evaluation of through wafer via holes in SiC substrates for GaN HEMT technology / H. Stieglauer, J. Noesser, G. Bödege, K. Drüeke, H. Blanck, D. Behammer // *CS MANTECH Conf.* – Boston (MA, USA), 2012.
19. Barker, A. Advances in back-side via etching of SiC for GaN device applications / A. Barker, K. Riddell, H. Ashraf, D. Thomas, C.-H. Chen, Y.-F. Wei, I.-T. Cho, W. Wohlmuth // *CS MANTECH Conf.* – New Orleans (LA, USA), 2013. – P. 47–50.
20. Ekinci, H. Plasma etching of *n*-type 4H-SiC for photoconductive semiconductor switch applications / H. Ekinci, V. V. Kuryatkov, D. L. Mauch, J. C. Dickens, S. A. Nikishin // *J. Electronic Mater.* – 2015. – V. 4. – P. 1300–1305. DOI: 10.1007/s11664-015-3658-z

Статья поступила в редакцию 16 октября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 157–171.

Formation of Three-Dimensional Structures in Silicon Carbide Substrates by Plasmochemistry Etching

Lev A. Seidman¹ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Leading Expert on Technological Processes (seid1@yandex.ru).

¹State plant «PULSAR»

27 Okruzhnoi Proezd, Moscow 105187, Russia

Abstract. This article is a review of the technology for the formation of three-dimensional structures in silicon carbide substrates. The technological solution of these problems ion-stimulation plasmochemistry etching in its various modifications, the most successful being by ICP sources (sources of inductively coupled plasma).

Silicon carbide consists of silicon and carbon which produce volatile fluorides in reaction with fluorine. Therefore for plasmochemistry etching of silicon carbide one uses fluorine-containing gases, most often sulfur hexafluoride (SF₆), and sometimes with additions of oxygen and argon. During plasmochemistry etching of silicon carbide one uses the mask the material of which does not interact with fluorine. As a rule these are thin films of metals, e.g. Cu, Al and Ni, and sometimes films of silicon oxides.

The most important technological trend of this process is making through holes by etching of SiC substrates with GaN epitaxial layers, and their subsequent metallization.

In this review we will present examples of ICP source applications for the formation of micro- and nano-sized three-dimensional structures in silicon carbide substrates, including making through holes in SiC substrates with GaN epitaxial layers.

Keywords: silicon carbide, etching, plasmochemistry etching, ICP sources, inductively coupled plasma, via holes, metallization, structures with micro- and nano- dimensions, GaN epitaxial layers.

References

1. Kim D. W., Lee H. Y., Park B. J., Kim H. S., Sung Y. J., Chae S. H., Ko Y. W., Yeom G. Y. High rate etching of 6H-SiC in SF₆-based magnetically-enhanced inductively coupled plasmas. *Thin Solid Films*. 2004, vol. 447–448, pp. 100–104. DOI:10.1016/j.tsf.2003.09.030
2. Kim D. W., Lee H. Y., Kyoung S. J., Kim H. S., Sung Y. J., Chae S. H., Yeom G. Y. Magnetically enhanced inductively coupled plasma etching of 6H-SiC. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2004, vol. 32, no. 3, pp. 1362–1366. DOI: 10.1109/TPS.2004.828821
3. Jiang L., Cheung R., Brown R., Mount A. Inductively coupled plasma etching of SiC in SF₆/O₂ and etch-induced surface chemical bonding modifications. *J. Appl. Phys.* 2003, vol. 93, no. 3, pp. 1376–1383. DOI: 10.1063/1.1534908
4. Jiang L., Cheung R. Impact of Ar addition to inductively coupled plasma etching of SiC in SF₆/O₂. *Microelectronic Engineering*. 2004, vol. 73–74, pp. 306–311. DOI: 10.1016/j.mee.2004.02.058
5. Ruixue D., Yintang Y., Ru H. Microtrenching effect of SiC ICP etching in SF₆/O₂ plasma. *J. Semiconductors*. 2009, vol. 30, no. 1, pp. 016001. DOI: 10.1088/1674-4926/30/1/016001
6. Ru H., Yin-Tang Y., Xiao-Ya F. Microtrenching geometry of 6H-SiC plasma etching. *Vacuum*. 2010, vol. 84, no. 3, pp. 400–404. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.09.001

7. Beheim G. M., Evans L. J. Control of trenching and surface roughness in deep reactive ion etched 4H and 6H SiC. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2006, vol. 911, pp. 0911–B10–15. DOI: 10.1557/PROC-0911-B10-15
8. Osipov K. Y., Velikovskiy L. E. Formation technology of through metallized holes to sources of high-power GaN/SiC high electron mobility transistors. *Semiconductors*. 2012, vol. 46, no. 9, pp. 1216–1220. DOI: 10.1134/S1063782612090175
9. Cho H., Lee K. P., Leerungrawat P., Chu S. N. G., Ren F., Pearton S. J., Zetterling C.-M. High density plasma via hole etching in SiC. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2001, vol. 19, pp. 1878–1881. DOI: 10.1116/1.1359539
10. Okamoto N. Elimination of pillar associated with micropipe of SiC in high-rate inductively coupled plasma etching. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2009, vol. 27, no. 2, pp. 295–300. DOI: 10.1116/1.3077297
11. Ruan J.-A., Roadman S., Lee C., Sellers C., Regan M. SiC substrate via etch process optimization. *CS MANTECH Conf.* Tampa (FL, USA), 2009. Pp. 113–116.
12. Ruan J.-A. Low RF power SiC substrate via etch. *CS MANTECH Conf.* Portland (OR, USA), 2010. Pp. 267–270.
13. Ruan J.-A., Hall C., Della-Morrow C., Nagle T., Yang Y. Backside Via Process of GaN Device Fabrication. *CS MANTECH Conf.* Boston (MA, USA), 2012. Pp. 215–217.
14. Okamoto N. Differential etching behavior between semi-insulating and *n*-doped 4H-SiC in high-density SF₆/O₂ inductively coupled plasma. *J. Vacuum Science & Technology A*. 2009, vol. 27, pp. 456–460. DOI: 10.1116/1.3100215
15. Okamoto N., Ohki T., Masuda S., Kanamura M., Inoue Yu., Makiyama K., Imanishi K., Shigematsu H., Kikkawa T., Joshin K., Hara N. SiC Backside via-hole process for GaN HEMT MMICs using high etch rate ICP etching. *CS MANTECH Conf.* Tampa (FL, USA), 2009. Vol. 1.
16. Okamoto N., Imanishi K., Kikkawa T., Nara N. Influence of negative charging on high rate SiC etching for GaN HEMT MMICs. *Materials Science Forum*. 2010, vol. 645–648, pp. 791–794. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.791
17. Okamoto N., Imanishi K., Kikkawa T., Nara N. Backside process considerations for fabricating millimeter-wave GaN HEMT MMICs. *CS MANTECH Conf.* Portland (OR, USA), 2010. P. 257.
18. Stieglauer H., Noesser J., Bödege G., Drüeke K., Blanck H., Behammer D. Evaluation of through wafer via holes in SiC substrates for GaN HEMT technology. *CS MANTECH Conf.* Boston (MA, USA), 2012.
19. Barker A., Riddell K., Ashraf H., Thomas D., Chen C.-H., Wei Y.-F., Cho I.-T., Wohlmuth W. Advances in Back-side Via Etching of SiC for GaN Device Applications. *CS MANTECH Conf.* New Orleans (LA, USA), 2013. Pp. 47–50.
20. Ekinci H., Kuryatkov V. V., Mauch D. L., Dickens J. C., Nikishin S. A. Plasma etching of *n*-type 4H-SiC for photoconductive semiconductor switch applications. *J. Electronic Materials*. 2015, vol. 4, pp. 1300–1305. DOI: 10.1007/s11664-015-3658-z

Received October 16, 2015

* * *

УДК 621.315.592

ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ЦИКЛЫ РЫНКА ПОЛИКРЕМНИЯ

Приведен исторический обзор рынка поликремния, начиная с 80–х годов XX в., и предложена периодизация развития рынка. Выделены два этапа развития солнечной энергетики и мирового производства поликремния. Дано описание исторической динамики рынка поликремния, включая технологические оценки, возможности поставки, производственные затраты и тенденции использования. Отмечено, что сложилась новая олигопольная структура рынка поликремния, и новые производители, особенно из Азии, вошли в ограниченное число участников. Это привело к более чем 10–кратному увеличению мировых производственных мощностей, или в абсолютных цифрах к 320 тыс. т/год в период 2005–2015 гг. Длительное и разрушительное воздействие на цены, вызванное избыточной мощностью и конкуренцией, привело в среднем к снижению цен на поликремний на 30 % в год за прошедшие четыре года. Сложившиеся таким образом цены на поликремний являются крайне низкими, что не способствует появлению новых участников рынка. Однако при отсутствии макроэкономического замедления экономики высока вероятность, что перепроизводство поликремния будет сбалансировано растущим потреблением в ближайшие 3–4 года. Тогда сегодняшние низкие цены на поликремний не позволят отрасли перейти в разряд инвестиционно–привлекательных. Инвестиционно–привлекательная ситуация на рынке является необходимым условием перехода к следующему, третьему этапу развития рынка поликремния, поскольку строительство современных предприятий по выпуску поликремния характеризуется значительными финансовыми затратами, и этот фактор будет только возрастать. Предложены оценки уровня инвестиционно–привлекательной цены на поликремний с привлечением понятия внутренней нормы доходности инвестиционного проекта. Очерчена область наиболее вероятных показателей — цена поликремния, объемы производства, удельные капитальные инвестиции и текущие удельные затраты, — которые должны сложиться к наступлению третьего этапа развития рынка поликремния.

Ключевые слова: солнечная энергетика, поликремний, перепроизводство, Сименс–метод, спрос, предложение, баланс, цены и ценообразование, внутренняя норма доходности инвестиционного проекта.

© 2015 г. А. В. Наумов
ОАО «Гиредмет»,

Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, Москва, 119017, Россия

Настоящая работа завершает цикл статей, опубликованных в журнале «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» с 2005 г. и посвященных развитию мирового производства полупроводникового поликристаллического кремния (поликремния) [1–4]. За последние 10 лет отрасль продемонстрировала уникальные темпы роста, превратясь из сравнительно маленького рынка объемом ~20 тыс. т/год, в рынок, приближающийся в 2015 г. году к 300 тыс. т/год. Однако самым интересным является не абсолютный рост, а те явления, которые сопутствовали этому росту и, как представляется, заслуживают осмысления.

Хронология периодов развития — 3 этапа

Рынок поликремния в период 1980–2000 гг. вырос с ~5 до ~25 тыс. т. Основными драйверами этого роста были рост электронной промышленности и рост солнечной энергетики в начале 2000–х годов, в которой на первых этапах развития использовали в качестве сырья отходы и «скрап» электронной промышленности, но очень скоро — «свое», специально изготовленное сырье. На рис. 1 приведена динамика роста производства поликремния (столбчатая диаграмма), а также динамика изменения числа производителей, включая производителей в СССР (линейная диаграмма). Число производителей

неуклонно сокращалось, так как рынок требовал специализации, происходило укрупнение производителей. Разрушение электронной промышленности СССР также способствовало этой динамике. В 1995 г. было прекращено производство поликремния на Красноярском заводе цветных металлов (ОАО «Красцветмет»). В 1997 г. прекращено производство трихлорсилана (ТХС) и поликремния на Запорожском титано–магниевом комбинате (ГП «ЗТМК»). В 1998 г. прекращено производство поликремния на Донецком химико–металлургическом заводе (ДХМЗ). В 2003 г. было прекращено производство поликремния на Подольском химико–металлургическом заводе (ПХМЗ) (см. рис. 1). Внутри этого отрезка времени в 90–е годы XX в. был период небольшого перепроизводства и падения спроса, но в целом период характеризовался достаточно стабильным уровнем цен и баланса «спрос–предложение». В конце рассматриваемого периода рынок поликремния можно было охарактеризовать как классический олигопольный (принадлежащий небольшому числу участников) и ориентированный исключительно на Сименс–метод производства.

В начале 2000–х годов наступил новый этап развития рынка. Основной движущей силой роста рынка поликремния в этот период являлось стремительное развитие солнечной энергетики. Так, к 2004–2005 гг. сформировался

Наумов Аркадий Валерьевич — старший научный сотрудник, e-mail: naumov_arkadii@mail.ru

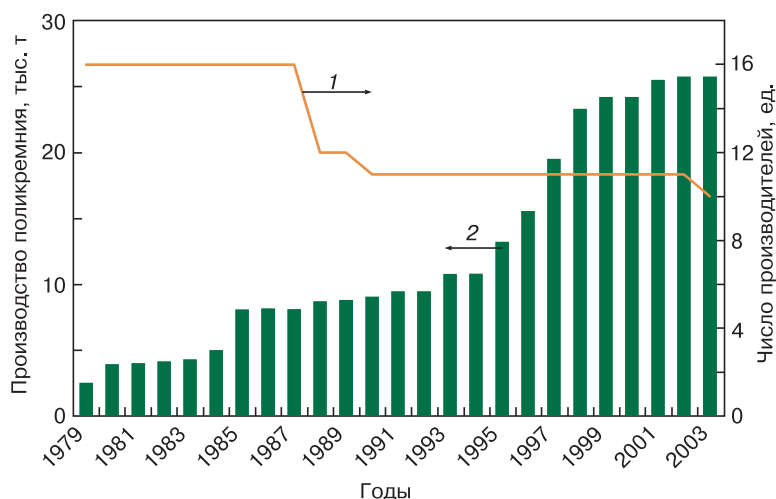


Рис. 1. Динамика роста мощностей по производству поликремния (1) и снижения количества производителей (2) в 1979–2003 гг. (Этап 1)

Fig. 1. Dynamics of Polysilicon Production Capacities Growth and Decrease in the Number of Producers in 1979–2003 (Period 1)

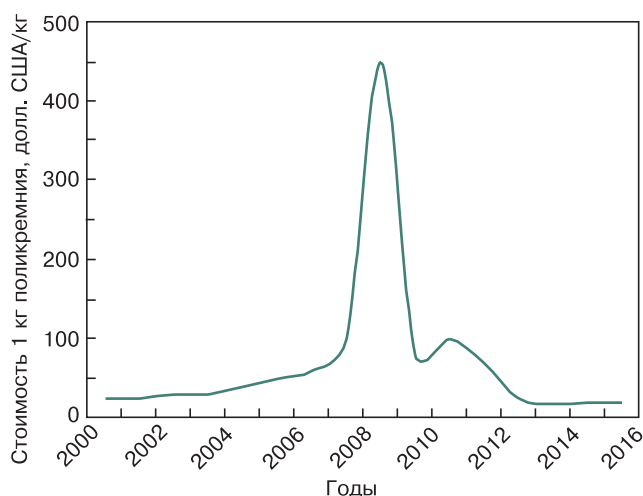


Рис. 2. Динамика изменения цен на поликремний в 2000–2015 гг.

Fig. 2. Dynamics of Polysilicon Prices in 2000–2015

дефицит сырья — поликремния для изготовления солнечных преобразователей, который не могли быстро удовлетворить немногочисленные оставшиеся производители. Всего на тот момент существовало 10 производителей. Причем 5 основных производителей: Hemlock, Wacker, REC, MEMC, Tokuyama, контролировали 85 % рынка. Цена на поликремний подскочила с 30–40 долл. США/кг до невообразимых ранее 400 долл. США/кг (рис. 2). Тем не менее поликремний находил своих покупателей, так как солнечную энергетику в те годы щедро субсидировали правительства различных стран (особенно в Европе).

Ажиотажный спрос вызвал к жизни большое число проектов новых производств поликремния. На пике интереса к этой проблеме в 2006–2007 гг. в мире насчитывалось порядка 180 новых проектов. Достаточно быстро выделились три группы игроков:

- существовавшие компании, наращивающие свои производства;

- новые игроки и инвесторы, сделавшие ставку на развитие традиционных видов производства поликремния — Сименс-процесс и, в меньшей мере, КС или FBR (осаждение моносилана в реакторе «кипящего слоя») с помощью появившихся инжиниринговых компаний;

- венчурные компании, сделавшие ставку на развитие новых подходов к получению поликремния.

Кажется, не было ни одного возможного способа получения поликремния, который не стал бы основой соответствующего венчурного проекта — от исторически первого Бекетов-процесса (цинкотермии четыреххлористого кремния) до получения поликремния непосредственно очисткой металлургического (технического), минуя стадию перевода в газовую фазу, который

представлялся основным конкурентом затратному, как тогда казалось, Сименс-методу (высокоочищенный металлургический (UMG) поликремний). Большинство прогнозов предсказывали, что при сохранении доминирования Сименс-метода в технологию производства добавится целый ряд новых промышленных методов получения поликремния.

Впрочем, в 2009 г. к основным производителям, существенно нарастившим свои мощности, добавились только два новых крупных игрока: компания OCI (бывшая DC Chemical, Ю. Корея) и китайская GCL-Poly, выбравшие Сименс-метод. Мир производителей по-прежнему остался замкнутым и ориентированным на один метод. Однако этого оказалось достаточно, чтобы дефицит поликремния исчез, а к 2012 г. сформировался почти двукратный избыток поликремния (рис. 3).

Этот избыток привел к резкому падению цен на поликремний до 20–30 долл. США/кг, что подвело черту под многими проектами, которые к тому

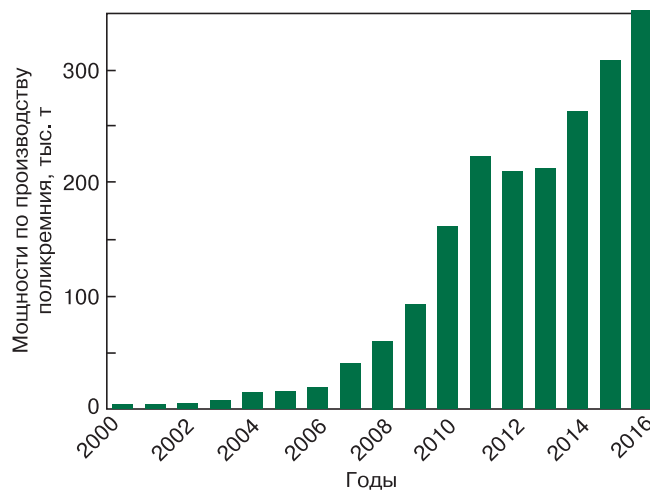


Рис. 3. Динамика роста мощностей по производству поликремния с 2000 г. (Этап 2)

Fig. 3. Dynamics of Polysilicon Capacities Growth Since 2000 (Period 2)

времени не успели состояться. К 2015 г. процесс продолжился — цены упали до 15 долл. США/кг, новые производители либо укрупнялись (особенно в Китае), либо исчезали. По-прежнему 90 % рынка принадлежит ограниченному кругу производителей (рис. 4): OCI (Южная Корея), Wacker (Германия), Hemlock (США), GCL (Китай), REC (Норвегия — США), TBEA (Китай), Tokuyama (Япония), SunEdison (бывшая MEMC Electronic Materials, США) и DAQO (Китай), а 88 % рынка поликремния производят по Сименс-технологии. От парадигмы «Пусть расцветают все цветы» в 2006—2008 гг. мир поликремния вернулся в состояние «Чужие здесь не ходят» к 2015 г. Сложившийся низкий уровень цен обостряет конкуренцию между сохранившимися игроками и не способствует появлению новых.

Существуют несколько причин, почему Сименс-метод продолжил свое доминирование. Во-первых, сильные игроки смогли в полной мере использовать эффект масштабирования производства и снижения издержек. На уровне собственно реактора отрасль перешла от 12-стержневых реакторов производительностью 50—100 т/год к 72-стержневым реакторам производительностью до 500 т/год. А на уровне предприятия — вместо заводов производительностью 300 т/год появились заводы производительностью 15—20 тыс. т/год.

Во-вторых, сам Сименс-метод значительно изменился и усовершенствовался в сфере рекуперации выходящих из реактора газов. Как отмечалось в работе [4], он разделился на две разновидности: «Сименс-DC» и «Сименс-НС».

Прогресс в отрасли шел столь быстро, что вытеснил на обочину все другие методы получения поликремния. Они просто не успели пройти этапы технологического развития от опытной к промышленной стадии. Исключением является метод КС (или FBR), разработчики которого заявляли о возможности достичь операционной себестоимости поликремния (*cash cost*) 10 долл. США/кг. Первый крупный завод по получению поликремния методом КС был построен Ethyl Corporation в 80-х годах XX в., а MEMC Electronic Materials (ныне SunEdison) продолжила этот проект в 90-е годы XX в. Интерес к данной технологии рос, Wacker Chemie создала небольшое производство в 1993 г., а компания REC — крупный проект в 1995 г. После этого ничего не происходило до 2009 г. В 2010 г. начался новый этап развития технологии КС, когда компании SunEdison и Samsung подписали меморандум о намерениях о строительстве завода мощностью 10 тыс. т в год в Южной Корее по технологии, подобной той, которая используется на предприятии MEMC в Техасе. Через 2 года китайская GCL-Poly анонсировала создание производства чистого моносилана, что явилось, по словам компании, первым шагом к строительству завода по производству поликремния методом КС. В 2014 г. REC Silicon анонсировала

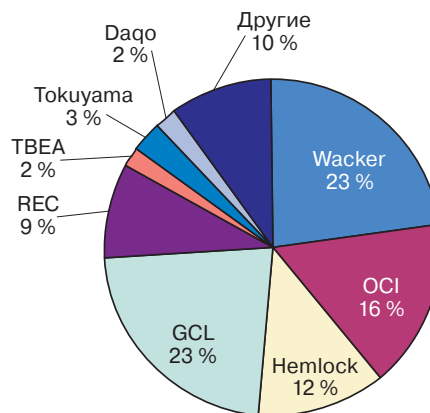


Рис. 4. Распределение долей основных производителей поликремния в 2014 г.

Fig. 4. Distribution of Shares of the Main Producers of Polysilicon in 2014

создание нового совместного производства с китайской компанией Shaanxi Tian Hong. По прогнозу International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV – 2012) доля метода FBR-процесса к 2015 г., как ожидается, вырастет до 20 % в общем объеме, а в 2017 г. составит 30 % [4]. Однако через 3 года оптимизм аналитиков снизился, и в «дорожной карте» International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV – 2015) доля метода FBR-процесса к 2015 г., согласно оценкам, должна была составить уже 13 % в общем объеме, а в 2017 г. — 18 % [5]. Следует отметить, что и эти цифры некоторые аналитики считают завышенными, полагая, что в 2015 г. доля этой технологии составляет ~5 % мирового рынка, и к 2017 г. эта цифра останется однозначной [6]. Действительно, сторонники метода КС говорят о его потенциально низкой себестоимости. Однако сегодня REC Silicon объявляет о достигнутых показателях операционной себестоимости 10,5 долл. США/кг, а китайская Daqo New Energy отчитывается о достигнутых 10,53 долл. США/кг в первом квартале 2015 г. [7].

На сегодня существуют три главные технические проблемы с поликремнием, изготовленным по технологии КС (FBR). Во-первых, все существующие производства являются, скорее, опытно-промышленными. Понятно, насколько трудно будет перейти от экспериментального до коммерческого крупномасштабного производства и как сильно изменится гидрогазодинамика в реакторе при масштабировании. Во-вторых, у стен реактора поликремневые гранулы растут с высоким содержанием металлических примесей. Наконец, КС-процесс попутно порождает много кремниевой пыли (*dust*), которая не может использоваться по назначению.

На сегодня уже очевидно, что процессы, основанные на технологии КС, неизбежно займут свое место в производстве. Это хороший дополнительный материал для компоновки загрузки в тигель с поликремнием по Сименс-процессу, так как улучшается заполнение тигля. Также гранулы КС — «идеальный материал» для непрерывного метода выращивания

монокристаллов по методу Чохральского с дозированной грузкой.

Будущая перспектива для технологии КС зависит от успешного выполнения этих трех проектов, в настоящее время находящихся в стадии реализации. Однако, несмотря на все задержки на совместном предприятии SMP, уже 18 мес SunEdison продолжает рассматривать подобные совместные предприятия в Индии, Саудовской Аравии и Китае. Например, подписан меморандум о намерениях с Adani Group по строительству крупнейшего интегрированного предприятия в Индии, включающего производство 27 тыс. т/год поликремния.

В июне 2015 г. немецкая инжиниринговая компания SiTec GmbH представила новый процесс производства моносилана, который, как ожидается, уменьшит энергетические затраты на 30 %. Кроме того, компания работает над новым воплощением процесса КС для поликремния. Новый процесс создает «кипящий слой» механически, вибрацией реактора, в противоположность существующему гидродинамическому механизму создания и поддержания КС. SiTec запустил в 2015 г. крупномасштабный пилотный завод для проверки концепции «механически кипящего слоя», чтобы проверить качество продукта, газодинамику и выход в готовую продукцию, продемонстрированные в ранней испытательной работе. Это технология, которая, как полагают, будет более энергосберегающей: на 37 % по сравнению с традиционным КС и на 70 % по сравнению с усовершенствованным Сименс-ТХС. SiTec также ожидает снижения капитальных затрат на 35 %. Ожидается, что SiTec коммерциализирует эту технологию через два года [7].

Необходимо отметить, что строительство новых мощностей (или увеличение старых) по выпуску поликремния Сименс-методом (в обеих разновидностях) требует значительных инвестиционных затрат. На рис. 5 приведено распределение достигнутых удельных инвестиционных капитальных затрат, из которого видно, что на всех имеющихся на сегодня производствах удельные капитальные вложения лежат в диапазоне от 50 до 150 долл. США/кг и сильно зависят от объема выпускаемой продукции [8].

Текущие же удельные затраты на выпуск поликремния (стоимость сырья, зарплата, стоимость электроэнергии и пр.) на сегодня для большинства предприятий находятся в диапазоне 15–20 долл. США/кг [9, 10].

Третья причина доминирования Сименс-метода — это высокое качество получаемых из него солнечных элементов. Переизбыток мощностей в солнечной энергетике в целом в 2008–2014 гг. привел к снижению цен на солнечные модули, и производители модулей бросились в бой за

повышение КПД модулей и систем. Производители кремниевых модулей (моно и мульти) из Сименс-сырья к 2016–2017 гг., по некоторым прогнозам, в среднем сравняются по удельным экономическим показателям производства (в долл. США/Вт) с тонкопленочными элементами на CdTe и CIGS (рис. 6). Аналогичная ситуация наблюдается с кремниевыми модулями, изготовленными из UMG-поликремния. При этом достигнутый и постоянно растущий (предполагается, что к 2030 г. будет достигнут теоретический предел) в промышленных масштабах высокий КПД Si-модулей, изготовленных из Сименс-поликремния, остается их сильным конкурентным преимуществом, позволяющим им доминировать на рынке. [10, 11]

Конечно, Сименс-метод будет в дальнейшем развиваться. Некоторые аналитики считают, что настало время некоторого изменения парадигмы современной технологии получения поликремния Сименс-методом [8]:

– отказ от энергоемкого производства технического кремния, синтеза трихлорсилана за счет

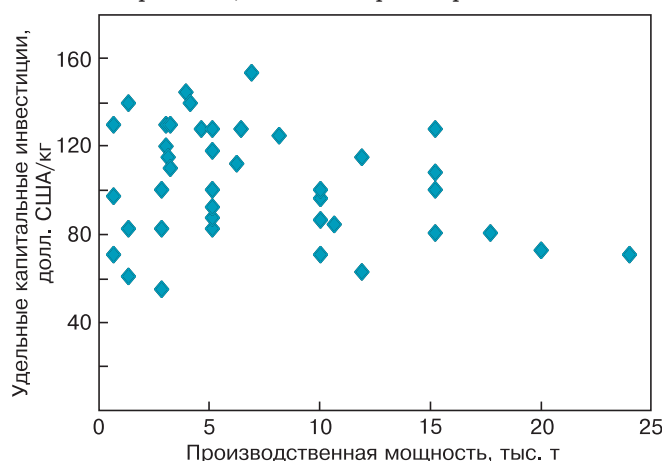


Рис. 5. Распределение удельных инвестиций (долл. США/кг) в существующие производства поликремния в зависимости от объема выпуска [9]

Fig. 5. Scatterplot of Capacity vs Unit Investment in Existing Polysilicon Production Facilities vs Production [9]

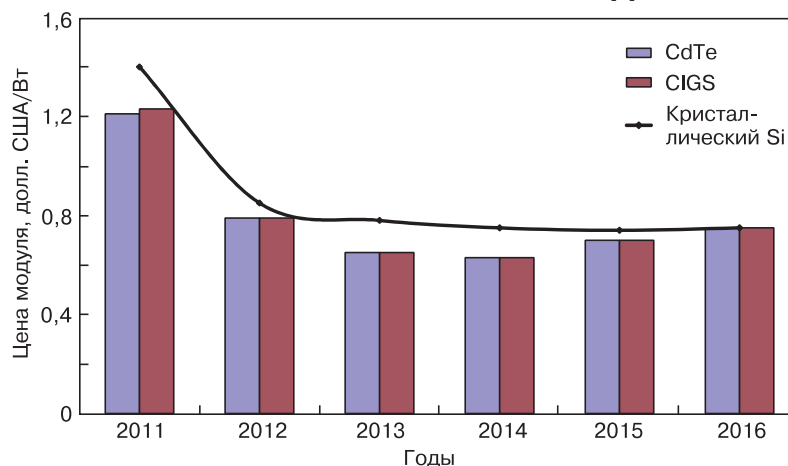


Рис. 6. Сравнительная цена модулей, изготовленных по разным технологиям [11]

Fig. 6. Comparative Price of Modules Manufactured Using Different Technologies [11]

перехода к прямому хлорированию специально подготовленного кремнезема, получению SiCl_4 с последующим низкотемпературным гидрированием до SiHCl_3 ;

- отказ от загрязняющих технологий механического дробления поликристаллических стержней, резки, использование современных «стерильных» технологий (электروهидравлическое дробление, «блистеринг» и др.);

- использование моносилана для подпитки рециркуляционной системы Сименес–процесса.

Следует отметить, что в РФ (после закрытия проекта НИТОЛа и Роснано в г. Усолье–Сибирском) отсутствует производство поликремния. Автор не располагает полной информацией о ходе проекта, но, если не говорить о каких-либо возможных внутренних ошибках, главных причин неудачи, видимо, несколько. В июле 2008 г. Nitel Solar и International Finance Corporation (IFC), объявили о предоставлении 50 млн долл. США инвестиций для Nitel Solar. Участие Роснано в проекте по созданию первого в РФ комплекса по производству 5 тыс. т поликристаллического кремния было одобрено Наблюдательным советом Роснано в феврале 2009 г. Роснано вступает в проект, внося 7,5 млрд руб., и выдает заем Nitel Solar на 4,5 млрд руб. (первый транш получен в апреле 2009 г.) и на 3 млрд руб. предоставляет гарантии Альфа–банку. В 2008–2009 гг. мировая индустрия поликремния уже набрала такой ход (напомним, что через 3 года общее перепроизводство стало почти двукратным), что проект устарел, еще не будучи реализованным. Приходится признать, что были недооценены скорость технического развития Сименс–метода, скорость ввода в строй в мире новых мощных производств, а принятие решений, финансирование и реализация шли слишком медленно. Сегодня же, в свете низких мировых цен на такое сырье (в 2015 г. цены составляют 15 долл. США/кг), перспективы организации нового производства в России кажутся экономически неоправданными [12–15].

Когда начнется новый цикл роста — этап 3?

Сегодня существует и какое-то время будет сохраняться избыток предложения поликремния на рынке, которому сопутствуют низкие цены [3, 6–8]. В работах [3, 6] было показано, что к 2018–2019 гг. с высокой вероятностью существующее перепроизводство поликремния будет «исчерпано» потребностью развивающейся солнечной энергетики (рис. 7).

Интересен вопрос — при каких ценах на поликремний отрасль вновь станет привлекательной для инвестиций, без которых невозможно осуществление капиталоемких проектов строительства новых заводов, и начнется новый, третий этап развития рынка поликремния [6, 7, 16].

Для ответа на этот вопрос необходимо привлечь понятие внутренней нормы доходности [17]. Внутренняя норма доходности (ВНД) — норма прибыли, порожденная инвестицией. Это та граничная норма прибыли (барьерная ставка), при которой чистая текущая стоимость инвестиции равна нулю, или это та ставка дисконта, при которой дисконтированные доходы от проекта равны инвестиционным затратам. В общем случае внутренняя норма прибыли отражает возможный достижимый уровень рентабельности инвестированного капитала. Предложение по реализации инвестиционного проекта можно принимать, если ВНД превышает процентную ставку. ВНД определяет максимально приемлемую ставку дисконта, при которой можно инвестировать средства без каких-либо потерь для собственника. В нашем случае ВНД может использоваться для оценки уровня минимально возможных цен на поликремний, для привлечения инвестора. При расчете ВНД используют следующую формулу:

где K — первоначальные затраты; T — последний год использования инвестиционного проекта; D — доход; $E_{\text{вн}}$ — внутренняя норма прибыли; t — год инвестирования.

$$\sum_{i=0}^T \frac{K}{(1 + E_{\text{вн}})^i} = \sum_{i=0}^T \frac{D}{(1 + E_{\text{вн}})^i}, \quad (1)$$

Левая часть уравнения — это дисконтированная стоимость первоначальных затрат, начиная с года инвестирования и заканчивая последним годом использования инвестиционного проекта. В нашем случае это сумма капитальных и текущих затрат на строительство и работу завода по производству поликремния, о которых шла речь выше. Правая часть уравнения представляет собой стоимость доходов за тот же период, и в нашем случае ее можно выразить через цену поликремния, умноженную на выпуск. Если переписать формулу (1), задавая ВНД как « x », цену на поликремний как « y », переменные

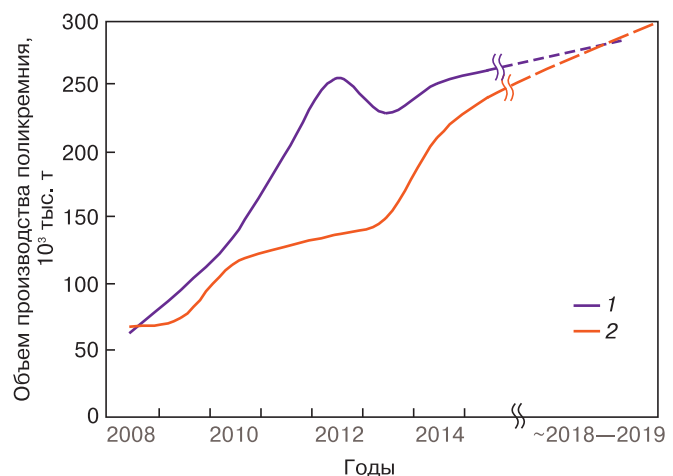


Рис. 7. Качественная динамика баланса «спрос–предложение» (Этап 2) — история и прогноз: 1 — предложение; 2 — потребление

Fig. 7. Qualitative Dynamics of Supply–Demand Balance during Period 2: History and Forecast, (1) Supply and (2) Demand

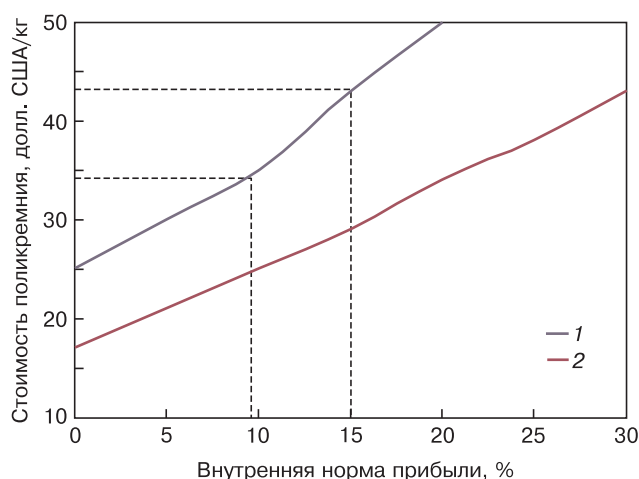


Рис. 8. Зависимость цены на поликремний от ВНД для фиксированных переменных и капитальных затрат: 1 — переменные затраты 15 долл. США/кг, капитальные затраты 60 долл. США/кг; 2 — переменные затраты 20 долл. США/кг, капитальные затраты 100 долл. США/кг

Fig. 8. Dependence of the ASP on Polysilicon vs. IRR for Fixed Constant Cash—Costs and Unit Invests: (1) variable costs 15 USD/kg and capital costs 60 USD/kg; (2) variable costs 20 USD/kg and capital costs 100 USD/kg

и капитальные затраты принимая как константы, то после несложных алгебраических преобразований получим семейство кривых зависимости ВНД от цены на поликремний при фиксированных переменных и капитальных затратах (рис. 8).

Из рис. 8 следует, что для ВНД 8–15 % (это типичные значения для хорошего инвестпроекта) цена на поликремний должна составлять 35–40 долл. США/кг. Это приблизительно в 2 раза выше, чем сегодняшняя заниженная цена.

Заключение

Показано, что 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. На этом закончится второй цикл развития рынка поликремния.

Для того, чтобы привлечь инвестиции в данную сферу и запустить начало третьего цикла, цены на поликремний должны вырасти против сегодняшних приблизительно в 2 раза и составить 30 долл. США/кг. Следует отметить, что в Российской Федерации (после закрытия проекта НИТОЛа и Роснано в Усолье-Сибирском) отсутствует производство поликремния. Учитывая прогнозы ITRPV-2015, вероятно, необходимо рассмотреть возможность использования задела отечественных разработчиков (ОАО «ВНИИЭСХ», ИТ СО РАН, НПП «КВАНТ» и других) как основу для отечественного экономичного FBR-способа получения поликремния из моносилана в качестве альтернативы Сименс-процессу. Представляется, однако,

что это долгий путь, и сегодня не видно крупных и дальновидных организаций, которые могут выбрать такую стезю. Вызывает озабоченность тот факт, что, несмотря на целый ряд проектов, реализованных с участием РАН, Минобрнауки, Роснано, Фонда «Сколково» и других отечественных институтов развития, на сегодняшний момент РФ серьезно отстает в области наземной фотоэнергетики, особенно в части производства как поликремния, так и всей дальнейшей технологической цепочки.

Если же наличие собственного производства поликремния гарантированного качества в России будут признано важным по иным соображениям, то экономически целесообразной является организация небольшого интегрированного производства (собственная потребность в поликремнии в России до 2020 г. оценивается в 700–800 т/год с учетом развития электроники и солнечной энергетики) «внутри» крупного кластера кремнийорганических производств, где можно организовать утилизацию избыточного SiCl_4 для производства кремнийорганики без применения дорогих циклов Сименс-DC или Сименс-HC (как, собственно, исторически и рождались первые эффективные производства поликремния, например Wacker в Бургхаузене, Германия, в 60–80-х годах прошлого века).

Библиографический список

1. 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.
2. 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.
3. Наумов, А. В. Рынок солнечной энергетики — кризис и прогнозы // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2009. – № 2. – С. 4–12.
4. Наумов, А. В. Перспективы рынка поликристаллического кремния // А. В. Наумов, А. В. Некрасов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 233–239. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-233-239
5. International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV) — Results, 2015. URL: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2015/> (дата обращения 05.10.15).
6. Wacker benefiting from polysilicon demand boom. URL: http://www.pv-tech.org/news/wacker_benefiting_from_polysilicon_demand_boom (дата обращения 05.10.15).
7. The slow grind of FBR polysilicon. URL: <http://www.berneuter.com/en/references/library.html> (дата обращения 05.10.15).
8. 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.
9. Polysilicon reinvestment price levels, a moving target. URL: http://www.pv-tech.org/guest_blog/polysilicon_reinvestment_price_levels_a_moving_target (дата обращения 05.10.15).
10. Ramp-up delays to stabilize polysilicon price. URL: <http://www.berneuter.com/en/shop/polysilicon-market-reports/2014-edition/report-details.html> (дата обращения 05.10.15).
11. Falling PV prices sees a reduction in global renewable investment. URL: <http://www.solar-uk.net/article/79176-Falling-PV-prices-sees-a-reduction-in-global-renewable-investment> (дата обращения 05.10.15).
12. Roselund, Ch. Polysilicon prices collapse amid global supply glut / Ch. Roselund // PV magazine. – 2015. – N 12. – P. 14–15.

13. EPIA Global Market Outlook for Photovoltaics 2014–2018. URL: <http://www.epia.org/> (дата обращения 05.10.15).

14. Can PV technology change before 2015? URL: http://www.pv-tech.org/guest_blog/can_pv_technology_change_before_2015 (дата обращения 05.10.15).

15. Polysilicon demand outpacing silicon per-watt reduction strategies. URL: http://www.pv-tech.org/news/polysilicon_demand_outpacing_silicon_per_watt_reduction_strategies (дата обращения 05.10.15).

demand_outpacing_silicon_per_watt_reduction_strategies (дата обращения 05.10.15).

16. FBR polysilicon technology — promise or hype? URL: <http://www.bernreuter.com/en/references/library.html> (дата обращения 05.10.15).

17. Внутренняя норма доходности IRR. URL: <http://investment-analysis.ru/metodIA2/internal-rate-return.html> (дата обращения 05.10.15).

Статья поступила в редакцию 27 августа 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 172–178.

The Investment Cycles of the Polysilicon Market

Arkady V. Naumov¹ — Senior Researcher (naumov_arkadii@mail.ru).

¹Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry, 5 build. 1, B. Tolmachevskiy per., Moscow 119017, Russia

Abstract. A historical review of the market of polysilicon from the 1980th has been provided and a periodization of market development has been proposed. 2 development stages of solar power and world polysilicon production have been separated. A description of the historical dynamics of the polysilicon market, including technological estimates, possibilities of delivery, production expenses and application tendencies has been given. It is noted that a new oligopolistic structure of polysilicon market has appeared and new producers, especially in Asia, entered the limited scope of participants. This resulted in a greater than 10-fold increase in top-tier manufacturing capacity to an absolute amount of 320.000 MT/year in the period 2005–2015.

A prolonged and detrimental overcapacity-induced price reduction has followed with an average annual price decline of 30% over the past four years. The current average selling prices (ASP) of polysilicon are so low that do not promote the appearance of new participants of the market. However, in the absence of macroeconomic delay of economy, there is a high probability that an overproduction of polysilicon will be balanced by a growth in its consumption in the next 3–4 years. Then today's low polysilicon prices will not allow polysilicon industry to transfer into the category of investment attractive ones. Investment attractiveness in the market is a necessary condition of the transition to the following third development stage of the polysilicon market because the construction of modern polysilicon production enterprises requires considerable expenses and the role of this factor will ever increase. Estimates of investment attractiveness of polysilicon price using the Internal Rate of Return (IRR) have been offered. The area of the most probable indicators (ASP, IRR, outputs, various unit invests and cash-costs) has been outlined. These indicators have to be reached so that to achieve the 3rd stage of polysilicon market development.

Keywords: photovoltaic, polysilicon, over-supply, Siemens-method, balance, supply, demand, cost and pricing, IRR.

References

1. 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 Electronic Technics*. 2006, no. 2, pp. 29–35. (In Russ.)

2. Naumov A. V. Once again about development of solar power and the market of polysilicon in 2007–2010. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 1, pp. 15–20. (In Russ.)

3. Naumov A. V. PV-market — Crisis and Prognosis. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2009, no. 2, pp. 4–12. (In Russ.)

4. Naumov A. V. Prospects of the polysilicon market. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 233–239. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-233-239. (In Russ.)

5. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) — Results, 2015. URL: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2015/> (accessed: 05.10.15)

6. Wacker benefiting from polysilicon demand boom. URL: http://www.pv-tech.org/news/wacker_benefiting_from_polysilicon_demand_boom (accessed: 05.10.15)

7. The slow grind of FBR polysilicon. URL: <http://www.bernreuter.com/en/references/library.html> (accessed: 05.10.15)

8. 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») = X Conference on Critical Issues of Physics, Materials, Technology and Diagnostics of Silicon, Nanosized Structures and Silicon-Based Devices (Silicon 2014)*. Irkutsk, 2014. P. 43. (In Russ.) (In Russ.)

9. Polysilicon reinvestment price levels, a moving target. URL: http://www.pv-tech.org/guest_blog/polysilicon_reinvestment_price_levels_a_moving_target (accessed: 05.10.15)

10. Ramp-up Delays to Stabilize Polysilicon Price. URL: www.bernreuter.com/en/shop/polysilicon-market-reports/2014-edition/report-details.html (accessed: 05.10.15)

11. Grossmann M. Falling PV prices sees a reduction in global renewable investment. URL: <http://www.solar-uk.net/article/79176-Falling-PV-prices-sees-a-reduction-in-global-renewable-investment> (accessed: 05.10.15)

12. Roselund Ch. Polysilicon prices collapse amid global supply glut. *PV magazine*. 2015, no. 12, pp. 14–15.

13. EPIA Global Market Outlook for Photovoltaics 2014–2018. URL: <http://www.epia.org/> (accessed: 05.10.15)

14. Can PV technology change before 2015? URL: http://www.pv-tech.org/guest_blog/can_pv_technology_change_before_2015 (accessed: 05.10.15)

15. Polysilicon demand outpacing silicon per-watt reduction strategies. URL: http://www.pv-tech.org/news/polysilicon_demand_outpacing_silicon_per_watt_reduction_strategies (accessed: 05.10.15)

16. FBR polysilicon technology — promise or hype? URL: <http://www.bernreuter.com/en/references/library.html> (accessed: 05.10.15)

17. Vnutrennyaya norma dokhodnosti IRR [Internal rate of return IRR]. URL: <http://investment-analysis.ru/metodIA2/internal-rate-return.html> (accessed: 05.10.15) (In Russ.)

Received August 27, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 179–188.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-179-188

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ

© 2015 г. В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, Б. М. Середин
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова,
ул. Просвещения, д. 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428, Россия

Введение

В полупроводниковой технологии [1, 2] используют три основных метода легирования кристаллов: ионную имплантацию, диффузию и легирование в процессе выращивания кристаллов. Наиболее универсальным является метод диффузионного легирования. Легирование в процессе роста позволяет получать наиболее совершенные слои и приборные структуры. Метод термомиграции (ТМ) является одним из ростовых методов легирования.

Эффект ТМ заключается в перемещении жидкой зоны в кристалле под действием градиента температуры [3, 4]. В изотропной среде жидкая зона перемещается в направлении вектора градиента температуры (рис. 1, а). На более нагретой границе жидкой зоны 1 толщиной l вещество кристалла 2 непрерывно растворяется в жидкой фазе, диффузионно (конвективно) переносится в ней к менее

нагретым участкам межфазной границы, где кристаллизуется на затравке 4. Вдоль траектории движения зоны образуется перекристаллизованная область 3. Форма, состав и свойства этой области задаются условиями проведения ТМ. В простейшем случае зона может быть плоской (см. рис. 1, б), линейной (см. рис. 1, в) или точечной. В более сложных случаях [5, 6] она представляет собой комбинацию простейших зон, например сетку линейных или ансамбль точечных зон и т. д. Плоские зоны, как правило, погружаются в кристалл с помощью затравочного кристалла 4. Линейные зоны 5 шириной h легко могут погружаться без затравки (см. рис. 1, в).

Особенно широко ТМ используют для получения полупроводниковых приборных структур на основе кремния. При этом обычно применяют двухкомпонентные жидкие зоны «металл—кремний». Например, использование расплава Al—Si в качестве исходного

Рассмотрены особенности легирования кристаллов электрически активными примесями методом термомиграции (ТМ) двух- и трехкомпонентных жидких зон в сравнении с диффузионным легированием (на примере кремния).

Установлено, что концентрационный диапазон легирования миграцией двухкомпонентной зоны значительно уже диапазона легирования диффузией. Введение в жидкую фазу третьего компонента позволяет расширить диапазон легирования термомиграцией до значений, превышающих диапазон легирования той же примесью методом диффузии. Применительно к кристаллам кремния указанная технологическая особенность метода ТМ обеспечивается при использовании трехкомпонентных зон $Ga_xAl_{1-x}Si$ и $Sn_xAl_{1-x}Si$.

Показано, что скорость легирования кристаллов методом ТМ в технологически значимых ситуациях на порядки превышает скорость легирования диффузией. Слой, легированный термомиграцией стабильно движущихся жидких зон, структурно более совершенен, чем диффузионные слои. Показано, что легирование методом ТМ может быть реализовано в технологии получения полупроводниковых приборных структур при условии, что их планарные размеры и толщины составляют десятки микрометров и более.

Количественные результаты получены на примере миграции жидких зон в кремнии, но выявленные особенности ТМ как метода легирования справедливы и для других полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: кремний, термомиграция, диффузия, легирование, полупроводниковая приборная структура, концентрация примеси.

Лозовский Владимир Николаевич — заслуженный деятель науки РСФСР, доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: loz_v_n@mail.ru; **Лунин Леонид Сергеевич** — заслуженный деятель науки РФ, доктор физ.-мат. наук, зав. кафедрой нанотехнологии в электронике, e-mail: lunin_ls@mail.ru; **Середин Борис Михайлович** — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: seredinboris@gmail.com.

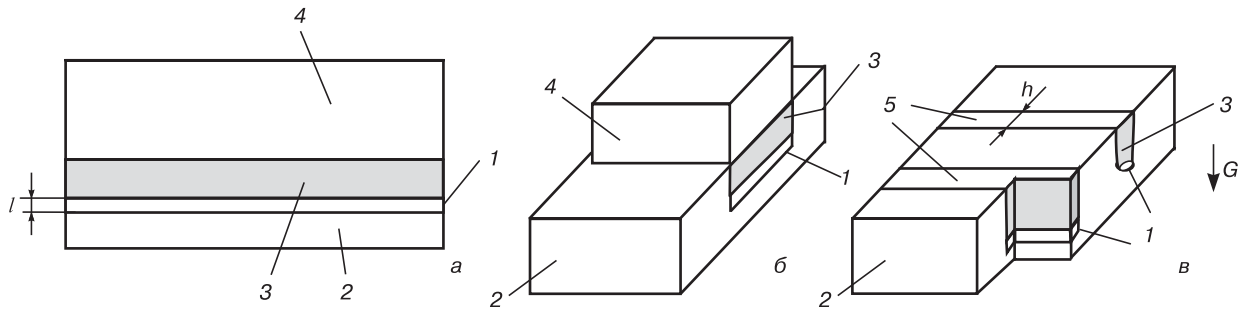


Рис. 1. Схематическое представление процесса ТМ. Композиция «кристалл—жидкая зона—перекристаллизованная область—кристалл» (а); примеры применения плоской зоны (б) и линейных зон (в):

1 — жидкая зона; 2 — кристалл — источник ростового вещества; 3 — перекристаллизованная область; 4 — кристалл-затравка; 5 — места входа линейных зон в кристалл 2; G — градиент температуры в твердой фазе

Fig. 1. Schematic of the TM process. (a) Crystal/Liquid Zone/Recrystallization Zone/Crystal Composition, (b) Flat Zone Application Examples and (c) Linear Zone Application Examples.

(1) Liquid Zone, (2) Growth Material Source Crystal, (3) Recrystallization Zone, (4) Seed Crystal, (5) Linear Zone Entrances in Crystal and (6) Solid Phase Temperature Gradient G

материала зоны позволило разработать промышленную технологию получения приборов силовой электроники [7–11], успешно конкурирующих с диффузионными приборами. Известен также другой опыт промышленного освоения метода ТМ [12]. Однако системный анализ условий предпочтительного применения метода ТМ отсутствует. Ниже всесторонне проанализированы особенности легирования кремния методом ТМ двух- и трехкомпонентных зон.

Общий анализ

Вопросы установления концентрационного и температурного диапазонов легирования кремния акцепторными примесями при производстве силовых полупроводниковых приборов (СПП) и выявления условий, при которых метод ТМ предпочтителен методу диффузии, в научной литературе практически не освещены. В работе [4] акцентируется внимание на технологически значимых результатах физического анализа особенностей ТМ. Было показано, что зависимость скорости миграции жидкой зоны от различных факторов определяет температурно-временной режим процесса формирования методом ТМ полупроводниковой приборной структуры, а распределение примесей — ее характеристики и качество [4].

Для сравнения особенностей легирования кристаллов методами ТМ и диффузии воспользуемся схемой, представленной на рис. 2. В первую очередь сравнению подлежат концентрационные пределы легирования, в последующем — технологически приемлемые температурные пределы.

Для упрощения последующего анализа схемы (см. рис. 2) рассмотрим поэтапно ее фрагменты. Верхний предел легирования кристалла некоторой примесью определяется соответствующей линией солидуса. Для примесей в твердом кремнии растворимость носит обычно ретроградный характер и в координатах «концентрация — температура» ($C-T$) может быть схематически представлена кривой с

максимумом (кривая $S-S'$). Например, для системы Al—Si максимум кривой $S-S'$ лежит в диапазоне температур $\sim 1200^\circ\text{C}$ и соответствует концентрации алюминия $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3]. Изменять концентрацию примеси во всех точках диффузионной области можно, изменяя начальные условия диффузии. Так, уменьшая «мощность» источника диффузанта, можно уменьшить уровень легирования (теоретически) от концентраций, соответствующих кривой солидуса, до нуля. Практически, однако, снижение рассматриваемого уровня ниже концентрации электрически активных фоновых примесей в легируемой области лишено смысла. Поэтому при диффузионном легировании минимальная концентрация вводимой примеси определяется уровнем фоновых примесей

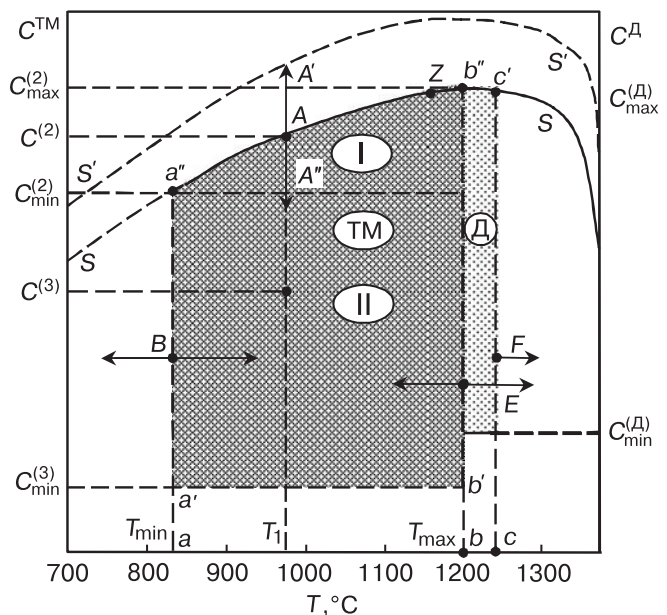


Рис. 2. Сравнение диапазонов легирования кремния методом ТМ с использованием двух и трехкомпонентных зон (поле концентраций «ТМ», области I и II соответственно) и методом диффузии (поле концентраций «Д»)

Fig. 2. Comparison of Silicon TM Doping Ranges for Two- and Three-Component Zones (Concentration Field TM, Zones I and II, Respectively) and for Diffusion Doping (Concentration Field «Д»)

в кристалле. На рис. 2 эта концентрация обозначена величиной $C_{\min}^{(Д)}$ и относится к полю концентраций «Д».

Метод ТМ с использованием двухкомпонентной зоны позволяет легировать кристаллы атомами вещества–растворителя в сравнительно ограниченном диапазоне концентраций: в пределах от $C_{\min}^{(2)}$ до $C_{\max}^{(2)}$ (верхний индекс указывает количество компонентов в жидкой зоне). Нижнее значение концентрации $C_{\min}^{(2)}$ в этом диапазоне определяется наименьшей допустимой температурой $T_{\min}$ процесса ТМ для используемой системы (точка *a* на оси абсцисс). Верхнее значение $C_{\max}^{(2)}$ характеризуется максимальной температурой ТМ $T_{\max}$ (точка *b* на оси абсцисс). Обычно $T_{\max}$ задается положением максимума на кривой солидуса (точка *b'*). Общий диапазон легирования при ТМ двухкомпонентной зоны относится к области I на рис. 2.

Используя трехкомпонентные зоны, можно как увеличивать концентрацию электрически активной примеси, так и уменьшать ее. Первый случай соответствует использованию электрически активной добавки с достаточно высокой растворимостью в кристалле (переход *A—A'* на другую линию солидуса *S'—S'*). Примером добавки с более высокой растворимостью в Si по сравнению с Al является Ga. Во втором случае добавка должна быть электрически нейтральной (например, Sn). Разбавляя основной легирующий элемент двухкомпонентной жидкой фазы электрически нейтральным компонентом, можно снизить уровень легирования кристалла при ТМ теоретически до нуля. В технологии легирования ниже уровня фоновых примесей не применяют. Поэтому и для метода диффузии, и для метода ТМ нижний уровень легирования задается концентрацией фоновых примесей в области легирования. Однако при ТМ имеет место эффект зонной очистки кристалла от собственных примесей. В простейшем случае зонную очистку кристалла при ТМ можно описать выражением

$$C(x) = C_0 \left[1 - (1 - K\beta) e^{-K \frac{x}{l}} \right], \quad (1)$$

где x — координата, характеризующая текущее положение зоны; C_0 — исходная концентрация рассматриваемой примеси в кристалле; $C(x)$ — распределение этой же примеси в кристалле вдоль траектории зоны после ТМ; β — коэффициент, учитывающий разбавление примеси веществом зоны на ее «старте» ($\beta = 0 \div 1$); K — равновесный коэффициент распределения атомов примеси на границе кристалл—расплав. Если в формуле (1) $K < 1$, то перекристаллизованный слой всегда чище исходного кремния ($C(x) < C_0$). В случае $K\beta > 1$ может иметь место обратное неравенство ($C(x) > C_0$). В технологии кремниевых приборных структур используют примеси, для которых реализуется первый случай. Таким образом, в перекристаллизованных слоях концентрация

фоновых примесей всегда значительно меньше их концентрации в кристалле до ТМ. В этом одно из преимуществ ТМ как метода получения полупроводниковых приборных структур по сравнению с диффузионным методом.

Следовательно, нижняя концентрационная граница области легирования кристаллов методом ТМ расположена ниже аналогичной границы области диффузионного легирования (см. рис. 2), т. е. $C_{\min}^{(Д)} > C_{\min}^{(3)}$. При этом $C_{\min}^{(3)}$ может быть меньше $C_{\min}^{(Д)}$ на порядки.

Если двухкомпонентная зона движется при температуре T_1 , то концентрация примеси во всех частях внутри перекристаллизованного слоя одинакова и равна $C^{(2)}$ (см. точку *A* на рис. 2). Если используется трехкомпонентная зона, то концентрация примеси $C^{(3)}$ будет в общем случае или больше (направление *A—A'*), или меньше (направление *A—A''*) значения в точке *A*. Но она по-прежнему останется одинаковой во всей области, легированной методом ТМ. При легировании методом диффузии распределение примеси крайне неоднородно: ее концентрация довольно быстро убывает в глубь кристалла. Поэтому свойства электронно–дырочных переходов, созданных методами диффузии и ТМ, значительно разнятся.

Температурные границы области диффузионного легирования условны и зависят от решаемой прикладной задачи. Достаточно тонкие диффузионные слои могут получаться за технологически разумные интервалы времени при относительно низких температурах. Для получения толстых диффузионных слоев требуются более высокие температуры. Выбор оптимальной температуры диффузионного легирования зависит также от значения коэффициента диффузии примесных атомов в кристалле D_s . Обычно температуры диффузионного легирования выше температур легирования методом ТМ. На рис. 2 это учтено расположением области диффузионного легирования «Д» правее области легирования методом ТМ «ТМ». Очевидная возможность перекрытия указанных областей отражена стрелками *F* и *E*.

Низкотемпературная граница легирования методом ТМ (см. точку «*a*» на оси температур на рис. 2) определяется температурой возникновения процесса миграции зоны $T_{\min}$. Теоретически эта температура равна температуре плавления вещества зоны (или температуре контактного плавления вещества зоны и кристалла). Практически низкотемпературная граница ТМ заметно выше температуры плавления вещества зоны. Причины этого будут обсуждены в дальнейшем на примере ТМ жидких зон в кремнии. Для систем на основе кремния низкотемпературная граница легирования методом ТМ расположена обычно выше 800 °С (см. рис. 2, пунктирная прямая «*a—a'*»). Высокотемпературная граница лежит вблизи 1200 °С (см. рис. 2, пунктирная прямая «*b—b'*»). Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, так как не приводит к расширению диапазона

легирования методом ТМ и связано с технологическими трудностями (см. ниже). Возможность смещения низко- и высокотемпературных границ области «ТМ» отражена стрелками *B*, *E*, *F*. Это смещение зависит от выбора основного вещества жидкой зоны и условий проведения ТМ. Если, например, жидкая зона выбранного состава не способна стабильно или с технологически приемлемой скоростью мигрировать ни при каких температурах между $T_{\min}$ и $T_{\max}$, то легирование методом ТМ данного состава невозможно.

Температурно-временной режим легирования методом ТМ определяется скоростью миграции. На скорость ТМ зоны в твердом теле влияет достаточно много различных факторов [3, 4].

1. Межфазные процессы на более нагретой границе зоны.
2. Диффузия атомов растворенного вещества в объеме жидкой фазы.
3. Межфазные процессы на более холодной границе включения.
4. Проявление порогового эффекта межфазных процессов.
5. Присутствие в жидкой фазе инородных микровключений.
6. Неравенство теплопроводностей жидкой и твердой фаз.
7. Испарение компонентов вещества жидкой фазы.
8. Анизотропия кристалла.
9. Тепловые эффекты на границах движущегося жидкого включения.
10. Термодиффузия (эффект Соре).
11. Проявление движущей силы, связанной с различием концентрации примесных атомов и (или) структурных дефектов в растворяющемся и кристаллизующемся слоях.
12. Нестабильность формы и траектории движения включения и ряд других.

Технологически значимыми являются факторы 1–8. Упрощенный вариант формулы для скорости миграции $v_{\text{ТМ}}$ двухкомпонентной жидкой зоны в кристалле, учитывающей эти факторы, может быть представлен в виде [3]

$$v_{\text{ТМ}} = \frac{G(l - l_k)}{\rho_p + \rho_D + \rho_k}, \quad (2)$$

где $\rho_D = \frac{(l - l_k)(C_0 - C)}{D} \frac{dT}{dC}$; ρ_p, ρ_k — величины, характеризующие ограничения скорости ТМ, связанные с процессом диффузии ростового вещества в жидкой зоне ρ_D и с процессами его растворения и кристаллизации на ее межфазных границах — ρ_p и ρ_k соответственно; D — коэффициент диффузии атомов ростового вещества в жидкой фазе; l_k — минимальная толщина включения l , при которой оно может мигрировать в кристалле при заданных значениях температуры и ее градиента G (неравенство ну-

лю величины l_k отражает проявление фактора 4); C_0, C — концентрация ростового вещества в перекристаллизованном слое и в жидкой фазе перед кристаллизующейся границей зоны соответственно; dT/dC — величина, равная тангенсу угла наклона линии ликвидуса используемой бинарной системы при температуре миграции.

Формулу (2) можно использовать для значений $l \geq l_k$. Если $l = l_k$, то $v = 0$, т. е. процесс ТМ не возникает. Наличие «порогового эффекта» физически означает, что межфазные процессы при ТМ могут проявиться лишь при увеличении скачков температуры на границах растворения и (или) кристаллизации (ΔT_p и ΔT_k) до значений, больше некоторых критических $(\Delta T_p)_{\text{кр}}$ и $(\Delta T_k)_{\text{кр}}$. Пороговый эффект — одна из важных причин принципиальной невозможности воспроизводимо создавать методом ТМ локальные легированные области размером менее 10 мкм. Примерно при тех же размерах зон возрастает влияние на стабильность миграции жидких зон анизотропии кристалла и дефектов в нем.

Для оптимизации температурно-временного режима процесса легирования кристалла методом ТМ, например в производстве СПП, особенно важны зависимости скорости миграции от температуры $v(T)$ и толщины $v(l)$ жидкой зоны, а для трехкомпонентных зон — от концентрации третьего компонента. На рис. 3 представлена зависимость $v(l)$, выраженная формулой (1), (сплошная линия) и изменение вида этой кривой с изменением температуры и ее градиента (пунктирные и штрихпунктирные линии соответственно).

Из формулы (1) следует, что зависимость $v(l)$ можно разделить на три области. На рис. 3 это области I, II и III. Область I соответствует случаю ограничения скорости ТМ межфазными процессами (кинетический режим ТМ). Этот случай относится к малым значениям толщины жидкой зоны l , когда величины ρ_p и (или) ρ_k значительно больше ρ_D . При

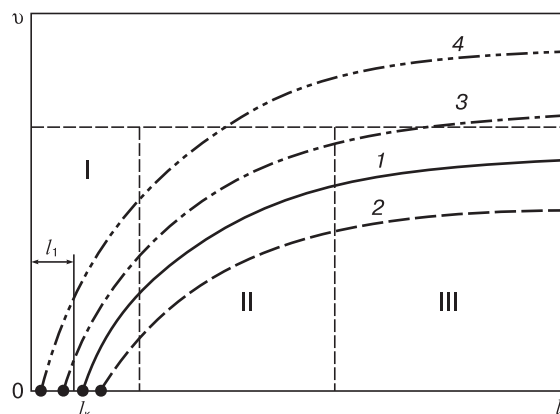


Рис. 3. Схематическое представление зависимости скорости ТМ от толщины жидкой зоны:

1 — расчет по формуле (2) T_1, G_1 ; 2 — $T_2 < T_1, G_2 = G_1$;
3 — $T_3 = T_1$ и $G_3 > G_1$; 4 — $T_4 > T_1$ и $G_4 = G_1$

Fig. 3. Schematic of TM Rate as a Function of Liquid Zone Thickness: (1) Calculated with Eq. (2) T_1 and G_1 ; (2) $T_2 < T_1$ and $G_2 = G_1$; (3) $T_3 = T_1$ and $G_3 > G_1$; (4) $T_4 > T_1$ and $G_4 = G_1$

достаточно малой толщине зоны скорость ее миграции мала и чувствительна к изменениям l . Поэтому использовать область I в технологии легирования методом ТМ нецелесообразно. Предпочтительнее использовать диффузионный режим (область III), когда $\rho_D > \rho_p + \rho_k$. В этом случае скорость ТМ максимальна и практически не зависит от l . В диффузионном режиме формула (2) упрощается [3]:

$$v_{TM} = D \frac{dC}{dT} G(C_0 - C)^{-1}. \quad (3)$$

В формуле (3) градиент температуры задается экспериментатором. Остальные величины связаны со свойствами выбранной для ТМ системы. Они зависят от температуры и определяют выбор температурно-временного режима процесса ТМ.

В формуле (3) величина D имеет смысл эффективного коэффициента диффузии ростового вещества в жидкой зоне. Для двухкомпонентной зоны D можно представить с помощью формулы Даркена через коэффициенты диффузии D_1 и D_2 и концентрации отдельных компонентов жидкой фазы C_1 и C_2 :

$$D = D_1 C_2 + D_2 C_1.$$

Для трехкомпонентной зоны эффективный коэффициент диффузии зависит от коэффициентов диффузии отдельных компонентов D_i ($i = 1, 2, 3$), а также от концентрационных параметров гораздо сложнее [3]. Обычно значения D_i не известны. Поэтому при оптимизации температурно-временного режима легирования кристаллов методом ТМ необходимо использовать экспериментальные значения D . Второй и последний множители в формуле (3) определяются диаграммой состояния используемой двух- или трехкомпонентной системы.

Используя формулу (3) и выражение для «глубины проникновения» h_D диффундирующих атомов с поверхности в глубь кристалла ($h_D = \sqrt{D_s t}$) [13], можно оценить отношение времени получения легированных слоев толщиной h методом диффузии t_D и методом ТМ t_{TM} при различных h , температурах и составах мигрирующих зон. Это отношение выражается формулой [4]

$$\frac{t_D}{t_{TM}} = hG \frac{D}{D_s} \frac{dC/dT}{C_0 - C} = h \frac{v_{TM}}{D_s}. \quad (4)$$

Проведенный выше анализ показал, что, используя трехкомпонентные зоны, можно расширить диапазон легирования кристаллов методом ТМ до значений, характерных для диффузионного легирования и более. При этом используемое для образования трехкомпонентной зоны вещество должно обеспечивать необходимый температурный диапазон проведения стабильной миграции зоны и технологически приемлемую скорость ее движения. Выбор третьего компонента требует, как правило, проведения дополнительных исследований, что далее демонстрируется для систем на основе кремния.

Результаты и их обсуждение

В качестве базовой двухкомпонентной системы выбрана система «кремний—алюминий». Эта система широко используется при получении методом ТМ кремниевых приборных структур. Для системы Si—Al нижней температурой процесса ТМ теоретически можно считать температуру плавления эвтектики ($\sim 577^\circ\text{C}$) [14]. При этом минимальная концентрация легирования кремния алюминием определяется соответствующей точкой на линии солидуса системы Si—Al и равна примерно 10^{18} см^{-3} . Наибольшая концентрация $C_{\max}^{(2)}$ достигается в области максимума растворимости алюминия в кремнии вблизи температуры 1200°C . Практически диапазон легирования кремния алюминием двухкомпонентной зоной Si—Al значительно уже и составляет $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это связано с тем, что жидкая алюминиевая зона начинает стабильно мигрировать при температурах выше 800°C . При более низких температурах она не вовлекается в процесс ТМ из-за порогового эффекта (см. выше). Причины этого явления две. Первая обусловлена высоким уровнем квазикристалличности вещества жидкой зоны из-за ее крайне малого перегрева относительно температуры плавления. В реальных температурных условиях ТМ указанный перегрев составляет примерно $0,01 \text{ K}$. Вторая причина связана с тем, что при любой методике формирования жидкой зоны она содержит нерастворенные при низких температурах инородные частицы, например частицы оксидной пленки. Обе причины существенно ослабляют процессы массопереноса в объеме и на границах жидкой зоны и резко снижают скорость ее движения.

Как видно из рис. 3, жидкая зона толщиной l_1 при температуре T_1 и градиенте G_1 остается неподвижной. Вызвать ее миграцию можно, увеличивая значения перечисленных параметров. Практически наиболее эффективен метод, связанный с повышением температуры. При повышении температуры степень квазикристалличности жидкой фазы уменьшается, инородные включения растворяются, затруднения для молекулярных процессов на границах жидкой фазы и в ее объеме ослабевают. Это обеспечивает воспроизводимое и стабильное движение зоны. Воспроизводимое движение в кремнии алюминиевых зон, полученных в достаточно чистых условиях, имеет место при температурах выше 800°C , как это показано на рис. 2. При добавлении в зону Si—Al третьего компонента низкотемпературная граница стабильной ТМ может измениться.

Высокотемпературная граница ТМ для каждой системы своя. Ее положение определяется началом интенсивного испарения компонентов зоны и переходом процесса миграции в область больших технологически трудноконтролируемых скоростей.

При выборе третьего компонента зоны следует стремиться максимально расширить диапазон ле-

гирования кремния электрически активными примесями. То есть расширить по вертикали области I и II на рис. 2, не ослабляя температурно–временные преимущества легирования метода ТМ. Таким образом, необходимо не увеличивать значительно температуру $T_{\min}$, не уменьшать $T_{\max}$ и сохранять большую скорость миграции зоны.

Выше уже отмечалось, что добавление в жидкую зону третьего компонента может расширить диапазон легирования. Увеличивать концентрацию может третий компонент, обладающий достаточно высокой растворимостью в кристалле и тем же типом электрической активности, что и второй компонент. Для этой цели потенциально пригодны бор и галлий, растворимости которых в кремнии превышают растворимость алюминия. Максимальная растворимость галлия составляет $4,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, бора — 10^{21} см^{-3} [14]. Однако бор не является зонообразующим материалом для кремния и не позволяет получать жидкие зоны на основе расплава Si—Al с достаточно высокой концентрацией бора.

Галлий является хорошим зонообразующим материалом и может использоваться для изменения состава зоны $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ от $x = 0$ до 1, что позволяет исследовать влияние галлия на миграцию трехкомпонентной зоны при любых его концентрациях. Поэтому для дальнейших исследований в качестве электрически активной добавки выбран галлий.

Понизить концентрацию акцепторов при ТМ алюминия в кремнии можно путем использования добавок нейтральных элементов, не создающих в кремнии мелких акцепторных уровней. Например, это могут быть элементы платиновой группы (Au, Ag, Pd, Pt) или редкоземельные элементы (Sc, Y, Ho, Gd, Yb и пр.). Однако отнесение таких элементов к нейтральным растворителям условно. Эти элементы создают в кремнии глубокие примесные уровни, уменьшающие время жизни носителей зарядов в кремнии. К истинно нейтральным растворителям алюминиевой зоны в системе на основе кремния можно отнести олово и свинец. Однако диаграмма состояния Si—Pb [14] не отвечает требованиям процесса ТМ. Поэтому свинец, как компонент жидкой зоны на основе Si—Al и как растворитель, не пригоден.

Для Sn и Ga имеется достаточно широкий интервал стабильной миграции в кремнии. Добавки галлия увеличивают концентрацию акцепторов в перекристаллизованном слое за пределы области I (см. рис. 2) до точек на линии солидуса $S'—S''$. Добавки олова расширяют уровень легирования в области низких концентраций (см. рис. 2, область II). Эффективность использования на практике указанных добавок зависит от того, сохраняют ли эти добавки необходимые скорости миграции трехкомпонентных зон $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ и $\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ при изменении x от 0 до 1. Экспериментальные зависимости этих скоростей, полученные в диффузионном режиме ТМ, представлены на рис. 4 и 5 в координатах $\ln v_{\text{TM}}(1/T)$.

Толщину зон варьировали от 2 до 25 мкм. Этот диапазон включает все режимы ТМ для рассматриваемых систем, как следует из зависимости $v(l)$ (см. рис. 4, вставки).

На вставках к рис. 4 видно, что диффузионный режим ТМ для зон исходного состава наступает при толщине l , большей 7 мкм. Следовательно, все кривые на рис. 4 описывают зависимости v_{TM} в диффузионном режиме.

Из рис. 4, а следует, что температура начала стабильного движения зоны состава $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ изменяется от $T_{\min}^0 \approx 950^\circ\text{C}$ ($x = 0$, точка А) до $T_{\min}^1 \approx 1100^\circ\text{C}$ ($x = 1$, точка В). Добавление галлия увеличивает температуру устойчивой миграции зоны. При этих условиях скорость миграции зоны лежит от ~40 до ~65 мкм/ч. Максимальная скорость легирования методом ТМ ограничена технологически величиной $(1,7\div 1,8) \cdot 10^3$ мкм/ч, которая реализуется в диапазоне температур от $T_{\max}^0 = 1270^\circ\text{C}$ до $T_{\max}^1 = 1220^\circ\text{C}$ при граничных значениях $x = 0$ и 1 соответственно. Экспериментально установлено, что легирование методом ТМ технологично, если область легирования имеет глубину более ~10 мкм. Приведенные оценки максимальной и минимальной скоростей миграции показали, что соответствующее время легирования слоя кремния толщиной 50 мкм зонами рассматриваемого состава лежит в диапазоне от $t_{\min} \approx 100$ с (при $T = 1270^\circ\text{C}$) до $t_{\max} \approx 1$ ч (при $T \approx 950^\circ\text{C}$). Если пластину кремния необходимо легировать на всю толщину, например 400 мкм, то временной диапазон смещается в область от 13 мин до 8 ч. Таким образом, практически весь диапазон времени легирования кремния с использованием зон состава $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ лежит в интервале, приемлемом для реального технологического процесса.

Пользуясь формулой (4), сравним отношение длительности легирования кремния при получении в нем полупроводниковых структур толщиной 100 мкм методом диффузии алюминия и методом ТМ. При температуре $T \approx 1270^\circ\text{C}$ для зон состава $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ отношение $(t_d/t_{\text{TM}}) \geq 10^4$, а при $T \approx 950^\circ\text{C}$ $(t_d/t_{\text{TM}}) \geq 10^6$. Обычно при получении однотипных полупроводниковых структур методом диффузии используют более высокую температуру (1300°C) [15], чем при получении таких же структур методом ТМ (1170°C , см. точку Z на рис. 2). Поэтому для этого случая $(t_d/t_{\text{TM}}) \approx 10^3$. Следовательно, практически в любых ситуациях технология, основанная на методе ТМ, является менее затратной по времени при получении структур толщиной десятки микрометров и более.

Аналогичный вывод можно сделать и для трехкомпонентных зон типа $\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ (см. рис. 4, б) за тем исключением, что в этом случае имеет место эффект разбавления акцепторной примеси Al нейтральным элементом Sn (см. область II на рис. 2). В случае трехкомпонентной зоны $\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ диапазон начала движения зоны (см. рис. 4, б, линия АВ) лежит в пределах

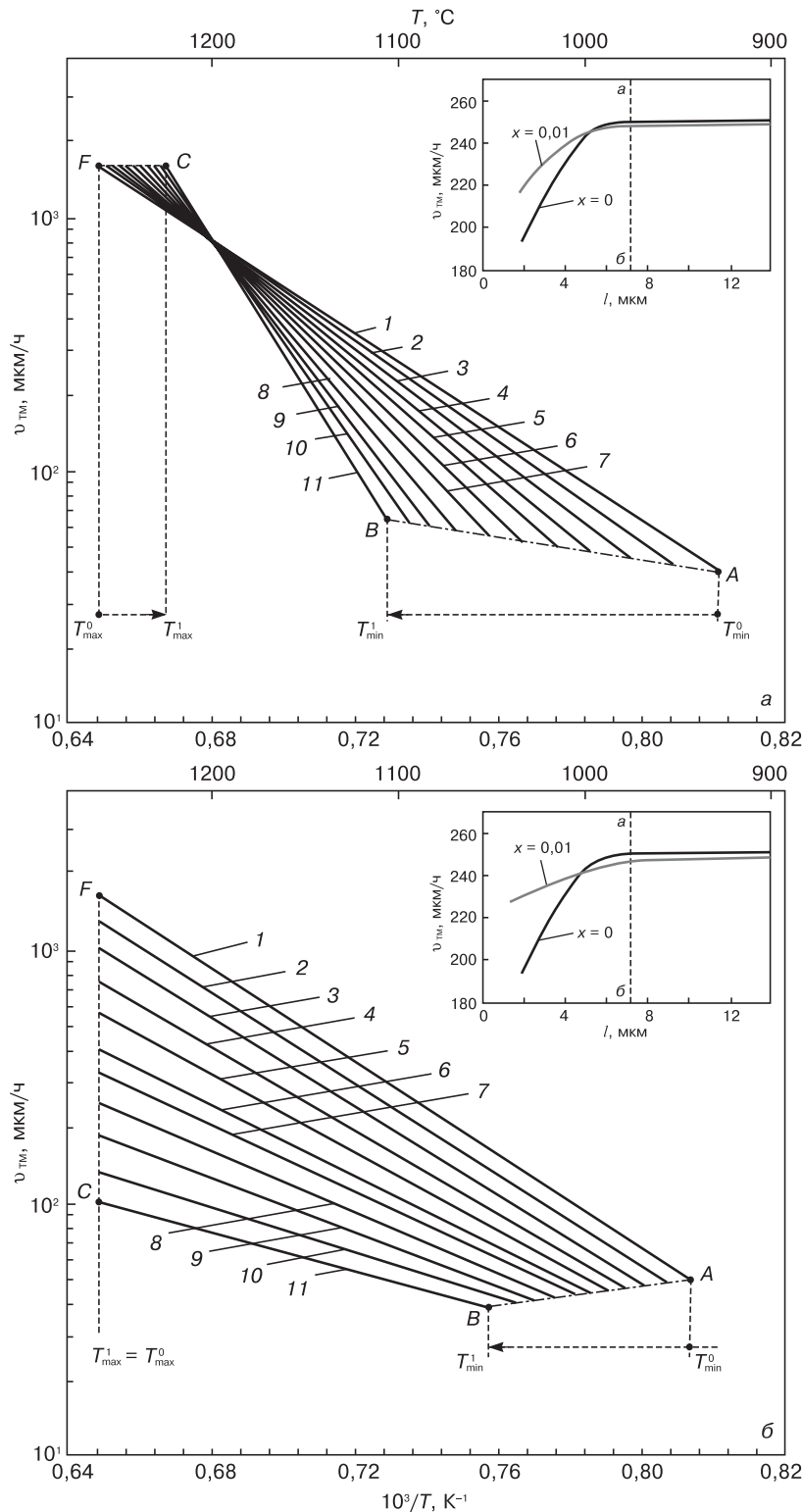


Рис. 4. Зависимости скорости миграции v_{TM} жидких зон состава $Ga_xAl_{1-x}Si$ (а) и $Sn_xAl_{1-x}Si$ (б) в кремнии от температуры в диффузионном режиме ТМ при различных концентрациях галлия x : 1—11 — $x = 0, 0,1, 0,2, \dots, 1,0$ соответственно. Вставка — зависимости v_{TM} от толщины l жидкой зоны при температуре $1080^\circ C$; область диффузионного режима ТМ расположена правее линии «а—б»

Fig. 4. Liquid Zone Migration Rates v_{TM} in Silicon for the (a) $Ga_xAl_{1-x}Si$ and (б) $Sn_xAl_{1-x}Si$ Compositions as a Function of Diffusion Mode TM Temperature for Different Gallium Concentrations x : (1—11) $x = 0, 0,1, 0,2, \dots, 1,0$, Respectively. Inset: v_{TM} as a Function of Liquid Zone Thickness l at $1080^\circ C$; the Diffusion Mode Zone TM is to the Right of the a—b Line

от $T_{min}^0 \approx 950^\circ C$ ($x = 0$, точка А) до $T_{min}^1 \approx 1050^\circ C$ ($x = 1$, точка В), когда скорости стабильного движения зоны составляют $35\text{—}45$ мкм/ч. Верхний предел температуры проведения процесса ТМ ограничен значением $\sim 1270^\circ C$ для кривой 1 при скорости легирования $(1,5+1,7) \times 10^3$ мкм/ч (см. точку F на рис. 4, б). Наименьшее значение максимальной скорости 100 мкм/ч относится к случаю, когда $x = 1$, т. е. имеем двухкомпонентную зону Sn—Si, (см. точку С на рис. 4, б). Следовательно, температурно-временной режим легирования зоной $Sn_xAl_{1-x}Si$ так же, как и для $Ga_xAl_{1-x}Si$, приемлем для реальной технологии получения методом ТМ кремниевых приборных структур.

Результаты, приведенные на рис. 4, соответствуют монотонному изменению скорости v_{TM} с концентрацией третьего компонента, т. е. отсутствию в трехкомпонентных системах соединений. Это демонстрируется сплошными и штриховыми кривыми на рис. 5. Если такие соединения возникают, тогда на концентрационной зависимости скорости ТМ появляются особые точки, в которых резко уменьшается скорость миграции. Примером может служить система $Au_xAl_{1-x}Si$ [3]. Концентрационная зависимость v_{TM} для этой системы представлена на пунктирной кривой с двумя минимумами (M_1 и M_2) на рис. 5. Скорости миграции зоны при таких составах могут оказаться неприемлемо малыми для технологических процессов.

Информация, приведенная на рис. 2, свидетельствует о том, что метод ТМ с использованием трехкомпонентных жидких зон позволяет изменять электропроводность полупроводниковых материалов в широких пределах. Это очевидно и не требует специальных доказательств для случая разбавления состава зоны электрически нейтральным компонентом в технологически значимом диапазоне концентраций примеси в слоях p -типа проводимости. Введение добавок атомов нейтральной примеси (Sn) приводит к монотонному уменьшению концентрации активной примеси (Al), вплоть до уровня фоновых примесей в исходном кристалле. Изменения удельного сопротивления кремния при введении добавок Ga в алюминиевую зону приведены в таблице.

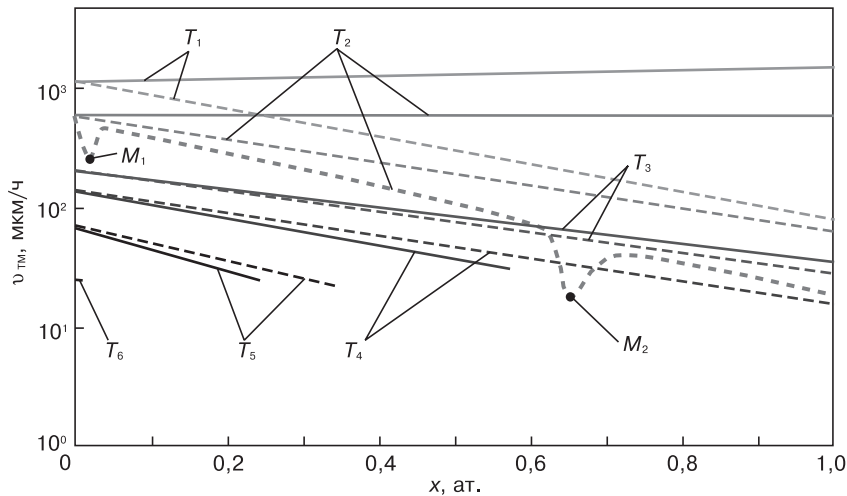


Рис. 5. Зависимости скорости движения жидких зон v_{TM} от состава x при различной температуре: сплошные линии — $Ga_xAl_{1-x}Si$; штриховые — $Sn_xAl_{1-x}Si$; пунктирная — $Au_xAl_{1-x}Si$ [3]; $T_1 = 1220^\circ C$; $T_2 = 1200^\circ C$; $T_3 = 1100^\circ C$; $T_4 = 1050^\circ C$; $T_5 = 1000^\circ C$; $T_6 = 950^\circ C$. Точки M_1 и M_2 соответствуют концентрациям золота в Si—Al-зоне, при которых резко уменьшается скорость миграции зоны

Fig. 5. Liquid Zone Migration Rates v_{TM} as a Function of Composition x for Different Temperatures: Solid Lines for $Ga_xAl_{1-x}Si$; Dotted Line for $Sn_xAl_{1-x}Si$; Dashed Line for $Au_xAl_{1-x}Si$ [3]; $T_1 = 1220^\circ C$; $T_2 = 1200^\circ C$; $T_3 = 1100^\circ C$; $T_4 = 1050^\circ C$; $T_5 = 1000^\circ C$; $T_6 = 950^\circ C$. The Points M_1 and M_2 Correspond to Gold Concentrations in the Si—Al Zone at Which Zone Migration Rate Drops Drastically

Значения удельного сопротивления (ρ) слоев, перекристаллизованных трехкомпонентной зоной $Ga_xAl_{1-x}Si$ [Resistivity (ρ) of Layers Recrystallized with Three-Component $Ga_xAl_{1-x}Si$ Zone]

x , мас. доля	ρ , Ом · см	
	$T_1 = 1100^\circ C$	$T_2 = 1175^\circ C$
0	0,0193	0,0156
0,02	0,0190	0,0153
0,20	0,0176	0,0126
0,50	0,0133	0,0098
1,00	0,0077	0,0059

Как следует из таблицы, с увеличением концентрации Ga в зонообразующем материале от 0 до 1 удельное сопротивление слоя монотонно снижается (в среднем в 2,5 раза).

Специальные исследования показали, что перекристаллизованные жидкой зоной области кристаллографически не менее совершенны, чем исходный кремний.

На рис. 6 приведены фотографии поверхностей и сечений кремниевых пластин с перекристаллизованными с помощью ТМ областями. На рис. 6 а и в показана перекристаллизованная область, полученная

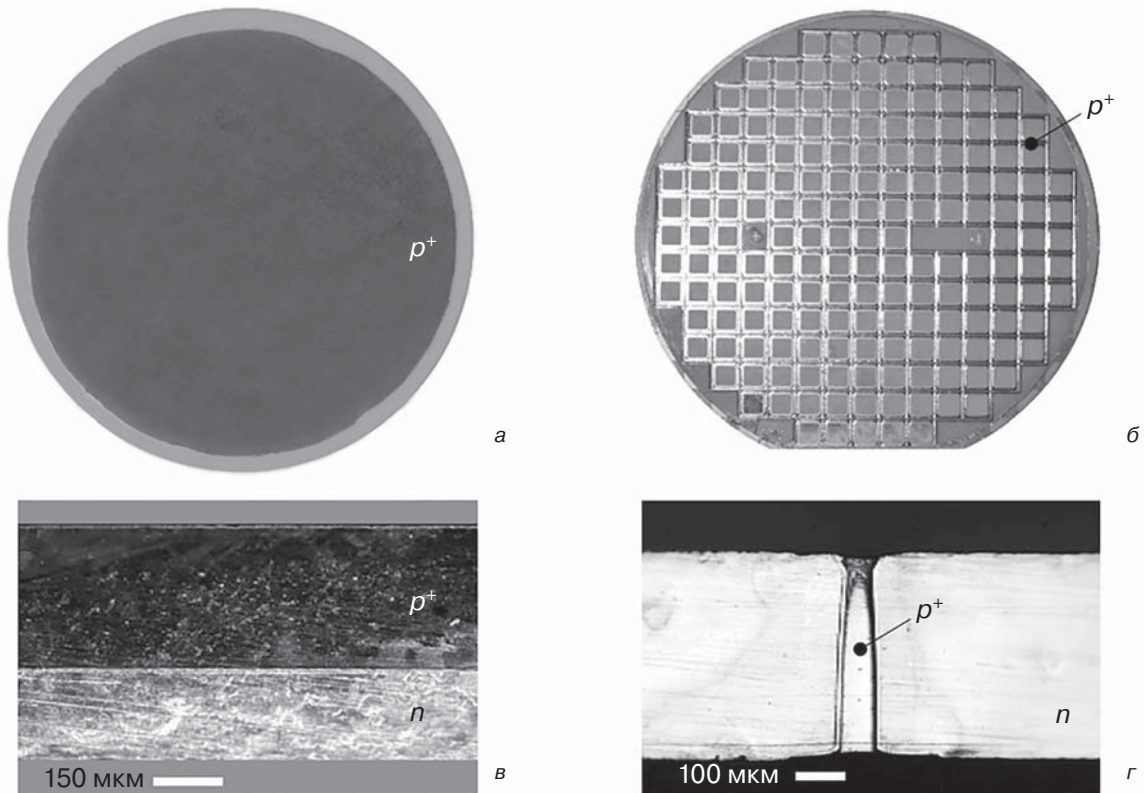


Рис. 6. Фотографии финишной поверхности пластин диаметром 100 мм со сформированными сплошным p^+ -слоем (а) и p^+ -областями в виде сетки (б), микрошлифы сечений «подложка—слой» (в) и разделительной p^+ -области (г) в n -подложке. p^+ -кремний перекристаллизован методом ТМ

Fig. 6. Photographic Images of the Final Surface of 100 mm diam. Wafers with (a) Continuous p^+ Layer and (б) Grid-Shaped p^+ -ones, (в) Substrate/Layer Microsections and (г) Separating p^+ -one in the n Substrate. p^+ is TM recrystallized

миграцией плоской жидкой зоны состава $\text{Sn}_{0,1}\text{Al}_{0,9}$, в виде плоского p^+ -слоя. Этот слой для наглядности окрашен в темный цвет химическим травителем, и использована n -затравка меньшего диаметра (затравку на рис. 6, а и в не видно). На рис. 6, б и г продемонстрировано применение ТМ с использованием жидких линейных зон состава $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$. На фотографии и микрошлифе сечения пластины приведены выделенные (для наглядности) химической обработкой p^+ -области в виде сетки, пронизывающей n -подложку насквозь (см. рис. 6, б и г).

Особенности легирования кристаллов методом ТМ, продемонстрированные выше на примере легирования кремния, справедливы и для других кристаллов. Однако для различных кристаллов перечень технологически эффективных составов жидких зон будет представлен своим набором зонообразующих элементов. Например, если для кремния зонообразующих элементов, обеспечивающих высокие скорости легирования и достаточно широкий диапазон температур ($T_{\min} - T_{\max}$, см. рис. 2), только два (Al и Ga), а основная нейтральная примесь одна (Sn), то для германия элементов первой группы три (Al, Ga, In), второй — два (Sn, Pb). Двухкомпонентные полупроводники типа $A_{III}B_V$ и $A_{II}B_{VI}$ имеют один и два «истинно» нейтральных растворителя соответственно. Например, для GaAs — это Ga, а для CdPb — Cd и Pb. Таким образом, для двухкомпонентных полупроводников имеется свой набор эффективных электрически активных примесей. Выявление особенностей легирования полупроводниковых кристаллов методом ТМ можно осуществить на основе схемы, подобной той, которая представлена на рис. 2.

Для технологии легирования полупроводниковых материалов методом ТМ необходимо типичное для других полупроводниковых технологий вакуумное оборудование с давлением остаточных газов порядка 10^{-4} мм. рт. ст. и системой регулируемого электропитания мощностью в единицы киловатт.

Заключение

На примере кремния дан анализ особенностей легирования полупроводниковых материалов методом ТМ в сравнении с диффузионным легированием.

Установлено, что диапазон концентраций атомов примеси, вносимой в кремний при ТМ двухкомпонентной жидкой зоны, существенно уже диапазона легирования той же примесью методом диффузии.

Показано, что добавление третьего компонента в жидкую зону позволяет расширить диапазон легирования кремния методом ТМ до значений, превышающих диапазон легирования методом диффузии.

Метод ТМ обеспечивает получение кристаллографически более совершенных, однородно легированных полупроводниковых структур и более резких $p-n$ -переходов, чем диффузионный метод,

и совместим с их последующей диффузионной разгонкой.

Выявленные особенности метода ТМ могут быть реализованы в технологии получения полупроводниковых приборных структур при условии, что их планарные размеры и толщины составляют десятки микрометров и более. Получение методом ТМ миниатюрных структур затруднено характерными нестабильностями формы и траектории движения, возникающими на стадиях получения и миграции жидких зон размером менее 10 мкм.

Скорость легирования областей кристалла протяженностью более 10 мкм методом ТМ многократно превышает скорость диффузионного легирования, а температура легирования значительно ниже температуры легирования диффузией.

Использование ТМ основывается на применении типичного для современной полупроводниковой технологии высокотемпературного вакуумного оборудования.

Выявленные особенности относятся к ТМ жидких металлических зон в кремнии, но практически справедливы и для ТМ в других полупроводниковых материалах.

Библиографический список.

1. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапунин, Ю. Н. Пархоменко. — М.: МИСиС, 2007. — С. 544.
2. Черняев, В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В. Н. Черняев. — М.: Радио и связь, 1987. — 464 с.
3. Лозовский, В. Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, Л. С. Попов. — М.: Металлургия, 1987. — 232 с.
4. Лозовский, В. Н. Физические аспекты выбора ТМ в качестве метода локального легирования кристаллов / В. Н. Лозовский, Б. М. Середин // Фундаментальные исследования. — 2015. — Т. 3. — С. 111—118.
5. Лунин, Л. С. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур / Л. С. Лунин, А. В. Благин, Д. Л. Алфимова, А. И. Попов, П. И. Разумовский. — Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2008. — 235 с.
6. Баранник, А. А. Физико-химические основы получения многокомпонентных полупроводников с заданной субструктурой / А. А. Баранник, Л. В. Благина, О. Е. Драка, Д. Г. Подшипков. — Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2009. — 204 с.
7. Лозовский, В. Н. Использование зонной перекристаллизации градиентом температуры в технологии полупроводниковых приборов / В. Н. Лозовский, А. С. Полухин, Н. П. Молибог, Ю. А. Евсеев // Электротех. пром.-ть. Сер. 05. Полупроводниковые силовые приборы и преобразователи на их основе: обзор. информ. — 1987. — Т. 6(16). — С. 1—48.
8. Полухин, А. С. Структуры с разделенными p^+ -областями для силовых полупроводниковых приборов на токи до 100 А. Кристаллизация и свойства кристаллов: / А. С. Полухин, А. В. Балюк, Л. М. Середин, Б. М. Середин. — Новочеркасск: Набл., 2003. — С. 120—124.
9. Полухин, А. С. Использование термомиграции в технологии структур силовых полупроводниковых приборов / А. С. Полухин, Т. К. Зуева, А. И. Солодовник // Силовая электроника. — 2006. — Т. 3(9). — С. 110—112.
10. Полухин, А. С. Термомиграция неориентированных линейных зон в кремниевых пластинах (100) для производства чипов силовых полупроводниковых приборов / А. С. Полухин // Компоненты и технологии. — 2008. — Т. 11. — С. 97—100.
11. Полухин, А. С. Анализ технологических факторов процесса термомиграции / А. С. Полухин // Силовая электроника. — 2013. — Т. 5(9). — С. 118—120.

12. Morillon, B. Etude de la thermomigration de l'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de puissance bidirectionnels: These ... Doct. Micro and nanotechnologies/Microelectronics / B. Morillon. – Toulouse: INSA de Toulouse, 2002. – 222 p. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010945/> (дата обращения 05.11.2014).

13. Малкович, Р. III. Математика диффузии в полупроводниках / Р. III. Малкович. – СПб.: Наука, 1999. – 389 с.

14. Диаграммы состояний двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1.

15. Евсеев, Ю. А. Силовые полупроводниковые приборы / Ю. А. Евсеев, П. Г. Дерменжи. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 472 с.

Статья поступила в редакцию 31 августа 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 179–188.

Features of Silicon Doping by the Thermomigration Method

Vladimir N. Lozovsky¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (loz_v_n@mail.ru); Leonid S. Lunin¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Department of Nanotechnology in Electronics (lunin_ls@mail.ru); Boris M. Seredin¹ — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (seredinboris@gmail.com).

¹South-Russian state Polytechnic University,
132 Prosveshcheniya Ul., Novocherkassk,
Rostov region 346428, Russia

Abstract. Characteristics of crystal doping with electrically active impurities by the thermomigration method for two- and three-component liquid zones in comparison with diffusion alloying (for the example of silicon) have been analyzed.

We have found that the concentration range of doping for the two-component migration zone is much narrower than the range of diffusion doping. Introduction of a third component into the liquid phase allows extending the range of doping thermomigration to values exceeding the diffusion doping range for the same impurity. For silicon crystals this technological advantage of thermomigration is achieved with the use of three zones, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$ and $\text{Sn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}$.

We show that the speed of crystal doping by the thermomigration method in technologically relevant situations is by orders of magnitude higher than that of diffusion alloying. Thermomigration doped layers with steadily moving liquid zones have higher structural perfection than diffusion doped layers.

We show that the thermomigration alloying method can be used in the technology of semiconductor device structures, provided that their planar dimensions and thickness are tens micrometers or more.

Quantitative results obtained for the example of liquid zone migration in silicon, but the features of thermomigration as a doping method are true for other semiconductor materials.

Keywords: silicon, thermomigration, diffusion, doping, semiconductor device structure, the concentration of impurities.

References

1. Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., Krapuhin V. V., Parhomenko Yu. N. *Tehnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki* [Materials technology of micro- and nanoelectronics]. Moscow: MISiS, 2007. 544 p. (In Russ.)
2. Chernjaev V. N. *Tehnologiya proizvodstva integral'nykh mikroshem i mikroprocessоров* [Technology of production of integrated circuits and microprocessors]. Moscow: Radio i svyaz', 1987. 464 p. (In Russ.)
3. Lozovskiy V. N., Lunin L. S., Popov V. P. *Zonnaya perekristallizatsiya gradientom temperatury poluprovodnikov materialov* [Temperature-gradient zone recrystallization of semiconductor materials]. Moscow: Metallurgy, 1987. 232 p. (In Russ.)
4. Lunin L. S., Blagin A. V., Alfimova D. L., Popov A. I., Razumovskiy P. I. *Fizika gradientnoj jepitaksii poluprovodnikov geter-*

ostruktur [Physics gradient epitaxy of semiconductor heterostructures]. Rostov-na-Donu: Izd-vo SKNC VSh, 2008. 235 p. (In Russ.)

5. Barannik A. A., Blagina L. V., Draka O. E., Podshhipkov D. G. *Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija mnogokomponentnykh poluprovodnikov s zadannoy substrukturnoy* [Physico-chemical principles of the multicomponent semiconductors with a given substructure]. Rostov-na-Donu: Iz-vo SKNC VSh, 2009. 204 p. (In Russ.)

6. Lozovskiy V. N., Poluhin A. S., Molibog N. P., Evseev Ju. A. *Ispol'zovanie zonnogo perekristallizatsii gradientom temperatury v tehnologii poluprovodnikov priborov* [Use of zone recrystallization temperature gradient in the technology of semiconductor devices]. *Jeletrotehn. prom-st'. Ser. 05. Poluprovodnikovye silovye pribory i preobrazovateli na ih osnove: obzor. inform.* 1987, vol. 6 (16), pp. 1–48. (In Russ.)

7. Polukhin A. S., Baljuk A. V., Seredin L. M., Seredin B. M. *Struktury s razdelennymi p⁺-oblastyami dlya silovyykh poluprovodnikov priborov na toki do 100 A* [Patterns with separated p⁺-regions for semiconductor power devices at currents up to 100 A]. *Kristallizatsiya i svoystva kristallov. Mezhev. sb. nauch. tr. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI). Novocherkassk: Nabla, 2003. Pp. 120–124. (In Russ.)*

8. Polukhin A. S., Zueva T. K., Solodovnik A. I. The use of thermomigration in technology structures of power semiconductor devices. *Silovaya elektronika*. 2006, vol. 3(9), pp. 110–112. (In Russ.)

9. Polukhin A. S. Thermomigration undirected linear zones in silicon wafers (100) to manufacture chips of power semiconductor devices. *Komponenty i tekhnologii*. 2008, vol. 11, pp. 97–100. (In Russ.)

10. Poluhin A. S. Analysis of the technological factors of the thermomigration process. *Silovaya elektronika*. 2013, vol. 5, pp. 118–120. (In Russ.)

11. Benjamin Morillon. Etude de la thermomigration de l'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de puissance bidirectionnels. Micro and nanotechnologies/Microelectronics. INSA de Toulouse, 2002. 222 p. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010945/> (accessed 5 November 2014).

12. Malkovich R. Sh. *Matematika diffuzii v poluprovodnikakh* [Mathematics of diffusion in semiconductors]. SPb: Nauka, 1999. 389 p. (In Russ.)

13. Lozovskiy V. N., Seredin B. M. The physical aspects of the choice of thermomigration as a method local doping of crystals. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2015, vol. 3, pp. 111–118. (In Russ.)

14. *Diagrammy sostojanij dvojnykh metallicheskih sistem: Spravochnik* [Statecharts binary metallic systems]. V 3 tomach. Pod red. N. P. Ljakisheva. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996. (In Russ.)

15. Evseev Ju. A., Dermenzhi P. G. *Silovye poluprovodnikovye pribory* [Power semiconductor devices]. Moscow: Jenergoatomizdat, 1981. 472 p. (In Russ.)

Received August 31, 2015

УДК 621.315.592

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДО КРЕМНИЯ МАРКИ «СОЛНЕЧНЫЙ»

© 2015 г. И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Саникович, И. Б. Широков
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
ул. Университетская, д. 33, Севастополь, 299053, Россия

Представлены экспериментальные результаты, показывающие возможность получения кремния марки «солнечный» путем рекристаллизации металлургического кремния в легкоплавких металлах, например олове, и выращиванием из полученных чешуек, после их дополнительной химической подготовки, монокристалла кремния по методу Чохральского. Проведены эксперименты по очистке легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла получения кремниевых чешуек с целью повторного его использования. Очистка олова осуществлена методом вакуумной дегазации расплава олова, его фильтрацией, а затем зонной перекристаллизацией. Качественный и количественный анализ исходных материалов кремния и олова и их состав после различных стадий технологического процесса осуществлены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структурные особенности полученных кремниевых чешуек исследованы методом растровой электронной микроскопии. Проведены измерения типа электропроводности методом горячего зонда и удельного электрического сопротивления полученного монокристаллического слитка кремния четырехзондовым методом. Показано, что выращенный монокристаллический слиток имеет состав по кремнию $\geq 99,999\%$ (вес.), n -тип проводимости, его удельное электрическое сопротивление составляет не менее $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Описанные параметры соответствуют кремнию марки «солнечный» и подтверждают возможность его получения из металлургического кремния путем рекристаллизации в легкоплавких металлах, например олове.

Ключевые слова: металлургический кремний, монокристаллический кремний, олово, очистка, перекристаллизация.

Введение

Солнечная фотоэлектрическая энергетика, которую принято за рубежом называть фотовольтаикой, в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей не только в энергетике, но и среди других отраслей промышленности [1]. В 2008 г. суммарная мощность солнечных фотоэлектрических установок (СФЭУ) в мире составляла 13 ГВт, а в начале 2014 г. — уже более 140 ГВт. Планируется, что в 2030 г. их объем должен превысить 700 ГВт. Ожидается, что суммарная мощность введенных в 2015 г. СФЭУ в мире составит более 50 ГВт [2, 3].

Высокие темпы развития фотоэлектрической промышленности и активный рост динамики рынка фотовольтаики вынуждают производителей высокочистого кремния уделять больше внимания исследованию и развитию процессов получения кремния марки «солнечный» [4]. В настоящее время наиболее часто используют два подхода на основе химического осаждения паров: налаженный производственный подход, известный как Сименс-процесс [5—7] и технологические схемы производства на основе реакторов кипящего слоя [8, 9]. Уже сейчас на

базе кремния, полученного этими процессами, создано более 85 % современных СФЭУ. Есть уверенность, что улучшенные варианты этих двух типов процессов будут основными в производстве кремния для фотовольтаики в ближайшем будущем [10].

Суммарный объем производства высокочистого кремния в 2004 г. составил ~7 тыс. т, а уже в 2008 г. было произведено более 70 тыс. т. При переработке отходов производства кремния в электронной промышленности в 2004 г. было получено ~3,5 тыс. т, а в 2008 г. — 15 тыс. т кремния. Спроектированные кремниевые производственные мощности, доступные для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в 2014 г., по разным источникам, составляли ~310—429,86 тыс. т. При этом от 27 до 30 тыс. т этого кремния использовала электронная промышленность [2, 3].

Первые два метода производства кремния основаны на экологически грязных химических процессах, которые, учитывая темпы развития мировой солнечной энергетике, могут привести к непоправимым негативным экологическим последствиям. Последний метод ограничен количеством отходов электронной промышленности и не решает проблемы кремниевого

Марончук Игорь Игоревич — канд. техн. наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией, e-mail: igimar@mail.ru; Марончук Игорь Евгеньевич — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник; Саникович Дарья Дмитриевна — научный сотрудник; Широков Игорь Борисович — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой.

производства для нарастающих потребностей солнечной кремниевой фотовольтаики.

В связи с этим особый интерес представляют экологически чистые нетрадиционные методы получения кремния марки «солнечный». К ним можно отнести методы, основанные на использовании высокочистых кварцитов в процессе производства металлургического кремния с последующей его очисткой направленной кристаллизацией [11], а также методы получения кремния из смеси электронного и металлургического кремния, очищенного зонной плавкой [4]. Однако эти методы не позволяют получать кремний марки «солнечный» для ФЭП с эффективностью более 15 %. Одними из перспективных в настоящее время являются алкоксисилановый [12] и алюмотермический [13] способы получения кремния. Они представляют собой экологически чистые бесхлорные технологии производства поликристаллического кремния, который можно использовать или для солнечных батарей, или для полупроводниковой электроники. Однако эти методы являются энергозатратными и не позволяют в полной мере решить существующую проблему.

Предложен экологически чистый метод получения кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического с применением растворов–расплавов легкоплавких металлов [14–16]. Очистка кремния в этом методе осуществляется в основном за счет кристаллизационного оттеснения примесей в раствор–расплав при кристаллизации кремниевых «чешуек» на его поверхности. Кроме того, происходит разбавление примесей в объеме раствора–расплава. Дополнительной очисткой служит последующая кислотная промывка полученных чешуек и их дальнейшая перекристаллизация методом Чохральского. Этот метод также позволяет осуществлять переработку всех видов отходов, возникающих при производстве солнечных элементов и модулей на их основе. Напомним, что при производстве пластин кремния для солнечных элементов мощностью 1 МВт образуется до 30 т шлама, в котором содержится до 5 т кремния.

Цель работы — решение ряда научно-исследовательских и технических проблем, связанных с разработкой лабораторной методики очистки металлургического кремния, а также кремнийсодержащих отходов с применением расплавов легкоплавких металлов, например олова, для получения кремния марки «солнечный».

Экспериментальная часть

Получение монокристаллического кремния марки «солнечный» из металлургического кремния, путем перекристаллизации в легкоплавких металлах можно условно разделить на четыре этапа.

На первом этапе выполняют ряд операций по подготовке основных и вспомогательных материалов и оснастки для технологических электровакуумных

установок к процессам очистки. Исходный металлургический кремний измельчают механически с помощью щековой дробилки до размера зерна 5–10 мм. Затем проводят его химическую обработку в смеси кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ при температуре раствора $\sim 20^\circ\text{C}$ [4]. После этого обработанный кремний тщательно промывают в деионизованной воде и сушат в вакуумном сушильном шкафу. После просушивания материал разделяют на навески и отбирают пробы для анализа его химического состава.

В качестве легкоплавкого металла–растворителя использовали олово. Металл–растворитель должен соответствовать следующим требованиям:

- быть легкоплавким;
- достаточно хорошо растворять кремний и не создавать с ним соединений;
- иметь низкий коэффициент сегрегации примесей, т. е. высокую эффективность кристаллизационной очистки;
- иметь невысокую стоимость.

Олово перед помещением в тигель распаковывали и при необходимости (в зависимости от качества упаковки) протравливали в смеси кислот ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 1 : 1$) при температуре раствора $\sim 50^\circ\text{C}$. После травления слитки металла тщательно промывали в деионизованной воде и сушили аналогично исходной загрузке металлургического кремния, затем подвергали входному контролю. Кварцевые (тигли, оснастка) и графитовые (тепловые узлы в электровакуумных установках, графитовая оснастка) изделия подготавливали по технологическим регламентам, используемым в электронной промышленности.

На втором этапе проводили первичную очистку металлургического кремния в легкоплавком металле (олове) в электровакуумной установке. Использовали установку для роста кристаллов по методу Чохральского «Кристалл 3М», оснащенную специально разработанной оснасткой. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки показано на рис. 1. В тигель 4, который имеет возможность вращения относительно теплового узла 2, помещают подготовленную навеску металлургического кремния 5. В емкость 3 с отверстиями в нижней части, имеющую возможность перемещаться относительно тигля 4, помещают навеску олова 1, используемого в качестве растворителя металлургического кремния (см. рис. 1, а). Соотношение олова к металлургическому кремнию составляет 96 % (вес.) к 4 % (вес.). Расчет навесок обусловлен растворимостью кремния в олове при температуре процесса 1200°C , согласно диаграмме фазового равновесия (рис. 2). Увеличение температуры процесса очистки (а с ней и растворимости кремния) нецелесообразно, поскольку возрастание давления паров олова ведет к его потерям и загрязнению рабочей камеры из-за осаждения на стенках. (Давление паров олова при температуре 1220°C составляет 1,33 Па.) Уменьшение температуры процесса очистки приво-

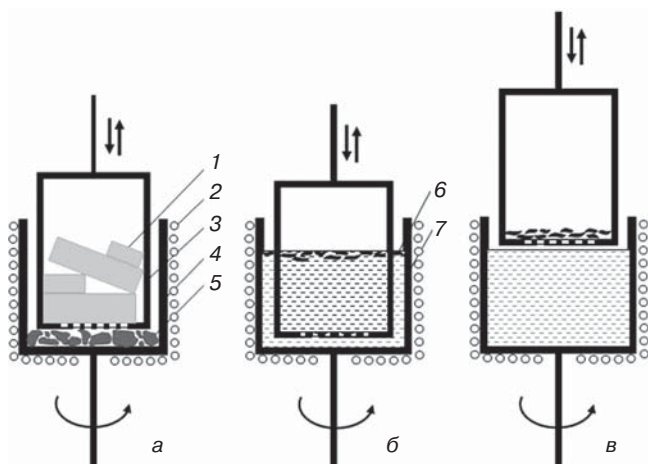


Рис. 1. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки: а — перед плавлением; б — в процессе кристаллизации чешуек очищенного кремния; в — окончание процесса очистки

Fig. 1. Schematic of Heater Setup at Different Cleaning Stages: (a) Before Melting, (b) During Cleaned Silicon Scale Recrystallization and (c) End of Cleaning

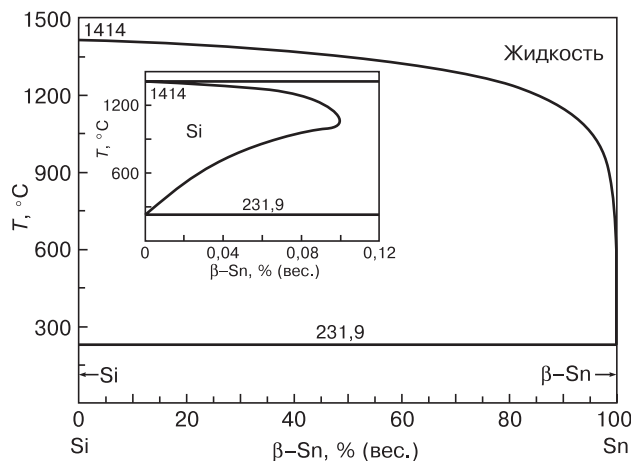


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия системы Sn—Si. Вставка — фрагмент диаграммы фазового равновесия системы Sn—Si

Fig. 2. Sn—Si System Phase Diagram. Inset: Sn—Si System Phase Diagram Fragment

дит к снижению растворимости кремния в олове, что делает процесс очистки менее продуктивным. Поэтому указанная температура процесса для используемых материалов является наиболее оптимальной и максимально эффективной. После загрузки технологическую камеру герметизируют и вакуумируют до остаточного давления 1,33 Па. Затем осуществляют нагрев растворителя до температуры проведения процесса и осуществляют импульсное продувание раствора–расплава газообразной смесью на основе инертного газа при одновременном вращении тигля. Образовавшийся при этом шлак удаляют из тигля. После растворения металлургического кремния в растворе–расплаве олова 7 и гомогенизации раствора–расплава осуществляют плавное, волнообразное снижение температуры, в течение которой происходит кристаллизация растворенного кремния в виде чешуек 6 на поверхности расплава из насыщенного раствора–расплава (см. рис. 1, б). Снижение

температуры сначала осуществляют до 900 °С, затем — в режиме выключенной печи до температуры 700 °С. После этого чешуйки с выращенным кремнием извлекают из раствора–расплава (см. рис. 1, в) и далее из установки. Описанную выше операцию очистки повторяют несколько раз. Завершение цикла процесса очистки металлургического кремния осуществляют при извлечении тигля с использованным расплавом легкоплавкого металла и заменой его на тигель, содержащий легкоплавкий металл высокой степени чистоты. После завершения процесса от полученной массы чешуек кремния и использованного олова отбирают пробу для анализа материалов на химический состав. Полученные чешуйки отмывают от остатков олова на их поверхности в разбавленном растворе соляной кислоты. Внешний вид полученного материала показан на рис. 3.

На третьем этапе в два приема проводят очистку легкоплавкого металла. Сначала в электровакуумную установку (Кристалл 3М) помещают оснастку и тигель, используемые для первого приема очистки. Процесс очистки проводят путем вакуумной дегазации расплава олова от легких примесей при температуре 1200 °С и остаточном давлении 1,33 Па и затем его фильтрации. Второй прием очистки осуществляют методом зонной перекристаллизации легкоплавкого металла на установке зонной плавки в вакууме. После проведения процесса очищенный легкоплавкий металл проходит выходной контроль и складывается для повторного использования.

На четвертом этапе чешуйки кремния (полученные на втором этапе) проходят дальнейшую очистку путем перекристаллизации при выращивании слитка монокристаллического кремния методом Чохральского на затравку с кристаллографической ориентацией (111).

На различных стадиях технологического процесса проводили исследования химического состава

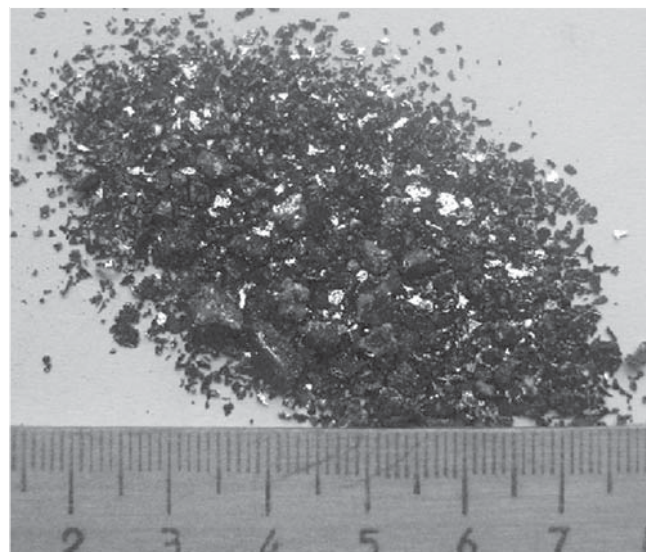


Рис. 3. Чешуйки очищенного кремния после обработки раствором соляной кислоты

Fig. 3. Cleaned Silicon Scales After Hydrochloric Acid Solution Treatment

основных материалов: кремния и олова. Измерения проводили с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Elvax light (производства ООО «Элватех», г. Киев). Особенностью данной установки является возможность определения качественного и количественного элементного состава материалов с 11-го по 96-й элемент Периодической таблицы.

Структуру полученных очищенных чешуек кремния исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе РЕММА106И (производства фирмы SELMI, г. Сумы). Прибор позволяет визуализировать поверхность образца в широком диапазоне увеличений с разрешением ~10 нм. Изображения с увеличением $\times 150$ были получены в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для электронного зонда составляло 20 кВ, ток зонда — 3 нА, время экспозиции — 200 с.

Исследования электрофизических свойств полученного монокристалла кремния проводили по методике, предназначенной для измерения удельного электрического сопротивления (**УЭС**) на торцевой поверхности монокристаллических слитков и пластин кремния от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^3$ Ом·см [17]. Для исследований использовали установку Пиус-1УМ-К, которая имеет измерительную четырехзондовую головку типа С2080 с четырьмя, линейно расположенными зондами (межзондовое расстояние 1,3 мм).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 сведены результаты анализа химического состава исходного металлургического кремния, чешуек очищенного кремния и монокристаллического кремния, полученного методом Чохральского. Как видно из данных табл. 1, чистота очищенных чешуек кремния не является достаточной в связи с наличием в них большого содержания примеси растворителя (олова). Это говорит о необходимости дальнейшей очистки кремния путем повторного вытягивания кристалла из расплава (так называемой перетяжкой кристалла) по методу Чохральского. Чистота такого перетянутого монокристаллического кремния соответствует по качеству марке 5N, а следовательно, кремнию марки «солнечный».

В табл. 2 показаны результаты химического анализа олова до проведения процесса очистки кремния, после его завершения и после процесса очистки олова. Из представленных в табл. 2 данных видно, что выбранная технологическая методика очистки олова является правильной. Очищенное олово имеет чистоту, достаточную для повторного проведения процесса очистки металлургического кремния.

Структура полученных очищенных чешуек кремния представлена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что чешуйки состоят из кремниевых поликристаллов, визуальнo имеющих размер не более 100—180 мкм.

На границах зерен в некоторых местах можно заметить остатки растворителя (олова), что под-

Таблица 1

Результаты анализа химического состава кремния
[Results of Silicon Chemical Composition Analysis]

Элемент	Атомный номер	Концентрация примесей, % (вес.)		
		Исходный металлургический кремний	Кремниевые чешуйки	Монокристалл кремния
Mg	12	0,0132	0,00004	0,00003
Al	13	0,6221	0,00007	0,00006
Si	14	98,003	99,96913	99,9991
P	15	0,0001	0,00003	—
Ca	20	0,2714	0,0001	0,00008
Ti	22	0,1765	0,00003	0,00003
Mn	25	0,0048	0,00006	0,00006
Fe	26	0,5396	0,0001	0,00002
Ni	28	0,0842	0,0001	0,00004
Cu	29	0,0577	0,0001	0,00006
Ga	31	0,0001	—	—
As	33	0,0003	—	—
Cd	48	0,0451	0,0001	0,00005
Sn	50	0,0518	0,0300	0,0004
Sb	51	0,0726	0,0001	0,00005
Pb	82	0,0585	0,0001	0,00002

Таблица 2

Результаты анализа химического состава олова
[Results of Tin Chemical Composition Analysis]

Элемент	Атомный номер	Концентрация примесей, % (вес.)		
		Исходное олово	После очистки кремния	После очистки олова
Mg	12	0,00001	—	—
Al	13	0,0001	0,2652	0,0003
Si	14	0,0003	0,85602	—
P	15	—	0,0001	0,00002
Ca	20	0,00001	0,1309	—
Ti	22	0,00001	0,1038	—
Mn	25	0,00003	—	—
Fe	26	0,00005	0,23487	0,0001
Co	27	—	0,00001	0,00001
Ni	28	0,0001	0,0815	0,00001
Cu	29	0,00001	0,0721	0,00001
Zn	30	0,00001	0,00003	0,00003
Ga	31	—	0,00005	0,00005
As	33	—	0,0001	0,0001
Ag	47	—	0,00001	0,00001
Cd	48	0,00005	0,0564	—
Sn	50	99,999	98,0352	99,999
Sb	51	0,00001	0,09075	0,00003
In	53	—	0,00001	0,00001
Au	79	—	0,00001	0,00001
Pb	82	0,00001	0,07312	0,00001

Таблица 3

**Результаты измерения удельного электрического сопротивления на образцах,
вырезанных из слитка монокристаллического кремния**
[Results of Electrical Resistivity Measurement for Specimens Cut from the Single Crystal Silicon Ingot]

Образец	ρ_1 , Ом · см	ρ_2 , Ом · см	ρ_3 , Ом · см	ρ_4 , Ом · см	ρ_5 , Ом · см	ρ_6 , Ом · см	$\rho_{\text{п}}$, Ом · см	$\rho_{\text{ц}}$, Ом · см	ρ_0 , Ом · см
Начало слитка	1,972	1,985	2,024	2,008	1,893	1,912	1,979	1,939	1,959
Середина слитка	2,004	2,216	2,146	2,184	2,258	2,093	2,107	2,237	2,172
Конец слитка	1,396	1,452	1,384	1,408	1,410	1,382	1,393	1,431	1,412

тверждается и исследованиями химического состава чешуек методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Измерения УЭС выполняли на трех образцах, вырезанных из слитка монокристаллического кремния в начальной, центральной и хвостовой частях. До начала измерений УЭС термозондом этой же установки методом горячего зонда определяли тип проводимости полученных образцов. Образцы имели n -тип проводимости. Измерения проводили в шести фиксированных точках по диаметру слитка, в двух взаимно перпендикулярных направлениях, в соответствии с работой [17]. По результатам измерения УЭС на образцах, вырезанных из слитка, вычисляли: средние значения УЭС на периферийном кольце $\rho_{\text{п}}$ и на периферийном центре образца $\rho_{\text{ц}}$, а также среднее значение УЭС на образце ρ_0 . Полученные данные систематизированы в табл. 3. Уменьшение УЭС в конечной части слитка можно объяснить увеличением количества примесей в этой части слитка относительно начальной (в значительной степени примеси легкоплавкого металла — олова). Это обусловлено увеличением количества примесей в расплаве кремния по мере его уменьшения в процессе кристаллизации монокристаллического слитка.

Заключение

Разработана и прошла успешную апробацию методика получения монокристаллического кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического кремния в расплавах легкоплавких металлов, например олова, с дальнейшей перетяжкой полученных чешуек кремния по методу Чохральского.

Отработана методика очистки легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла по получению кремниевых чешуек с целью повторного его использования.

Проведены исследования состава исходных материалов кремния и олова после различных стадий технологического процесса методом рентгенофлуоресцентного анализа. Исследованы структурные особенности полученных кремниевых чешуек с помощью растровой электронной микроскопии.

Полученный результат показал, что чистота очищенных чешуек кремния не является достаточной в связи с наличием в них большого содержания примеси растворителя (олова), что подтверждается

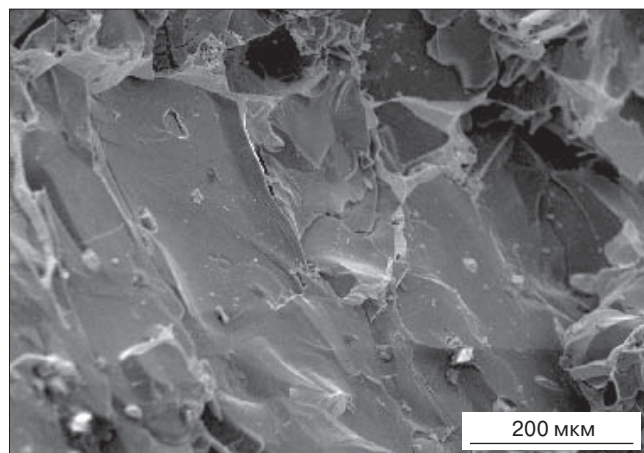


Рис. 4. Изображение очищенных чешуек кремния, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (увеличение $\times 150$)

Fig. 4. Scanning Electron Microscopy Image of Cleaned Silicon Scales (magnification $\times 150$)

наличием на границах поликристаллических зерен остатков растворителя при исследовании растровой электронной микроскопией. Показано, что полученный монокристаллический кремний имеет чистоту не хуже 5N, n -тип проводимости и УЭС не менее 2 Ом · см. Это является достаточным для изготовления из него элементов ФЭП с характеристиками, соответствующими современным мировым стандартам.

Очищенное олово имеет чистоту, достаточную для повторного проведения процесса очистки металлургического кремния, что говорит о правильности выбранной технологической методики его подготовки.

С целью изготовления более чистых материалов планируется уделить большее внимание подготовке металлургического кремния к процессам очистки в легкоплавких металлах, а также усовершенствовать и доработать полученные технологические методики.

Библиографический список

1. Грибов, Б. Г. Новые технологии получения поликристаллического кремния для солнечной энергетики / Б. Г. Грибов, К. В. Зиновьев // Изв. вузов. Электроника. — 2008. — № 3. — С. 10—17.
2. Jeger-Waldau, A. PV Status Report 2013 / A. Jeger-Waldau. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. — 58 p.
3. Jeger-Waldau, A. PV Status Report 2014 / A. Jeger-Waldau. — Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. — 50 p.
4. Грибов, Б. Г. Получение высокочистого кремния для солнечных элементов / Б. Г. Грибов, К. В. Зиновьев // Неорган. материалы. — 2003. — Т. 39, № 7. — С. 775—785.

5. Яркин, В. Н. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червонный // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 1/2. – С. 114–125.

6. Гадалова, О. Создание производства поликристаллического кремния электронного качества из моносилана / О. Гадалова, А. Котенко, А. Кравченко, Х. Миркурбанов, В. Одинокое // Наноиндустрия. – 2010. – № 1. – С. 4–9.

7. O'Mara, W. C. Handbook of semiconductor silicon technology / W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt. – Park Ridge (NJ, USA) : Noyes Publication, 1990. – 795 p.

8. Pat. N 3963838 A: IPC C01B33/02 (USA). Method of operating a quartz fluidized bed reactor for the production of silicon / B. R. Martin, H. S. N. Setty, D. J. Wangler, C. L. Yaws, filed 24.05.1974, published 15.06.1976.

9. Campillo, J. Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market / J. Campillo, S. Foster. – Vesteras (Sweden) : The Department of Public Technology Melardolen University, 2008. – 83 p.

10. Jeger–Waldau, A. PV Status Report 2012 / A. Jeger–Waldau. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. – 45 p.

11. Aratani, F. Production of SOG–Si by carbothermic reduction of high purity silica / F. Aratani, M. Fukai, Y. Sakaguchi, N. Yuge, H. Baba, S. Suhara, Y. Habu, M. Yoshiyagawa, M. Ishizaki, A. Hattori, T. Kawahara, T. Higuchi, T. Shimomura // 9th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. – Freiburg, 1989. – P. 462–465.

12. Белов, Е. П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е. П. Белов, Е. Н. Лебедев, Ю. П. Григораш, А. И. Горбунов, И. Н. Литвиненко. – М. : НИИТЭХИМ, 1989. – 72 с.

13. Пат. № 90286. Кл. С 01 В 33/02, С 01 В 33/021, С 01 В 33/023 (UA). Алюотермічний спосіб отримання кремнію високого ступеня чистоти / І. Є. Марончук, І. І. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, № а200706778; заяв. 16.06.07; опубл. 26.04.10, Бюл. № 8.

14. Пат. № 84653 Кл. С 01 В 33/02, С 01 В 33/021, С 01 В 33/037, С 30 В 15/02 (UA). Спосіб очищення металургійного кремнію / І. Є. Марончук, І. І. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, Ф. Л. Комар, № а200706794; заяв. 16.06.07; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21.

15. Пат. № 94180 Кл. С 01 В 33/00 (UA). Спосіб очищення кремнію технічної чистоти / І. Є. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, І. І. Марончук, № а201001617; заяв. 16.02.10; опубл. 14.04.11, Бюл. № 7.

16. Pat. 5856B, cl. C01B 33/00, C30B 15/00, C30B 29/00 (LT). Silicio valimo budas / I. E. Maronchiuk, T. F. Kulyutkina, I. I. Maronchiuk, R. Virbickas, A. Aperavicius, patento paskelbimo published 27.08.2012.

17. ГОСТ 19658–81. Кремний монокристаллический в слитках. – М. : Изд–во стандарт, 2001. – 57 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания № 2014/702.

Статья поступила в редакцию 15 октября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 189–194.

Development of Clearing Technique of Metallurgical Silicon to Solar Grade Silicon

Igor I. Maronchuk¹ — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Energy, e-mail: igimar@mail.ru; Igor E. Maronchuk¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher; Daria D. Sanikovich¹ — Researcher; Igor B. Shirokov¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Electronic Technology.

¹Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Ul., Sevastopol 299053, Republic of Crimea

Abstract. Experimental results demonstrating the possibility of obtaining solar grade silicon by recrystallization of metallurgical silicon in fusible metals, e.g. tin, and pulling of single crystal silicon ingot obtained from silicon scales by the Czochralski method have been presented. Experiments for the purification of a fusible metal (tin) after the end of a cycle of silicon scales obtaining for the purpose of its reuse have been carried out. We purified tin by vacuum decontamination of tin melt, its filtration and finally zone recrystallization. Qualitative and quantitative analysis of the initial materials (silicon and tin) and their structure after sequential stages of the technological process has been carried out by X-ray fluorescent analysis on an Elvax light device. The structural features of the silicon scales have been examined using scanning electron microscopy on a REMMA106I device. The conductivity type and the electrical resistivity of the obtained single crystal silicon ingot have been measured using the four-probe method on a PIUS–1UM–K device. We show that the composition of the pulled single crystal ingot is not worse than 99.999 wt.% Si, it has the *n* type of conductivity and its electrical resistivity is not less than 2.0 Ohm·cm. These parameters meet the requirements to solar grade silicon and confirm the possibility of its obtaining from metallurgical silicon by recrystallization in fusible metals, e.g. tin.

Keywords: metallurgical silicon, single crystal silicon, tin, clearing, recrystallization.

References

- Gribov B. G., Zinov'ev K. V. New Technologies of Polycrystalline Silicon Production for Solar Industry. *Semiconductors*. 2008, vol. 42, no. 13, pp. 1475–1479. DOI: 10.1134/S1063782608130046
- Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2013*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. 58 p.
- Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2014*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. 50 p.
- Gribov B. G., Zinov'ev K. V. Preparation of high-purity silicon for solar cells. *Inorganic materials*. 2003, vol. 39, no. 7, pp. 653–662. DOI: 10.1023/A:1024553420534

5. Yarkin V. N., Kisin O. A., Rekov Yu. V., Chervonyi I. F. Silicon for the solar industry: competition, the impact of market, problems of development. *Teoriya i praktika metallurgii = Theory and practice of metallurgy*. 2010, no. 1/2, pp. 114–125. (In Russ.)

6. Gadaloova O., Kotenko A., Kravchenko A., Mircurbanov Kh., Odiokov V. Setting up of Electronic Grade Polysilicon Production from Monosilane. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2010, no. 1, pp. 4–9. (In Russ.)

7. O'Mara W. C. *Handbook of semiconductor silicon technology*. Park Ridge (N.J., U.S.A): Noyes Publication, 1990. 795 p.

8. Patent 3963838 (USA). Method of operating a quartz fluidized bed reactor for the production of silicon. B. R. Martin H. S. N. Setty, D. J. Wangler, C. L. Yaws, 1976.

9. Campillo J., Foster S. *Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market*. Vesteras (Sweden): The Department of Public Technology Melardolen University, 2008. 83 p.

10. Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2012*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. 45 p.

11. Aratani F., Fukai M., Sakaguchi Y., Yuge N., Baba H., Suhara S., Habu Y., Yoshiyagawa M., Ishizaki M., Hattori A., Kawahara T., Higuchi T., Shimomura T. Production of SOG–Si by carbothermic reduction of high purity silica. *9th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Freiburg*, 1989. Pp. 462–465.

12. Belov E. P., Lebedev E. N., Grigorash Y. P., Gorbunov A. I., Litvinenko I. N. *Monosilan v tekhnologii poluprovodnikovykh materialov* [The monosilane in the technology of semiconductor materials]. Moscow: NIITEKHIM, 1989. 72 p. (In Russ.)

13. Patent 90286 (UA). Aluminothermic method of producing silicon of high purity. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina. 2010.

14. Patent 84653 (UA). Method of purification of metallurgical silicon. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, F. L. Komar, 2008.

15. Patent 94180 (UA). Method of cleaning silicon technical purity. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, 2011.

16. Patent 5856B (LT). Method of producing pure silicon. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, R. Virbickas, A. Aperavicius, 2012.

17. GOST 19658–81. *Kremnii monokristallicheskii v slitkakh* [Monocrystalline silicon in ingots]. Moscow: Izd–vo standartov, 2001. 57 p. (In Russ.)

Acknowledgements. The work has been accomplished with financial support from the Ministry of Education and Science within State Assignment No. 2014/702.

Received October 15, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 195–200.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-195-200

УДК 621.315.61

Представлена серия экспериментальных исследований с целью подтверждения основных теоретических аспектов ионно–электронной эмиссии. Установлена возможность практической реализации метода оперативного контроля процессов реактивного ионно–лучевого травления различных диэлектрических тонкопленочных материалов электронной техники.

Проведена серия экспериментов по изучению электронной эмиссии на специально сформированных тонкопленочных многослойных гетерокомпозициях: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$, $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$.

Приведена оценка влияния наведенного поверхностного потенциала в диэлектрической пленке на интегральный сигнал вторичных электронов при реактивном ионно–лучевом травлении. Обоснована зависимость эмиссионных свойств тонких диэлектрических пленок от электрического поля, образованного в диэлектрике поверхностным потенциалом, наводимым ионным пучком в процессе реактивного ионно–лучевого травления.

Отмечено, что уровень тока вторичных электронов с поверхности диэлектрических пленок, осажденных на подложки из различных материалов, отличается по величине, т. е. определяется эмиссионными свойствами подложки. Показано, что напряженность электрического поля, возникающая в диэлектрической пленке под влиянием наведенного потенциала, создает предпосылки для возникновения малтеровской эмиссии, определяемой свойствами собственно диэлектрика и свойствами подложки.

Ключевые слова: ионно–электронная эмиссия, реактивное ионно–лучевое травление, ток вторичных электронов, наведенный поверхностный потенциал, сродство к электрону, напряженность электрического поля, эмиссия Малтера.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО–ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ В ПРОЦЕССЕ РЕАКТИВНОГО ИОННО–ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

© 2015 г. А. С. Курочка¹,
А. А. Сергиенко², С. П. Курочка²

¹АО «НПП «ИСТОК» им. Шокина»,
ул. Вокзальная, д. 2а, Фрязино, Московская обл., 141190, Россия

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

Введение

Использование сигнала ионно–электронной эмиссии для контроля процесса реактивного ионно–лучевого травления (**РИЛТ**) приобретает особое значение при формировании гетероструктур, включающих тонкие диэлектрические пленки [1–4].

Исследованию ионно–электронной эмиссии с поверхности массивных диэлектриков посвящены работы [5–7]. Установлено, что значение коэффициента ионно–электронной эмиссии γ (**КИЭЭ**) для них в 10–100 раз выше, а пороговое значение энергий для кинетической эмиссии на порядок меньше, чем для металлов. Существенный вклад в электронную эмиссию дает возбуждение

электронов из валентной зоны диэлектрика, т. е. кинетическое вырывание электронов из диэлектрика носит объемный характер.

В то же время опубликованные результаты по ионно–электронной эмиссии в процессе ионно–лучевого травления (**ИЛТ**), включая РИЛТ, тонких диэлектрических пленок ограничены. В работе [8] проведен сравнительный анализ относительного изменения **КИЭЭ** для металлических, оксидных и нитридных тонких пленок при магнетронном травлении ионами Ar^+ (рис. 1).

В работе [8] исследовано влияние наведенного поверхностного потенциала в диэлектрической пленке на интегральный сигнал вторичных электронов при ионном травлении.

Курочка Александр Сергеевич¹ — канд. техн. наук, инженер, e-mail: aka_72@bk.ru;
Сергиенко Андрей Алексеевич² — канд. техн. наук, доцент, e-mail: kramz@fryazino.net;
Курочка Сергей Петрович² — канд. техн. наук, доцент, e-mail: kursp@bk.ru.

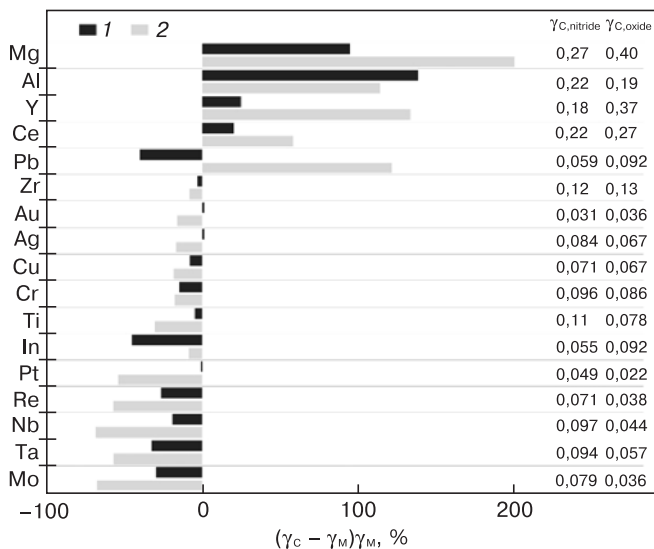


Рис. 1. Анализ относительного изменения КИЭЭ для металлических, оксидных и нитридных тонких пленок при магнетронном травлении ионами Ar^+ : 1 — оксиды; 2 — нитриды; γ_m — КИЭЭ металла; γ_c — КИЭЭ соединения

Fig. 1. Analysis of Relative Ion–Electron Emission Coefficient (IEEC) γ of Metallic, Oxide and Nitride Thin Films for Magnetron Ar^+ Ion Beam Etching: (1) oxides, (2) Nitrides, γ_m IEEC of Metal and γ_c IEEC of Compound

Показано, что наблюдается увеличение γ_c оксидных пленок Al_2O_3 , MgO , GeO_2 , PbO_2 , YO_2 относительно γ_m этих металлов. Относительное уменьшение γ_c оксидов остальных металлов объясняется преимущественным ионным распылением кислорода с образованием субоксидов MeO_x , где $x < 2$.

Нитриды металлов подразделяются на две группы материалов. Первая группа характеризуется ионно–ковалентной связью и относится к полупроводниковым материалам (AlN , $E_g = 6,7$ эВ; Mg_2N_3 , $E_g = 2,8$ эВ; GeN , $E_g = 1,76$ эВ; YN , $E_g = 1,5$ эВ). Для этих нитридов наблюдается относительное увеличение γ .

Вторая группа нитридов относится к полупроводникам с минимальной запрещенной зоной (CrN , $E_g = 0,07$ эВ; Cu_3N , $E_g = 0,23$ эВ; InN , $E_g = 0,67$ эВ) или, обладая металлической связью, является проводящей керамикой (ReN , TaN , TiN , NbN , ZrN). Для этой группы нитридов наблюдается относительное уменьшение γ_c .

Изменение значений γ_c оксидов и нитридов металлов обосновывается их электронными свойствами.

Ниже рассмотрены закономерности изменения тока вторичных электронов $I_{в.э}$ при РИЛТ гетероструктур, содержащих пленки нитридов и оксидов.

Образцы и методы исследования

Для проведения эксперимента по электронной эмиссии были изготовлены тонкопленочные многослойные гетерокомпозиции:

- диэлектрик/полупроводник ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$);

- диэлектрик/металл/полупроводник ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$);

- металл/диэлектрик/полупроводник ($\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$).

Пленки нитрида кремния формировали плазмохимическим осаждением путем введения силана в азотный разряд при частоте поля 13,56 МГц, мощности разряда 20 Вт и давлении в камере 50 Па.

Диэлектрические пленки TiO_2 , Ta_2O_5 формировали методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней Ti , Ta при напряжении разряда 380 В и токе разряда 1,2 А в смеси газов Ar (75 %) + O_2 (25 %) и остаточном давлении 1,33 Па. Толщина пленок составляла ≈ 100 нм.

Подготовленные образцы многослойных структур были подвергнуты РИЛТ в смеси газов Ar (80 %) + CF_4 (20 %) с контролем интегрального сигнала тока вторичных электронов в процессе травления.

Принципиальная электрическая схема измерения тока вторичных электронов $I_{в.э}$ представлена на рис. 2.

Разработана универсальная и оригинальная конструкция устройства контроля сигнала ионно–электронной эмиссии (рис. 3), позволяющая улавливать именно вторичные электроны, эмитированные обрабатываемой поверхностью подложек диаметром до 150 мм. Подробно методика измерения изложена в работе [9].

В проводник, соединяющий блок питания и приемник электронов, подключен резистор, чтобы получить падение напряжения на нем, обусловленное прохождением в проводнике электрического тока при захвате приемником эмитированных электронов. Это напряжение в дальнейшем фиксируется систе-

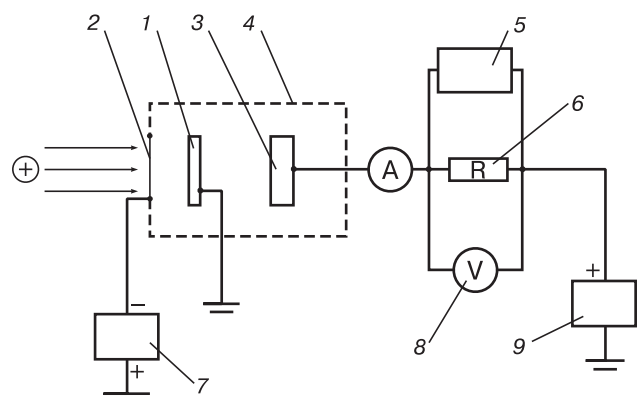


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема измерения тока вторичных электронов:

- 1 — образец; 2 — металлическая сетка; 3 — приемник электронов; 4 — металлический контейнер с диафрагмой; 5 — цифровой осциллограф PC Scope; 6 — резистор; 7 — блок питания экранирующей сетки; 8 — вольтметр; 9 — источник питания

Fig. 2. Electrical Diagram of Secondary Ion Current Measurement: (1) Specimen, (2) Metallic Grid, (3) Electron Receiver, (4) Metallic Container with Diaphragm, (5) PC Scope Digital Oscilloscope, (6) Resistance, (7) Screening Grid Power Unit, (8) Voltmeter and (9) Power Source

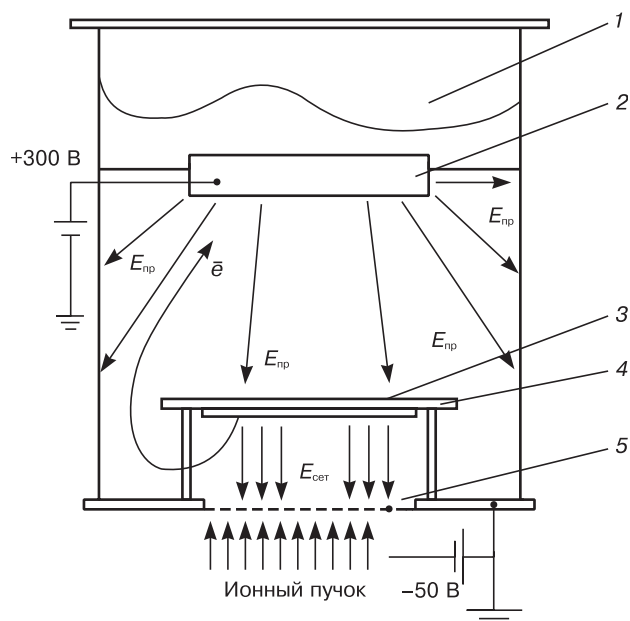


Рис. 3. Устройство контроля сигнала ионно-электронной эмиссии:
1 — цилиндрический контейнер; 2 — приемник электронов; 3 — подложкодержатель; 4 — образец; 5 — экранирующая сетка; $E_{пр}$ — напряженность электрического поля, создаваемого приемником электронов; $E_{сет}$ — напряженность электрического поля, создаваемого экранирующей сеткой

Fig. 3. Ion-Electron Emission Signal Control Device:
(1) Cylindrical Container, (2) Electron Receiver, (3) Substrate Holder, (4) Specimen, (5) Screening Grid, E_{rec} Electron Receiver Electric Field and E_{grd} Screening Grid Electric Field

мой PC Scope, которая дает возможность не только получать численное значение этого напряжения в данный момент времени, но и чертить диаграмму временной зависимости изменения напряжения.

Устройство контроля состоит из металлического цилиндрического контейнера 4, в котором расположен подложкодержатель с образцом 1. Приемник электронов 3 размещен за подложкодержателем (см. рис. 1). В нижнем основании контейнера 4 имеется входное окно для ионного пучка, оснащенное экранирующей металлической сеткой 2 (см. рис. 1).

Для предотвращения попадания первичных частиц, заряженных вторичных частиц (отрицательных и положительных ионов) и третичных электронов приемник электронов расположен за исследуемым образцом.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений тока вторичных электронов в процессе ионного травления представлены на рис. 4.

Уровень интегрального сигнала тока вторичных электронов с поверхности исследуемых структур подобен аналогичному сигналу для металлических и полупроводниковых материалов [9].

Согласно основным положениям физики поверхности, можно предположить, что эмиссионные свойства тонких диэлектрических пленок зависят от

электрического поля, образованного в диэлектрике поверхностным потенциалом, наводимым ионным пучком в процессе ионного травления. Поверхностный потенциал, наводимый ионным пучком в исследованных диэлектрических пленках при насыщении тока вторичных электронов, улавливаемых приемником, определяли по методике, изложенной в работе [10]. Разрядное напряжение устанавливали на уровне 1 кВ, ток ионов — 50 мА, насыщение тока вторичных электронов фиксировали при потенциале на приемнике до 300 В. Результаты измерений представлены на рис. 5.

Из полученных результатов следует, что при малых значениях потенциала, подаваемого на приемник $U_{пр}$, в технологическом пространстве рабочей камеры возникает электрическое поле, недостаточное для улавливания части вторичных электронов. С увеличением $U_{пр}$ количество электронов, способных достичь поверхности приемника, увеличивается, и при достижении некоторого граничного значения $U_{пр} = U_{гр}$ наступает насыщение тока вторичных электронов.

Потенциал, при котором происходит насыщение тока вторичных электронов $U_{гр}$ для диэлектрических

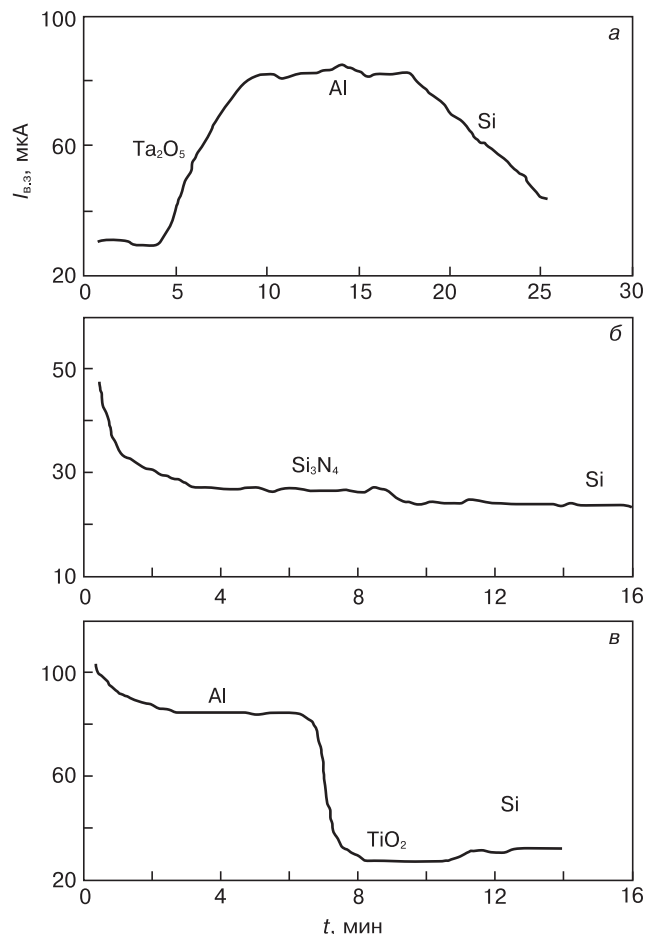


Рис. 4. Зависимости тока вторичных электронов $I_{se,3}$ от времени травления t структур в смеси газов Ar (80 %) + CF_4 (20 %): а — Ta_2O_5 /Al/Si; б — Si_3N_4 /Si; в — Al/ TiO_2 /Si

Fig. 4. Secondary Ion Current I_{se} as a Function of Structure Etching Time t in Ar (80 %) + CF_4 (20 %) Gas Mixture: (a) Ta_2O_5 /Al/Si; (б) Si_3N_4 /Si; (в) Al/ TiO_2 /Si

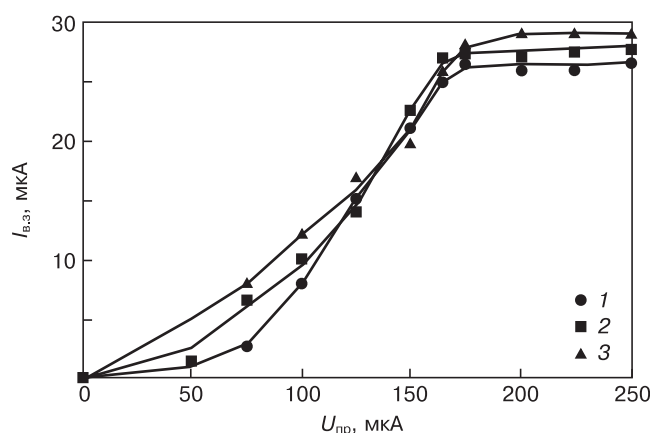


Рис. 5. Зависимость тока вторичных электронов $I_{в.э}$ от потенциала на приемнике электронов $U_{пр}$:
1 — $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$; 2 — $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$; 3 — $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$

Fig. 5. Secondary Ion Current I_{se} as a Function of Electron Receiver Potential U_{rc} :
(1) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$; (2) $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$; (3) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$

пленок Si_3N_4 составил 180 В, Ta_2O_5 — 210 В, TiO_2 — 190 В (± 5 В).

Поверхностный потенциал, создаваемый ионным пучком, на поверхности диэлектрической пленки определяли по формуле [8]

$$\phi_n = \frac{r_i}{\sqrt{\pi L}} U_{гр},$$

где r_i — радиус ионного пучка на поверхности пленки; L — расстояние между подложкой и приемником.

В таблице приведены полученные значения поверхностного потенциала ϕ_n и напряженности электрического поля E в объеме диэлектрической пленки.

На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма структуры $\text{Al}/\text{TiO}_2/n\text{-Si}$ в исходном состоянии и при положительном потенциале на пленке Al [11].

Известно, что ширина запрещенной зоны TiO_2 составляет 3,2 эВ, а потенциальный барьер на границе Si/TiO_2 — 1 эВ. Уровень Ферми алюминия совпадает с положением края зоны проводимости кремния. Потенциальный барьер на границе Al/TiO_2 составляет 1 эВ. При появлении положительного потенциала на пленке TiO_2 в приповерхностном слое $n\text{-Si}$ создается режим обогащения, и электроны инжектируются в диэлектрик. В дальнейшем под влиянием сильного электрического поля электрон может покинуть диэлектрик и выйти в вакуум.

Подобный вид электронной эмиссии называется малтеровской [12].

В структуре металл/диэлектрик при наличии положительного потенциала на диэлектрической пленке электроны инжектируются из металла в диэлектрик. Для уточнения механизма малтеровской эмиссии необходимо проанализировать физические процессы, происходящие в диэлектрической пленке под влиянием внутреннего электрического поля. Энергетическая диаграмма структуры в системе

Поверхностный потенциал и напряженность электрического поля в объеме исследованных диэлектрических пленок [Surface Potential and Electric Field Magnitude in the Bulk of Test Dielectric Films]

Пленка	ϕ_n , В	E , 10^7 В/м
Si_3N_4	20,8	21
Ta_2O_5	24,3	24,3
TiO_2	21,9	21,9

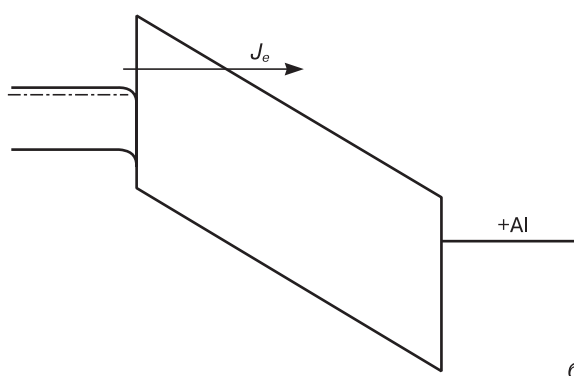
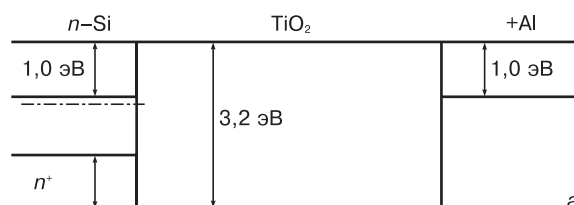


Рис. 6. Энергетическая диаграмма структуры $\text{Al}/\text{TiO}_2/n\text{-Si}$ в исходном состоянии (а) и при положительном потенциале на пленке Al (б) [11]

Fig. 6. Energy Diagram of $\text{Al}/\text{TiO}_2/n\text{-Si}$ Structure: (a) Initial Condition and (b) Positive Bias on Al Film [11]

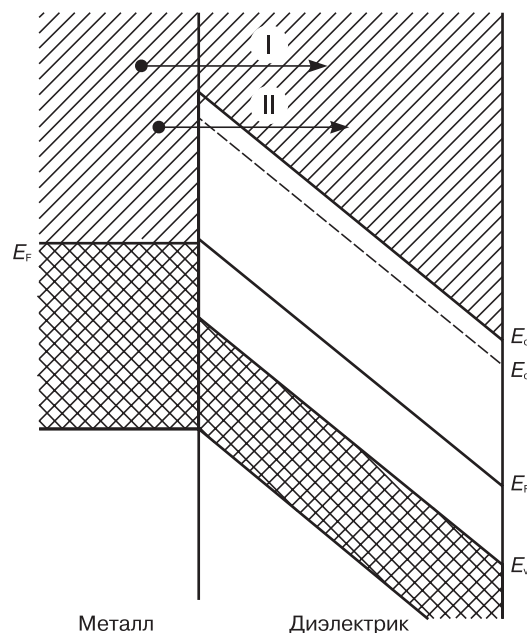


Рис. 7. Зонная диаграмма структуры в системе металл/диэлектрик при наличии поля в диэлектрике [12]

Fig. 7. Zone Diagram of Metal/Dielectric System with Field in Dielectric [12]

металл/диэлектрик при наличии поля в диэлектрике представлена на рис. 7.

Возможны три области возникновения потенциала в структуре: граница структуры «металлическая пленка/диэлектрическая пленка», материал диэлектрика, поры в пленке диэлектрика. Потенциальный барьер на границе структуры металл/диэлектрик понижается наведенным электрическим полем. По этой причине возможны переходы тепловозбужденных электронов над уровнем электрохимического потенциала E_F из зоны проводимости металла в зону проводимости диэлектрика (переход I). Возможны переходы туннелированием невозбужденных электронов с уровней металла в зону проводимости диэлектрика (переход II).

В тонкой пленке диэлектрика возможны два вида туннелирования электронов: из валентной зоны диэлектрика в его зону проводимости и переход с уровней доноров в зону проводимости. Электроны инжектируются из подложки (металл или полупроводник) в диэлектрическую пленку и при наличии поля дрейфуют в зоне проводимости сквозь слой. Часть электронов захватывается ловушками. При достаточно тонком слое диэлектрика другая часть этого потока, накопив энергию, равную или большую энергии сродства $\chi_{\text{ср}}$, может выйти в вакуум. Если накопленная энергия электрона, отсчитанная от дна зоны проводимости, превысит разность значений энергии дна зоны проводимости и энергии электрона на локальном уровне, то движущийся в зоне проводимости электрон может ионизировать донор.

Если значение энергии электрона в зоне проводимости превысит значения энергии ширины запрещенной зоны E_g , то такой электрон может возбудить электрон с основного уровня с образованием дырки. Электроны зоны проводимости могут рекомбинировать с дырками с испусканием фотонов. Процессы возбуждения электронов с основного и донорного уровней увеличивают концентрацию электронов в зоне проводимости [12].

Существенная роль в механизме эмиссии Малтера отводится пористости пленки диэлектрика. Свободные пробеги электронов в порах соизмеримы с линейными размерами пор вдоль поля. При движении в порах электроны могут накопить энергию, достаточную для ударной ионизации, увеличивающей количество электронов в зоне проводимости диэлектрика.

Следует отметить, что уровень тока вторичных электронов с поверхности диэлектрических пленок, осажденных на подложки из различных материалов, отличается по величине, т. е. определяется эмиссионными свойствами подложки. На рис. 8 представлены временные зависимости тока вторичных электронов для пленки Si_3N_4 , сформированной в едином технологическом процессе в гетероструктурах $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}$.

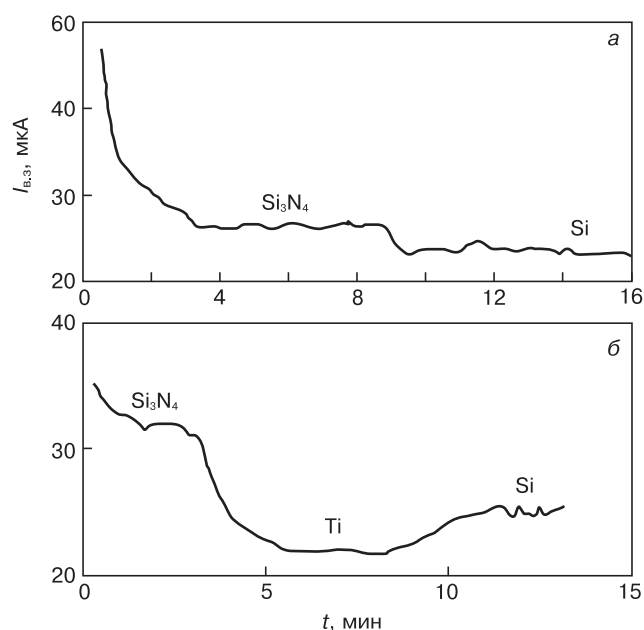


Рис. 8. Зависимости тока $I_{s.e.}$ от времени травления структур $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (а) и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}$ (б) в смеси газов Ar (80 %) + CF_4 (20 %)

Fig. 8. Secondary Ion Current $I_{s.e.}$ as a Function of (a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ and (б) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Si}$ Structure Etching in Ar (80 %) + CF_4 (20 %) Gas Mixture

Ток вторичных электронов с поверхности структуры $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ выше, чем ток с поверхности структуры $\text{Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si}$, что соответствует по относительной величине значениям тока вторичных электронов с поверхности Ti и $n\text{-Si}$.

Заключение

Экспериментальные исследования тонкопленочных структур: диэлектрик/полупроводник, диэлектрик/металл/полупроводник, металл/диэлектрик/полупроводник, позволили оценить влияние наведенного поверхностного положительного потенциала на значение тока вторичных электронов. Проведена теоретическая оценка значений наведенного потенциала, который для пленки Si_3N_4 составил 20,8 В, для пленки Ta_2O_5 — 24,3 В, для пленки TiO_2 — 21,3 В.

Напряженность электрического поля, возникающая в диэлектрической пленке под влиянием наведенного потенциала, создает предпосылки для появления малтеровской эмиссии, определяемой свойствами собственно диэлектрика и свойствами подложки.

Показано, что разработанный метод контроля поверхности в условиях РИЛТ соответствует требованиям метода технологической и экспериментальной диагностики тонкопленочных гетероструктур посредством регистрации изменения тока вторичных электронов.

Библиографический список

1. Тешев, Р. Ш. Электронно-эмиссионный контроль процесса ионно-лучевого травления слоистых гетерокомпозиций / Р. Ш. Тешев, Г. Д. Кузнецов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2002. — № 2. — С. 57—62.

2. Кислов, Н. М. К модели выхода вторичных электронов из металлов и полупроводников при ионной обработке поверхности / Н. М. Кислов, Г. Д. Кузнецов, А. А. Сергиенко, С. Б. Симакин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2004. – № 4. – С. 63–67.
3. Кузнецов, Г. Д. Электронная эмиссия в процессе реактивного ионно-лучевого травления материалов электронной техники / Г. Д. Кузнецов, А. С. Курочка, А. А. Сергиенко, С. П. Курочка // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 3. – С. 62–67.
4. Кузнецов, Г. Д. Элионная технология в микро- и нанодустрии. Неразрушающие методы контроля процессов осаждения и травления наноразмерных пленочных гетерокомпозиций / Г. Д. Кузнецов, А. А. Сергиенко, С. Б. Симакин и др. – М.: МИСИС, 2012. – 122 с.
5. Брусиловский, Б. А. Кинетическая ионно-электронная эмиссия / Б. А. Брусиловский. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 182 с.
6. Farid, N. Kinetics of ion and prompt electron emission from laser-produced plasma / N. Farid, S. S. Harilal, H. Ding, A. Hassanein // Physics of plasma. – 2013. – V. 20. – P. 073114 (9pp). DOI: 10.1063/1.4816710
7. Cernusca, S. Ion-induced kinetic electron emission from

HOPG with different surface orientation / S. Cernusca, M. Fürsatz, H. P. Winter, F. Aumayr // *Europhys. Lett.* – 2005. – V. 70, N 6. – P. 768–774.

8. Depla, D. Determination of the effective electron emission yields of compound materials / D. Depla, X. Y. Li, S. Mahieu, R. Degryse // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41, N 20. – P. 202003 (4pp). DOI: 10.1088/0022-3727/41/20/202003

9. Курочка, А. С. Особенности электронной эмиссии для контроля процесса реактивного ионно-лучевого травления пленочных гетерокомпозиций: Дис. ... канд. техн. наук / А. С. Курочка – М.: МИСИС, 2013. – 149 с.

10. Бондаренко, Г. Г. Определение потенциала поверхности диэлектрического слоя на мишени, бомбардируемой ионным пучком / Г. Г. Бондаренко, А. И. Бажин, А. П. Коржавый, В. И. Кристья, Р. Д. Аитов // *ЖТФ*. – 1998. – Т. 68, № 9. – С. 126–128.

11. Гриценко, Д. В. Двухзонная проводимость TiO_2 / Д. В. Гриценко, С. С. Шаймеев, В. В. Атучин, Т. И. Григорьева, Л. Д. Покровский, О. П. Пчеляков, В. А. Гриценко, А. Л. Асеев, В. Г. Лифшиц // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48, вып. 2. – С. 210–213.

12. Добрецов, Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. – М.: Наука, 1996. – 564 с.

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2015 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 195–200.

Investigation of Ion–Electron Emission in the Process of Reactive Ion–Beam Etching of Dielectric Thin Film Heterostructures

Alexander S. Kurochka¹ — Cand. Sci. (Eng.), engineer (aka_72@bk.ru); Andrey A. Sergienko² — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor (kramz@fryazino.net); Sergey P. Kurochka² — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor (kursp@bk.ru).

¹JSC «RPC «Istok» named after Shokin», 2A, Vokzalnaya Ul., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

²National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

Abstract. This work presents a series of experimental studies aimed at validating the main theoretical aspects of ion–electron emission. Possibilities of practical implementation of the method of operative control of reactive ion–beam etching of different dielectric thin film materials for electronics have been found.

To obtain results on electron emission we have conducted a series of experiments with a specially synthesized thin–film multilayer heterogeneous compositions, i.e. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$ and $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Si}$. Assessment of the effect of induced surface potential in the dielectric film on the integral signal of secondary electrons during reactive ion–beam etching allows one to confirm the dependence of the emission properties of thin dielectric films on the electric field formed in the dielectric by the surface potential induced by the ion beam during reactive ion–beam etching.

We have noted that the secondary electron current emitted from the surface of dielectric films deposited on substrates of different materials differs in magnitude, i.e., it is determined by the emission properties of the substrate.

The electric field produced in the dielectric film by the induced potential creates preconditions for the emergence of Malter emission determined by the properties of the dielectric and the substrate.

Keywords: ion–electron emission, reactive ion beam etching, secondary electron current, induced surface potential, electron affinity, electric field intensity, Malter emission.

References

1. Teshev R. Sh., Kuznetsov G. D. Electron emission testing process of ion–beam etching of layered heterogeneity. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2002, no. 2, pp. 57–62.
2. Kislov N. N., Kuznetsov G. D., Sergienko A. A., Simakin S. B. The model of secondary electrons yield from metals and semiconductors during ion beam bombardment of surface. *Izvestiya vuzov.*

Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2004, no. 4, pp. 63–67.

3. Kuznetsov G. D., Kurochka A. S., Sergienko A. A., Kurochka S. P. Electron emission during reactive ion beam etching of materials for electronic. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2011, no. 3, pp. 62–67.

4. Kuznetsov G. D., Sergienko A. A., Simakin S. B. et al. *Elionnaya tekhnologiya v mikro- i nanoindustrii: nerazrushayushchie metody kontrolya protsessov osazhdeniya i travleniya nanorazmernykh plenochnykh geterokompozitsii: uchebnoe posobie* [Elion technology in micro- and nanotechnology: non-destructive control methods of deposition and etching of nanosize film heterocompositions]. Moscow: MISIS, 2012. 122 p.

5. Brusilovsky B. *Kineticheskaya ionno-elektronnaya emissiya* [Kinetic ion–electron emission]. Moscow: Energoatomizdat, 1990. 182 p.

6. Farid N., Harilal S. S., Ding H., Hassanein A. Kinetics of ion and prompt electron emission from laser-produced plasma. *Phys. Plasmas*, 2013, vol. 20, no. 7, pp. 073114–1—073114–9. DOI: 10.1063/1.4816710.

7. Cernusca S., Fürsatz M., Winter H. P., Aumayr F. Ion-induced kinetic electron emission from HOPG with different surface orientation. *Europhys. Letters*. 2005, vol. 70, no. 6, pp. 768–774.

8. Depla D., Li X. Y., Mahieu S., Degryse R. Determination of the effective electron emission yields of compound materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, vol. 41, no. 20, pp. 202003–1—202003–4. DOI: 10.1088/0022-3727/41/20/202003

9. Kurochka A. S. *Osobennosti elektronnoi emissii dlya kontrolya protsessov reaktivnogo ionno-luchevogo travleniya plenochnykh geterokompozitsii*: Dis. ... kand. tekhn. nauk [Features of electronic emission for control of process of a reactive ion–beam etch of thin film heterocompositions: dis. Can. Sci.]. Moscow: MISIS, 2013. 149 p.

10. Bondarenko G. G., Bazhin A. I., Korzhavyy A. P., Kristya V. I., Aitov R. D. Determination of the surface potential of a dielectric layer on a target bombarded by an ion beam. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics*. 1998, vol. 68, no. 9, pp. 126–128.

11. Gritsenko D. V., Shaimeev S. S., Atuchin V. V., Grigor'eva T. I., Pokrovskii L. D., Pchelyakov O. P., Gritsenko V. A., Aseev A. L., Lifshits V. G. Two–band conduction in TiO_2 . *Fizika tverdogo tela* = *Physics of the Solid State*. 2006, vol. 48, no. 2, pp. 210–213.

12. Dobretsov L. N., Gomoyunova M. V. *Emissionnaya elektronika* [Emission electronics]. Moscow: Nauka, 1996. 564 p.

Received April 2, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 201–204.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-201-204*

УДК 621.315.592:[621.317.44+621.317.49]

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА НЕДИАГОНАЛЬНЫЙ МАГНИТОИМПЕДАНС В АМОРФНЫХ ПРОВОДАХ

© 2015 г. Н. А. Юданов, А. Т. Морченко, Л. В. Панина,
В. Г. Костишин, С. А. Евстигнеева

¹Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Введение

Эффект магнитного импеданса (**МИ**) заключается в изменении напряжения U на магнитном проводнике (диагональный **МИ**) или катушке, намотанной на магнитный проводник (недиагональный **МИ**), при прохождении по нему высокочастотного тока под воздействием внешнего магнитного поля напряженностью H [1, 2]. В аморфных микропроводах на основе кобальта **МИ** может достигать сотен процентов на мегагерцевых частотах, что обусловлено магнитомягкими свойствами и особой циркулярной магнитной анизотропией таких объектов [3]. Поэтому аморфные микропровода используют для разработки высокочувствительных сенсоров слабых магнитных полей с разрешением порядка нескольких микроэрстед [4, 5]. Однако **МИ**-эффект в микропроводах со стеклянной

оболочкой имеет значительную термочувствительность даже при температурах, значительно меньших, чем точка Кюри. Наличие температурной нестабильности может существенно ограничить применение таких сенсоров. Целью работы является разработка методик по уменьшению температурной зависимости **МИ**-датчика. Для улучшения температурной стабильности **МИ** ниже предложено использовать термический отжиг. В зависимости от режима отжига удастся значительно снизить температурную зависимость **МИ** в области рабочих температур (от -30 до 80 °C). В этом случае чувствительность $\Delta U/\Delta H$ сенсорных элементов к напряженности измеряемого магнитного поля также повышается.

Чувствительность **МИ**-элементов в значительной степени определяется типом магнитной анизотропии. В аморфных микро-

Магнитоимпедансный эффект в ферромагнитных аморфных микропроводах является идеальной основой для разработки высокочувствительных сенсоров слабых магнитных полей с разрешением до нескольких микроэрстед. Приведены результаты исследования температурной зависимости сигнала датчиков с магнито-чувствительным элементом на основе аморфных кобальт-содержащих микропроводов с геликоидальной магнитной анизотропией. Также рассмотрено и влияние температурной обработки на недиагональный магнитоимпеданс (**МИ**) в них. Установлено, что определенные режимы отжига **МИ**-датчиков, включающих микропровод с электрическими контактами и детектирующую катушку, увеличивают чувствительность выходного сигнала к осевому внешнему магнитному полю и уменьшают его зависимость от температуры. В процессе изучения данного явления была разработана методика термической обработки датчиков на основе аморфных микропроводов и проведено исследование влияния режимов отжига на чувствительность и температурную стабильность недиагонального магнитоимпеданса в микропроводах. После проведения термообработки при температуре отжига 160 °C в течение 2–3 мин наблюдали увеличение чувствительности датчиков к осевому внешнему полю на 25 % и снижение зависимости сигнала от температуры почти в 2 раза. Эти изменения связаны с релаксацией внутренних напряжений, которые определяют эффективную магнитную анизотропию аморфного **МИ**-провода.

Ключевые слова: магнитоимпедансный датчик, недиагональный магнитоимпеданс, аморфный микропровод, геликоидальная магнитная анизотропия.

Юданов Николай Анатольевич — инженер, аспирант, e-mail: kolyan2606@mail.ru; **Панина Лариса Владимировна**; **Морченко Александр Тимофеевич** — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dratm@mail.ru; **Костишин Владимир Григорьевич** — доктор физ.-мат. наук, проф., заведующий кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Евстигнеева Светлана Алексеевна** — студентка, e-mail: Svetlana_Evstigneeva95@mail.ru.

проводах магнитная анизотропия обусловлена магнитоупругими взаимодействиями и зависит от распределения внутренних напряжений. Последние возникают в процессе затвердевания сплава и сильно зависят от соотношения диаметра металлической жилы и толщины стеклянной оболочки [6, 7]. Это связано с различием коэффициентов теплового расширения стекла и металла. Так, при уменьшении относительной толщины стеклянной оболочки внутренние напряжения снижаются, а чувствительность МИ увеличивается. Магнитная структура аморфных микропроводов может быть модифицирована за счет изменения внутренних механических напряжений в результате различных тепловых обработок [8, 9]. Отжиг приводит к релаксации внутренних напряжений, а отжиг в продольном магнитном поле позволяет индуцировать геликоидальную магнитную структуру проводов. Эта особенность имеет большое практическое значение для увеличения чувствительности МИ-элемента и разработки точных высокочувствительных сенсоров магнитных полей.

Следует отметить, что термический и термомагнитный отжиг являются наиболее технологичными, поскольку они позволяют проводить процесс обработки, не затрагивая конструкцию датчика как на чувствительном элементе, так и на собранном корпусированном сенсоре.

В результате тепловой обработки могут изменяться не только внутренние напряжения, но и константа магнитоупругости [10, 11]. Например, отжиг микропроводов состава $\text{Co}_{66,94}\text{Fe}_{3,83}\text{Ni}_{1,44}\text{B}_{11,57}\text{Si}_{14,59}\text{Mo}_{1,96}$ с общим диаметром 45 мкм и диаметром металлической жилы 42 мкм при температуре 200–300 °С в течение 5 мин приводит к изменению анизотропии с циркулярной на осевую, что подтверждается как поведением петли гистерезиса намагничивания провода, так и его МИ-характеристиками [9]. Такое преобразование, которое является неблагоприятным с точки зрения МИ-эффекта, объясняется изменением знака магнитоупругого параметра в результате релаксации внутренних напряжений. Таким образом, очень важно правильно определить необходимые режимы отжига.

Объекты и методы исследований

Недиагональный МИ представляет особый интерес с практической точки зрения. Соответствующий чувствительный элемент включает МИ-провод длиной менее 1 см с электрическими контактами для пропуска высокочастотного тока и детектирующую катушку. МИ-провод можно жестко фиксировать на подложке [12, 13]. Температурной обработке должен подвергаться весь чувствительный элемент. Микропровод состава $\text{Co}_{66,94}\text{Fe}_{3,83}\text{Ni}_{1,44}\text{B}_{11,57}\text{Si}_{14,59}\text{Mo}_{1,96}$ в стеклянной оболочке с общим диаметром 46 мкм и диаметром металлической жилы 40 мкм ис-

пользовали в качестве магниточувствительного элемента. Катушку из 65 витков из медного изолированного провода диаметром 40 мкм наматывали непосредственно на микропровод [14].

Для детального исследования влияния температуры отжига на поведение недиагонального МИ была разработана установка, представленная на рис. 1 (см. вторую стр. обложки). Эта установка состоит из магнитной системы с катушками Гельмгольца и блоком управления величиной магнитного поля, генератора сигналов для возбуждения провода, осциллографа для регистрации параметров выходного сигнала датчика, теплового фена с блоком управления и термопары с электронным измерителем температуры.

С помощью функционального генератора в микропровод посылается возбуждающий сигнал в виде гармонических колебаний частотой 20 МГц с различной величиной постоянной составляющей (тока смещения). Частота возбуждения соответствует резонансной частоте чувствительного элемента. Постоянная составляющая тока определяет величину кругового подмагничивающего поля, которое необходимо для контроля за доменной структурой микропровода. МИ-чувствительный элемент помещают в генератор магнитного поля H_{ex} , который выполнен в виде катушек Гельмгольца и блока управления магнитным полем [15]. При помощи блока контроля температуры задают требуемую температуру, нагреватель со встроенным нагревательным элементом формирует поток нагретого до заданной температуры воздуха, контроль температуры ведется при помощи цифрового термометра и термопары типа хромель–алюмель. Зависимость выходного сигнала от значения магнитного поля и температуры фиксируют при помощи осциллографа по максимальной амплитуде сигнала на его экране.

Термическая обработка заключается в плавном нагревании датчика (со скоростью, исключающей эффекты термоудара) до определенной температуры в отсутствие внешних магнитных полей, выдержки при заданной температуре и плавном остывании до комнатной температуры.

В ходе работы датчик нагревали и охлаждали со скоростью, не превышающей 1 К/с, в потоке воздуха внутри катушек Гельмгольца, которые обеспечивали компенсацию внешнего магнитного поля (магнитного поля Земли). Время выдержки составляло 3 мин.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 (см. вторую стр. обложки) показаны семейства зависимостей выходного сигнала недиагонального МИ-элемента от величины внешнего магнитного поля для различных температур обработки.

Как видно из рис. 2, чувствительность датчика в результате обработки при не очень высоких темпера-

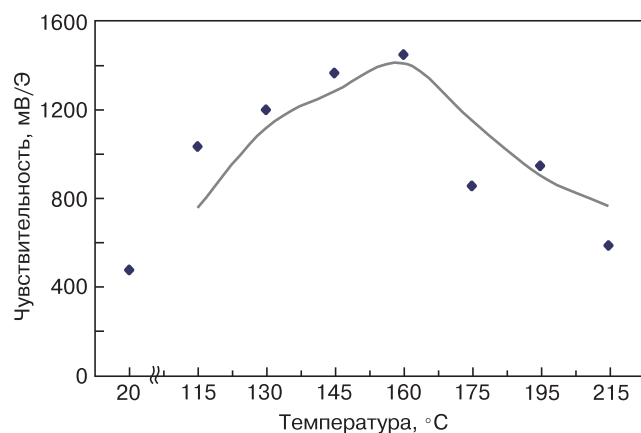


Рис. 3. Зависимость полученной чувствительности датчика от температуры обработки

Fig. 3. Sensitivity as a Function of Heat Treatment Temperature

турах несколько возрастает. Однако при увеличении температуры отжига чувствительность начинает падать. На рис. 3 показана зависимость достигнутой чувствительности датчика при комнатной температуре от температуры отжига. Максимум чувствительности наблюдается при температуре отжига ~160 °C и времени отжига 2—3 мин. Для проверки воспроизводимости результатов по увеличению чувствительности подобным образом было обработано 5 сенсоров. В среднем чувствительность после термообработки при 160 °C выросла на 800 мВ/Э.

Снижение чувствительности с дальнейшим ростом температуры может объясняться увеличением разброса направлений внутренних напряжений при релаксации, процессами рекристаллизации и изменением константы магнитострикции.

После проведения температурной обработки были исследованы МИ-характеристики датчика при различных температурах. Даже при незначительном нагревании выходной сигнал уменьшается. Это связано с изменением распределения внутренних напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения стекла и металла. Также

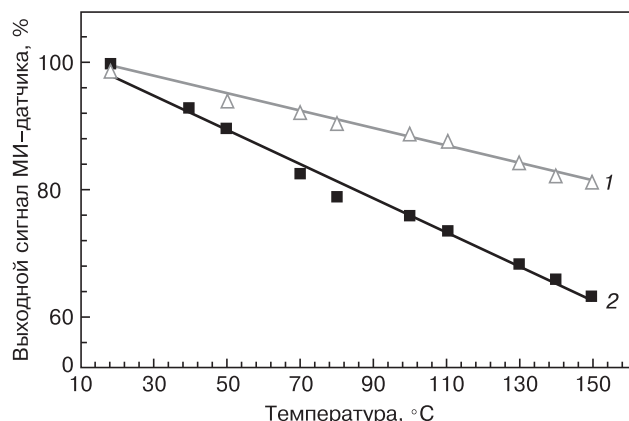


Рис. 4. Температурные зависимости сигнала МИ-датчика до (1) и после (2) проведения температурной обработки (в % к максимальной величине сигнала при комнатной температуре)

Fig. 4. MI Sensor Signal as a Function of Temperature (1) Before and (2) After Heat Treatment (% of Room Temperature Signal Magnitude)

на температурные зависимости может оказывать влияние возникновение дополнительных механических напряжений в области электрических контактов. На рис. 4 показано уменьшение выходного сигнала недиагонального МИ-сенсорного элемента при определенном значении напряженности магнитного поля с ростом температуры до и после отжига, которое происходит практически линейно с ростом температуры. Однако степень зависимости от температуры для отожженного МИ-элемента оказалась значительно меньшей (практически в два раза для используемых режимов отжига), поскольку в этом случае внутренние напряжения, возникающие из-за стеклянной оболочки и электрических контактов, заметно снижены.

Так, до проведения термообработки температурная нестабильность составляла 0,29 %/°C, после проведения термообработки эта величина уменьшилась почти вдвое — до 0,15 %/°C.

Заключение

Проведено исследование влияния режимов отжига на чувствительность и температурную стабильность недиагонального МИ в микропроводах со стеклянной оболочкой в конфигурации сенсорного элемента. Продемонстрировано увеличение чувствительности при температурах отжига ~160 °C в течение 2—3 мин. Установлено, что при этом происходит также улучшение температурной стабильности.

Библиографический список

1. **Makhnovskiy, D. P.** Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with helical and circumferential anisotropy / D. P. Makhnovskiy, L. V. Panina, D. J. Mapps // *Phys. Rev.* – 2001. – V. 63. – P. 144424.
2. **Ipatov, M.** Low-field hysteresis in the magnetoimpedance of amorphous microwires / M. Ipatov, V. Zhukova, A. Zhukov, J. Gonzalez, A. Zvezdin // *Phys. Rev.* – 2010. – V. 81. – P. 134421.
3. **Pirota, K.** Magnetic properties and giant magnetoimpedance in a CoFeSiB glass-covered microwire / K. Pirota, L. Kraus, H. Chiriac, M. Knobel // *J. Magn. Mag. Mat.* – 2000. – V. 221, Iss. 3. – P. 243—247.
4. **Mohri, K.** Super MI sensor: recent advances of amorphous wire and CMOS-IC magneto-impedance sensor / K. Mohri, Y. Honkura, L. V. Panina, T. J. Uchiyama // *Nanoscience and Nanotechnology.* – 2012. – V. 12. – P. 7491—7495.
5. **Uchiyama, T.** Recent advances of pico-tesla resolution magneto-impedance sensor based on amorphous wire CMOS IC MI sensor / T. Uchiyama, K. Mohri, Y. Honkura, L. V. Panina // *IEEE Trans. Magn.* – 2012. – V. 48. – P. 3833—3839.
6. **Zhukova, V.** Optimization of giant magnetoimpedance in Co-rich amorphous microwires / V. Zhukova, A. Chizhik, A. Zhukov, A. Torcunov, V. Larin, J. Gonzalez // *IEEE Trans. Magn.* – 2002. – V. 38. – P. 3090—3092.
7. **Chiriac, H.** Magnetoelastic anisotropy of amorphous microwires / H. Chiriac, T. A. Ovari, A. Zhukov // *J. Magn. Mag. Mater.* – 2003 – V. 11. – P. 254—255.
8. **Talaat, A.** Tailoring of magnetic properties and GMI effect of Co-rich amorphous microwires by heat treatment / A. Talaat, V. Zhukova, M. Ipatov, J. M. Blanco, L. Gonzalez-Legarreta, B. Hernandez, J. J. del Val, J. Gonzalez, A. Zhukov // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 41. – P. 115.
9. **Zhukov, A.** Tailoring of magnetic anisotropy of Fe-rich microwires by stress induced anisotropy / A. Zhukov, V. Zhukova, V. Larin, J. M. Blanco, J. Gonzalez // *Phys. Rev.* – 2006. – V. 24 – P. 384.
10. **Zhukov, A.** Tuning of magnetic properties and GMI effect of Co-based amorphous microwires by annealing / A. Zhukov, A. Ta-

laa, J. M. Blanco, M. Ipatov, V. Zhukova // J. electronic mater. – 2014. – V. 43, N 12. – P. 4532–4539.

11. **Zhukov, A.** Magnetostriction in glass-coated magnetic microwires / A. Zhukov, V. Zhukova, J. M. Blanco, A. F. Cobeno, M. Vazques, J. Gonzalez // J. Magn. Mag. Mat. – 2003. – V. 10 – P. 151–157.

12. **Юданов, Н. А.** Недиагональный магнитоимпеданс в аморфных проволоках и его применение в миниатюрных сенсорах слабых магнитных полей / Н. А. Юданов, А. А. Рудёнок, А. В. Колесников, Л. В. Панина, А. Т. Морченко, В. Г. Костишин // Изв. РАН, сер. физич. – 2014. – Т. 78. № 11.

13. **Панина, Л. В.** Использование явления недиагонального магнитоимпеданса для построения датчиков слабых магнитных

полей и токов / Панина Л. В., Юданов Н. А., Морченко А. Т., Костишин В. Г., Крутогин Д. Г., Рудёнок А. А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. науч. тр. – Тверь, 2013. – Вып. 5. С. 210–218.

14. **Yudanov, N. A.** High sensitivity magnetic sensors based on Off-diagonal magnetoimpedance in amorphous FeCoSiB wires / N. A. Yudanov, L. V. Panina, A. T. Morchenko, V. G. Kostishyn, P. A. Ryapolov // J. Nano- and Electronic Physics – 2013 – V. 5, N 4. – P. 04001 (4 pp).

15. **Yudanov, N. A.** Effect of bias fields on off-Diagonal magnetoimpedance (MI) sensor performance / N. A. Yudanov, A. A. Rudyonok, L. V. Panina, A. V. Kolesnikov, A. T. Morchenko, V. G. Kostishyn // J. Nano- and Electronic Physics – 2014 – V. 6, N 3. – P. 03046 (4 pp).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 13–08–01319. Л. В. Панина представляет данную работу в рамках государственного контракта по организации научной деятельности.

Авторы выражают благодарность В. С. Ларину, директору компании MFTI Ltd., за предоставленные образцы магнитных микропроводов.

Статья поступила в редакцию 06 октября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 201–204.

Effect of Annealing on Off-Diagonal Magnetoimpedance in Amorphous Microwires

Nikolay A. Yudanov¹ — Engineer (kolyan2606@mail.ru); **Aleksandr T. Morchenko**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (dratm@mail.ru); **Larisa V. Panina**; **Vladimir G. Kostishin**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS (drvkostishyn@mail.ru); **Svetlana A. Evstigneeva**¹ — student (Svetlana_Evstigneeva95@mail.ru)

¹**National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia**

Abstract. Magnetoimpedance (MI) effect in amorphous ferromagnetic microwires represents the ideal base for sensing technology and is currently used to develop high sensitive sensors of weak magnetic fields with a resolution up to few micro-Oersteds. The effect of heat treatment on off-diagonal MI in glass coated ferromagnetic amorphous microwires has been studied in order to improve MI sensitivity and temperature stability. We have shown the dependence of sensor signal on temperature. The wires had Co-based composition and internal stress induced helical or circumferential anisotropy. We have demonstrated that annealing of the entire sensing element including the electric contacts and the detection coil may improve the sensitivity of the output signal to an external magnetic field by about 25% and decrease its temperature sensitivity almost twofold in the –30...+80 °C range. These improvements require strict control of the annealing parameters. The best results are obtained for annealing at 160 °C for 2–3 minutes. The experimentally observed changes are related with stress relaxation during annealing, in particular, relaxation of the stresses occurring during solidification due to the difference in the thermal expansion coefficients of the metal core and the glass sheet.

Keywords: magnetoimpedance (MI) sensor, off-diagonal magnetoimpedance, amorphous microwire, magnetostriction, helical magnetic anisotropy.

References

1. Makhnovskiy D. P., Panina L. V., Mapps D. J. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with helical and circumferential anisotropy. *Phys. Rev.* 2001, vol. 63, p. 144424.
2. Ipatov M., Zhukova V., Zhukov A., Gonzalez J., Zvezdin A. Low-field hysteresis in the magnetoimpedance of amorphous microwires. *Phys. Rev.* – 2010, vol. 81. – P.134421.
3. Pirola K., Kraus L., Chiriac H., Knobel M. Magnetic properties and giant magnetoimpedance in a CoFeSiB glass-covered microwire. *J. Magn. Mag. Mat.* 2000, vol. 221, no. 3, pp. 243–247.
4. Mohri K., Honkura Y., Panina L.V., Uchiyama T. Super MI Sensor: Recent Advances of Amorphous Wire and CMOS-IC Magneto-Impedance Sensor. *J. Nanoscience and Nanotechnology.* 2012, vol. 12, pp. 7491–7495.
5. Uchiyama T., Mohri K., Honkura Y., Panina L.V. Recent Advances of Pico-Tesla Resolution Magneto-Impedance Sensor Based

on Amorphous Wire CMOS IC MI Sensor. *IEEE Trans. Magn.* 2012, vol. 48, pp. 3833–3839.

6. Zhukova V., Chizhik A., Zhukov A., Torcunov A., Larin V., Gonzalez J. Optimization of Giant Magnetoimpedance in Co-rich Amorphous Microwires. *IEEE Trans. Magn.* 2002, vol. 38, pp. 3090–3092.

7. Chiriac H., Ovari T.A., Zhukov A. Magnetoelastic anisotropy of amorphous microwires. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003, vol. 11, pp. 254–255.

8. Talaat A., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J. M., Gonzalez-Legarreta L., Hernando B., del Val J. J., Gonzalez J., Zhukov A. Tailoring of magnetic properties and GMI effect of Co-rich amorphous microwires by heat treatment. *J. Appl. Phys.* 2014, vol. 41, p. 115.

9. Zhukov A., Zhukova V., Larin V., Blanco J.M., Gonzalez J. Tailoring of magnetic anisotropy of Fe-rich microwires by stress induced anisotropy. *Phys. Rev.* 2006, vol. 24, p. 384.

10. Zhukov A., Talaat A., Blanco J. M., Ipatov M., Zhukova V. Tuning of Magnetic Properties and GMI Effect of Co-Based Amorphous Microwires by Annealing. *J. Electronic Materials.* 2014, vol. 43, no. 12, pp. 4532–4539.

11. Zhukov A., Zhukova V., Blanco J. M., Cobeno A. F., Vazques M., Gonzalez J. Magnetostriction in glass-coated magnetic microwires. *J. Magn. Mag. Mat.* 2003, vol. 10, pp. 151–157.

12. Yudanov N. A., Rudyonok A. A., Panina L. V., Kolesnikov A. V., Morchenko A. T., Kostishyn V. G. Off-diagonal magnetoimpedance in amorphous microwire and its using in sensor by weak magnetic flap. *Izvestia RAN, seria fizicheskaya.* 2014, vol. 78, no. 11. (In Russ.)

13. Panina L. V., Yudanov N. A., Morchenko A. T., Kostishyn V. G., Krutogin D. G., Rudyonok A. A. Use the phenomena off-diagonal magnetoimpedance for building sensor by weak magnetic flap and current. *Fiziko-Himicheskie aspekti izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov mezhvuzovskii sbornik nauchnih trudov. Tver'*, 2013. Vol. 5, pp. 210–218.

14. Yudanov N. A., Panina L. V., Morchenko A. T., Kostishyn V. G., Ryapolov P. A. High Sensitivity Magnetic Sensors Based on Off-diagonal Magnetoimpedance in amorphous FeCoSiB Wires. *J. Nano- and Electronic Physics.* 2013, vol. 5, no. 4, p. 04001 (4pp)

15. Yudanov N. A., Panina L. V., Morchenko A. T., Kostishyn V. G., Ryapolov P. A. *J. Nano- and Electronic Physics.* 2013, vol. 5, p. 04004 (4 pp).

Acknowledgements. The work was accomplished with partial support of RFFI Grant No. 13–08–01319.

L.V. Panina presents this work within a State scientific activity contract.

The Authors wish to express their gratitude to Director of MFTI Ltd. V.S. Larin for providing magnetic microwire specimens.

Received October 6, 2015

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 205–211.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-205-211

УДК 621.384.3:539.231

СВОЙСТВА ДИФЕНИЛ–2,2',4,4'–ТЕТРААМИНА И ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ МИШЕНЬ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННО–ОПТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Описаны методы и результаты исследования структуры и морфологии поверхности дифенил–2,2',4,4'–тетраамина, полученные при создании тонкопленочной мишени пироэлектрического электронно–оптического преобразователя (пироЭОПа). Квантово–химическое моделирование (HF/MP2, базис cc–pVDZ) свойств единичной молекулы дифенил–2,2',4,4'–тетраамина (ДФТА) позволяет сделать выводы о природе пироэлектрических свойств поликристаллов этого материала, так как водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей. Исследования проведены методами рентгено–структурного анализа, оптической микроскопии в поляризованном свете, растровой электронной микроскопии, ИК–Фурье–спектроскопии, измерения поверхностного заряда пироэлектрического образца при нагреве с использованием принципа синхронного детектирования, испытания образцов мишеней пироЭОПов на специально изготовленной высоковакуумной установке. Описаны методы изготовления пироэлектрической мишени. Изготовлены действующие образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8\div 14$ мкм, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металлокерамическом корпусе и компактного тепловизора с разрешением до 320×240 и температурной чувствительностью $\sim 0,2$ К в режиме панорамирования.

Ключевые слова: дифенил–2,2',4,4'–тетраамин, квантово–химическое моделирование, пироэлектрический материал, тонкопленочная структура, тепловой приемник инфракрасного излучения, пироэлектрический электронно–оптический преобразователь.

© 2015 г. С. М. Зорин¹, Б. Г. Гончаренко²,
В. В. Козлов³, А. Н. Романов⁴, В. Д. Салов²

¹Акционерное общество «Российская корпорация ракетно–космического приборостроения и информационных систем»,
ул. Авиамоторная, д. 53, Москва, 111250, Россия

²Закрытое акционерное общество «Инфрасистемс»,
ул. Профсоюзная, д. 78, стр. 4, Москва, 117393, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

⁴Московский государственный университет,
Научно–исследовательский вычислительный центр,
Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва, 119991, Россия

Введение

Неохлаждаемые пироэлектрические преобразователи инфракрасного (ИК) излучения, обладают свойством неселективности по спектру и реагируют только на изменение интенсивности ИК–излучения. Благодаря этим свойствам они находят широкое применение в ИК–технике для точных спектральных измерений, создания бесконтактных термометров, датчиков движения, систем наведения и сопровождения [1].

В работе [2] уже сообщалось об исследовании молекулярной структуры органического материала дифенил–2,2',4,4'–тетраамина (ДФТА).

Основная цель работы — развитие возможностей применения пироэлектрических пленок ДФТА для создания неохлаждаемых многоэлементных тепловизионных приборов, формирующих тепловое изображение в телевизионном формате (рабочий диапазон длин волн $\lambda = 8\div 14$ мкм). К таким приборам относится пироэлектрический

Зорин Сергей Михайлович¹ — начальник сектора, e-mail: z-serg-m@mail.ru; **Гончаренко Борис Гаврилович**² — e-mail: goncharenko_b@mail.ru; **Козлов Владимир Валентинович**³ — доцент, доктор техн. наук, e-mail: kozlov@ips.ac.ru; **Романов Алексей Николаевич**⁴ — ведущий научный сотрудник, канд. физ.–мат. наук, e-mail: alexey.romanov@list.ru; **Салов Владимир Дмитриевич**² — начальник отдела, e-mail: 2g0o0d6@mail.ru

электронно–оптический преобразователь (**пироЭОП**) [3–5]. Применение ДФТА в качестве чувствительного слоя мишени пироЭОПа потребовало проведения дополнительных исследований молекулярной структуры, процессов кристаллизации, микроструктуры и морфологии поверхности токопленочных образцов ДФТА, изготовленных на свободных полиимидных пленках (толщиной 0,6–1,0 мкм) с системой микроотверстий.

Для оптимизации пирозлектрических свойств тонких пленок ДФТА большое значение имеют методы квантово–химического компьютерного моделирования [2, 6] и современные экспериментальные методы измерения свойств этих пленок.

Образцы и методы исследования

Квантово–химическое моделирование структуры ДФТА выполняли при помощи программного пакета GAUSSIAN по методу HF/MP2 (метод Хартри–Фока с учетом теории Меллера–Плессе второго порядка) в двойном дзета–базисе *cc-pVDZ* (*correlation consistent polarized valence double zeta* — корреляционно–согласованный поляризационный валентно–расщепленный набор двойной–зета–качества). Выбор метода обусловлен необходимостью строгого учета корреляции электронов в рамках теории возмущения второго порядка для получения значимых результатов по энергиям поворотных изомеров молекул [7].

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) пленочных образцов ДФТА на различных подложках, а также образцов исходного мелкокристаллического порошка ДФТА проводили с помощью дифрактометра D8 DISCOVER фирмы Bruker (монохроматизированное CuK_α –излучение $\lambda = 0,154184$ нм).

Спектры пропускания и отражения отдельных слоев и тонкопленочных структур измеряли с помощью ИК–Фурье–спектрометра IFS–66V/S Bruker в области волновых чисел $\nu = 400\div 4000$ см^{-1} .

Образцы были изготовлены в виде отдельных пленок и многослойных структур различной толщины на несущей полиимидной (**ПИ**) пленке на кольце диаметром 18 мм. Качество кристаллизации пленок контролировали под микроскопом типа ММУ–3 в поляризованном свете (скрещенных поляризаторах).

Микрофотографии поверхности образцов получали с помощью растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) Carl Zeiss Nvision 40.

Пирозлектрические свойства слоев ДФТА и мишеней на их основе исследовали путем измерения сигнала отклика на ИК–засветку в разработанной измерительной ячейке. В ячейке использован принцип синхронного детектирования на частоте модуляции 25–80 Гц и формирование сигнала с помощью бесконтактного электрода через регулируемый воздушный зазор (рис. 1). Для оцифровки и анализа сигнала применяли стандартную компьютерную звуковую карту и программу SpectraPLUS.

Предварительные испытания образцов проводили на специально изготовленной высоковакуумной установке (рис. 2) для испытания мишеней и изготовления пироЭОПов с использованием герметизации путем холодного откусывания плоского медного штенгеля [8]. Наличие в данной установке манипулятора, камеры для хранения 10 мишеней и измерительного стенда позволяет поочередно оценить качество любой из 10 мишеней, загруженных в камеру, а также пироЭОПа в целом, выбрать годную мишень из кассеты и получить заведомо качественный прибор.

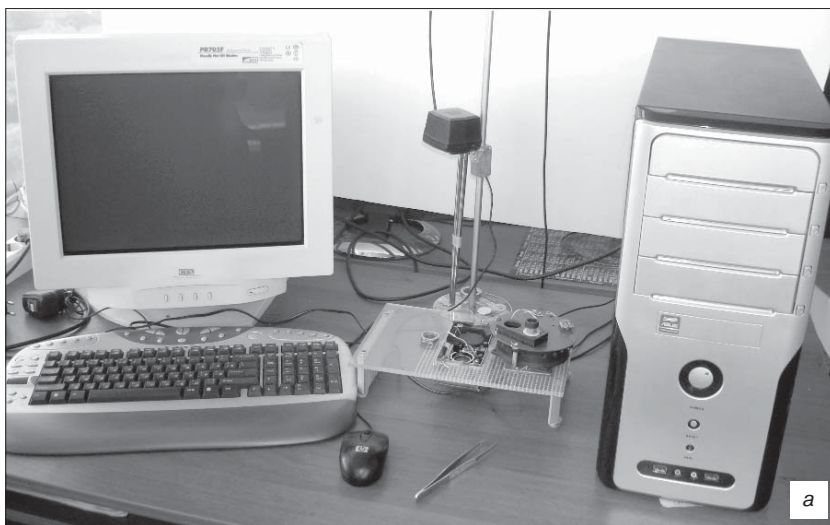


Рис. 1. Измерительная ячейка с использованием принципа синхронного детектирования на частоте модуляции 25–80 Гц и формированием сигнала с помощью бесконтактного электрода через регулируемый воздушный зазор (а) и внешний вид пирозлектрической мишени пироЭОПа на металлическом кольце диаметром 18 мм со стороны пирозлектрического слоя ДФТА, покрытого слоем нихрома толщиной ~25 нм (б)

Fig. 1. (a) Synchronous Detection Measurement Cell with 25–80 Hz Modulation Frequencies and Signal Formation with a Contactless Electrode Through Adjustable Air Gap and (b) Appearance of the Pyroelectric Thermal Image Transducer Pyroelectric Target on 18 mm diam. Metallic Ring at the Side of the DPhTA Dielectric Layer Coated with ~25 nm NiCr Layer

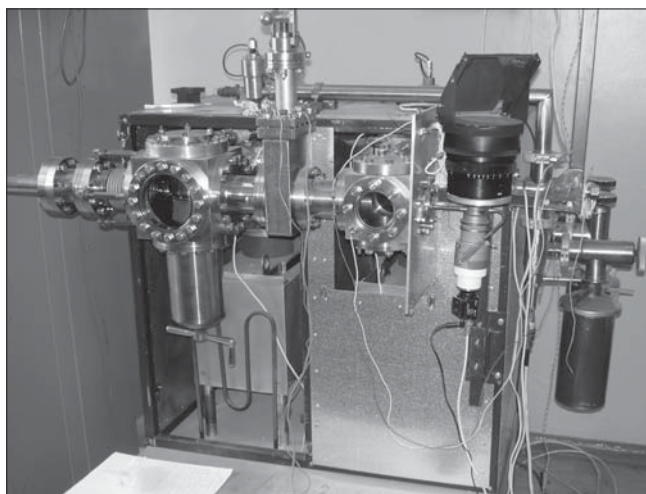


Рис. 2. Высоковакуумная установка для изготовления пироЭОПов с использованием герметизации путем холодного откусывания плоского медного штенгеля и испытания мишеней диаметром 18 мм. Предельное остаточное давление — до 10^{-10} мм рт. ст. Загрузочная камера на 10 мишеней, поочередная подача мишеней с помощью манипулятора

Fig. 2. High Vacuum Plant for Pyroelectric Thermal Image Transducer Manufacturing with Air-Proofing by Low-Temperature Cutting of a Flat Copper Bar and Testing 18 mm diam. Targets. Max. Residual Pressure up to 10^{-10} mm Hg. Loading Chamber Capacity 10 Targets, Sequence Loading by Arm

Для этого вблизи пироЭОПа оборудовали стенд с источниками питания и измерительными приборами. Кроме того, ИК-объектив обеспечивал проецирование тестового изображения на пироэлектрическую мишень пироЭОПа и перенос изображения, сформированного на люминесцентном экране пироЭОПа, с помощью объектива переноса и видеокамеры на видеомонитор или компьютер для наблюдения и регистрации ИК-изображения.

Результаты и их обсуждение

Исследования образца ДФТА методом РСА и расшифровка полученных данных в работе [9] показали, что плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двухгранный угол $\theta = 72^\circ$ (рис. 3). Эти данные подтверждаются результатами квантово-химических расчетов. Так, для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы ДФТА, найдено близкое значение угла $\theta = 62,1^\circ$ [2].

Пироэлектрический эффект в кристаллах вызван ангармонизмом тепловых колебаний ионов атомной решетки кристалла [10]. Для изучения механизма возникновения пироэлектрических свойств ДФТА в работе [2] исследовали конформационную подвижность молекулы ДФТА, обусловленную внутренним вращением в молекуле относительно связи, соединяющей два фенильных кольца (торсионная степень свободы).

Квантово-химическое моделирование (HF/MP2, базис cc-pVDZ) свойств единичной молекулы ДФТА позволило сделать выводы о природе пироэлектри-

ческих свойств поликристаллов этого материала, так как водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей.

Ангармонизм тепловых вращательных колебаний фенильных колец связан с взаимным расположением NH_2 -групп. Это приводит к изменению среднего дипольного момента молекулы при изменении температуры и, следовательно, поверхностного заряда пироэлектрического слоя. Аналогичный механизм пироэффекта обнаружен и в других кристаллах с водородными связями [11].

Пироэлектрические пленки на основе ДФТА (толщина 1,0—2,5 мкм) получали методом вакуумного термического напыления навески порошка ДФТА на неподвижную подложку при давлении порядка 10^{-5} мм рт. ст. с последующей кристаллизацией в атмосфере растворителя при определенных температурных режимах. Использовали исходный материал ДФТА в виде мелкокристаллического порошка. Химическая формула — $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$, молекулярный вес — 214,3, температура плавления — $167\text{—}170^\circ\text{C}$. Химическая структура молекулы ДФТА представлена на рис. 3.

Исследование структуры и фазового состава ДФТА методом рентгенофазового анализа. Основы метода рентгенофазового анализа (РФА) тонких поликристаллических пленок описаны в работе [12]. После напыления пленка ДФТА толщиной $d = 1,0\pm 2,5$ мкм имела однородную структуру, не обладающую пироэлектрическими свойствами (рис. 4, б, кривая 1).

Для образца пленки ДФТА после напыления (см. рис. 4, б, кривая 1) в области углов $2\theta \sim 27\pm 30^\circ$ наблюдается «гало», соответствующее аморфной фазе. Интенсивные рефлексy для пленочных образцов ДФТА, изготовленных на ПИ-подложке (рис. 4, б, кривые 3 и 4), после процессов вакуумного напыления и обработки в парах толуола подтверждают кристаллизацию пленок. Сравнение с помощью метода РФА структур кристаллизованных тонких пленок (см. рис. 4, б, кривые 3 и 4) и исходного порошка ДФТА (см. рис. 4, а) показало, что решетка моноклинная, $a = 0,613 \pm 0,001$ нм; $b = 1,377 \pm 0,002$ нм; $c = 1,395 \pm 0,002$ нм; $\gamma = 102,4^\circ \pm 0,1^\circ$ (JCPDS-04-0783). Этот факт доказывает, что в процессе вакуумного напы-

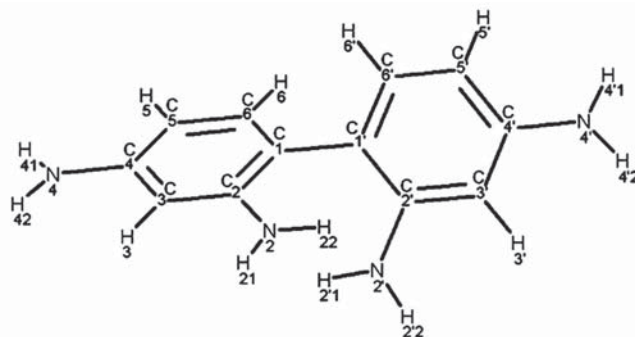


Рис. 3. Химическая структура молекулы ДФТА
Fig. 3. Chemical Structure of the DPhTA Molecule

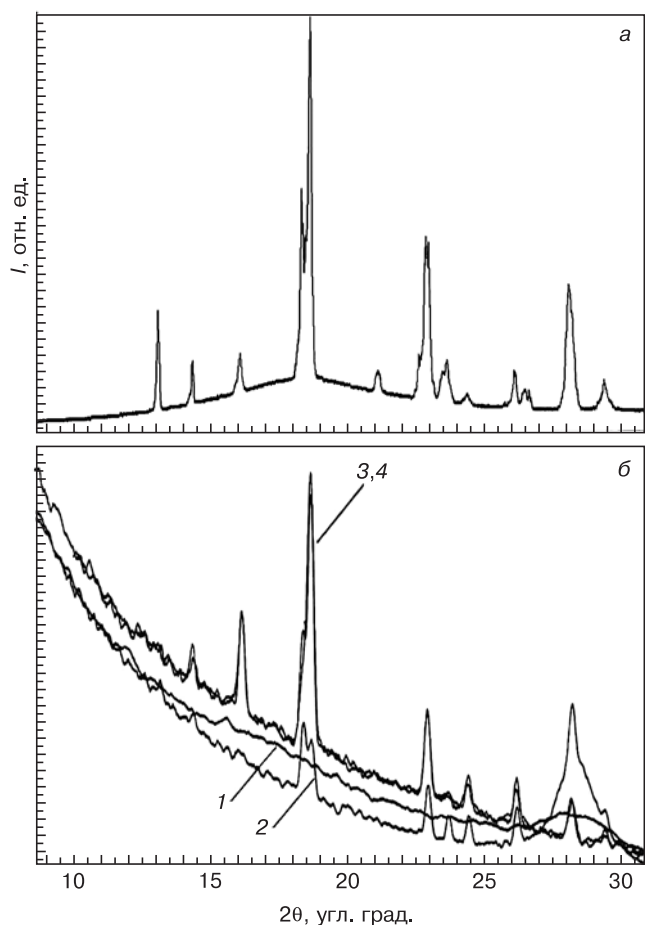


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исходного мелкокристаллического порошка (а) и пленочных образцов ДФТА (б) до (1) и после (2–4) кристаллизации на различных подложках:

б: 1 — пленка ДФТА после напыления; 2 — пленка ДФТА, кристаллизованная на кремниевой полированной подложке; 3, 4 — пленки ДФТА, кристаллизованные на ПИ-пленке с системой сквозных микроотверстий

Fig. 4. X-ray Diffraction Patterns of (a) Source Fine-Crystallite Powder and (b) DPhTA Film Specimens Before (1) and (2–4) After Crystallization on Different Substrates: (1) As-Deposited DPhTA Film, (2) DPhTA Film Crystallized on Polished Silicon Substrate, (3 and 4) DPhTA Films Crystallized on PI Film with Through Hole Array

ления и последующей кристаллизации химических превращений ДФТА не происходит.

Исследование и оптимизация свойств тонкопленочных структур мишени с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. На рис. 5 представлены ИК-Фурье спектры пропускания в неполяризованном свете для пленок ДФТА (толщиной $d = 1$ мкм) сразу после термического осаждения в вакууме (кривая 1) и после кристаллизации (кривая 2).

Неизменность положения основных полос поглощения для обоих образцов говорит об отсутствии изменения химической структуры в процессе кристаллизации. Интенсивные полосы поглощения в области $1450–1680$ см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей (—C=N—) и (—C=C—). Полосы в области $3300–3500$ см^{-1} — валентным колебаниям первичных аминов (R—NH_2) (две полосы ν_{as} и ν_{s}). Валентные колебания ароматического кольца

дают поглощение в области $1440–1600$ см^{-1} (пульсационные колебания углеродного скелета).

Эксперименты по кристаллизации пленок проводили в парах таких органических растворителей, как этиловый спирт, изопропиловый спирт, толуол, бензол и др. Исследования процессов кристаллизации слоев ДФТА в режиме реального времени с помощью оптического микроскопа показали рост сферолитов из различных зародышей, наличие подвижной границы между кристаллизованной и аморфной фазами и ее движение с последующим формированием границ сферолитов (рис. 6).

Исследования структуры пленок ДФТА (квантово-химическое моделирование, РЭМ, РФА) и из-

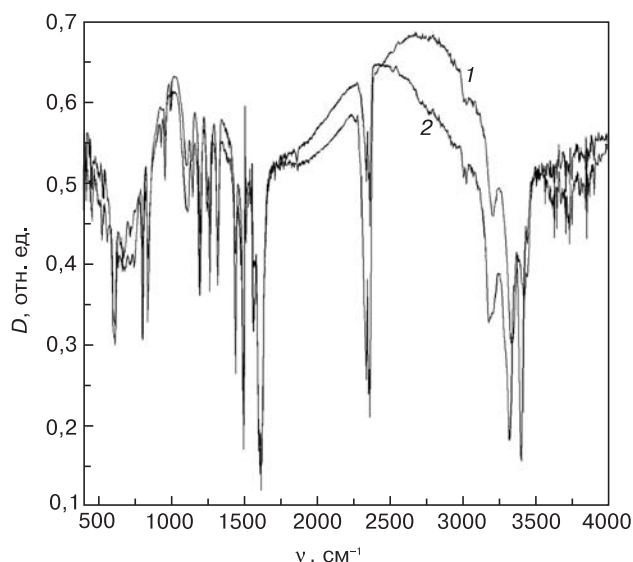


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры пропускания в неполяризованном свете пленок ДФТА ($d \approx 1$ мкм) на несущей ПИ-пленке: 1 — сразу после термического осаждения в вакууме; 2 — после кристаллизации

Fig. 5. IR Fourier Transmission Spectra of DPhTA Films (Non-Polarized Light, $d \approx 1$ μm) on PI Film: (1) As Vacuum Thermally Deposited and (2) Crystallized

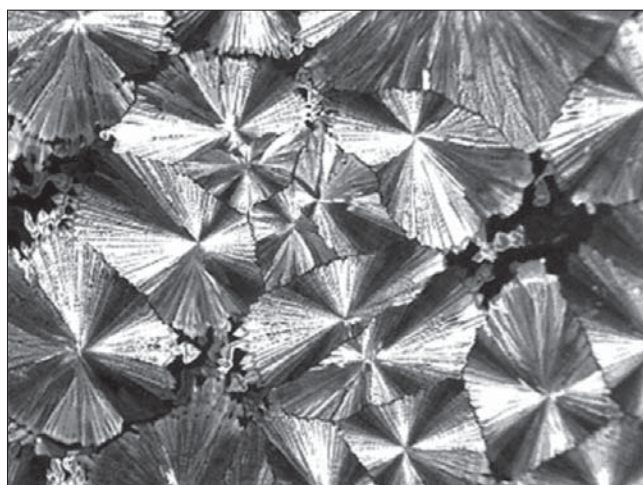


Рис. 6. Сферолитные структуры, полученные в результате кристаллизации тонких пленок ДФТА в парах растворителя (оптический микроскоп типа ММУ-3 в плоскополяризованном свете в скрещенных поляризаторах)

Fig. 6. Spherulithic Structures Grown by Thin DPhTA Film Crystallization in Solvent Vapors (MMU-3 Optical Microscope, Non-Polarized Light, Crossed Polarizers).

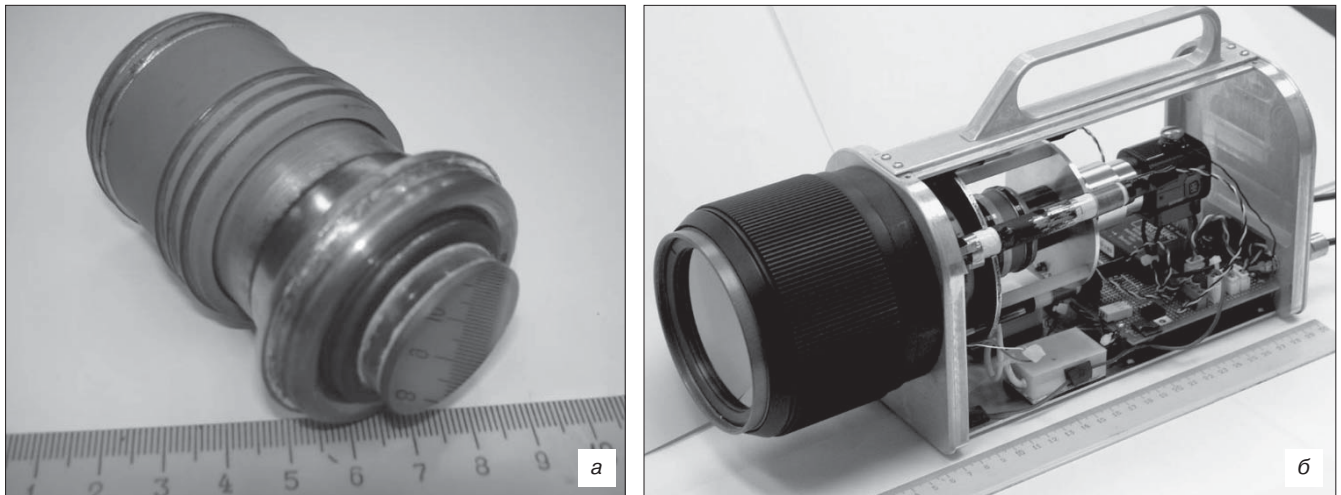


Рис. 7. Образец пироЭОПа в металло–керамическом корпусе (а) и компактный тепловизор на основе пироЭОПа (б)

Fig. 7. (a) Pyroelectric Thermal Image Transducer Specimen in Metallo-ceramic Case and (b) Compact Pyroelectric Thermal Image Transducer Based Thermal Imager

мерения пироэлектрических свойств мишеней показали, что максимальная пироэлектрическая чувствительность мишени ($p = (0,2 \div 0,5) \cdot 10^4 \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) характерна для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности пленки (длина $\sim 1 \text{ мкм}$, поперечный размер $\sim 100 \text{ нм}$).

Лучшие из образцов кристаллизованных пленок ДФТА имели хорошие пироэлектрические свойства (пирокоэффициент и коэффициент качества по напряжению), не уступающие ранее применяемым в пироприемниках (например, триглицинсульфат TGS, танталат лития LiTaO_3 , цирконат–титанат свинца с добавкой лантана PLZT и др.) [13–17].

Применение пленок дифенил-2,2',4,4'-тетраамина для мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя. Изготовление многослойной мишени пироЭОПа проводили следующим образом. На кремниевой пластине–носителе методом центрифугирования и термообработки формировали ПИ–слой толщиной $\sim 0,7 \text{ мкм}$. Затем в нем плазмохи-

мическим травлением создавали отверстия через напыленную металлическую маску с топологическим рисунком, полученным фотолитографией. Далее наклеивали металлические кольца (сталь 12Х18Н10Т) на поверхность многослойной структуры, отделяли их от носителя в виде мембран с протравленным рисунком и формировали пироэлектрический слой.

На основе проведенных исследований впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металло–керамическом корпусе (вакуум–плотная алюмооксидная керамика ВК94–1, сплав 29НК) (рис. 7, а), а также компактный тепловизор на основе пироЭОПа (см. рис. 7, б).

Изготовление действующего образца пироЭОПа с мишенью на основе ДФТА (шаг чувствительных элементов — 30 мкм) подтвердило результаты исследований и расчетов и позволило получить тепловое изображение с разрешением до 320×240 (при срав-

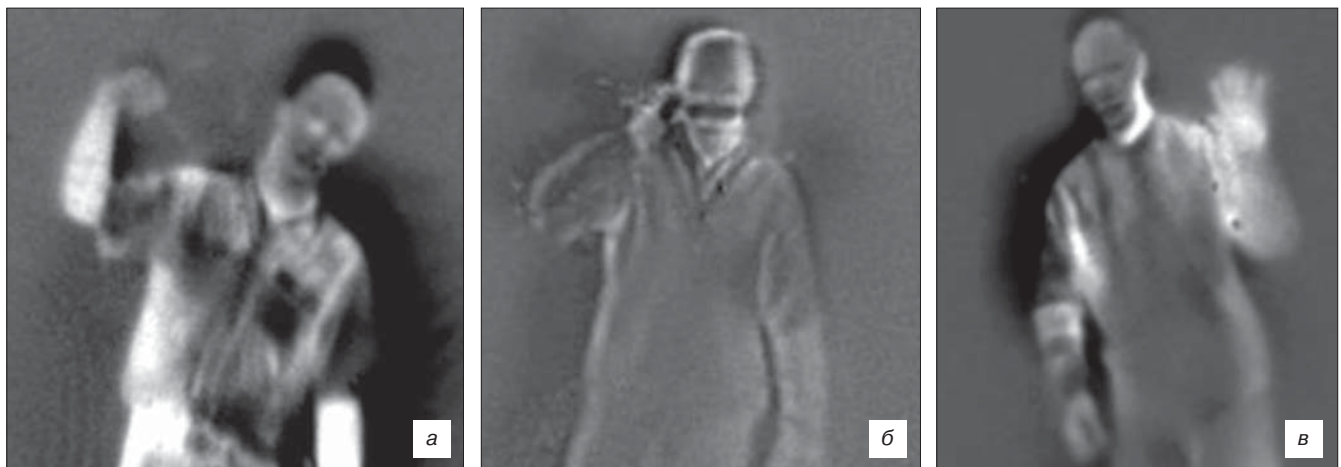


Рис. 8. Тепловые изображения, полученные на действующих образцах пироЭОПов с диаметром мишени 18 мм и рабочим спектральным диапазоном $\lambda = 8 \div 14 \text{ мкм}$:

а–в — представлены отдельные кадры видеоизображения с частотой 25 Гц

Fig. 8. Thermal Images Obtained with Working Pyroelectric Thermal Image Transducer Specimens with Target Diameter 18 mm and Working Spectral Range $\lambda = 8 \div 14 \text{ μm}$:
(a–в) Single Video Frames, 25 Hz

нительных испытаниях с микроболометрической матрицей) и температурной чувствительностью порядка 2 К в телевизионном формате (25 кадров/с) в режиме панорамирования (рис. 8).

Заключение

Установлено, что пленки ДФТА, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, имеют сферолитную поликристаллическую структуру. Показано, что максимальное значение пьезокоэффициента характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов (длина ~1 мкм, поперечный размер ~100 нм), плотно уложенных вдоль поверхности пленки.

Впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda = 8+14$ мкм, мишень диаметром 18 мм, число чувствительных элементов 640×480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная Al_2O_3 -керамика ВК94-1, сплав 29НЖ). Создан компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК-изображение с разрешением до 320×240 и температурной чувствительностью 0,2 К. Кроме того, изготовлена высоковакуумная установка (предельное остаточное давление до 10^{-10} мм рт. ст.) с возможностью предварительного испытания и отбора годных мишеней диаметром 18 мм для изготовления пироЭОПов.

Библиографический список

1. **Hanson, C. M.** Uncooled thermal imaging with thin-film ferroelectric detectors / C. M. Hanson, H. R. Beratan, D. L. Arbuthnot // Proc. of SPIE. Infrared Technology and Applications XXXIV. – 2008. – V. 6940. – Article N 694025. – 12 p. DOI: 10.1117/12.783853
2. **Романов, А. Н.** Молекулярная структура дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и природа пьезоэлектрических свойств тонких пленок на его основе / А. Н. Романов, С. К. Гулярян, С. М. Зорин, В. В. Козлов, Б. Г. Гончаренко, В. Д. Салов // Инж. вестн. Дона. – 2014. – № 2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2337> (дата обращения 10.04.2016)
3. **Виленик, Л. С.** Пьезоэлектрический электронно-оптический преобразователь — новый принцип преобразования инфракрасного излучения 8—14 мкм в видимое изображение без охлаждения / Л. С. Виленик, Г. И. Брюхневич, Б. Г. Гончаренко, С. М. Зорин, В. Д. Салов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2007. – № 1. – С. 45—48.
4. Пат. № 2325725 (РФ). Пьезоэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения / Б. Г. Гончаренко, Г. И. Брюхневич, В. Д. Салов, С. М. Зорин, Л. С. Виленик, В. А. Антипов. Заявл. 10.06.2006; Оpubл. 27.05.2008, Бюл. № 15.
5. Пат. № 2431120 (РФ). Растровый приемник инфракрасного изображения с внутренним усилением / Г. И. Брюхневич, Л. С. Виленик, Б. Г. Гончаренко, С. М. Зорин, В. Д. Салов. Заявл. 20.04.2011; Оpubл. 10.10.2011, Бюл. № 28.
6. **Игнатов, С. К.** Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Ч. 2. Оптимизация молекулярной геометрии и расчет физико-химических свойств / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород, 2010. – 80 с.
7. **Golovacheva, A. Y.** Ab initio calculation of torsion and inversion barriers of the amino group in aminopyrimidines / A. Y. Golovacheva, A. N. Romanov, V. B. Sulimov // J. Phys. Chem. A. – 2005. – V. 109, N 14. – P. 3244—3249.
8. Пат. № 2345439 (РФ). Способ изготовления пьезоэлектрического электронно-оптического преобразователя изображения и высоковакуумная установка, реализующая этот способ: / Б. Г. Гончаренко, Г. И. Брюхневич, Л. С. Виленик, В. Д. Салов, С. М. Зорин, Г. А. Вараксин, С. Ю. Карташов. Заявл. 17.03.2005, Оpubл. 27.01.2009, Бюл. № 3.
9. **Гридунова, Г. В.** Молекулярная и кристаллическая структура 2,2',4,4'-тетрааминодифенила при температуре — 120°C / Г. В. Гридунова, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Б. А. Чайнов // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, вып. 2. – С. 286—290.
10. **Буш, А. А.** Пьезоэлектрический эффект и его применения / А. А. Буш. – М.: МГИРЭА, 2005. – 212 с.
11. **Tetsuo Asaji.** Pyroelectricity of molecular crystals: benzene derivatives / Tetsuo Asaji, Alarich Weiss // Z. Naturforsch. – 1985. – Bd. 40a. – S. 567—754.
12. **Горелик, С. С.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.
13. **Певцов, Е. Ф.** Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок / Е. Ф. Певцов, А. С. Сигов, М. И. Малето, А. П. Святина // Тонкие пленки в оптике и электронике. Ч. 2: Сб. докл. 14 Междунар. симп. «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков (Украина), 2002. – С. 166—170.
14. **Александров, С. Е.** Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК-фотоприемников / С. Е. Александров, Г. А. Гаврилов, А. А. Капралов, Е. П. Смирнова, Г. Ю. Сотникова, А. В. Сотников // Журн. техн. физики. – 2004. – Т. 74, вып. 9. – С. 72—76.
15. **Edwards, M.** Measurement of the dielectric, conductance, and pyroelectric properties of MWCNT: PVDF nanocomposite thin films for application in infrared technologies / M. Edwards, P. Guggilla, J. Corda, S. Egarievwe // Proc. SPIE. Infrared Sensors, Devices, and Applications III. – 2013. – V. 8868. – Article N 88680E. DOI: 10.1117/12.2023097.
16. **Batra, A. K.** Pyroelectric properties of PVDF: MWCNT nanocomposite film for uncooled infrared detectors and medical applications / A. K. Batra, M. E. Edwards, P. Guggilla, M. D. Aggarwal, R. B. Lal // Integrated Ferroelectrics. – 2014. – V. 158, N 1. – P. 98—107. DOI: 10.1080/10584587.2014.957559
17. **Batra, A. K.** Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters / A. K. Batra, M. D. Aggarwal. – Bellingham (Washington, USA): SPIE Press, 2013. – 202 p.

Статья поступила в редакцию 2 июля 2015 г.

Diphenyl–2,2',4,4'–Tetraamine Properties and the Thin–Film Target of a Pyroelectric Thermal Image Transducer on its Basis

Sergey M. Zorin¹ — Head of Section (z-serg-m@mail.ru); **Boris G. Goncharenko**² — Chief Designer (goncharenko_b@mail.ru); **Vladimir V. Kozlov**³ — Associated Professor, Dr. Sci. (Eng.) (kozlov@ips.ac.ru); **Alexey N. Romanov**⁴ — Senior Scientist, Cand. Sci (Phys.–Math.) (alexey.romanov@list.ru); **Vladimir D. Salov**² — Division Head (2g0o0d6@mail.ru).

¹**Joint Stock Company «Russian Space Systems» (JSC «RSS»),**
53 Aviamotornaya Ul., Moscow 111250, Russia

²**Closed Joint-Stock Company «Infrasystems»,**
78 Profsoyuznaya Ul., Moscow 117393, Russia

³**National University of Science and Technology «MISIS»,**
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

⁴**Research Computer Center**
M. V. Lomonosov Moscow State University,
1, building 4, Leninskiye Gory, Moscow 119991, Russia

Abstract. Methods and results of studying diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine surface morphology and structure obtained during making the thin–film target of the Pyroelectric Thermal Image Transducer have been described. Quantum–chemical simulation (HF/MP2, cc–pVDZ base) of diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine (DPHTA) properties allows making conclusions on the nature of the pyroelectric properties of this polycrystalline material, since the hydrogen bonds between polycrystalline molecules are weaker than the intramolecular bonds.

The research techniques were X–ray diffraction analysis, optical microscopy in polarized light, scanning electron microscopy, Fourier–transform IR spectroscopy, surface charge measurements of pyroelectric sample during heating with the use of synchronous detection, testing of Pyroelectric Thermal Image Transducer targets on purpose–made high–vacuum technology equipment.

The methods of making pyroelectric targets have been described. We have manufactured the Pyroelectric Thermal Image Transducer ($\lambda = 8\text{--}14$ microns, 18 mm diam. target, 640x480 pixels) based on DPHTA in a metalloceramic case with a compact infrared imager having a resolution to 320x240 and a temperature sensitivity about 0.2 K in panning mode.

Keywords: Diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine, quantum chemical simulation, pyroelectric material, thin–film structure, thermal detector, Pyroelectric Thermal Image Transducer.

References

1. Hanson C. M., Beratan H. R., Arbuthnot D. L. Uncooled thermal imaging with thin–film ferroelectric detectors. *Proc. SPIE. Infrared Technology and Applications XXXIV*. 2008, vol. 6940, article no. 694025, 12 p. DOI: 10.1117/12.783853
2. Romanov A. N., Gularyan S. K., Zorin S. M., Kozlov V. V., Goncharenko B. G., Salov V. D. Difenil–2,2',4,4'–tetraamin molecular structure and the nature of the thin films based on it properties. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2014, no. 2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2337> (accessed: 10.04.2016). (In Russ.)
3. Vilenchik L. S., Brukhnevich G. I., Goncharenko B. G., Zorin S. M., Salov V. D. Pyroelectric thermal image transducer (PETIT) — a novel principle of transforming infrared (IR) radiation (8–14 μm) to visual image without cooling. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 1, pp. 45–48. (In Russ.)

4. Patent 2325725 (RF). *Piroelektricheskii elektronno–opticheskiy preobrazovatel' izobrazheniya* [Pyroelectric thermal image transducer]. B. G. Goncharenko, G. I. Brjuhnevich, V. D. Salov, S. M. Zorin, L. S. Vilenchik, V. A. Antipov, 2008. (In Russ.)

5. Patent 2431120 (RF). *Rastrovyyi priemnik infrakrasnogo izobrazheniya s vnutrennim usileniem* [Raster–type thermal detector with intrinsic gain]. G. I. Brjuhnevich, L. S. Vilenchik, B. G. Goncharenko, S. M. Zorin, V. D. Salov, 2011. (In Russ.)

6. Ignatov S. K. *Kvantovo–khimicheskoe modelirovanie molekulyarnoi struktury, fiziko–khimicheskikh svoystv i reaktivnoi sposobnosti*. Ch. 2. Optimizatsiya molekulyarnoi geometrii i raschet fiziko–khimicheskikh svoystv [Quantum chemical simulation for molecular structure, physicochemical properties and reaction capacity]. Nizhny Novgorod, 2010. 80 p. (In Russ.)

7. Golovacheva A. Y., Romanov A. N., Sulimov V. B. Ab initio calculation of torsion and inversion barriers of the amino group in aminopyrimidines. *J. Phys. Chem. A*. 2005, vol. 109, no. 14, pp. 3244–3249.

8. Patent 2345439 (RF). *Sposob izgotovleniya piroelektricheskogo elektronno–opticheskogo preobrazovatelya izobrazheniya i vysokovakuumnaya ustanovka, realizuyushchaya etot sposob* [A method of producing an pyroelectric thermal image transducer and high–vacuum technology equipment for its implementation]. B. G. Goncharenko, G. I. Brjuhnevich, L. S. Vilenchik, V. D. Salov, S. M. Zorin, G. A. Varaksin, S. Yu. Kartashov, 2009. (In Russ.)

9. Gridunova G. V., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Chayanov B. A. Molecular and crystalline diphenyl–2,2',4,4'–tetraamine structure at a temperature of –120°C. *Kristallografiya = Crystallography Reports*, 1983, vol. 28, no. 2, pp. 286–290. (In Russ.)

10. Bush A. A. *Piroelektricheskii effekt i ego primeneniya (uchebnoe posobie)* [Pyroelectric effect and its applications]. Moscow: MGIREA, 2005. 212 p. (In Russ.)

11. Tetsuo Asaji, Alarich Weiss. Pyroelectricity of Molecular Crystals: Benzene Derivatives. *Z. Naturforsch.* 1985, bd. 40a, s. 567–754

12. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskii i elektronno–opticheskii analiz* [X–ray and electron–optical analysis]. Moscow, MISiS, 1994. – 328 p. (In Russ.)

13. Pevtsov E. F., Sigov A. S., Maletov M. I., Svotina A. P. Physical characteristics complex measurements for ferroelectric thin films structures. *Tonkie plenki v optike i elektronike. Ch. 2: Sbornik dokladov 14–go Mezhdunarodnogo simpoziuma «Tonkie plenki v optike i elektronike»*. Kharkov (Ukraine), 2002. Pp. 166–170. (In Russ.)

14. Aleksandrov S. E., Gavrilov G. A., Kapralov A. A., Smirnova E. P., Sotnikova G. Yu., Sotnikov A. V. Relaxer ferroelectrics as promising materials for IR detectors. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2004, vol. 74, no. 9, pp. 72–76. (In Russ.)

15. Edwards M., Guggilla P., Corda J., Egariyev S. Measurement of the dielectric, conductance, and pyroelectric properties of MWCNT: PVDF nanocomposite thin films for application in infrared technologies. *Proc. SPIE. Infrared Sensors, Devices, and Applications III*. 2013, vol. 8868, article no. 88680E. DOI: 10.1117/12.2023097.

16. Batra A. K., Edwards M. E., Guggilla P., Aggarwal M. D., Lal R. B. Pyroelectric properties of PVDF: MWCNT nanocomposite film for uncooled infrared detectors and medical applications. *Integrated Ferroelectrics*. 2014, vol. 158, no. 1, pp. 98–107. DOI: 10.1080/10584587.2014.957559

17. Batra A. K., Aggarwal M. D. *Pyroelectric Materials: Infrared Detectors, Particle Accelerators, and Energy Harvesters*. Bellingham (Washington, USA): SPIE Press, 2013. 202 p.

Received July 2, 2015

УДК 53.043

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЛЕНТ КАТОДНЫХ СПЛАВОВ Pd—Ba и Pt—Ba

© 2015 г. В. Г. Костишин¹, С. Д. Калошкин¹, А. Ю. Адамцов¹, Н. Д. Урсуляк²,
А. Г. Налогин², Г. В. Дровенкова², М. Н. Хабачев², Е. К. Горский¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

²АО «НПП «Исток» им. Шокина,
ул. Вокзальная, д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия

Изучен примесный и фазовый состав лент катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных на установке дуговой плавки А 535.02ТО по технологии, разработанной в АО «НПП «Исток им. Шокина». Установлено, что концентрация вредных примесей (С, Zn, Cu, Al) в исследованных образцах не превышает допустимой нормы. Ленты состава Pd—Ba содержат повышенную концентрацию Ba, однако это не сказывается на их качестве.

Подтверждена обнаруженная ранее преобладающая двухфазность сплавов Pd—Ba и Pt—Ba: одна из фаз — интерметаллическое соединение (Pd₅Ba, Pt₅Ba), вторая — благородный металл (матрица). При этом интерметаллид очень неравномерно распределен в матрице металла платиновой группы, что существенно понижает эксплуатационные характеристики катодов на основе этих сплавов. Впервые показана высокая эффективность просвечивающей электронной микроскопии для исследования катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

В сплаве Pd—Ba впервые обнаружена фаза Pd₂O. Это может приводить к существенному понижению коэффициента вторичной электронной эмиссии и падению эксплуатационных характеристик приборов на базе этого сплава. Определен размер зерен Pd и Pd₅Ba в сплавах Pd—Ba, и зерен Pt и Pt₅Ba в сплавах Pt—Ba. Обнаружено, что во всех зернах Pd и Pt₅Ba наблюдается высокая плотность хаотически расположенных дислокаций, внутри зерен Pt₅Ba имеются напряжения. Приведены рекомендации по совершенствованию существующей технологии получения лент катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

Ключевые слова: металлоглинные катоды, сплавы Pd—Ba, Pt—Ba, эмиссионные свойства, металлы платиновой группы, интерметаллид, просвечивающая электронная микроскопия, примесный состав.

Введение

Одними из основных типов катодов, нашедших широкое применение в современной СВЧ-электронике, являются металлоглинные катоды. Этот тип катодов впервые был создан в СССР в АО «НПП «Исток» им. Шокина в начале 60-х годов 20 в. [1, 2].

Металлоглинные катоды обладают рядом свойств, характерных для чистых металлов: устойчивостью эмиссии к действию электронной бомбардировки, высокой электро- и теплопроводностью, гладкостью поверхности. Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии для разных сплавов составляет 1,8—3,0 [2]. Наиболее яркими представителями группы металлоглинных катодов являются катоды на основе сплавов Pd—Ba и Pt—Ba.

Сплавы Pd—Ba и Pt—Ba представляют собой двухфазные сплавы с массовой долей бария 0,5—2,0 %. Причем одна фаза — интерметаллическое соединение (Pd₅Ba, Pt₅Ba), вторая — благородный металл. Эмиссионные свойства Pd—Ba и Pt—Ba (работа выхода ϕ , коэффициент вторичной

эмиссии σ) обусловлены адсорбцией пленки бария, источником которого является соединение интерметаллида [2—4].

Существенным недостатком сплавов на основе металла платиновой группы и бария является неоднородное распределение интерметаллида в матрице благородного металла. Такая особенность фазового состава этих катодных сплавов приводит к уменьшению технических характеристик эмиссионных приборов на их основе. Таким образом, технология получения данных катодов требует доработки.

Цель работы — изучение с использованием современных аналитических методов примесного и фазового составов, а также дефектности катодных сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных по промышленной технологии.

Образцы и методы исследования

Сплавы получали с помощью установки дуговой плавки А535.02ТО с нерасходуемым вольфрамовым электродом по технологии, разработанной в АО «НПП «Исток» им. Шокина [5, 6].

Костишин Владимир Григорьевич¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Калошкин Сергей Дмитриевич**¹ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: inmin@misic.ru; **Адамцов Артем Юрьевич**¹ — e-mail: aay1990@gmail.com; **Урсуляк Назар Дмитриевич**² — e-mail: ursulyak@istokmw.ru; **Налогин Алексей Григорьевич**² — e-mail: alexeinalogin@gmail.com; **Дровенкова Г. В.**² — e-mail: drovenkova@istokmw.ru; **Хабачев Максим Николаевич**² — habachevmn@mail.ru; **Горский Евгений Константинович**¹ — e-mail: jacksonn1@rambler.ru.

В качестве исходных компонентов использовали барий металлический (ТУ 48–4–465–85), дополнительно очищенный до содержания основного компонента не менее 99,99 %, платину порошкообразную марки ПЛАП–0 с массовой долей основного элемента не менее 99,98 % (ГОСТ 14837–79) и палладий порошкообразный марки ПДАП–0 с массовой долей основного элемента не менее 99,98 % (ГОСТ 14836–82).

Применение порошков Pd и Pt с повышенным содержанием основного компонента обусловлено тем, что к катодным материалам предъявляют очень высокие требования по газосодержанию и содержанию примесей. Особенно вредными для катодных материалов являются такие примеси, как C, Zn, Cu и Al [6].

На воздухе барий очень активно окисляется, и для его сохранения необходимо создание специальных условий. Поэтому металлический барий, как правило, хранят в масле или в парафине. Непосредственно перед помещением бария в кристаллизатор для проведения процесса плавки с его поверхности удаляли парафин, масло и оксиды.

С целью получения более равномерного распределения интерметаллида в матрице благородного металла сплавы несколько раз отжигали [6]. После чего методом горячего прессования из каждого сплава прокатывали ленту толщиной 200 мкм. Объектами исследования служили куски ленты.

Идентификацию элементного состава объектов исследования проводили на стационарном рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией ARL 9900 Workstation IP3600 фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Использовали рентгеновскую трубку с родиевым анодом мощностью 3600 Вт. Измерения выполняли в вакууме. Прибор оснащен детекторами FPC и SC, кристаллами-анализаторами AX16C, AX09, AX03, PET, LiF200, LiF220.

Содержание Zn, Ba, Pt, Pd, Fe определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой

iCAP 6300 фирмы Thermo Scientific (США). Источник возбуждения спектров — индуктивно связанная плазма мощностью 750—1350 Вт. Измерение интенсивности аналитических линий выполняли в диапазоне 166—867 нм. Оптическое разрешение составляло 0,007 нм на длине волны 200 нм.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов осуществляли на дифрактометрах ДРОН–3М (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) и GaiXerflex фирмы Rigaku. В последнем случае в качестве источника рентгеновского излучения использовали трубку с железным анодом (рабочий ток — 25 мА, напряжение — 25 кВ). Длина волны излучения $\lambda = 0,193728$ нм. При регистрации спектров образцов использовали фильтр из Mn. Фокусировку рентгеновских лучей осуществляли по методу Брэгга—Брентано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM–2000 EX (Япония). Из лент Pd—Ba и Pt—Ba по специальной методике готовили образцы толщиной 100 мкм и диаметром 3 мм. В центральной части образца с помощью устройства Dimple Grinder фирмы Gatan модель 656 формировали сферическую лунку. Толщиной сплава в центре такой лунки составляла несколько десятков микрометров.

На последней стадии утонения образца использовали ионное травление. Ионное травление проводили с помощью установки Precision Ion Polishing System фирмы Gatan. Утонение в этом методе происходит за счет бомбардировки ионами аргона. После проведения финишной обработки толщина образца в центре лунки составляла 5—7 мкм.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты изучения примесного состава катодных лент Pd—Ba и Pt—Ba.

Таблица 1

Результаты исследования состава катодных лент Pd—Ba и Pt—Ba
[Pd—Ba and Pt—Ba Cathode Tape Composition Study Data]

Номер образца	Содержание элемента, массовая доля, %									
	C		Zn		Ba		Cu		Pt	Pd
	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт	Норма	Факт
1Э (Pt—Ba)	≤ 0,04	0,004	≤ 0,06	< 0,005	1,2—2,3	2,00	0,1	0,03	97,45 (основа)	0,042
2Э (Pd—Ba)	≤ 0,04	0,0034	≤ 0,06	< 0,005	0,5—2,0	2,65	0,1	0,02	0,043	96,6 (основа)
3Э (Pt—Ba)	≤ 0,04	0,0038	≤ 0,06	< 0,005	1,2—2,3	2,22	0,1	< 0,005	97,62 (основа)	0,007
4Э (Pd—Ba)	≤ 0,04	0,0044	≤ 0,06	< 0,005	0,5—2,0	2,71	0,1	0,04	0,149	95,96 (основа)

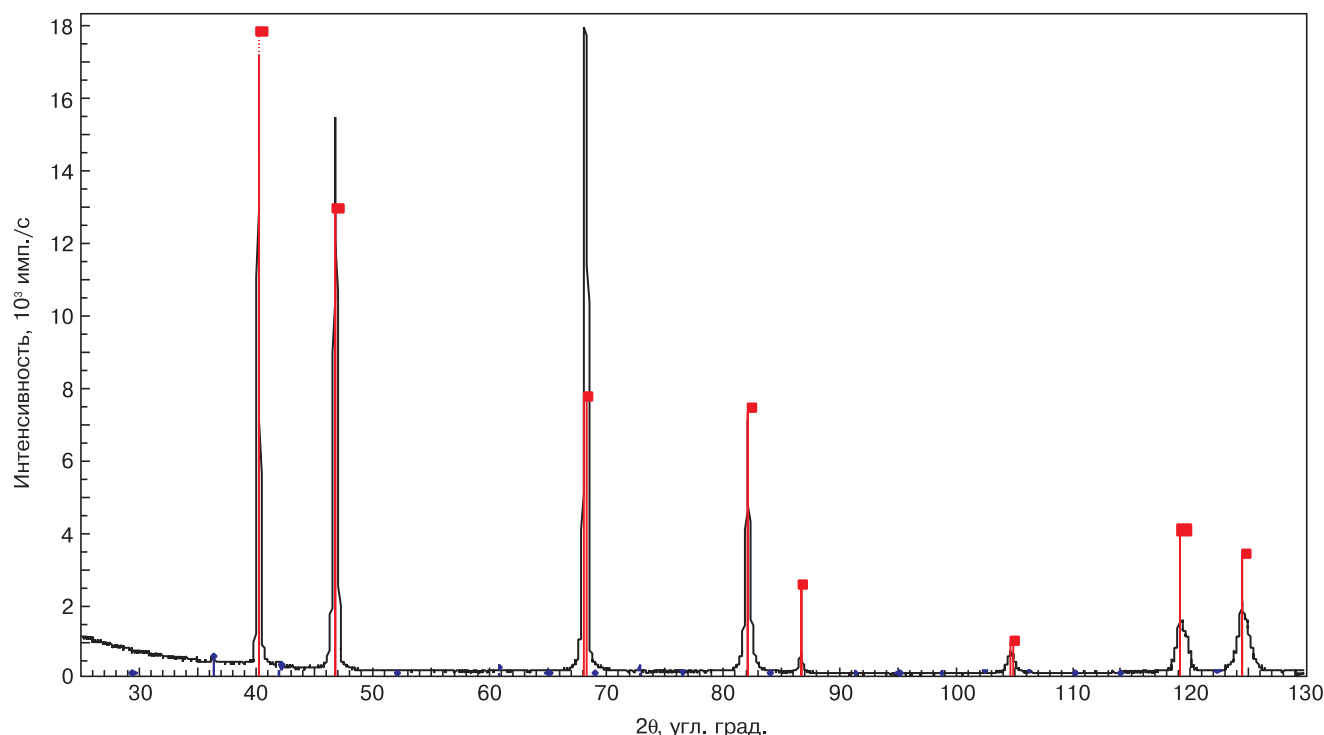


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма катодной ленты сплава Pd—Ba с содержанием фазы Pd_2O
 Fig. 1. Diffraction Pattern of Pd—Ba Cathode Alloy Tape Containing Pd_2O Phase

Обращает на себя внимание тот факт, что ленты состава Pd—Ba содержат повышенную концентрацию Ba. В то же время концентрация вредных примесей не превышает допустимой нормы (примесь алюминия в изученных образцах не обнаружена). Таким образом, применяемые исходные материалы (по своей чистоте) и используемая технология полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к уровню загрязнения конечного продукта на выходе.

Катодные ленты Pd—Ba. Фазовый анализ образцов ленты катодного сплава Pd—Ba показал, что преобладающими фазами в данном сплаве являются фазы Pd (матрица) и Pd_5Ba (интерметаллид в матрице). В некоторых образцах ленты удалось обнаружить фазу Pd_2O . Характерная рентгеновская дифрактограмма сплава Pd—Ba с содержанием фазы Pd_2O представлена на рис. 1.

На дифрактограмме видны дифракционные максимумы, соответствующие фазам Pd и Pd_2O (см. рис. 1).

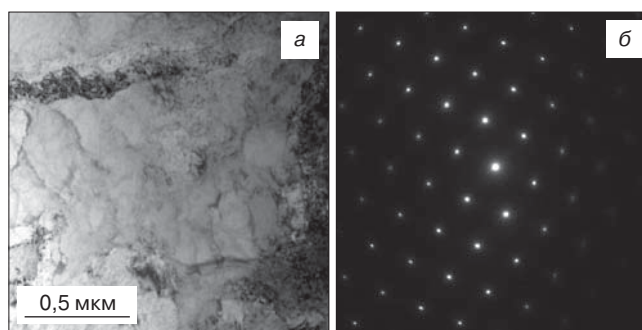


Рис. 2. ПЭМ-изображение внутренней структуры зерна Pd (а) и соответствующая данной области дифракционная картина (б)

Fig. 2. (a) TEM Image of Internal Structure of Pd Grain and (b) Diffraction Pattern of that Area

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что зерна основной фазы Pd крупные. Их размер составляет ~1 мкм. На рис. 2 приведено изображение отдельного зерна и соответствующая данной области картина дифрак-

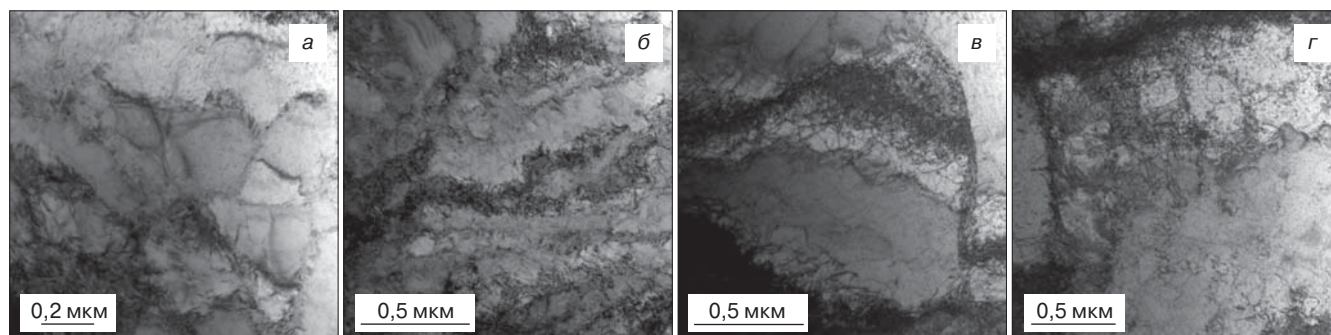


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения структуры образца катодной ленты на основе сплава Pd—Ba
 Fig. 3. Light Field TEM Images of Pd—Ba Cathode Alloy Tape Structure

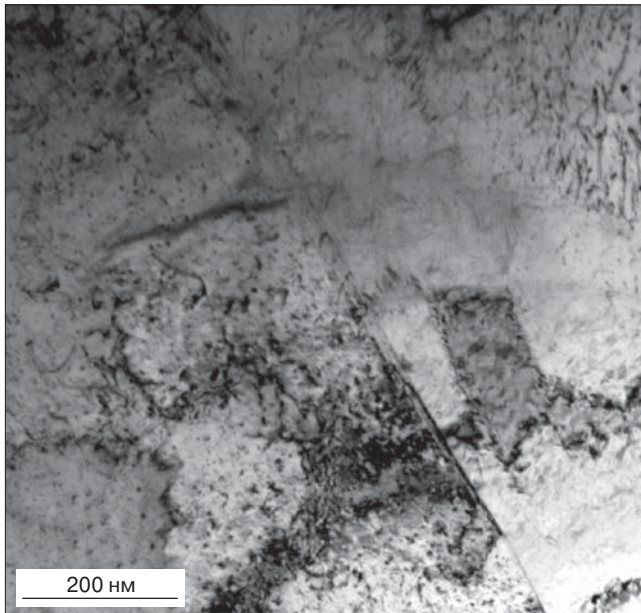


Рис. 4. ПЭМ–изображение границы двух зерен
Fig. 4. TEM Image of Grain Boundary

ции. Ось зоны [110]. Зерно фрагментировано, размеры субзерен составляют порядка 200 нм.

Обзорные изображения структуры образца Pd—Ba приведены на рис. 3. Во всех зернах наблюдается большая плотность хаотически расположенных дислокаций.

На рис. 4 приведены изображения высокоугловой границы между зернами в катодной ленте на основе сплава Pd—Ba.

На рис. 5 приведено изображение включения второй фазы. По данным энергодисперсионного анализа, это — фаза Pd_5Ba (было только одно зерно во всем тонком месте первого образца).

В табл. 2 приведены данные локального энергодисперсионного анализа. Отметим, что данные табл. 2 достаточно точно отражают реальную картину: содержание Ba в стехиометрическом Pd_5Ba составляет 20,51 % (вес.).

На рис. 6 представлено изображение стыка зерен фазы Pd с зернами фазы Pd_5Ba , обнаруженное в другом образце катодной ленты на основе сплава Pd—Ba.

В образце 1 катодной ленты на основе сплава Pd—Ba встречались также включения фазы Pd_2O . Пример такого включения приведен на рис. 7.

На рис. 8 приведено изображение структуры фазы Pd_2O и соответствующая данной области электронограмма. Размытость колец на дифракционной картине говорит о мелкодисперсной структуре этой фазы. Расположение рефлексов на кольцевой электронограмме соответствует фазе Pd_2O .

Катодные ленты Pt—Ba. Дифрактограммы образцов ленты катодного сплава Pt—Ba показали, что все образцы являются двухфазными и содержат фазу Pt (матрица) и Pt_5Ba (интерметаллид в матрице).

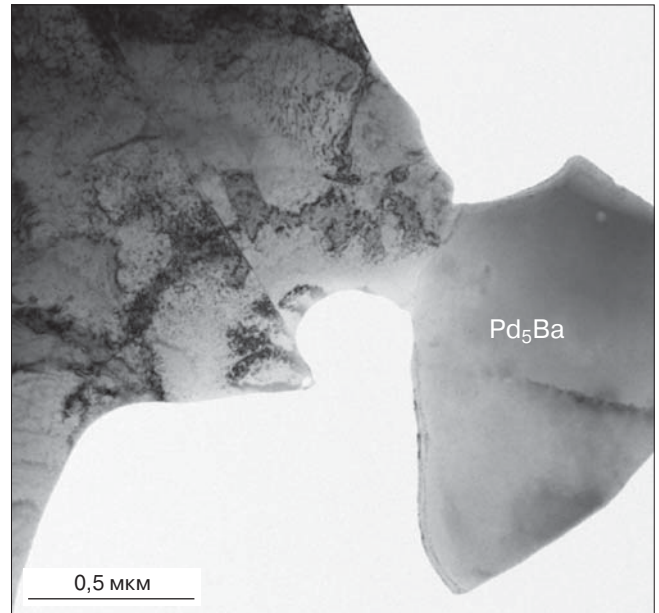


Рис. 5. ПЭМ–изображение отдельного зерна фазы Pd_5Ba образца катодной ленты на основе сплава Pd—Ba
Fig. 5. TEM Image of Single Pd_5Ba Phase Grain of Pd—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

Таблица 2

Данные локального энерго–дисперсионного анализа состава зерна фазы Pd_5Ba , изображенного на рис. 5

[Local Energy Dispersion Composition Analysis Data for Pt_5Ba Phase Grain Shown in Fig. 5]

Элемент	Содержание элемента	
	% (вес.)	% (ат.)
Pd	83,10	86,39
Ba	16,90	16,61

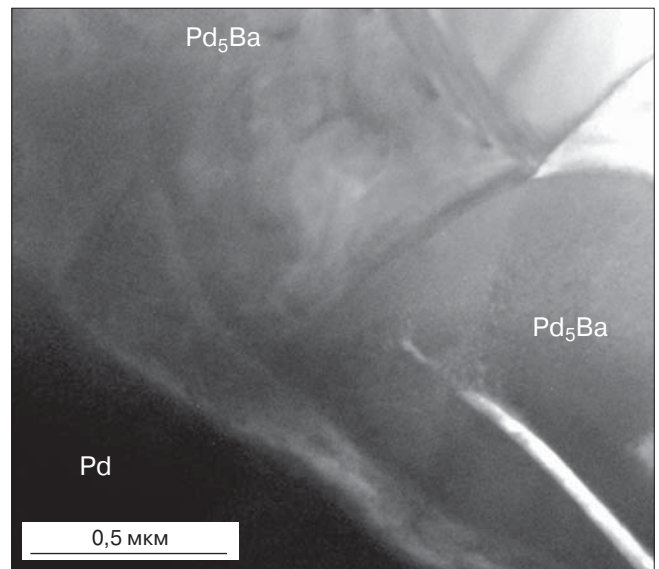


Рис. 6. ПЭМ–изображение стыка зерен фазы Pd с зернами фазы Pd_5Ba в катодной ленте на основе сплава Pd—Ba
Fig. 6. TEM Image of Grain Boundary between Phase Grain and Pd_5Ba Phase Grain in Pd—Ba Cathode Alloy Tape

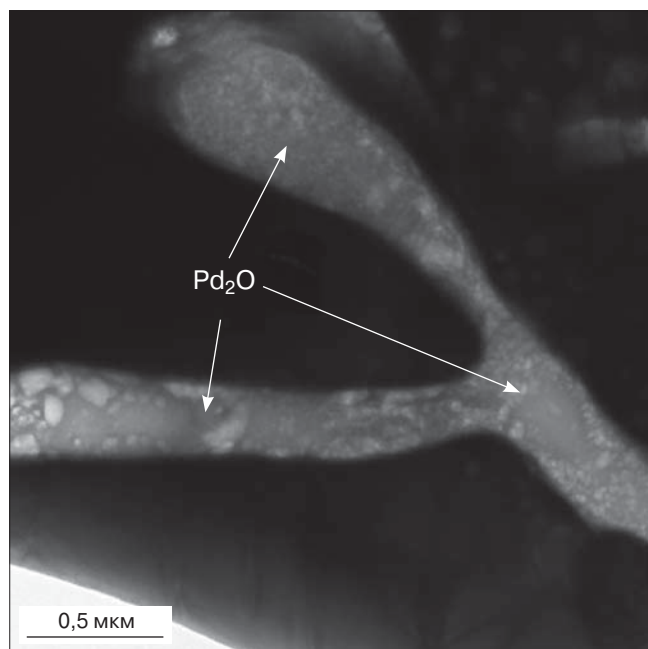


Рис. 7. Изображение включений фазы Pd_2O в образце катодной ленты на основе сплава Pd—Ba

Fig. 7. Image of Pd_2O Phase Inclusions in Pd—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

На рис. 9 приведена дифрактограмма образца ленты катодного сплава Pt—Ba .

На рис. 10 представлена дифракционная картина с локальной области образца, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Расположение дифракционных максимумов на кольцевой электронограмме отвечает фазе Pt . Наблюдаются отдельные рефлексы, принадлежащие фазе Pt_5Ba .

Фаза Pt — кристаллическая, мелкодисперсная. На рис. 11, а показано светловольное изображение, на котором хорошо видна дисперсная структура платины и крупное включение частицы фазы Pt_5Ba . На рис. 11, б представлено темнопольное изображение, полученное в рефлексе, принадлежащем фазе Pt_5Ba .

На рис. 12 приведены обзорные снимки структуры платины (матрицы) в образце ленты катодного сплава Pt—Ba .

Средний размер зерен составляет порядка 200—300 нм. Внутри зерен имеется достаточно высокая плотность хаотически расположенных дислокаций. Зерна фрагментированы, иногда фрагменты зерен разделены дислокационными сетками.

Более подробные изображения внутренней структуры зерна приведены на рис. 13. В отличие от зерен Pt , включения фазы Pt_5Ba достаточно со-

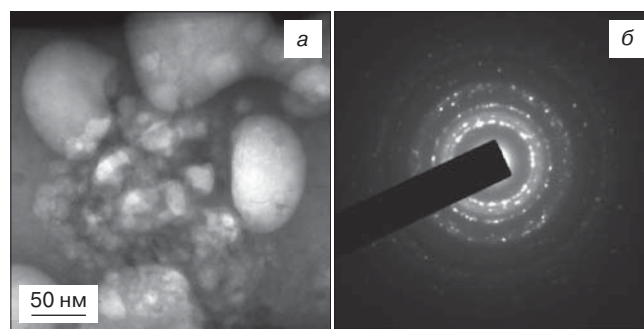


Рис. 8. ПЭМ-изображение структуры фазы Pd_2O (а) и соответствующая данной области дифракционная картина (б)

Fig. 8. (a) TEM Image of Pd_2O Phase Structure and (b) Diffraction Pattern of that Area

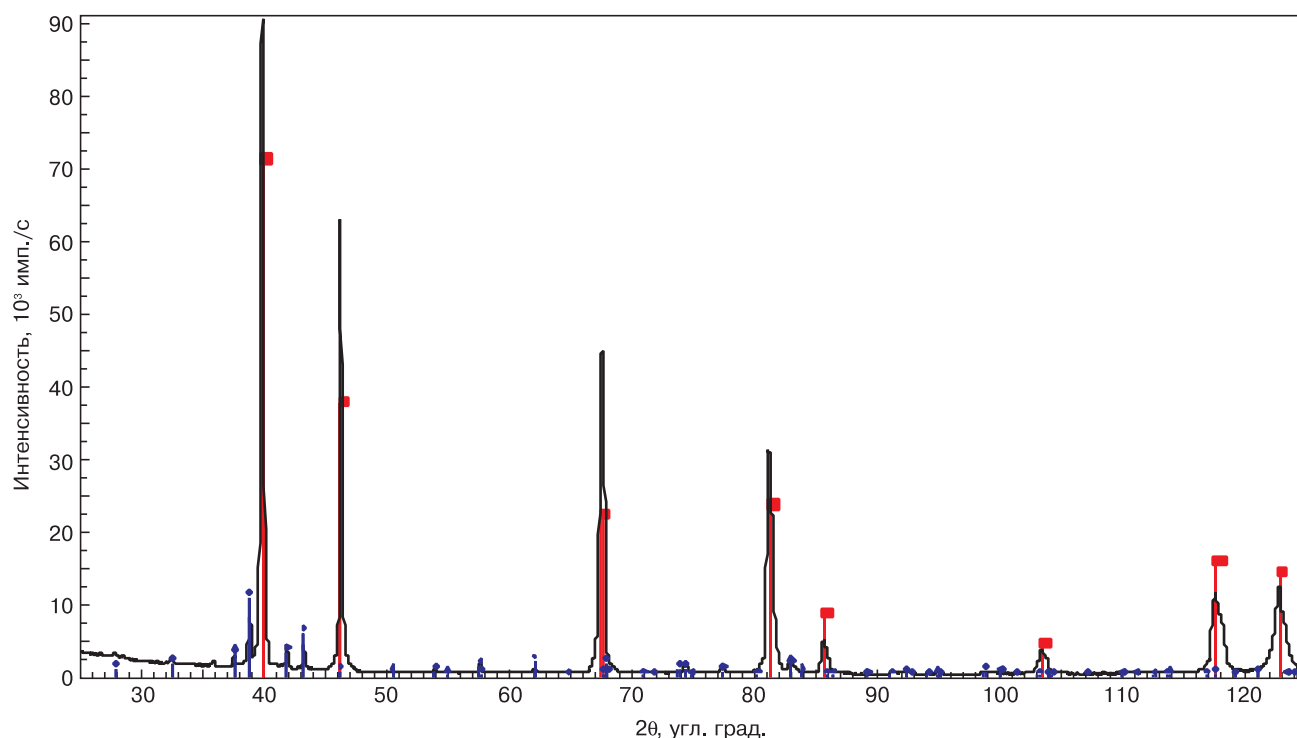


Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма от поверхности образца ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 9. Diffraction Pattern of Pt—Ba Cathode Alloy Tape Surface

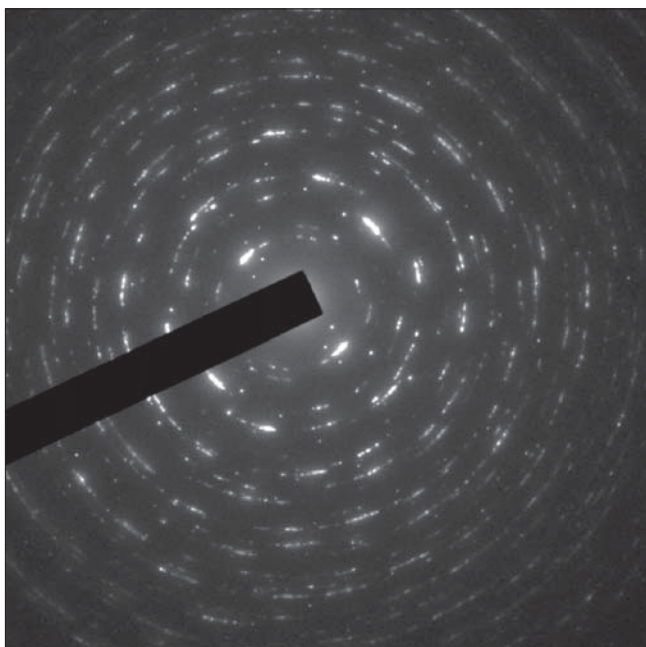


Рис. 10. Дифракционная картина с локальной области образца катодной ленты сплава Pt—Ba

Fig. 10. Diffraction Pattern of Pt—Ba Cathode Alloy Tape Local Area

вершенные. Экстинционные контуры в частицах Pt_5Ba говорят о наличии внутренних напряжений. Включения второй фазы гораздо крупнее, чем зерна платины, и составляют порядка единиц микрометра.

Таким образом, и в лентах Pd—Ba, и в лентах Pt—Ba обнаружена высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (дислокационных сеток), а также внутренних напряжений. Причина этого, по всей видимости, кроется в самой технологии получения катодных лент, в соответствии с которой сплав неоднократно проходит процесс механической прокатки [5, 6].

Таблица 3

Данные локального количественного элементного анализа в фазе интерметаллида Pt_5Ba образца ленты катодного сплава Pt—Ba
[Local Quantitative Element Analysis Data for Pt_5Ba Intermetallide Phase in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen]

Элемент	Содержание элемента	
	% (вес.)	% (ат.)
Область 1		
Ba L	10,12	13,79
Pt L	89,88	86,21
Область 2		
Ba L	10,45	14,22
Pt L	89,55	85,78

Пример включений фазы Pt_5Ba приведен на рис. 14.

Данные локального энергодисперсионного анализа подтверждают, что крупные частицы — это фаза Pt_5Ba . На рис. 15, а и б приведены светлопольные изображения границы фаз Pt и Pt_5Ba . На рис. 15, в и г представлены спектры, соответствующие областям анализа, приведенным на рис. 15, а и б.

Данные элементного анализа фазы в областях 1 и 2 приведены в табл. 3.

Следует отметить, что данные табл. 3 достаточно точно отражают реальную картину: содержание Ba в стехиометрическом Pt_5Ba составляет 12,34 % (вес.).

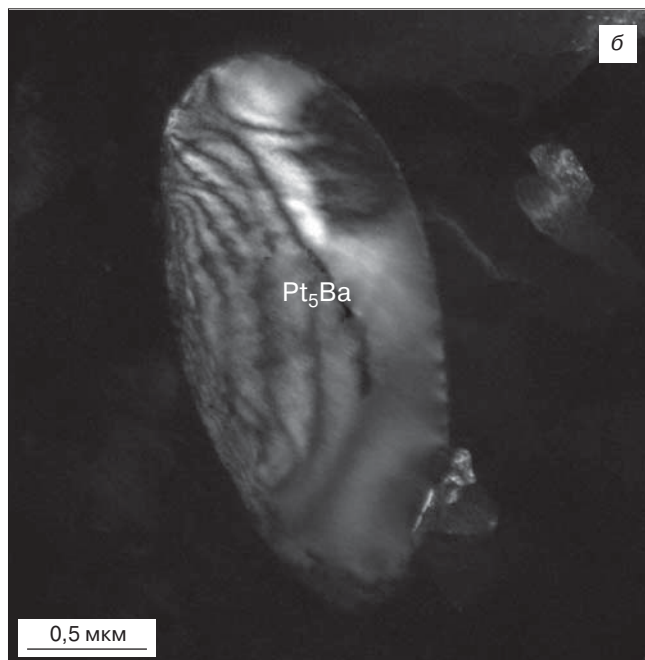
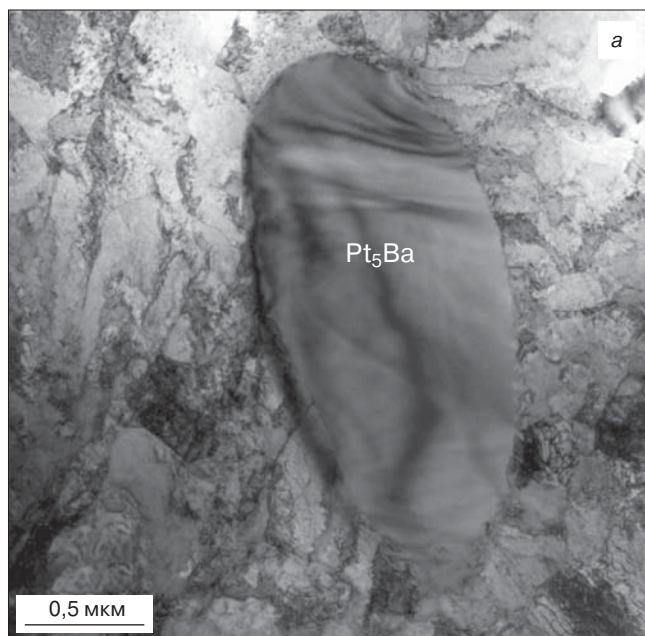


Рис. 11. Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения частицы фазы Pt_5Ba в образце ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 11. (a) Light Field and (б) Dark Field TEM Images of Pt_5Ba Phase Inclusion in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

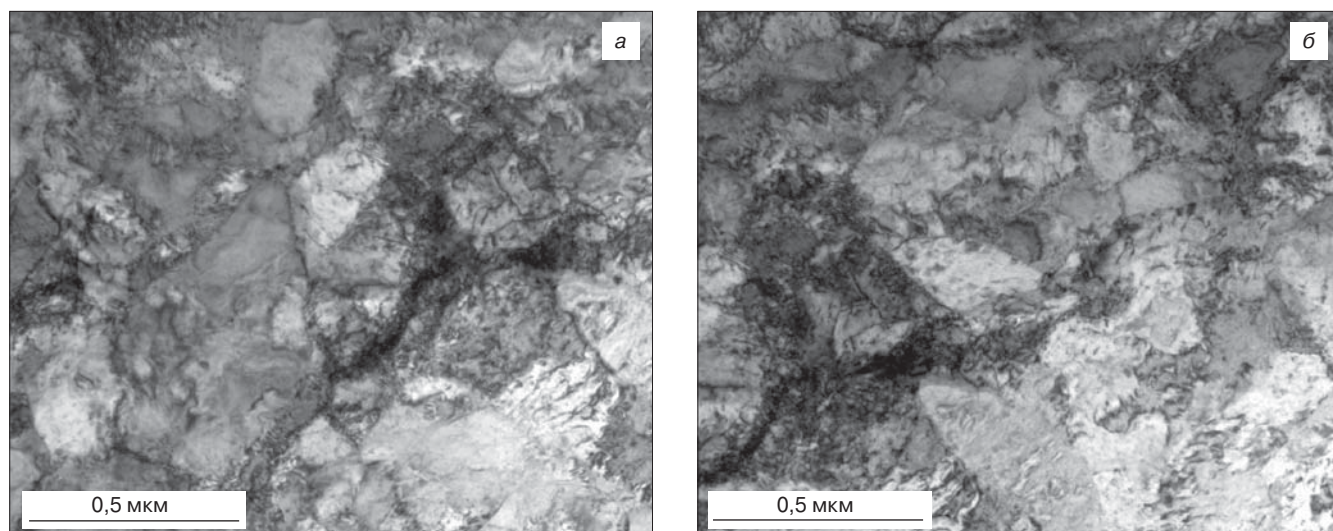


Рис. 12. Светлопольные ПЭМ–изображения дефектной мелкодисперсной структуры платины в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 12. Light Field TEM Images of Defective Fine Grained Platinum Structure in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

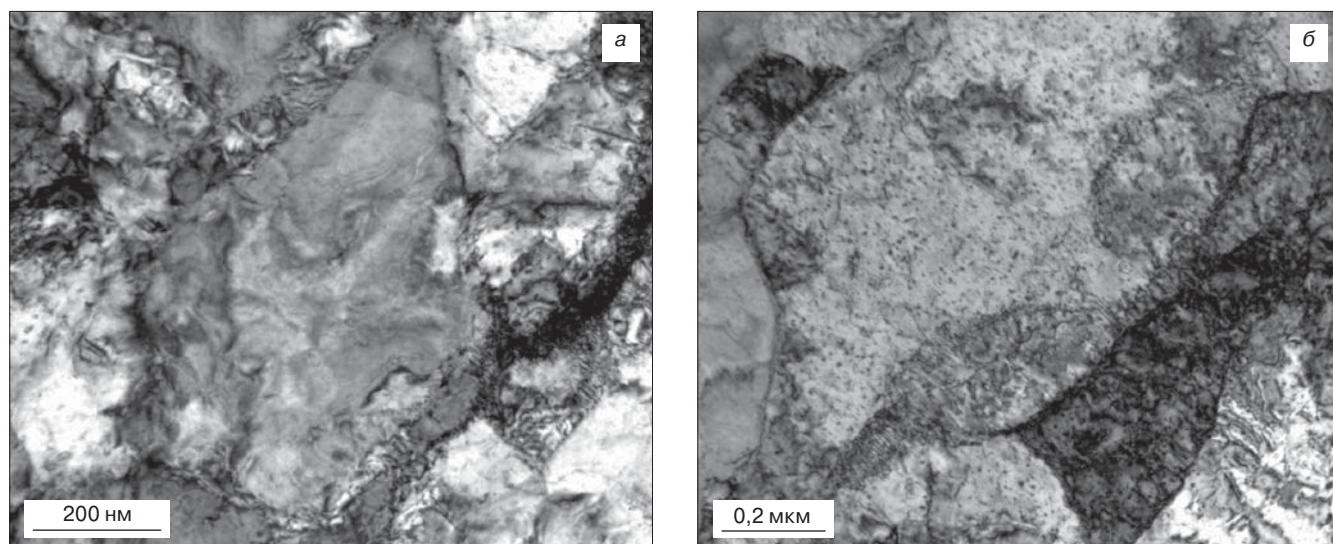


Рис. 13. ПЭМ–изображения внутренней структуры зерна платины в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 13. TEM Images of Internal Structure of Platinum Grain in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

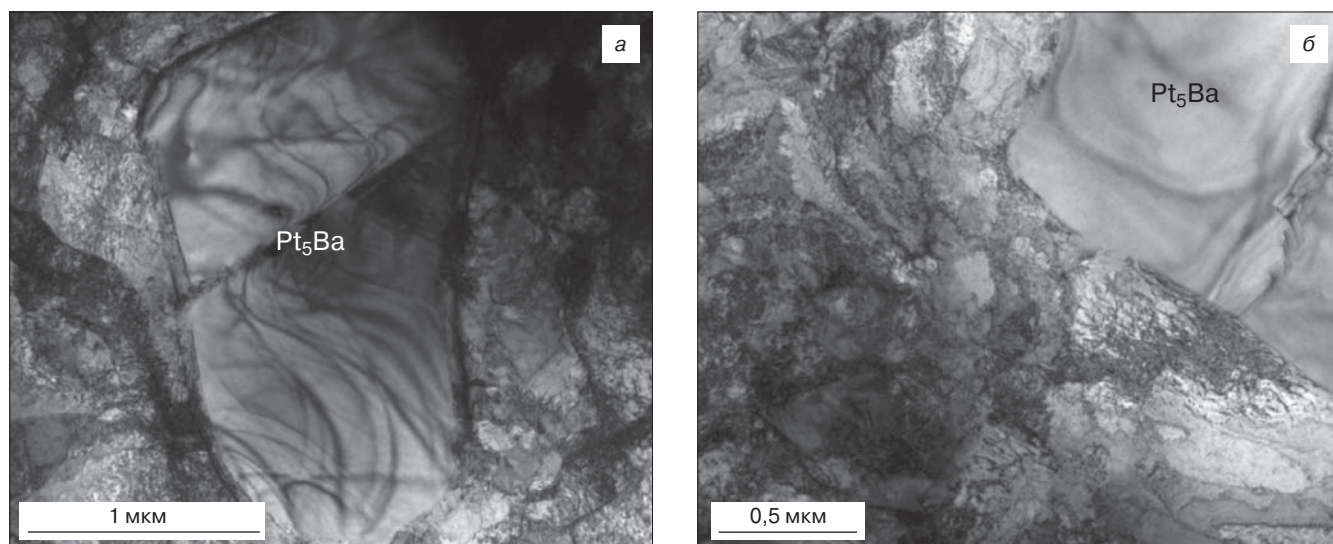


Рис. 14. ПЭМ–изображения отдельных крупных частиц фазы Pt₅Ba в образце ленты катодного сплава Pt–Ba

Fig. 14. TEM Images of Discrete Large Pt₅Ba Phase Particles in Pt–Ba Cathode Alloy Tape Specimen

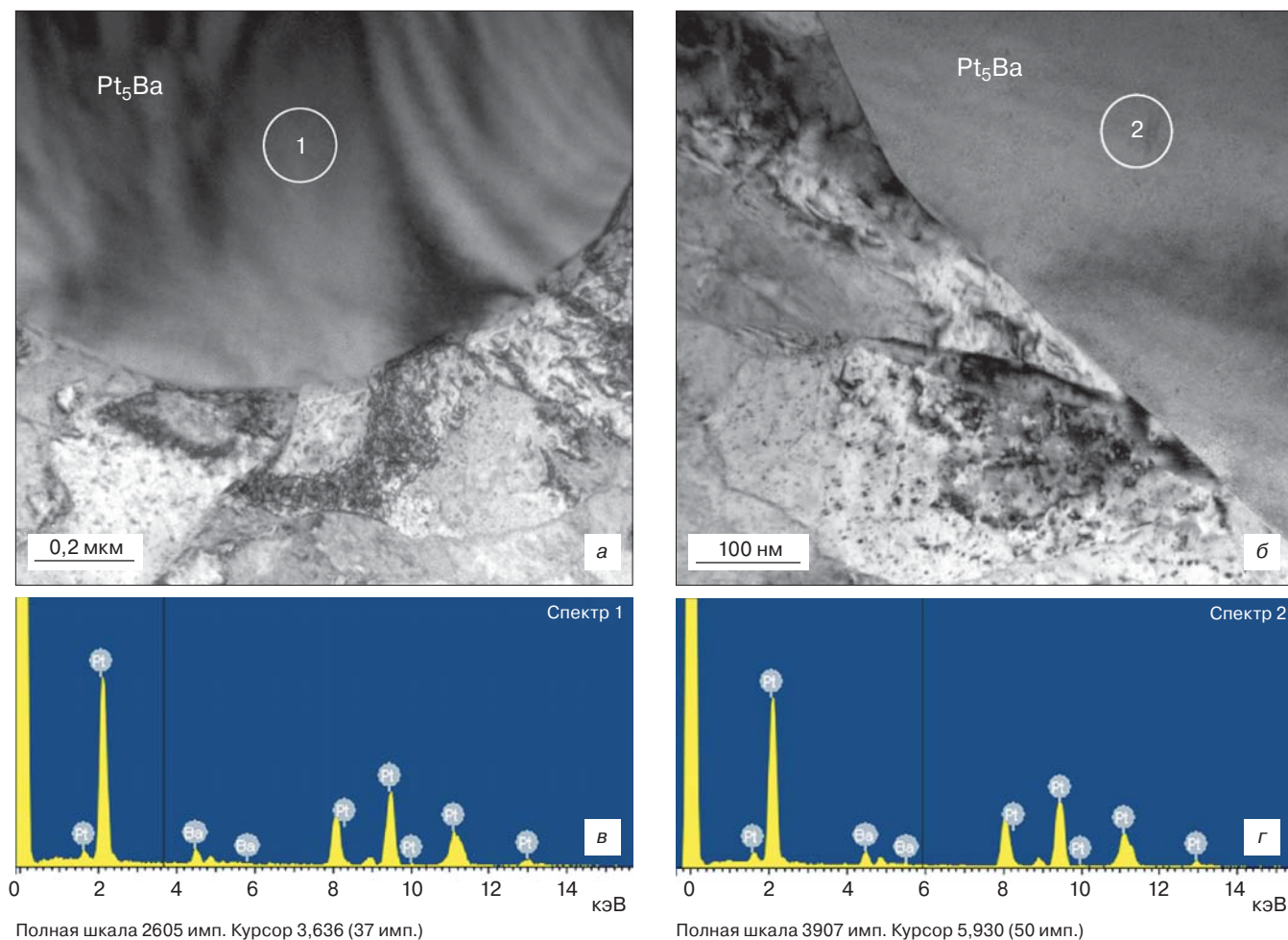


Рис. 15. ПЭМ-изображения зерен двух фаз (Pt и Pt₅Ba) и данные энерго-дисперсионного анализа в крупных включениях второй фазы для образца ленты катодного сплава Pt—Ba

Fig. 15. TEM Images of Two Phase Grains (Pt and Pt₅Ba) and Energy Dispersion Analysis Data for Large Second Phase Inclusions in Pt—Ba Cathode Alloy Tape Specimen

Заключение

Впервые с использованием самого современного аналитического оборудования проведено комплексное исследование фазового и примесного состава образцов катодных лент сплавов Pd—Ba и Pt—Ba, полученных по промышленной технологии, разработанной на АО «НПП «Исток» им. Шокина.

Разработана технология, которая позволяет получать сплавы Pd—Ba и Pt—Ba с концентрацией вредных примесей, не превышающей установленные к данным материалам нормы. Обнаружено повышенное содержание Ba в сплавах Pd—Ba, что не сказывается на качестве последних.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждена обнаруженная ранее двухфазность сплавов Pd—Ba и Pt—Ba. причем одна фаза — интерметаллическое соединение (Pd₅Ba, Pt₅Ba), вторая — благородный металл (матрица). Характерно, что интерметаллид очень неравномерно распределен в матрице металла платиновой группы.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в сплаве Pd—Ba

впервые обнаружена фаза Pd₂O. Наличие данной фазы может приводить к существенному понижению коэффициента вторичной электронной эмиссии и падению эксплуатационных характеристик приборов на базе катодных сплавов Pd—Ba. Исключить образование фазы Pd₂O в сплаве Pd—Ba можно, по-видимому, применяя операции отжига прессовки порошка Pd в атмосфере водорода при 950 °C непосредственно перед проведением операции плавки [7, 8].

В катодных лентах обоих составов обнаружена высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (дислокационных сеток) и внутренних напряжений, причиной которых является неоднократная механическая прокатка сплавов в соответствии с применяемой технологией получения.

Установлено, что в сплавах Pd—Ba зерна Pd — крупные (порядка 1 мкм), зерна фазы Pd₅Ba — от нескольких сотен нм до 1 мкм. Во всех зернах наблюдается высокая плотность хаотически расположенных дислокаций.

Установлено, что в сплавах Pt—Ba зерна Pt — мелкие (в несколько сотен нм), а зерна Pt₅Ba — крупные (составляют несколько мкм) и более совершенные. Внутри зерен Pt₅Ba имеются напряжения.

С целью увеличения однородности распределения интерметаллида в сплавах Pd—Ba и Pt—Ba требуется доработка технологии. Увеличение однородности такого распределения позволит существенно повысить эксплуатационные характеристики приборов на основе данных сплавов и увеличить процент выхода годных приборов.

Библиографический список

1. Дюбуа, Б. Ч. Эмиссионная электроника, нанотехнология, синергетика (к истории идей катодной технологии) / Б. Ч. Дюбуа, О. К. Култашев, О. В. Поливикова // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2008. – Вып. 4 (497). – С. 3–22.
2. Дюбуа, Б. Ч. Металлосплавные катоды для применения в СВЧ-приборах с высокой плотностью тока / Б. Ч. Дюбуа, Е. М. Земчихин, О. К. Култашев, А. П. Макаров, А. А. Негирев, О. В. Поливикова, С. Е. Рожков // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2013. – Вып. 4 (519). – С. 196–199.
3. Мясников, А. С. Металлосплавные катоды для магнетронов миллиметрового диапазона с торцевой пушкой / А. С. Мясников. Дисс. ... канд. техн. наук. – Саратов : Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, 2011. – 114 с.
4. Дюбуа, Б. Ч. Современные эффективные катоды / Б. Ч. Дюбуа, А. Н. Королев // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2011. – Вып. 1 (508). – С. 5–24.
5. Есаулов, Е. П. Методы электроплавки при разработке сплавов для радиоэлектроники / Е. П. Есаулов // Электрометаллургия. – 2011. – № 4. – С. 30–33.
6. Пашков, А. Н. Разработка технологии производства катодных сплавов на основе металлов платиновой группы для мощных электровакуумных СВЧ-приборов / А. Н. Пашков, Ю. В. Романова, Р. Н. Попов, О. В. Дубинина, М. Н. Хабачев // Электронная техника. Сер. 1: СВЧ-техника. – 2014. – Вып. 4 (523). – С. 73–77.
7. Дюбуа, Б. Ч. Влияние водорода на обезгаживание и активирование катодов на основе сплава палладия с барием / Б. Ч. Дюбуа, А. Я. Сытник // Электронная техника. Сер. 1: Электроника СВЧ. – 1976. – Вып. 6. – С. 68.
8. Ли, И. П. Использование водородно-вакуумной обработки порошков палладия для получения эффективных металлосплавных катодов безнакального магнетрона / И. П. Ли, Г. Г. Боднарченко // Перспективные материалы. – 2012. – № 1. – С. 30–34.

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» в рамках договора № 33/241–13 от 11 ноября 2013 г. на выполнение составной части научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы «Разработка технологий создания катодных сплавов на основе щелочноземельных и редкоземельных металлов для мощных электровакуумных СВЧ-приборов», шифр «Электровакуум – МИСиС» (тема № 1219111).

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 212–220.

Study of the Phase and Impurity Composition of Pd—Ba and Pt—Ba Cathode Alloys

Vladimir G. Kostishyn¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS (drvkostishyn@mail.ru); Sergey D. Kaloshkin¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. (inmin@misiss.ru); Artem Yu. Adantsov¹ (aay1990@gmail.com); Nazar D. Ursulyak² (ursulyak@istokmw.ru); Aleksey G. Nalagin² (alexeinalagin@gmail.com); G. V. Drovenkova² (drovenkova@istokmw.ru); Maxim. N. Chabachev² (habachevmn@mail.ru); Eugene K. Gorski¹ (jakksonn1@rambler.ru).

¹National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia

²JSC «RPC «Istok» named after Shokin», 2a Vokzalnaya Ul., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia

Abstract. We have studied the phase and impurity composition of Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloys obtained on an A 535.02TO arc melting plant using a technology developed by AO Shokin NPP Istok. The study showed that the concentration of detrimental impurities (C, Zn, Cu, Al) in the specimens is within the allowed range. Pd—Ba tapes are rich in Ba but this does not compromise their quality. We have confirmed the earlier found domination of two-phase composition in Pd—Ba and Pt—Ba alloys where one of the phase is an intermetallic compound (Pd₅Ba, Pt₅Ba) and the other is a noble metal (the matrix). The intermetallide is distributed in the platinum metal matrix quite inhomogeneously, this tangibly impairing the operation parameters of cathodes produced from these alloys. For the first time we have shown the high efficiency of transmission electron microscopy for studying Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloys. We have for the first time found the Pd₂O phase in Pd—Ba. It may significantly reduce the secondary electron emission coefficient and the quality of devices based on this alloy. We have determined the Pd and Pd₅Ba grain size in the Pd—Ba alloys and the Pt and Pt₅Ba grain size in the Pt—Ba alloys. All the Pd and Pt₅Ba grains contain high densities of randomly arranged dislocations, and Pt₅Ba grains contain internal stresses. Recommendations have been given concerning the improvement of the current Pd—Ba and Pt—Ba cathode alloy tape technology.

Keywords: metal alloy cathodes, Pd—Ba and Pt—Ba alloys, emission properties, platinum group metals, intermetallide, transmission electron microscopy, phase analysis, impurity composition, secondary electron emission coefficient.

References

1. Djubua B. Ch., Koultashev O. K., Polivnikova O. V. Emission electronics, nanotechnology, synergetics (To the history of ideas in cathode technolog. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH-Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2008, no. 4 (497), pp. 3–22.
2. Djubua B. Ch., Zemchikhin E. M., Koultashev O. K., Makarov A. P., Negirev A. A., Polivnikova O. V., Rozhkov S. E. Floatable metal cathodes for use in microwave devices with high current density. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH-Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2013, no. 4 (519), pp. 196–199.
3. Myasnikov A. Metal Floatable cathodes for magnetrons millimeter range with the end gun. Diss. for the degree of Ph.D. Tehn. Sci. Saratov: Saratov State Technical University named after Yu. A. Gagarin, 2011. 114 p.
4. Djubua B. Ch., Korolev A. N. Modern effective cathodes (To the history of their creation in FSUE «RPC «Istok». *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH-Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2011, no. 1 (508), pp. 5–24.
5. Esaulov E. P. Methods of electric melting in the development of special alloys for the electronics. *Electrometallurgy*, 2011, no. 4, p. 30–33.
6. Pashkov A. N., Romanova U. V., Popov R. N., Dubinina O. V., Khabachev M. N. The development of production technology for cathode alloys based on platinum group metals for high-power electrovacuum microwave device. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: SVCH-Tekhnika = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Engineering*, 2014, no. 4 (523), pp. 73–77.
7. Djubua B. Ch., Sytnik A. Ya. Effect of hydrogen outgassing and activation of cathodes based on palladium alloy with barium. *Electronnaya Tekhnika. Series 1: Elektronika SVCH = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Electronics*, 1976, no. 6, p. 68.
8. Lee I. P., Bondarenko G. G. Hydrogen–vacuum treatment of palladium powders for efficient metal–alloyed cathodes of non-heated magnetron. *Perspektivnye materialy*, 2012, no. 1, pp. 30–34.

Acknowledgements. The work was accomplished in National Research and Technology University MISiS within Agreement No. 33/241–13 as of November 11, 2013 for part of R&D work «Development of synthesis technology for cathode alloys based on alkaline–earth and rare–earth metals for high-power electric vacuum UHF devices», code Electrovacuum–MISiS (topic 1219111).

Received November 16, 2015

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 221–228.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-221-228

УДК 621.315.592:539.23

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ПОДЛОЖЕК SiC НА СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО И НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛЕНОК AlGaIn/GaN

© 2015 г. К. Л. Енишерлова, Т. Ф. Русак, В. И. Корнеев, А. Н. Зазулина

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

Дан анализ влияния объемных и поверхностных дефектов подложек SiC на структуру и некоторые электрофизические параметры выращенных на них эпитаксиальных слоев AlGaIn/GaN нитридных гетероструктур. В подложках из карбида кремния обнаружено наличие областей с внутренними напряжениями, источниками которых, как правило, являются пластинчатые включения, обогащенные углеродом. Экспериментально показано, что наличие внутренних напряжений в SiC может влиять на микрорельеф эпитаксиальных пленок в областях над напряженными участками. Установлено, что в областях эпитаксиальных пленок, выращенных над областями с внутренними напряжениями в объеме подложек SiC, наблюдается резкое ухудшение электрических параметров. В слоях AlGaIn/GaN обнаружено наличие ряда примесей, попадающих в них в процессе эпитаксии.

Ключевые слова: эпитаксиальные слои, нитридные гетероструктуры, пластинчатые включения, примесь.

Введение

Монокристаллический карбид кремния является наиболее перспективным по сравнению с сапфиром и кремнием подложечным материалом для выращивания эпитаксиальных слоев гетероструктур AlGaIn/GaN, особенно для силовой микроэлектроники. Это связано с высокой термической проводимостью, великолепными изолирующими свойствами и наличием хорошего соответствия параметров решетки SiC и GaN в базовых кристаллографических плоскостях. Ведущие мировые фирмы, занимающие лидирующие позиции на мировом рынке в секторе силовых приборов, уже давно обратили серьезное внимание на этот материал. В частности, компания Cree Inc. определила свое базовое направление как разработка и производство полупроводниковых приборов на основе SiC. В настоящее время она стала мировым лидером в производстве монокристаллических подложек из карбида кремния и эпитаксиальных структур на подложках из этого материала [1]. На данном этапе ведущими мировыми фирмами уже начат массовый выпуск НЕМТ–транзисторов, характеризующихся высокими значениями быстродействия, на SiC–подложках [2].

Качество подложек из SiC в значительной степени определяется свойствами слитков, которые пока нельзя считать совершенными. И это несмотря на то, что, начиная с 2006 г., только в Европе было запущено несколько интернациональных проектов по совершенствованию производства монокристаллического SiC диаметром 76–100 мм 4Н–политипа с улучшенными свойствами [3, 4].

Обычно для эпитаксиального роста гетероструктур AlGaIn/GaN используют монокристаллический SiC, выращенный в направлении [0001] с решеткой 4Н– или 6Н–политипа. Каждый политип характеризуется чередующимся набором одинаковых пар слоев Si–C. Эти слои развернуты относительно горизонтальной оси и оси с таким образом, что в каждом политипе они образуют как кубическую, так и гексагональную плотноупакованную решетку с определенными соотношениями между ними [5]. Поэтому параметр решетки a у всех политипов практически одинаков. Хотя параметр c , определяющий период идентичности, для разных политипов различен, часто при росте слитка одной политипной модификации образуются области другой модификации. Иногда политипные модификации последовательно вытесняют друг друга по всей по-

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, начальник лаборатории, e-mail: Enisherlova@pulsarnpp.ru; Русак Татьяна Федоровна — старший научный сотрудник; Корнеев Вячеслав Игоревич; Зазулина А. Н.

верхности роста, приводя к возникновению так называемых сэндвич-структур [6].

Установлено, что политипные включения являются одной из причин возникновения доменов в растущем слитке. Однако чаще возникновение доменов связано с винтовым дислокационным механизмом роста при наличии множества независимых центров зарождения. Границы доменов обычно представляют собой малоугловые наклонные границы. При этом разориентации соседних доменов, связанные с поворотами обычно вокруг оси [0001], по данным рентгеновского дифракционного анализа, не превышают 2—8°. На периферических областях может наблюдаться блочная структура с разворотом блоков до 40°. В слитках карбида кремния наблюдаются и другие виды структурных дефектов: микропоры, винтовые, краевые и смешанные дислокации, углеродные и другие включения. Наиболее серьезным дефектом, приводящим к фатальным последствиям при работе силовых приборов на основе SiC, считают микропоры — протяженные дефекты, вытянутые вдоль направления [0001], с полый областью ядра. В растущем кристалле карбида кремния могут возникать локальные механические напряжения вследствие наличия больших температурных градиентов, неоднородной фиксации затравки, появления политипных и других включений [7]. В последние два года достигнуты определенные успехи в получении монокристаллов SiC большого диаметра (до 150 мм) 4Н- и 6Н-политипов, в которых за счет оптимизации ростовых параметров значительно улучшено монокристаллическое совершенство материала [8].

Однако данные о том, как именно влияют перечисленные выше особенности и нарушения структуры карбида кремния на качество эпитаксиальной пленки, по существу, отсутствуют. Проблемы механической обработки пластин из карбида кремния также в настоящее время не до конца решены и в большинстве случаев являются секретом фирм, продающих такие подложки.

Уменьшение количества дефектов, связанных с несоответствием параметров решетки SiC и GaN обеспечивается тем, что при определенной концентрации Al в слое AlGaN зародышевые ячейки структуры AlGaN по оси с будут близки к атомарным ступенькам вицинальной поверхности SiC. По параметру a SiC (0,308 нм) ближе к AlN (0,311 нм), чем к GaN (0,3189 нм). Это позволяет вырастить на поверхности SiC в качестве зародышевых слоев AlN и AlGaN переменного состава, подобранные следующим образом.

1. Максимально приблизить параметры решеток подложки и пленки.

2. Свести к минимуму упругие напряжения, возникающие из-за рассогласования решеток.

3. Свести к минимуму плотность ростовых дислокаций, возникающих в результате релаксации напряжений.

Поверхности SiC практически не смачиваются GaN. Поэтому зародышевый слой AlN выступает в качестве хорошего смачивающего агента.

В некоторых работах сообщается о возможности диффузии примесей в GaN из подложки, в частности кислорода из сапфировой подложки [9] и кремния из подложки карбида кремния [10].

На данном этапе в РФ используют в основном подложки из этого материала, поставляемые зарубежными фирмами. Поэтому целью работы была оценка принципиальной возможности присутствия в подложках, на которых изготовлены поступающие в производство структуры, перечисленных выше дефектов, рассмотрение механизма их влияния на структурное совершенство и некоторые электрофизические параметры эпитаксиальных слоев.

Образцы и методика исследования

Для анализа была выбрана наиболее распространенная конструкция гетероструктур AlGaIn/GaN — классические однопереходные гетероструктуры [9]. Такая конструкция гетероструктур широко используется в мире для изготовления НЕМТ СВЧ-транзисторов. Она включает относительно толстый (2—3 мкм) буферный слой GaN и тонкий (10—25 нм) слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$ с содержанием алюминия $x = 0,26 \pm 0,3$.

Анализировали гетероструктуры AlGaIn/GaN диаметром 53 мм, выращенные методом МOCVD как отечественными, так и западными фирмами на подложках SiC с толщиной барьерного слоя 200 нм. Как правило, это были дополнительно нелегированные гетероструктуры с нелегированными верхними слоями $i\text{-AlGaIn}$ и $i\text{-GaN}$ толщиной 2,0—2,5 нм. Образцы были ориентированы в направлении [0001] без дополнительного поворота. В этом случае следует ожидать более существенного влияния погрешностей ориентации и макрорельефа на морфологию поверхности и однородность эпитаксиальной пленки.

Макроскопическую картину распределения полей упругих напряжений в объеме подложек наблюдали на макете установки экспресс-контроля в поляризованном свете, разработанной в ОАО «НПП «Пульсар» [10]. На экран выведена картина распределения упругих напряжений по всей площади пластины. Более подробное исследование областей с упругими напряжениями проводили на оптическом микроскопе с использованием контраста по Номарскому.

Состав наблюдаемых включений анализировали на растровом электронном микроскопе серии CAMSCAN-S4 с помощью рентгеновской приставки INCAENERGY. Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Для исключения зарядки поверхности образцов под электронным лучом на поверхность ряда образцов напыляли слой золота.

Нарушения структуры в слое GaN исследовали методом селективного травления в ортофосфорной кислоте при температуре 200 °С. Подложки карбида кремния травили в расплаве КОН при 500 °С. Для изучения распределения плотности дислокаций по глубине эпитаксиальных слоев использовали специальную методику, включающую последовательное сочетание процессов плазменного полирующего травления при фиксации глубины удаленного слоя с последующим селективным химическим травлением.

Для изучения распределения дислокационных скоплений по диаметру эпитаксиальных слоев использовали разработанный метод локального точечного травления.

Для оценки влияния структурных нарушений на электрические параметры снимали ВЧ $C-V$ - и $V-I$ -характеристики барьера Шотки: ртутный зонд — поверхность гетероструктуры. Измерения проводили при $T_{\text{ком}}$ на установке Semiconductor Measurement Sistem MDC CSM/Win с помощью ртутного зонда площадью 0,005 см² при планарном расположении зонда и второго электрода на анализируемой поверхности. Использование ртутного зонда позволяет проводить измерения непосредственно на выращен-

ных структурах, исследовать и сравнивать разные области структуры.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны наиболее характерные картины распределения размеров и расположения напряженных областей на площади структур (а) и наиболее напряженные участки, наблюдаемые в поле зрения микроскопа с контрастом по Номарскому (б). Наблюдаются контрастные или размытые полосы и локальные розетки напряжений с ярким черно-белым контрастом. В таблице приведены результаты электрофизических измерений, которые показали следующее:

- наличие даже очень крупных областей с внутренними напряжениями практически никак не сказывается на результатах измерений методом Холла;
- на областях с внутренними напряжениями наблюдается резкое возрастание тока утечки (обратная ветвь вольт-амперной характеристики);
- наличие областей с внутренними напряжениями приводит к более сильному сдвигу напряжения отсечки $U_{\text{отс}}$ в область отрицательных значений и

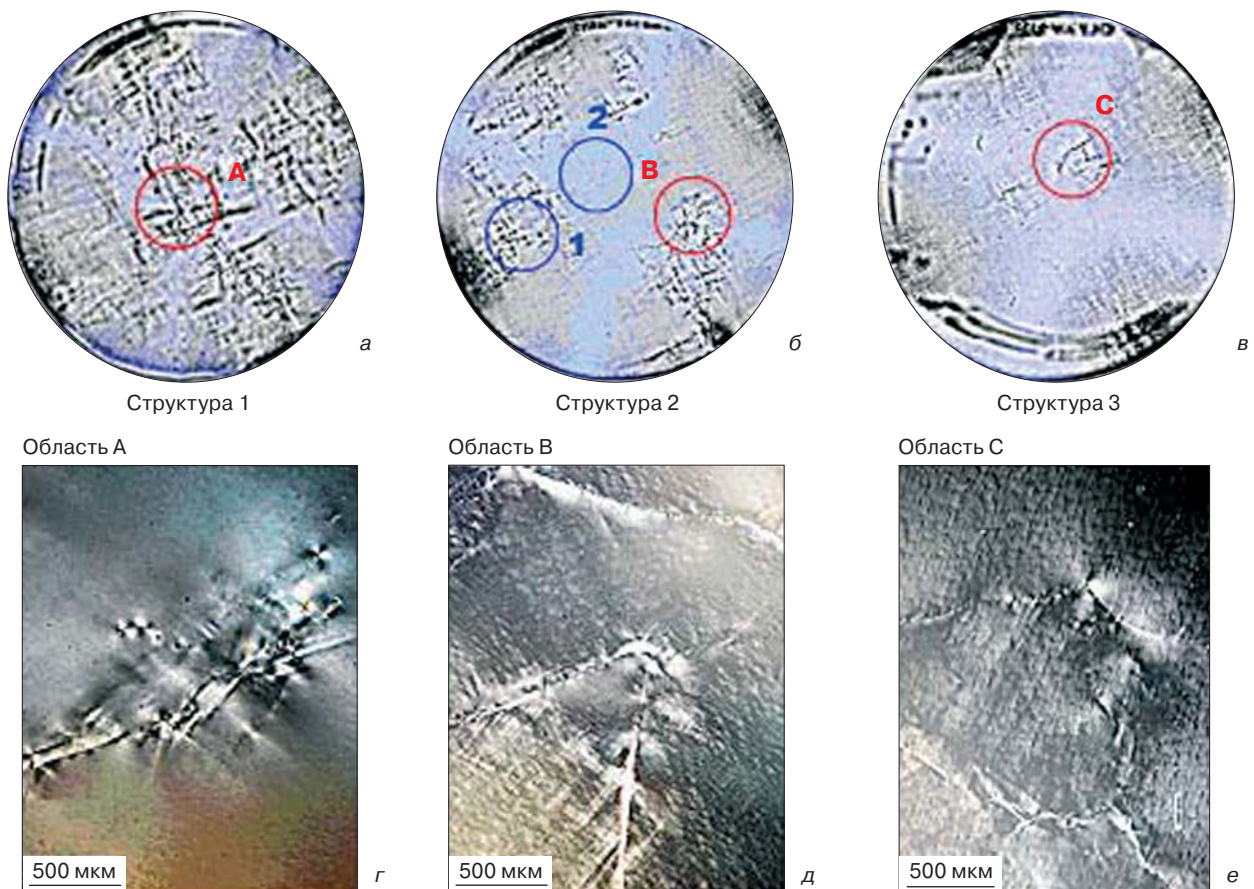


Рис. 1. Наиболее характерные картины распределения полей упругих напряжений в гетероструктурах: а–в — макроскопическая картина распределения полей упругих напряжений в объеме гетероструктур; г–е — наблюдение локальных областей гетероструктур в поле зрения микроскопа с контрастом по Номарскому

Fig. 1. Typical Distributions of Elastic Stress Fields in Heterostructures: (a–в) Macroimage of Elastic Stress Field Distribution in Heterostructure Bulk; (г–е) Local Heterostructure Region Images in Nomarsky Contrast

Электрофизические параметры исследованных гетероструктур AlGaIn/GaN
[Electrophysical Parameters of Test AlGaIn/GaN Heterostructures]

Структура	Измерения методом Холла			C—V-измерения		V—I-измерения
	Подвижность μ , см ² /В·с	Концентрация носителей заряда, см ⁻²	Слоевое сопротивление, Ом/кв.	C _{max} , пФ	Напряжение отсечки, В	Обратные токи, А
1	2070	$1,35 \cdot 10^{13}$	224	1450—1550	–6,5 ... –7	$3 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$
2	2070	$1,3 \cdot 10^{13}$	228	1300—1400	–7 ... –8	$5 \cdot 10^{-4}$ (обл. 1) — $1 \cdot 10^{-8}$ (обл. 2)
3	2080	$1,3 \cdot 10^{13}$	227	1300—1330	–4,3 ... –4,5	$2 \cdot 10^{-10}$ — $1 \cdot 10^{-8}$

к росту $C_{\min}$ при измерении на более низких частотах (100—1000 Гц). Кроме того, для гетероструктур с областями внутренних напряжений характерен существенный разброс значений электрических параметров.

Отсутствие чувствительности измерений, выполненных методом Холла, к наличию напряженных областей связано скорее всего с тем, что, согласно принятой методике, измерения значений подвижности и концентрации носителей заряда в канале являются усредненными для всей гетероструктуры.

C—V- и V—I-измерения проводят локально в определенных участках структуры. Это позволяет получить статистически значимую связь исследуемых параметров с напряженными областями. Локальный рост токов утечки и рост значения $C_{\min}$ при низких частотах, возможно, свидетельствуют о наличии паразитных каналов в буферном слое GaN и на границе AlGaIn—GaN. Сдвиг напряжения отсечки в область отрицательных значений свидетельствует о наличии положительного заряда в барьерном слое над областями с упругими напряжениями.

Подобные нарушения электрофизических параметров могут быть вызваны как наследованием упругих деформаций в растущем слое GaN, так и изменением системы ростовых нарушений структуры эпитаксиальной пленки.

Непосредственное влияние упругих деформаций может быть связано с взаимодействием полей упругих напряжений с макроскопической картиной поляризации, возникающей на гетерогранице нитридных соединений. Созданное макроскопической поляризацией электрическое поле вызывает ограниченное движение электронов в одном направлении и способствует образованию двумерного электронного газа [11]. В отсутствие внешних полей общая макроскопическая поляризация определяется суммой спонтанной поляризации равновесной структуры и пьезоэлектрической поляризацией, вызванной деформацией на гетерогранице. Расчеты, проведенные авторами, показали, что пьезоэлектрическая поляризация совпадает по знаку со спонтанной поляризацией. Это приводит к увеличению макроскопической поляризации.

Показанные в таблице картины распределения полей упругих напряжений, отличающиеся существенной неоднородностью, формируются в объеме

подложки. Однако при эпитаксиальном росте GaN на SiC упругая деформация связей атомов поверхности SiC воспринимается растущей пленкой. Наследуемая пленкой область неравномерного распределения напряжений нарушает равномерность макроскопической поляризации. Это, вероятно, и является причиной ухудшения и разброса значений электрофизических параметров в структурах с явно выраженными напряженными участками.

Наличие напряженных участков в подложке и пленке может приводить также к преимущественному перераспределению и накоплению в напряженных областях примесей, попадающих в растущую эпитаксиальную пленку. Это подтверждается исследованием поверхностного слоя напряженных участков структур с использованием сканирующего электронного микроскопа с рентгеновской приставкой (рис. 2, третья стр. обложки). В области с резко выраженной концентрацией напряжений обнаружено присутствие ряда случайных элементов, а на поверхности SiC после полного удаления GaN — только кислород из-за окисления поверхности SiC.

Для установления связи между наблюдаемой картиной напряженного состояния и формированием дефектов в растущей пленке проводили последовательное травление слоя GaN в ортофосфорной кислоте при 200 °С. Так как травление проводили капельным методом, то объем травителя и время травления подбирали отдельно для каждого эксперимента.

На рис. 3 (третья стр. обложки) показаны результаты последовательного травления напряженной области. После первого кратковременного этапа травления при включенных поляроидах четко проявляются в виде круглых фигур травления узловые точки, на которых до травления наблюдались розетки напряжений (см. рис. 3, а).

После второго этапа травления (фото с выключенными поляроидами) наблюдается в целом равномерный характер распределения дислокаций (см. рис. 3, б). Так как после первых двух этапов травления был снят слой не более 0,1 мкм, то картина на рис. 3, б характеризует распределение дислокаций в самой верхней части слоя GaN, непосредственно вблизи рабочей зоны AlGaIn.

В областях с максимальной концентрацией напряжений слой GaN протравливается до подложки.

ки SiC с образованием слегка ограненной фигуры травления. Вокруг таких фигур травления, а также в некоторых других областях (например, I, II, III) наблюдаются дугообразные скопления дислокаций (см. рис. 3, б). Дальнейшее травление приводит к быстрому разрастанию таких фигур травления при очень маленькой скорости травления слоя GaN в вертикальном направлении (см. рис. 3, в). Общая картина распределения напряжений практически не меняется, но выглядит не так отчетливо из-за массы дислокационных ямок травления. На поверхности SiC внутри наиболее крупных фигур травления наблюдаются мелкие черные включения пластинчатой формы (см. рис. 3, г). Анализ состава элементов в областях с такими включениями показал наличие кремния и углерода. Причем количество углерода существенно больше ожидаемого в соответствии со стехиометрическим составом. Кроме кислорода, неизбежно наблюдаемого при окислении поверхности SiC, другие примеси не обнаружены, что подтверждает чисто углеродный состав таких включений.

При разных позициях поворота поляроидов можно наблюдать, что эти включения являются мощными центрами концентрации напряжений (см. рис. 3, в).

Из рис. 3 видно, что при длительном травлении растущие фигуры травления на дислокациях препятствуют дальнейшему наблюдению. Для анализа дислокационной картины в более глубоких слоях GaN с поверхности структуры плазменным полирующим травлением удаляли слой GaN толщиной 1,5—2 мкм, затем провели последовательное травление поверхности в ортофосфорной кислоте. Наблюдение за трансформацией отдельных фигур травления позволяет предложить схему последовательности растворения слоя, а значит, и последовательности роста эпитаксиальной пленки (рис. 4, см. четвертую стр. обложки).

После кратковременного селективного травления наблюдаются фигуры травления в виде шестигранных пирамид с острыми вершинами (см. рис. 4, а). Плотность дислокаций практически такая же, как в самом верхнем слое (см. рис. 4, а). При следующих этапах травления формируются плоскодонные шестигульные ямки глубиной менее 0,1 мкм. Затем увеличиваются размеры и уменьшается глубина фигур травления с постепенным их полным растворением (см. рис. 4, б). Плотность дислокаций в самом нижнем слое резко уменьшается (см. рис. 4, в). Размер самых крупных фигур травления, дно которых достигло подложки, резко увеличивается. В их центре часто наблюдаются углеродные включения, показанные на рис. 3 (см. третью стр. обложки).

Из этих наблюдений следует, что удаление материала идет слоями. Каждая вновь образовавшаяся ямка доходит до следующего слоя и начинает расти в ширину, постепенно растворяясь, пока не удалится весь слой. Последними растворяются области вокруг

фигур травления, дно которых достигло подложки в первые минуты травления. На рис. 4, в показано, что вблизи них толщина неудаленного слоя больше, чем на остальной поверхности. Можно предположить, что рост слоя идет в обратной последовательности. По винтовому механизму растут крупные блоки с достаточно совершенной структурой. Когда первичные блоки начинают сливаться, дефекты, образующиеся на границе блоков из-за неидеального соответствия решеток, становятся центрами зарождения новых слоев. Структура этих новых слоев менее совершенна, чем слой, состоящий из первичных блоков, что соответствует данным рис. 4, а—в.

Из такого предположения о последовательности роста следует, что дислокационная структура верхнего рабочего слоя GaN не связана с подложкой, а определяется условиями роста последних слоев. В то же время как высота и однородность рельефа пленки в значительной степени определяются размерами первичных блоков, растущих непосредственно на подложке.

С целью уточнения роли нарушений структуры в карбиде кремния при формировании эпитаксиальной пленки проводили травление поверхности SiC (рис. 5, см. четвертую стр. обложки) после удаления слоя GaN на том же участке структуры, который показан на рис. 3, в расплаве KOH при 500 °C. Обычно травление SiC проводят при температуре не менее 600 °C. Однако при высокотемпературном травлении SiC скорость травления материала вблизи каких-либо включений намного больше, чем на остальной поверхности. Таким образом, имеется опасность полного вытравливания включений. Фигуры травления, наблюдаемые после ориентированного травления образовавшихся в результате этого полостей, точно соответствуют фигурам травления на микропорах, приведенным, например, в работе [7]. По таким фигурам травления невозможно точно определить первоначальную причину их образования: микропоры или включения. Медленное травление при 500 °C позволяет сохранить углеродные включения. Сравнение рис. 3, а и 5, а (третья и четвертая стр. обложки соответственно) показало, что удаление слоя GaN не изменяет картину напряженного состояния. На поверхности карбида кремния после травления выявляются фигуры травления как единичные, неравномерно распределенные, так и образующие малоугловые границы, разделяющие домены. Прямая связь между фигурами травления на поверхности карбида кремния и в слое GaN даже после длительного травления не существенна. Это обусловлено тем, что плотность дислокаций в карбиде кремния (10^2 — 10^3 см⁻²) на 2—3 порядка меньше, чем плотность дислокаций в GaN. В тех областях, где напряжения отсутствуют (область А), наблюдаются два вида фигур травления, образующих малоугловые границы: более крупные темные шестигранные ямки и слабовыраженные, более мелкие треугольные ямки.

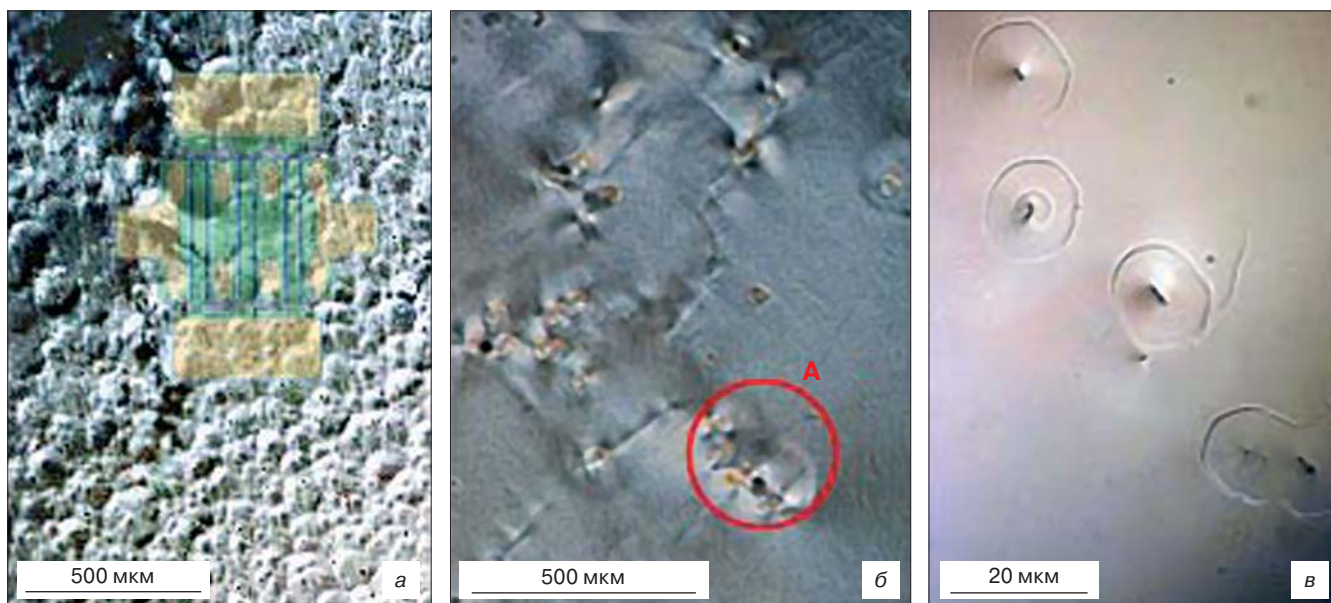


Рис. 6. Особенности рельефа поверхности на областях с упругими напряжениями:

а — соотношение между крупными фрагментами рельефа поверхности и контурами прибора; б, в — наличие углеродных включений в центре наиболее крупных выступов рельефа

Fig. 6. Surface Features in Elastically Stressed Regions:

(а) Comparison of Large Surface Features and Device Fragments; (б and в) Carbon Inclusions in the Center of Largest Surface Features

Согласно классификации, предложенной в работе [7], — это микропоры и дислокации с краевой компонентой соответственно. В напряженных областях (область Б) вместо шестиугольных фигур травления наблюдаются углеродные включения, которые и являются концентраторами напряжений. Микропоры считаются наиболее опасным видом дефектов при использовании эпитаксиальных структур для изготовления приборов. Эта опасность проявляется в том, что в части микропор формируются углеродные включения, образующие напряженные участки большой площади.

Из предложенной схемы роста эпитаксиальной пленки следует, что чем больше размер блоков в плоскости приборов, тем больше их высота. Следовательно, рост крупных блоков в местах образования включений и концентрации напряжений приводит к увеличению размеров и высоты рельефа в напряженных областях. Измерения на профилографе показали, что в ненапряженных областях высота рельефа не превышает толщины рабочего слоя AlGaIn (20 нм), а в напряженных областях наблюдаются выступы до 50—60 нм (рис. 6, 7). Это существенно превышает толщину рабочего слоя и может приводить

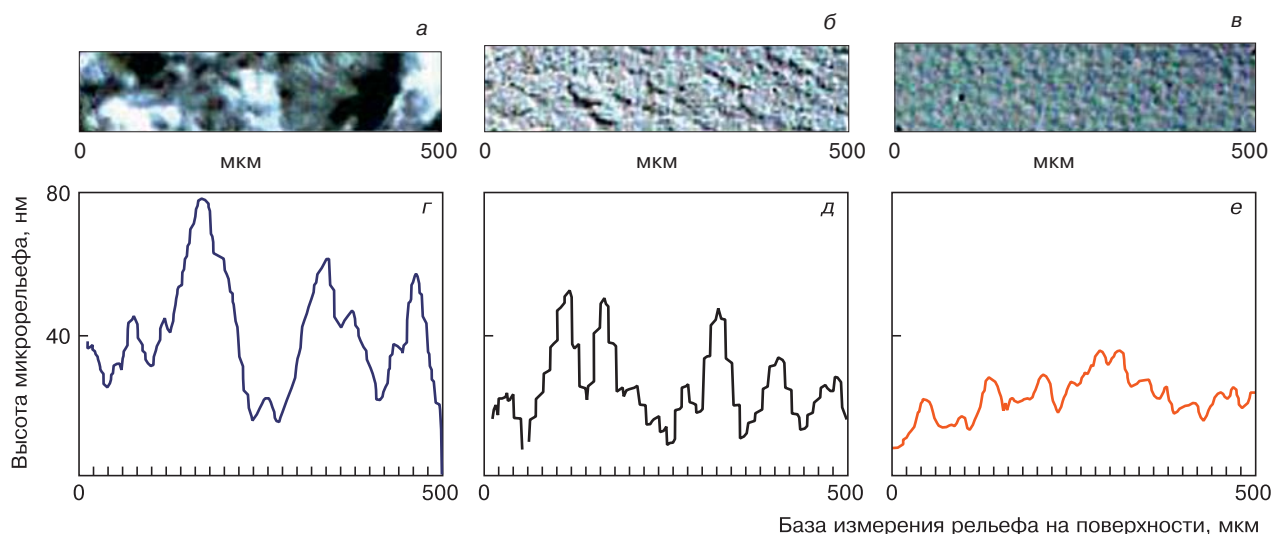


Рис. 7. Сравнение рельефа различных участков поверхности (а—в) и соответствующих им профилограмм (г—е) для структуры AlGaIn на SiC (а, б, г, д) и AlGaIn на Al₂O₃ (в, е):

а, г — напряженные участки; б, в, д, е — участки, свободные от напряжений

Fig. 7. Comparison of (а—в) Surface Features for Different Surface Regions and (г—е) Respective Profilograms for (а, б, г and д) AlGaIn Structure on SiC and (в and е) AlGaIn Structure on Al₂O₃: (а and г) Stressed Regions and (б, в, д and е) Stress Free Regions

к его неоднородности и ухудшению его структурного совершенства.

Заключение

Экспериментально показано, что наличие областей с упругими напряжениями в объеме подложки SiC приводит к резкому ухудшению параметров эпитаксиальных пленок AlGaIn/GaN, выращенных на таких подложках: росту токов утечки, сдвигу напряжения отсечки в область отрицательных смещений, разбросу параметров.

Установлено, что концентраторами напряжений, создающими картину упругих напряжений, являются пластинчатые включения размером до 5 мкм, обогащенные углеродом. Эти включения могут быть расположены как вдоль малоугловых границ, так и независимо от них.

Дислокационная структура SiC напрямую не определяет плотность и распределение дислокаций в верхнем слое GaN ($5 \cdot 10^5$ — 10^6 см⁻²). Плотность дислокаций в SiC вне малоугловых границ составляет 10^2 — 10^3 см⁻².

В эпитаксиальной пленке обнаружены примеси, не соответствующие стехиометрическому составу многослойной структуры, которые попадают в пленку в процессе ее роста.

Экспериментально показано, что на включениях, являющихся центрами максимальной концентрации напряжений в SiC, при эпитаксиальном росте создаются условия для преимущественного роста крупных зародышевых блоков, что приводит к изменению морфологии поверхности. Высота микрорельефа в напряженных областях может значительно превышать толщину рабочего слоя AlGaIn/GaN. Это может приводить к его неоднородности, нарушению кристаллографического совершенства.

Библиографический список

1. Курышева, Е. Силовые приборы компании Cree на основе карбида кремния / Е. Курышева // Компоненты и технологии. — 2011. — № 6. — С. 106—110.
2. Майская, В. Компоненты беспроводной связи — миллиметровая волна / В. Майская // Электроника: НТБ. — 2011. — № 6 (00112). — С. 42—49.
3. Loboda, M. J. Advances in SiC substrates for power and energy applications / M. J. Loboda, G. Chung, E. Carlson, R. Drachev, D. Hansen, E. Sanchez, J. Wan, J. Zhang // CS Mantech Conf. — Palm Springs (CA, USA), 2011.
4. Waltereit, P. Development of an epitaxial growth process on European SiC substrates for a low leakage GaN HEMT technology with power added efficiencies around and 65 % / P. Waltereit, S. Muller, L. Kirste, M. Prescher, S. Storm, A. Weber, B. Schauwecker, M. Hosch, J. Splettstober // CS Mantech Conf. — Palm Springs (CA, USA), 2013. — P. 121—124.
5. Данилин, В. Н. Мощные высокотемпературные и радиационно-стойкие СВЧ-приборы нового поколения на широкозонных гетеропереходных структурах AlGaIn/GaN / В. Н. Данилин, Ю. П. Докучаев, Т. А. Жукова, М. А. Комаров // Электронная техника. Сер. 1: Электроника СВЧ. — 2001. — Вып. 1. — С. 137.
6. Авров, Д. Д. Образование доменов при синтаксическом срастании политипов карбида кремния / Д. Д. Авров, С. И. Дорожкин, А. О. Лебедев, Ю. М. Таиров // ФТП. — 2007. — Т. 41, вып. 12. — С. 1409—1413.
7. Авров, Д. Д. О механизмах образования дефектов в слитках карбида кремния политипов 4H / Д. Д. Авров, А. В. Булатов, С. И. Дорожкин, А. О. Лебедев, Ю. М. Таиров, А. Ю. Фадеев // ФТП. — 2011. — Т. 45, вып. 3. — С. 289—294.
8. Ruland, G. Status of large diameter SiC single crystals / G. Ruland, P. Wu, X. Xu, V. Rengarajan, I. Zwieback, A. Gupta, M. Ramm // ECS Transaction. — 2014. — V. 64(7). — P. 27—33. DOI: 10.1149/06407.0027ecst
9. Алексеев, А. Многослойные гетероструктуры AlN/AlGaIn/GaN/AlGaIn — основа новой компонентной базы твердотельной СВЧ-электроники / А. Алексеев, Д. Красовицкий, С. Петров, В. Чалый // Компоненты и технологии. — 2008. — № 2. — С. 138.
10. Гуськов, Б. Л. Экспрессный метод контроля дефектов пластин SiC и гетероструктур AlGaIn/GaN/SiC / Б. Л. Гуськов, Ю. А. Концевой // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. — 2010. — Вып. 2(225). — С. 69—70.
11. Супрядкина, И. А. Исследование поляризаций нитридных соединений (Al, Ga, AlGa)N и зарядовой плотности различных интерфейсов на их основе / И. А. Супрядкина, К. К. Абгарян, Д. И. Бажанов, И. В. Мутигуллин // ФТП. — 2013. — Т. 47, вып. 12. — С. 1647—1652.

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 221—228.

Effect of SiC Substrate Properties on Structural Perfection and Electrical Parameters of AlGaIn/G Layers

Kira L. Enisherlova¹ — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (Enisherlova@pulsarnpp.ru); Tatyana F. Rusak¹ — Senior Researcher; Vyacheslav I. Korneev¹; A. N. Zazulina¹

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

Abstract. We have analyzed the effect of volume and surface defects SiC substrates on structure and some electrophysical parameters of AlGaIn/GaN epitaxial layer heterostructures grown on them. Regions with internal stresses usually induced by carbon rich disk-shaped inclusions were detected in the initial substrates. We show experimentally that the presence of internal stresses in SiC could affect the microroughness of epitaxial films in regions above stressed areas. Abrupt deterioration of electrophysical parameters was observed in regions of epitaxial films growing above areas with internal stresses in the substrate. AlGaIn/GaN layers contain impurities delivered to their bulk during epitaxy or preparatory operations.

Keywords: epitaxial layers, nitride heterostructures, disk-shaped inclusions, impurity.

References

1. Kuryshcheva E. Power equipment company Cree silicon carbide. *Komponenty i tekhnologii = Components and Technologies*, 2011, no. 6, pp. 106—110. (In Russ.)
2. Maiskaya V. Wireless components — millimeter wave. *Elektronika: NTB*, 2011, no. 6 (00112), pp. 42—49. (In Russ.)
3. Loboda M. J., Chung G., Carlson E., Drachev R., Hansen D., Sanchez E., Wan J., Zhang J. Advances in SiC substrates for power and energy applications. *CS Mantech Conf.* Palm Springs (CA, USA), 2011.
4. Waltereit P., Muller S., Kirste L., Prescher M., Storm S., Weber A., Schauwecker B., Hosch M., Splettstober J. Development of an epitaxial growth process on European SiC substrates for a low leakage GaN HEMT technology with power added efficiencies around and 65 %. *CS Mantech Conf.* Palm Springs (CA, USA), 2013. Pp. 121—124.

5. Danilin V. N., Dokuchaev Yu. P., Zhukova T. A., Komarov M. A. Powerful high-temperature and a new generation of radiation-resistant microwave devices on wideband heterojunction structures of AlGaIn/GaN. *Elektronnaya Tekhnika. Series 1: Elektronika SVCh = Electronic Engineering. Ser. 1: Microwave Electronics*, 2001, no. 1, p. 137. (In Russ.)
6. Avrov D. D., Dorozhkin S. I., Lebedev A. O., Tairov Yu. M. On domain formation caused by syntax of silicon carbide polytypes. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 12, pp. 1409–1413. (In Russ.)
7. Avrov D. D., Bulatov A. V., Dorozhkin S. I., Lebedev A. O., Tairov Yu. M., Fadeev A. Yu. On the mechanisms of defect formation in 4H silicon carbide ingots. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 3, pp. 289–294. (In Russ.)
8. Ruland G., Wu P., Xu X., Rengarajan V., Zwieback I., Gupta A., Ramm M. Status of large diameter SiC single crystals. *ECS Transaction*, 2014, vol. 64(7), pp. 27–33. DOI: 10.1149/06407.0027ecst

9. Alekseev A., Krasovitskii D., Petrov S., Chalyi V. Multilayer heterostructures AlN/AlGaIn/GaN/AlGaIn — the foundation of a new component base of solid-state microwave electronics. *Komponenty i tekhnologii = Components and Technologies*, 2008, no. 2, p. 138. (In Russ.)
10. Guskov B. L., Kontsevoi Yu. A. Rapid method of control defects SiC wafers and heterostructures AlGaIn/GaN/SiC. *Elektronnaya tekhnika. Series 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic engineering. Ser. 2. Semiconductor devices*, 2010, no. 2(225), pp. 69–70. (In Russ.)
11. Supryadkina I. A., Abgaryan K. K., Bazhanov D. I., Mutigullin I. V. Investigation of polarization of nitride compounds (Al,Ga,Al)N and charge density of their various interfaces. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 12, pp. 1647–1652. (In Russ.)

Received November 10, 2015

Оформление References

В связи с вхождением журнала в зарубежные базы цитирования научных публикаций помимо традиционного списка литературы (ГОСТ 7.0.5–2008) необходим дополнительный список с переводом русскоязычных источников на латиницу. Применяется транслитерация по системе BSI (см. <http://ru.translit.net/?account=bsi>)

Типовые примеры описаний в References

Статьи из журнала:

Author A. A., Author B. B., Author C. C. Title of article. Title of Journal, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49–53.

Авторы (транслитерация (<http://ru.translit.net/?account=bsi>) или как зарегистрированы в зарубежных базах данных), перевод названия статьи на английский язык, далее курсивом название журнала (транслитерация = перевод), год выхода издания, номер журнала, интервал страниц. (Нежелательно в ссылках делать произвольные сокращения названий источников).

Если описываемая публикация имеет DOI, его указание обязательно в References.

Если работа была издана и на русском и на английском (или других) языках, то в References лучше давать ссылку на первоисточник.

Асрян, Л. В. Теория пороговых характеристик полупроводниковых лазеров на квантовых точках / Л. В. Асрян, Р. А. Сурис // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 3–25.

Asryan L. V., Suris R. A. Theory of threshold characteristics of semiconductor quantum dot lasers. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2004, vol. 38, no. 1, pp. 3–25. (In Russ.)

Гаев, Д. С. Особенности получения островковых структур инконгруэнтным испарением / Д. С. Гаев, Л. М. Павлова, Г. Д. Кузнецов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 4. – С. 47–51.

Gaev D. S., Pavlova L. M., Kuznecov G. D. Method of synthesizing nanosized structures by incongruent evaporation of alloys. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2006, no. 4, pp. 47–51. (In Russ.)

Книги (монографии, сборники):

Author A. A., Author B. B., Author C. C. Nazvanie knigi [Title of book]. Gorod izdaniya: Izdatel'stvo, 2005. 280 p.

Авторы (транслитерация или как зарегистрированы в зарубежных базах данных), курсивом название книги в транслитерированном варианте (<http://ru.translit.net/?account=bsi>) [перевод

названия статьи на английский язык в квадратных скобках] (представление в References только транслитерированного (без перевода) описания недопустимо), город издания, название издательства (транслитерация), год выхода издания, количество страниц.

Демиховский, В. Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиховский, Г. А. Вугальтер. – М.: Логос, 2000. – 250 с.

Demikhovskii V. Ya., Vugal'ter G. A. *Fizika kvantovykh nizkorazmernykh struktur* [Physics of quantum low-dimensional structures]. Moscow: Logos, 2000. 250 p. (In Russ.)

Материалы конференций:

Кичик, С. А. Исследование механических и термоэлектрических свойств материалов Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, полученных методом вакуумного прессования / С. А. Кичик, А. А. Мельников, И. С. Маракушев, А. Н. Корякин // XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». – С.-Пб, 2012. – С. 267–258.

Kichik S. A., Melnikov A. A., Marakushev I. S., Koryakin A. N. Investigation of mechanical and thermoelectric properties of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ materials prepared by vacuum pressing. *XIII Mezghosudarstvennyi Seminar «Termoelektriki i ikh primeneniya» = XIII Interstate Workshop «Thermoelectrics and their applications»*. St. Petersburg, 2012, pp. 267–258 (In Russ.)

Патент:

Пат. 2175951 (РФ). Способ получения активного гидроксида алюминия / Ю. А. Лайнер, Л. М. Сутова, Г. И. Гашков, Г. И. Волфсон, 2000.

Patent 2175951 (RF). Sposob polucheniya aktivnogo gidroksida alyuminiya [A method of producing an active aluminum hydroxide]. Yu. A. Lainer, L. M. Surova, G. I. Gashkov, G. I. Vol'fson, 2000.

Диссертация или автореферат диссертации:

Филатова, Е. О. Спектроскопия зеркального отражения и рассеяния мягкого рентгеновского излучения поверхностями твердых тел: дисс. ... д-ра физ.-мат. н. – С.-Пб, 2000. – 374 с.

Filatov E. O. *Spektroskopiya zerkal'nogo otrazheniya i rasseyaniya myagkogo rentgenovskogo izlucheniya poverkhnostyami tverdykh tel*: diss. ... d-ra fiz.-mat. n. [Spectroscopy specular reflection and scattering of soft X-ray solid surfaces: diss. ... Dr. Sci. (Phys.-Math.)]. S.-Pb., 2000. 374 p. (In Russ.)

Интернет-ресурсы:

Разработка рудных месторождений. URL: <http://www.starkmanrealtors.com/index.html> (дата обращения 01.10.2012).

Razrabotka rudnykh mestorozhdenii [The development of ore deposits]. URL: <http://www.starkmanrealtors.com/index.html> (accessed: 01.10.2012. (In Russ.)