

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 20 2'17

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



Учредитель:

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

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2017. Т. 20, № 2(78).*

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

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

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

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

Подписано в печать 18.07.2017.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 8506. 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 А. В. Щемерова
Набор А. В. Щемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Заместители главного редактора

ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.-мат. наук, доц.,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, 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)
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)
Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, 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)
Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоля, Бристоль, Великобритания)
Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

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

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY ELEKTRONNOI TEKHNIKI

Vol. 20

2'17



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2017, vol. 20, no. 2**

*The journal 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 journal

«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. Kosmyrina

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), *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*
- 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*
- V. M. Novotortsev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and
Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Republic of Dagestan, Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, 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 Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation
in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».*

СОДЕРЖАНИЕ

Н. Т. Баграев, Л. Е. Клячкин, А. М. Маляренко, В. С. Хромов Квантовая лестница дырочной проводимости в кремниевых наносандвичах	81
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ	
В. В. Митин, А. А. Кох Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния	99
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ	
Н. С. Козлова, В. Р. Шаяпов, Е. В. Забелина, А. П. Козлова, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, М. И. Воронова Определение оптических параметров пленок ниобата лития методом спектрофотометрии	107
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ	
С. И. Супельняк, В. Г. Косушкин Численное моделирование и выбор светодиодов для фитосветильников	115
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
А. С. Ильин, В. М. Гололобов, Е. А. Форш, П. А. Форш, П. К. Кашкаров Расчет потенциального барьера на границах кристаллитов в поли- и нанокристаллических полупроводниках	122
А. В. Артамонов, В. П. Астахов, И. Б. Варлашов, П. Д. Гиндин, Н. И. Евстафьева, П. В. Митасов, И. Н. Мирошникова О природе изменения эффективного поверхностного заряда на кристаллах InAs при выращивании анодного оксидного слоя	129
А. В. Кочура, Л. Н. Овешников, А. Ф. Князев, А. П. Кузьменко, А. Б. Давыдов, С. Ю. Гаврилкин, Е. А. Пиллюк, В. С. Захвалинский, В. А. Кульбачинский, Б. А. Аронзон Синтез и магнетосопротивление кристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0,007$)	134
АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
В. В. Старков, Е. А. Гостева, Д. В. Иржак, Д. В. Рощупкин Напряжения в пластинах кремния, возникающие в результате локального фотонного отжига	142
К сведению авторов	148

Contents

N. T. Bagraev, V. S. Khromov, L. E. Klyachkin, A. M. Malyarenko

Quantum conductance staircase of holes in silicon nanosandwiches 81—98

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

V. V. Mitin, A. A. Kokh

The development of the market and the production technology of polycrystalline silicon 99—106

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

**N. S. Kozlova, V. R. Shayapov, E. V. Zabelina, A. P. Kozlova, R. N. Zhukov,
D. A. Kiselev, M. D. Malinkovich, M. I. Voronova**

Determination of optical parameters of lithium niobate films by spectrophotometry 107—114

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

S. I. Supelnyak, V. G. Kosushkin

Numerical simulation and LEDs adaptation for grow lamp 115—121

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

A. S. Ilin, V. M. Gololobov, E. A. Forsh, P. A. Forsh, P. K. Kashkarov

Calculation of the grain potential barrier in the poly- and nanocrystalline semiconductors 122—128

**A. V. Artamonov, V. P. Astakhov, I. B. Warlashov, P. D. Gindin, N. I. Evstafieva,
P. V. Mitasov, I. N. Miroshnikova**

About nature of the effective surface charge on InAs crystals transformation during anode oxide layer growing 128—133

**A. V. Kochura, L. N. Oveshnikov, A. F. Knjazev, A. P. Kuzmenko, A. B. Davydov,
S. Yu. Gavrilkin, E. A. Pilyuk, V. S. Zakhvalinskii, V. A. Kulbachinskii, B. A. Aronzon**

Synthesis and magnetoresistance of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.007$) crystals 134—141

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

V. V. Starkov, E. A. Gosteva, D. V. Irzhak, D. V. Roshchupkin

Silicon wafer strain under local photonic annealing 142—147

GUIDE FOR AUTHORS 148

УДК 621.315.592

Квантовая лестница дырочной проводимости в кремниевых наносандвичах

© 2017 г. Н. Т. Баграев^{1,2,§}, Л. Е. Клячкин^{1,2}, А. М. Маляренко², В. С. Хромов²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Политехническая улица, д. 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
Политехническая улица, д. 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия

Аннотация. Представлены результаты изучения квантовой лестницы проводимости дырок в одномерных каналах, полученных методом расщепленного затвора внутри кремниевых наносандвичей, которые представляют собой сверхузкую квантовую яму, ограниченную дельта-барьерами, сильно легированными бором на поверхности *n*-типа Si (100). Так как исследуемая кремниевая квантовая яма является сверхузкой (~2 нм) и ограниченной дельта-барьерами, которые состоят из дипольных центров бора с отрицательной корреляционной энергией, квантовая лестница проводимости одномерных каналов наблюдается при относительно высоких температурах ($T > 77$ К). Кроме того, квантовая лестница проводимости исследована в зависимости от кинетической энергии дырок и их двумерной плотности в квантовых ямах. Показано, что квантовая лестница дырочной проводимости в *p*-Si квантовых проволоках обусловлена независимыми вкладами одномерных (1D) подзон тяжелых и легких дырок. Эти вклады проявляются при изучении квантовых проволок квадратного сечения в удвоении амплитуды квантовой ступени ($G_0 = 4e^2/h$), исключая первую ступень ($G_0 = 2e^2/h$) из-за отсутствия вырождения нижней 1D подзоны. Анализ высоты первой и второй квантовых ступеней указывает на существование спонтанной спиновой поляризации тяжелых и легких дырок, что подчеркивает очень важную роль обменного взаимодействия в процессах одномерного транспорта одиночных носителей. Кроме того, тушение квантовой лестницы дырочной проводимости в электрическом поле проявляется в ситуации, когда энергия полевого разогрева носителей становится сравнимой с энергетической щелью между 1D подзонами. Использование метода расщепленным затвором позволило обнаружить эффект резкого увеличения высоты квантовых ступеней проводимости, когда кинетическая энергия дырок увеличивается. Этот эффект является наиболее сильным для квантовых проволок конечной длины, которые нельзя описать в рамках квантового точечного контакта. Приведены результаты для квантовой лестницы дырочной проводимости, краевыми каналами в кремниевых наносандвичах, выполненных в рамках холловской геометрии. Эта продольная квантовая лестница проводимости, G_{xx} , выявляется при приложении напряжения к холловским контактам V_{xy} и достигает максимума при $4e^2/h$. В дополнение к стандартному плато ($2e^2/h$) варьирование напряжения V_{xy} выявляет дробные значения квантовой лестницы дырочной проводимости с плато и ступенями, величины которых коррелируют с четными и нечетными дробными значениями.

Ключевые слова: квантовая лестница проводимости, краевые каналы, кремниевый наносандвич, четные и нечетные дробные значения

Введение

Проводимость и электропроводность. Хорошо известно, что теория масштабирования позволяет получить соотношение между удельным сопротивлением и сопротивлением гиперкуба:

$$R = \rho L^{(2-d)}, \quad (1)$$

где L — размер гиперкуба; d — размерность системы [1, 2].

Следовательно, проводимость G прямоугольного двумерного ($d = 2$) проводника прямо пропорциональна его ширине W и обратно пропорциональна длине L :

$$G = \sigma W/L, \quad (2)$$

Баграев Николай Таймуразович^{1,2,§} — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник (1), профессор кафедры «Экспериментальная физика» (2), e-mail: bagraev@mail.ioffe.ru; **Клячкин Леонид Ефимович**^{1,2} — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник (1), доцент кафедры «Экспериментальная физика» (2); **Маляренко Анна Михайловна**² — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; **Хромов В. С.**² — стажер-исследователь

§ Автор для переписки

где σ — электропроводность, характеристика материала, не зависящая от размеров образца [3]. Предположения о том, что проводимость может становиться сколь угодно большой при уменьшении длины двумерного образца, однако, не оправдались. В экспериментах было найдено ее предельное значение G_c , соответствующее тому случаю, когда длина проводника уступает средней длине свободного пробега ($L \ll L_m$; рис. 1, а). В этих условиях, соответствующих режиму баллистического транспорта, сопротивление определяется свойствами границы раздела между проводником и крупными контактными площадками — двумя разнородными материалами.

Для того чтобы все поданное напряжение оказалось приложено непосредственно к проводнику, контакты должны быть более проводящими, чем он сам, и неотражающими [3]. Следует отметить, что отражение при переходе из узкого проводника в широкий контакт представляется пренебрежимо малым. Следовательно, квазиуровень Ферми F^+ для состояний $+k$ равен μ_L даже при наличии смещения (рис. 1, б и в). Ни один носитель заряда из правого контакта никогда не попадает в состояние $+k$. Аналогичные рассуждения применимы к квазиуровню Ферми F^- с $-k$, всегда равному μ_R (рис. 1, б и в). Таким образом, ток при низких температурах соответствует тому току, что переносится всеми состояниями $+k$, лежащими между μ_L и μ_R [3].

Вследствие этого ток рассчитывается в рамках модели состояний в узком проводнике, принадлежащих различным поперечным модам или подзонам [3]. Каждой моде соответствует (см. рис. 1, а и б) дисперсионное соотношение $E(N, k)$ с пороговой энергией

$$\varepsilon_N = E(N, k = 0), \quad (3)$$

ниже которой мода распространяться не может. Количество поперечных мод при энергии E определяется путем подсчета мод с пороговыми энергиями меньше E :

$$M(E) = \sum_N \vartheta(E - \varepsilon_N). \quad (4)$$

Токи, переносимые каждой поперечной модой, можно определять отдельно, а затем суммировать. Единичная поперечная мода, чьи состояния $+k$ заполнены согласно некоторой функции $f^+(E)$, соответствует однородному электронному газу с n электронов на единицу длины, движущихся со скоростью v и переносящих ток $en v$. Так как плотность электронов, относящаяся к одиночному k -состоянию в

проводнике длиной L , равна $(1/L)$, можно выразить ток I^+ , переносимый состояниями $+k$, следующим образом:

$$I^+ = \frac{e}{L} \sum_k v f^+(E) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E). \quad (5)$$

Если принять периодические граничные условия и обратить сумму по k в интеграл согласно общепринятым правилам:

$$\sum_k \rightarrow g_s \frac{L}{2\pi} \int dk, \quad (6)$$

(где g_s — спиновый фактор, при отсутствии спиновой поляризации $g_s = 2$), то ток можно описать следующим выражением:

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon}^{\infty} f^+(E) dE, \quad (7)$$

где ε — пороговая энергия моды в волноводе. Этот результат можно распространить на многомодовые волноводы:

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon}^{\infty} f^+(E) M(E) dE, \quad (8)$$

где функция $M(E)$ соответствует числу мод при энергии E , находящихся выше пороговой энергии. Следует отметить, что полученный результат в целом не зависит от реального дисперсионного соотношения $E(k)$ волновода. Ток, переносимый заполненным состоянием в пересчете на одну моду и на единицу энергии, равен $2|e|/h$ (около 80 нА/мэВ) [3].

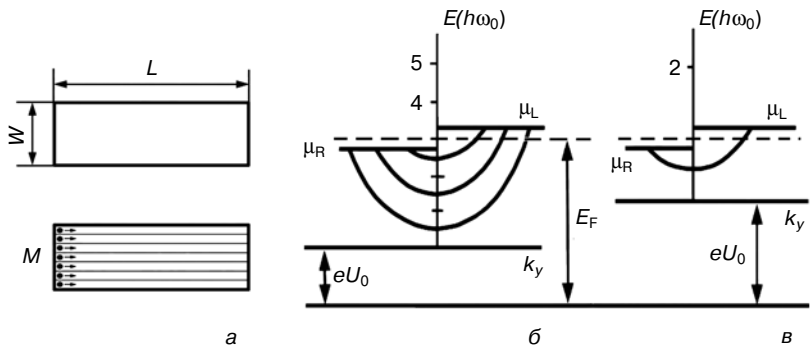


Рис. 1. Узкий проводник, в котором можно наблюдать эффекты баллистического транспорта в тех случаях, когда его длина уступает средней длине свободного пробега ($L \ll L_m$) (а) и дисперсионные соотношения для нескольких поперечных мод (одномерных подзон) (б) и одной моды в узком проводнике (в):

а: количество распространяющихся мод (заполненных одномерных подзон) зависит от соотношения между шириной проводника и длиной волны Ферми ($N = \text{Int}[W/(\lambda_F/2)]$), если вертикальный транспорт запрещен; б: количество мод регулируется путем изменения напряжения расщепленного затвора. В случае неотражающих контактов квазиуровень Ферми для состояний $+k$ равен μ_L , а для состояний $-k$ — μ_R

Fig. 1. (a) The narrow conductor that is able to demonstrate the ballistic transport effects when its length becomes shorter than the mean free path ($L \ll L_m$). The number of propagating modes (occupied one-dimensional subbands) depends on the relation between the width of the conductor and the Fermi wavelength, $N = \text{Int}[W/(\lambda_F/2)]$, if the vertical transport is forbidden. (b, v) Dispersion relations for (b) several transverse modes (one-dimensional subbands) and (v) one mode in a narrow conductor. The number of modes is adjusted by changing the voltage of the split gate. In the case of non-reflective contacts, the Fermi quasi-level for states $+k$ is μ_L , and for $-k$ states, μ_R

Контактное сопротивление. Если число мод M не изменяется в диапазоне энергий $\mu_L > E > \mu_R$, то проводимость узкого проводника линейно зависит от проводимости одиночного одномерного канала и числа мод:

$$I = \frac{2e^2}{h} M \frac{(\mu_L - \mu_R)}{e} \Rightarrow G_C = \frac{2e^2}{h} M. \quad (9)$$

Следовательно, контактное сопротивление, которое отражает сопротивление баллистического волновода, уменьшается по мере увеличения количества заполненных мод [4]:

$$G_C^{-1} \equiv \frac{(\mu_L - \mu_R)/e}{I} = \frac{h}{2e^2 M} \approx \frac{12,9 \text{ кОм}}{M}. \quad (10)$$

Это соотношение дает понять, что контактным сопротивлением одномодового проводника (12,9 кОм), определенно нельзя пренебречь. Более того, его можно измерить, поместив одномодовый баллистический проводник между двумя неотражающими проводящими контактами. Причем, если использовать широкие проводники с тысячами мод, контактное сопротивление будет чрезвычайно мало.

Для того чтобы рассчитать количество мод $M(E)$, необходимо знать пороговые энергии ε_N для разных мод. Так как конкретная природа ограничивающего потенциала не столь важна в случае широких проводников в нулевом магнитном поле, число мод можно оценить, предполагая наличие периодических граничных условий. Разрешенные значения k_y оказываются тогда разнесенными на $2\pi/W$ (см. рис. 1, а и б), причем каждая величина k_y соответствует отдельной поперечной моде. При энергии E_f мода может распространяться только в том случае, если $-k_f < k_y < k_f$. Отсюда следует, что количество распространяющихся мод выражается следующим образом:

$$M = \text{Int} \left[\frac{k_f W}{\pi} \right] = \text{Int} \left[\frac{W}{\lambda_f / 2} \right], \quad (11)$$

где $\text{Int}(x)$ обозначает целое число чуть меньшее, чем x . Таким образом, идентификация режима баллистического транспорта в узком проводнике, которая проявляется при варьировании числа заполненных каналов, следует из наблюдения квантовой лестницы проводимости. Этот эффект был впервые обнаружен в процессе измерения квантовой лестницы холловского сопротивления в зависимости от величины сильного магнитного поля, приложенного перпендикулярно к двумерным полупроводниковым структурам [1—3, 5, 6]. С развитием полупроводниковых нанотехнологий появилась возможность создавать чистые одномерные (1D) сужения с малой плотностью высокоподвижных носителей заряда, которые приобретают баллистические свойства, если средняя длина свободного пробега превосходит

длину канала [7—14]. Поэтому проводимость таких квантовых проволок, полученных методом расщепленного затвора [7—13] или зарастания краевого скола [14], зависит только от коэффициента прохождение T [4, 15]:

$$G = g_s \frac{e^2}{h} M T, \quad (12)$$

где M — номер наивысшей заполненной одномерной (1D) подзоны, который можно изменить путем варьирования напряжения расщепленного затвора, U_{sg} , приложенного в плоскости двумерной полупроводниковой структуры (рис. 2, б и в). По этой причине зависимость $G(U_{sg})$ описывает квантовую лестницу проводимости, поскольку проводимость квантовой проволоки изменяется на $g_s e^2/h$ каждый раз, когда уровень Ферми сравнивается с одной из 1D-подзон [8, 9]. Спиновый фактор g_s характеризует спиновое вырождение моды в проволоке. Параметр g_s равен двум в случае невзаимодействующих фермионов при отсутствии внешнего магнитного поля и уменьшается до единицы вследствие зеемановского расщепления квантовой лестницы в сильных магнитных полях. Первая ступенька квантовой лестницы проводимости, однако, расщеплялась надвое даже при отсутствии внешнего магнитного поля [10—13]. Высота «подступеньки», зависящая от температуры, обычно составляла $\sim 0,7$ от размера первой ступеньки в нулевом магнитном поле. Экспериментальные наблюдения свидетельствуют о том, что спиновая компонента заметно влияет на поведение «0,7-особенности»: $0,7(2e^2/h)$. Во-первых, g -фактор электронов увеличивался от 0,4 до 1,3 по мере уменьшения числа заполненных 1D-подзон [10]. Во-вторых, высота $0,7(2e^2/h)$ -особенности принимала значение $0,5(2e^2/h)$ в сильном внешнем магнитном поле [10—13]. Эти результаты определили спонтанную спиновую поляризацию одномерного газа в нулевом магнитном поле в качестве одного из возможных механизмов образования $0,7(2e^2/h)$ -особенности [13, 16—20], хотя теория предсказывала нестабильность ферромагнитного состояния в идеальных одномерных системах при отсутствии магнитного поля [21].

Исследования квантовой лестницы проводимости в баллистических каналах показали, что $0,7(2e^2/h)$ -особенность наблюдается не только в электронных и дырочных квантовых проволоках разных типов на основе GaAs [8—14, 16—18, 20, 22], но и в дырочных квантовых проволоках на основе Si [19, 23—25]. Успехи в экспериментальном изучении проволок последнего типа связаны с развитием диффузионной нанотехнологии, которая позволяет создавать сверхузкие кремниевые квантовые ямы (**ККЯ**) p -типа на поверхности Si (100) n -типа, ограниченные δ -барьерами, сильно легированными бором (см. рис. 2, а) [23, 26, 27]. Ниже кремниевые квантовые проволоки, сформированные методом расщеплен-

ного затвора внутри ККЯ p -типа, используются для подтверждения наличия связи между амплитудой $0,7(2e^2/h)$ -особенности и степенью спонтанной спиновой поляризации. Существование такой связи было предсказано в рамках приближений Хартри—Фока и Кона—Шэма при наличии сверхнизкой линейной концентрации носителей заряда,

когда энергия обменного взаимодействия начинает превосходить кинетическую энергию в нулевом магнитном поле [19, 28—30]. Изменение величины $0,7(2e^2/h)$ -особенности квантовой лестницы проводимости от e^2/h до $3/2 e^2/h$, которое наблюдается в случае увеличения плотности двумерных дырок при варьировании напряжения вертикального затвора,

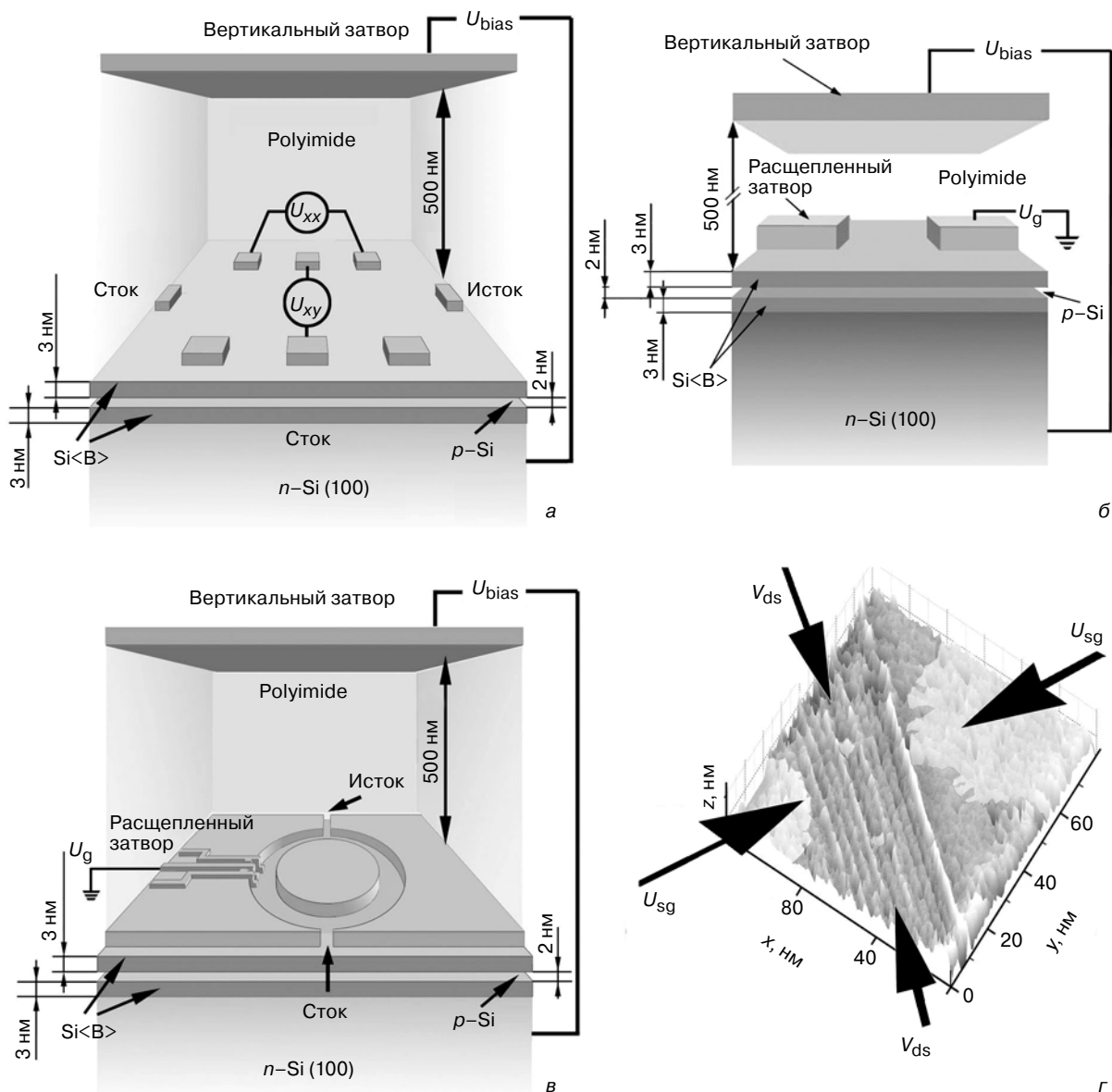


Рис. 2. Схемы устройств, на которых показана кремниевая квантовая яма p -типа, ограниченная δ -барьерами, сильно легированными бором, на поверхности Si (100) n -типа (а–в) и трехмерное СТМ-изображение сужения, сформированного методом расщепленного затвора в СККЯ p -типа на поверхности Si (100) n -типа (г): а–в: вертикальный затвор позволяет изменять плотность двумерных дырок и величину СОВ Рашбы. Обедненные области выделяют холловскую геометрию выводов (а), 1D-канал, полученный методом расщепленного затвора и соединяющий два двумерных резервуара (б), и расщепленное кольцо с квантовым точечным контактом в одном из его плеч, также полученным методом расщепленного затвора (в); г: белые цепочки сформированы тригональными дипольными центрами бора, которые обеспечивают дополнительное поперечное пространственное ограничение

Fig. 2. (a)–(b) Schematic diagram of the devices that demonstrates a perspective view of the ultra-narrow p -type silicon quantum well (QW) confined by the delta barriers heavily doped with boron on the n -type Si (100) surface. The top gate is able to control the sheet density of holes and the Rashba SOI value. The depletion regions indicate the Hall geometry of leads (a), the 1D channel created by the split-gate method which connects two 2D reservoirs (б), and the double-slit ring with the quantum point contact (QPC) inserted in one of its arms, which is also created by split-gate method (в). (д) The 3D STM image of the split-gate constriction formed within the p -type QW on the n -type Si (100) surface. White chains result from the trigonal dipole boron centres that provide the additional confinement inside the split-gate constriction

вызвано, по-видимому, процессами спиновой деполаризации в спин-поляризованных одномерных каналах (см. рис. 2, б) [23].

Варьирование напряжения вертикального затвора не только влияет на плотность 2D-дырок, но и может усиливать спин-орбитальное взаимодействие (**СОВ**) Рашбы вследствие асимметрии структурной инверсии в мезоскопических наноструктурах, тем самым приводя к спиновой интерференции 1D-дырок в квантовой проволоке [31—33]. Спиновая интерференция, вызванная СОВ Рашбы, способствовала разработке устройств спинтроники, которые проявляют свойства спинового полевого транзистора (**ПТ**) даже при отсутствии ферромагнитных электродов и внешнего магнитного поля [34, 35].

Например, спиновый интерферометр, схематически показанный на рис. 2, в, представляет собой кольцо Ааронова—Бома (**АБ**) с расположенным сверху вертикальным затвором, которое, в дополнение к геометрической фазе Берри, обеспечивает фазовый сдвиг между амплитудами прохождения для частиц, движущихся по часовой стрелке и в обратном направлении [35]. Этот фазовый сдвиг коэффициента прохождения (**ФСКИ**) проявляется в осцилляциях проводимости Ааронова—Кашера (**АК**), измеряемых путем варьирования напряжения вертикального затвора, приложенного к двухтерминальному устройству, имеющему лишь квантовые точечные контакты для стока и истока (ширина такого контакта не превышает половины длины волны Ферми) [36]. Однако вариации плотности носителей, возникающие при приложении напряжения вертикального затвора, также могут вызывать осцилляции проводимости, по виду схожие с осцилляциями АК, но связанные с изменениями значения волнового вектора Ферми [37, 38]. Следовательно, трехтерминальное устройство с квантовой точкой (**КТ**) [39] или квантовым точечным контактом (**КТК**) [40—43], встроенными в одно из плеч кольца с помощью метода расщепленного затвора, лучше подходит для выделения вклада эффекта АК в осцилляции проводимости (см. рис. 2, в).

Так как проводимость кольца АБ во внешнем магнитном поле должна осциллировать с периодичностью кванта потока h/e , осцилляции АБ сохраняются, если транспорт через встроенные КТ [39] или КТК [40—43] когерентен. ФСКИ, связанный с наличием КТ или КТК, равен π при отсутствии спиновой поляризации носителей [39, 40—43]. Величина ФСКИ в области $0,7(2e^2/h)$ -особенности квантовой лестницы проводимости, определенная при наличии встроенного КТК, составила $\pi/2$, что подтвердило наличие спиновой поляризации в кольце АБ [24, 25]. Как оказалось, такой ФСКИ не сопровождается изменениями амплитуды $0,7(2e^2/h)$ -особенности, а потому вопрос об относительных вкладах спонтанной спиновой поляризации и СОВ Рашбы в ее формиро-

вание оставался открытым. Выявить взаимосвязь между амплитудной и фазовой чувствительностью $0,7(2e^2/h)$ -особенности позволяет варьирование СОВ Рашбы в трехтерминальном устройстве с вертикальным затвором (см. рис. 2, в). Доказано, что измерения осцилляций проводимости АК путем варьирования напряжения вертикального затвора в диапазоне стабильной подвижности и плотности дырок дают возможность определить относительный вклад спонтанной спиновой поляризации [16—18, 41—43] и других механизмов [44—46] в образование $0,7(2e^2/h)$ -особенности.

Тем не менее, следует отметить, что все измерения, выполненные в условиях варьирования величины напряжения вертикального затвора, проявили не только важную роль спонтанной спиновой поляризации в формировании $0,7(2e^2/h)$ -особенности квантовой лестницы проводимости, но и позволили обнаружить ее дробные значения [25]. Поэтому изучение $0,7(2e^2/h)$ -особенности является важным направлением в исследованиях топологических изоляторов и сверхпроводников, в которых одномерные каналы формируются без каких-либо электрических или механических ограничений [47, 48]. Эти краевые каналы подобны холловским краевым каналам, ограничивающим протекание тока исток—сток вдоль краев квантовых ям. Однако при этом носители с противоположной спиновой ориентацией, составляющие пару в краевом канале, двигаются в противоположном направлении [49].

Однако, квантовая лестница проводимости до сих пор исследовалась только с помощью метода расщепленного затвора. Ниже впервые демонстрируется возможность регистрации квантовой лестницы проводимости дырок не только при наличии расщепленного затвора, но и при варьировании напряжения, приложенного к холловским контактам вдоль краев сверхузкой кремниевой квантовой ямы. Дробные значения проводимости, которые наблюдаются в обоих экспериментах, по-видимому, свидетельствуют о высокой спиновой поляризации дырок в краевых каналах. Эти результаты определяют направление развития диффузионной нанотехнологии кремниевых наносандвичей, ограниченных сильнолегированными бором дельта-барьерами (см. рис. 2) [19, 23, 25, 50].

Кремниевый наносандвич

Исследуемые устройства содержат сверхузкие (2 нм) ККЯ p -типа с высокой подвижностью дырок, ограниченные δ -барьерами, сильно легированными бором, на поверхности Si (100) n -типа (рис. 2, а—в). Эти ККЯ p -типа сформированы на пластинах Si (100) n -типа в процессе предварительного прецизионного окисления и последующей кратковременной диффузии бора из газовой фазы [23, 26, 27].

Известно, что формирование слоев оксида на поверхности монокристаллического кремния способствует генерации избыточных потоков собственных междоузельных атомов и вакансий с преимущественной кристаллографической ориентацией вдоль осей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно [27]. На начальной стадии окисления тонкий слой оксида создает избыточный поток собственных междоузельных атомов, который способен привести к возникновению небольших микродефектов, тогда как встречный поток вакансий приводит к их частичной аннигиляции. Поскольку точки истока собственных междоузельных атомов и стока вакансий на границе раздела кремний–оксид, по-видимому, определяются положительными и отрицательными зарядовыми состояниями восстановленной ненасыщенной связи кремния, размеры небольших микродефектов, состоящих из собственных междоузельных атомов кремния вблизи поверхности Si (100), должны быть ограничены величиной 2 нм. Поэтому распределение микродефектов, созданных на начальной стадии окисления, соответствует фракталу типа салфетки Серпинского с внедренной самоорганизующейся ККЯ [23]. Хотя ККЯ, внедренные в фрактальную систему самоорганизующихся микродефектов, представляют интерес с точки зрения их использования в качестве основы для опто- и электрических микрорезонаторов в оптоэлектронике и наноэлектронике, применению ККЯ препятствуют ненасыщенные оборванные связи на их границах. Последующая кратковременная диффузия бора дает возможность пассивировать ненасыщенные кремниевые оборванные связи и другие дефекты, созданные ранее при оксидировании поверхности Si (100), и способствует трансформации слоев, содержащих массивы микродефектов в нейтральные δ -барьеры, ограничивающие сверхузкие (2 нм) ККЯ (рис. 2, а–в).

Основываясь на изложенном выше, сформировали ККЯ p -типа с различной плотностью двумерных дырок (10^9 – 10^{12} см $^{-2}$) на пластинах Si (100) n -типа и определили характеристики двумерного дырочного газа методами циклотронного резонанса (ЦР), холловской и туннельной спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Энергетические позиции двумерных подзон тяжелых, HH_1 : $E_V - 90$ мэВ, и легких, LH_1 : $E_V - 114$ мэВ, дырок в изученных ККЯ оценивали путем анализа спектров электролюминесценции в дальней ИК-области, полученных с помощью ИК Фурье-спектрометра IFS-115 (Brucker Physik AG), а также методом локальной туннельной спектроскопии [27, 43]. Полученные результаты хорошо согласуются с соответствующими вычислениями, выполненными, согласно работе [51], с учетом ширины ККЯ (2 нм). Результаты исследований с использованием методов масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) го-

ворят о том, что δ -барьеры (3 нм), сильно легированные бором ($5 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$), представляют собой массивы чередующихся нелегированных и легированных тетраэдрических точек с размерами, ограниченными величиной в 2 нм. Концентрация бора, определенная методом ВИМС, свидетельствует о том, что каждая легированная точка, расположенная между нелегированными, содержит два примесных атома бора. При этом угловые зависимости спектра ЦР и проводимости показывают, что ККЯ p -типа, ограниченные δ -барьерами, сильно легированными бором, содержат высокоподвижный двумерный дырочный газ, характеризующийся длинным транспортным временем релаксации тяжелых и легких дырок ($\tau \geq 5 \cdot 10^{-10}$ с) при 3,8 К [26]. Таким образом, транспортное время релаксации дырок в сверхузкой ККЯ превысило время релаксации в лучших МОП-структурах, хотя сильное рассеяние на сильнолегированных δ -барьерах заставляло предположить обратное. Столь малое влияние δ -барьеров, между которыми формируется ККЯ, представляется странным, если учесть высокий уровень их легирования бором. Разрешить это противоречие помогли исследования температурных зависимостей проводимости и коэффициента Зеебека, а также ЭПР-спектров и локальных туннельных ВАХ [23, 26]. Анализ ЭПР и термоЭДС показал, что пары атомов бора в δ -барьерах представляют собой тригональные дипольные центры ($\text{B}^+ - \text{B}^-$), образующиеся вследствие реконструкции мелких акцепторов бора как центров с отрицательной корреляционной энергией ($2\text{B}_0 \rightarrow \text{B}^+ + \text{B}^-$). Как и другие твердые тела, состоящие из небольших биполяронов, δ -барьеры, содержащие дипольные центры, находятся в состоянии экситонного изолятора, если плотность 2D-дырок в ККЯ опускается ниже 10^{11} см $^{-2}$. Однако измерения удельного сопротивления, термоэдс и магнитной восприимчивости говорят о том, что относительно высокая плотность 2D-дырок в ККЯ ($> 10^{11}$ см $^{-2}$) придает δ -барьерам сверхпроводящие свойства в рамках механизма туннелирования единичных дырок через центры с отрицательной корреляционной энергией, связанного с многократными андреевскими отражениями внутри ККЯ [23].

Таким образом, создание сверхузкой ККЯ p -типа, ограниченной δ -барьерами, и по своим характеристикам, и по составу довольно близкой к графену [52], впервые дало возможность использовать квантовую проволоку, сформированную методом расщепленного затвора, для изучения квантовой лестницы проводимости дырок при температуре 77 К. Более того, даже при небольшом напряжении между стоком и истоком, электростатически упорядоченные дипольные центры бора в δ -барьерах способны стабилизировать формирование одномерных подзон при создании квантовых проволок внутри ККЯ методом расщепленного затвора (см. рис. 2, г) [26].

Устройства, использованные для изучения зависимости $0,7(2e^2/h)$ –особенности от слоевой концентрации дырок, были сформированы в одной ККЯ (см. рис. 2, а–в). Параметры высокоподвижной ККЯ были определены в процессе холловских измерений. Исходное значение плотности 2D–дырок, $4 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$, контролируемо изменялось в пределах одного порядка величины (от $5 \cdot 10^{12}$ до $9 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$) путем подачи напряжения смещения на вертикальный затвор над изолирующим слоем (смещение $p^+—n$ –перехода). Измеренные при 3,8 К значения подвижности, которые соответствовали указанному диапазону величин μ_{2D} , изменялись от 80 до $420 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Следовательно, подвижность оставалась высокой даже при низкой плотности 2D–дырок. Кроме того, высокое значение подвижности уменьшилось не более чем в два раза при увеличении температуры от 3,8 до 77 К, что, по-видимому, связано с исключительными свойствами δ –барьеров, описанных выше, и ККЯ p –типа, ограниченной δ –барьерами, сильно легированными бором. Эти свойства проявляются в осцилляциях Шубникова–де Гааза (ШдГ) и де Гааза–ван Альфена (дГвА), измеренных при высокой температуре (77 К) [25]. Получению этих результатов способствовала малая эффективная масса двумерных тяжелых дырок, которая контролировалась путем анализа температурных зависимостей осцилляций ШдГ в ККЯ с низкой плотностью 2D–дырок. Значения эффективной массы хорошо согласуются с данными ЦР и оценками, которые основываются на величине периода осцилляций АК.

Квантовая лестница дырочной проводимости, полученная в кремниевых наносандвичах с помощью методики расщепленного затвора

Квантованная проводимость $G(U_g)$, возникающая вследствие квазиодномерного транспорта тяжелых дырок, была обнаружена при 77 К в процессе изучения квантовой проволоки, полученной внутри самоупорядоченной кремниевой квантовой ямы (100) p –типа с помощью методики расщепленного затвора (см. рис. 2, б и в). Сечение одномерного канала, $2 \times 2 \text{ нм}^2$, как отмечено выше, определяется шириной квантовой ямы и электростатически индуцированным поперечным ограничением, которые близки к расстоянию между примесными диполями ($\sim 2 \text{ нм}$), задаваемому концентрацией бора внутри δ –барьеров. Низкая концентрация двумерных дырок ($0,8 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$) и длина одномерного канала (0,5 мкм) задают позицию уровня Ферми, соответствующую заполнению одномерных подзон тяжелых дырок, доминирующая роль которых проявляется в величине ступенек квантовой лестницы проводимости ($2e^2/h$, ($g_s = 2$, $g_v = 1$)), полученной при $U_{ds} = 0,01 \text{ В}$ (рис. 3, а). Обнаруженная особен-

ность первой квантовой ступеньки, $\sim 0,7(2e^2/h)$, по-видимому, обусловлена поляризацией тяжелых дырок в нулевом магнитном поле, возникновение которой наиболее вероятно в коротких узких квантовых проволоках [49, 53].

Следует отметить, что сам факт наблюдения квантованной проводимости тяжелых дырок является весьма неожиданным вследствие их большой эффективной массы, которая не обеспечивает значительный энергетический зазор между соответствующими одномерными подзонами. В настоящей работе эта причина в определенной степени устраняется благодаря малому сечению одномерного канала, что делает возможным регистрацию не только квантовой лестницы проводимости, но и спинового расщепления первой одномерной подзоны. Тем не менее, несмотря на малое сечение одномерного канала, тепловая энергия при $T = 77 \text{ К}$ вполне достаточна, чтобы стимулировать переходы между заполненными и пустыми одномерными подзонами. Подобные термически индуцируемые переходы приводят к тушению квантованной проводимости, что, в первую очередь, находит отражение в отсутствии резкости ступенек квантовой лестницы (рис. 3, а). Кроме того, увеличение напряжения на затворе U_g способствует усилению шумовых флуктуаций продольного

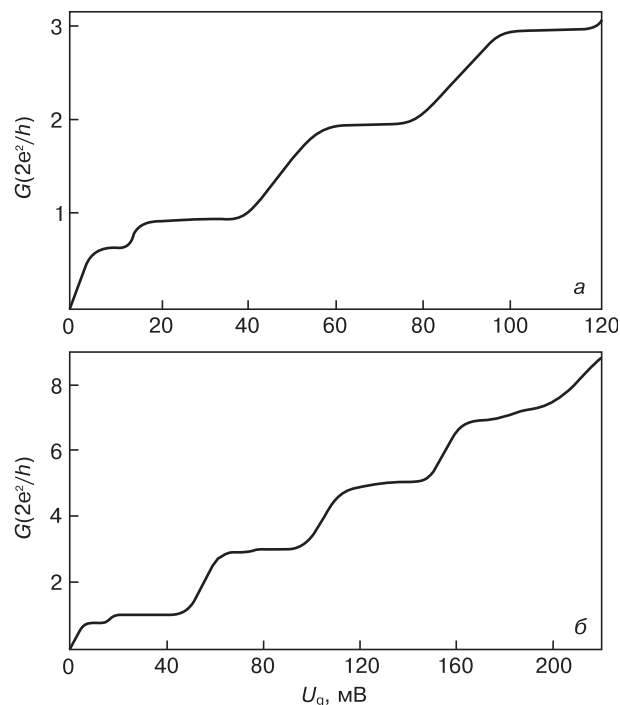


Рис. 3. ВАХ квантовой лестницы дырочной проводимости одномерных каналов, ориентированных вдоль оси [001] внутри СККЯ p –типа проводимости в плоскости Si(100). Позиция уровня Ферми соответствует заполнению одномерных подзон тяжелых дырок (а), тяжелых и легких дырок (б). $T = 77 \text{ К}$

Fig. 3. The $G—V$ characteristic for a quantum conductance staircase of holes in 1D channels oriented along the [001] axis within an ultra-narrow p –type quantum well in the Si(100) plane. The Fermi level position corresponds to occupation of the 1D subbands of (a) heavy holes and (b) heavy and light holes. $T = 77 \text{ К}$

напряжения U_{ds} вследствие их недостаточной развязки, что также отражается в тушении квантовой лестницы с ростом номера ступеньки. Последнее обстоятельство, по-видимому, не позволило обнаружить сколь-либо заметных квантовых ступенек при $N > 3$ в процессе регистрации квантованной проводимости тяжелых дырок. Тем более неожиданным представляется сосуществование тушения квантовой лестницы проводимости и расщепления первой ступеньки в нулевом магнитном поле (см. рис. 3, а), которое указывает на соответствие по величине энергетического зазора между одномерными подзонами и спинового расщепления первой одномерной подзоны. В этом случае переходы носителей между пустыми и заполненными одномерными подзонами в значительно меньшей степени стимулируют тушение $0,7(2e^2/h)$ особенности первой квантовой ступеньки, поскольку величина спинового расщепления первой одномерной подзоны не зависит от концентрации двумерных носителей. Аналогичный эффект был недавно обнаружен при исследовании спинового расщепления первой электронной одномерной подзоны в условиях изменения продольного электрического поля U_{ds} , приложенного к квантовой проволоке, сформированной внутри GaAs/Al_xGa_{1-x}As-гетероструктуры [52].

При рассмотрении квантованной проводимости, обусловленной вкладом одномерных подзон как тяжелых, так и легких дырок, в первую очередь необходимо учитывать, что размерное квантование для них должно проводиться независимо в силу значительного отличия эффективных масс. Величина ступенек квантовой лестницы проводимости в этом случае, $G_0 = (2e^2/h)g_N N$, пропорциональна фактору $g_N = 2$, который описывает вырождение уровня размерного квантования. Однако при изучении квантовой проволоки квадратного сечения необходимо учитывать, что нижняя одномерная подзона является невырожденной ($g_N = 1$). Это автоматически приводит к квантовой лестнице, у которой величина первой ступеньки составляет $2e^2/h$, а остальные соответствуют $4e^2/h$. Подобная зависимость была обнаружена при $T = 77$ К в процессе исследования квадратной (2×2 нм²) квантовой проволоки, 1,5 мкм, полученной с помощью методики расщепленного затвора внутри самоупорядоченной кремниевой квантовой ямы (100) р-типа (рис. 3, б). Квадратное сечение одномерного канала, как и в случае описанных выше квантовых проволок, было реализовано благодаря практически полному соответствию ширины квантовой ямы и расстоянию между примесными диполями внутри сильнолегированных δ-барьеров. Концентрация двумерных дырок, $1,1 \cdot 10^{13}$ м⁻², задает позицию уровня Ферми, соответствующую заполнению одномерных подзон как тяжелых, так и легких дырок. Следует отметить, что полученная квантовая лестница проводимости

(см. рис. 3, б) демонстрирует возможности изучения взаимного влияния спинового расщепления первых одномерных подзон тяжелых и легких дырок в нулевом магнитном поле. Причем наиболее ярко эффекты спинового расщепления дырочных одномерных подзон могут проявляться в процессе температурного и полевого тушения квантовой лестницы проводимости, которое будет рассмотрено ниже.

Тушение квантовых ступенек в продольном электрическом поле. Регистрация квантовой лестницы проводимости с помощью методики расщепленного затвора практически всегда сопровождается ее тушением с ростом номера ступеньки [10, 54–56]. Эта нелинейная квантованная проводимость может быть следствием усиления шумовых флуктуаций продольного напряжения U_{ds} при увеличении напряжения на затворе U_g , которые индуцируют переходы носителей тока между соседними одномерными подзонами. Такие переходы наиболее вероятны при напряжениях U_g , соответствующих квантовым ступенькам, что приводит к возникновению нелинейной ВАХ при увеличении их номера. Причем полное тушение квантовой лестницы проводимости должно наблюдаться при значениях U_{ds} , соответствующих протяженности плато между двумя ступеньками. На первый взгляд кажется, что, контролируя линейность токовых ВАХ $I_{ds}—U_{ds}$, при жестком требовании которой получено выражение (12), можно определить условия тушения квантовой лестницы [13, 57]. Однако данный подход основан на полной независимости U_{ds} от U_g , что практически сложно реализовать вследствие их недостаточной «развязки». Поэтому, для идентификации возможного механизма нелинейного тушения квантованной проводимости представляется целесообразным использовать в рамках конструкции расщепленного затвора развертку продольного напряжения U_{ds} .

Преимущества данной методики были продемонстрированы при исследовании тушения квантовой лестницы дырочной проводимости с помощью конструкции расщепленного затвора, ориентированной вдоль кристаллографического направления [001] в плоскости кремниевой квантовой ямы (100) р-типа. Концентрация двумерных дырок ($1,6 \cdot 10^{13}$ м⁻²), и сечение одномерного канала (2×2 нм²), определяли вклад легких и тяжелых дырок в квантованную проводимость, который проявлялся в величине ее ступенек, зарегистрированных в условиях развертки продольного напряжения U_{ds} при $U_g > 0$ (рис. 4, а). Полученная квантовая проволока, по-видимому, была слабо разупорядочена, что позволило впервые обнаружить при $T = 77$ К и $U_{ds} = 0,01$ В ($U_g < 0$) полную поляризацию тяжелых дырок в нулевом магнитном поле несмотря на значительную длину одномерного канала (5 мкм). Этот вывод следует из анализа величины первой ступеньки квантовой лестницы проводимости (e^2/h),

которая обусловлена вкладом тяжелых дырок и соответствует проводимости одномерного канала, поляризованного в нулевом магнитном поле вследствие слабого беспорядка, $G = 1/2 G_0$ [12, 58]. При этом величина второй квантовой ступеньки, которая отражает вклад легких дырок в проводимость квадратных квантовых проволок p -типа, также свидетельствует об их спонтанной спиновой поляризации в нулевом магнитном поле, $G = 0,7(4e^2/h)$ (см. рис. 4, а). Обнаруженная поляризация тяжелых и легких дырок подчеркивает важнейшую роль обменного взаимодействия при изучении транспорта одиночных носителей тока в коротких узких квантовых проволоках [10—13, 30, 59—63]. Причем в данном случае тяжелые дырки могут быть поляризованными как в результате перехода в возбужденное триплетное состояние, так и путем обменного взаимодействия через легкие дырки, что, в свою очередь, приводит к поляризации последних.

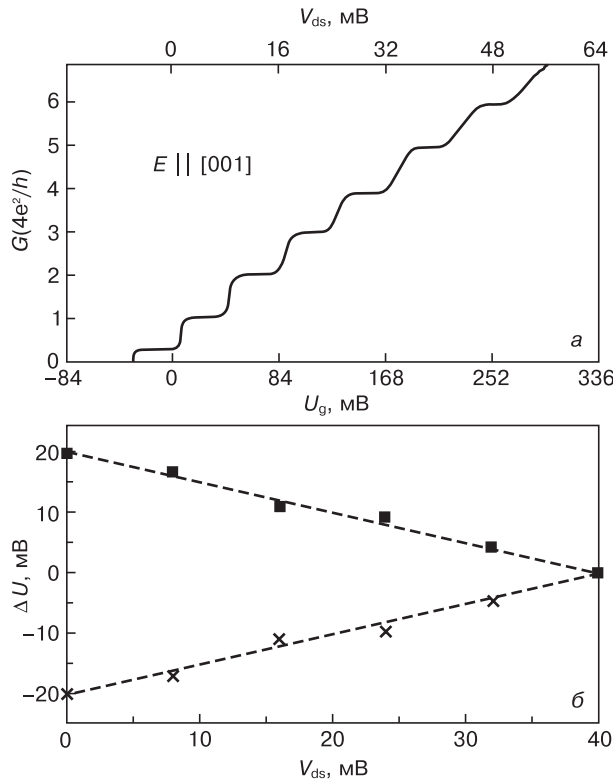


Рис. 4. Полевое тушение ВАХ квантовой лестницы дырочной проводимости одномерного канала, ориентированного вдоль оси [001] внутри СККЯ p -типа проводимости в плоскости Si(100), обнаруженное при $T = 77$ K в условиях изменения напряжения исток–сток (а) и соответствующее тушение плато квантовой лестницы дырочной проводимости (б), полученное на основании данных (а): а — позиция уровня Ферми соответствует заполнению одномерных подзон тяжелой и легкой дырок

Fig. 4. (a) The field-induced quenching of the quantum staircase for hole conductance in a 1D channel oriented along the [001] axis within an ultra-narrow p -Si quantum well in the Si(100) plane; this quenching was observed at $T = 77$ K when varying the drain-source voltage. The Fermi level position corresponds to occupation of 1D subbands of the heavy and light holes, (b) the corresponding quenching of the plateau in the quantum conductance staircase of holes; the results were obtained using the data shown in Fig. 4a.

Следует отметить, что тушение квантовой лестницы вследствие развертки продольного поля было зарегистрировано не только при использовании U_g и U_{ds} , строго независимых в рамках конструкции расщепленного затвора (см. рис. 4, а), но и в условиях внешнего электрического поля $U_{DS} = U_g + U_{ds}$, приложенного вдоль плоскости исследуемой квантовой ямы, ограниченной двумя сегнетоэлектрическими δ -барьерами [64, 65]. В этом случае развертка продольного напряжения $U_{DS} > 0$, с одной стороны, стимулировала формирование одномерных подзон за счет упорядочения примесных диполей в сегнетоэлектрических δ -барьерах ($U_g > 0$), а с другой — обеспечивала перенос одиночных дырок ($U_{ds} > 0$). Причем при $U_g > 0$ наблюдалось хорошее согласие данных, полученных с помощью обеих использованных методик.

Экспериментальная зависимость тушения квантовой лестницы дырочной проводимости может быть использована для определения энергетического зазора между одномерными дырочными подзонами. При этом важно подчеркнуть, высокую линейность развертки продольного электрического поля во всем диапазоне регистрации квантовой лестницы проводимости, полное тушение которой достигалось, когда eU_{ds} становилось сравнимым с величиной энергетического зазора между одномерными дырочными подзонами. Зависимость изменения ширины квантовой ступеньки от U_{ds} , полученная на основании данных рис. 4, а, представлена на рис. 4, б. Величина энергетического зазора между одномерными дырочными подзонами, 42 мэВ (см. рис. 4, б), находится в хорошем согласии с протяженностью плато между квантовыми ступеньками (см. рис. 4, а). Тем не менее следует отметить, что при построении зависимости на рис. 4, б пренебрегалось возможностью усиления процессов тушения квантовой лестницы проводимости при увеличении номера ступеньки, которое было недавно зарегистрировано при изучении квантовой проволоки в GaAs—GaAlAs [13]. Однако, данные работ [13, 57] демонстрируют тушение квантовой лестницы электронной проводимости при значениях eU_{ds} много меньших, чем протяженность плато между квантовыми ступеньками, что ставит вопрос о реальной зависимости U_{ds} от U_g в рамках использованной в работах [13, 57] конструкции расщепленного затвора.

Квантованная проводимость при разогреве баллистических носителей тока в продольном электрическом поле. Если анализировать форму ступенек квантовой лестницы проводимости, то необходимо учитывать их возможное усиление вследствие разогрева баллистических носителей тока, который возникает даже при малых значениях продольного напряжения, когда индуцированные переходы между одномерными подзонами маловероятны. Подобные эффекты разогрева должны проявлять-

ся прежде всего при исследовании квантовых проволок конечной длины, характеристики которых не описываются в режиме квантового точечного контакта. В этом случае может изменяться не только амплитуда квантовых ступенек, но и искажаться плато квантовой лестницы проводимости, что затрудняет использование расщепленного затвора для идентификации относительного вклада в ее формирование процессов упругого обратного рассеяния и электрон-электронного взаимодействия [55, 66]. Возможности экспериментальной оценки влияния полевого разогрева носителей тока на характеристики квантованной проводимости демонстрируются ниже при обсуждении результатов исследований кремниевой квантовой проволоки n -типа.

Сначала рассмотрим особенности проводимости квантовой проволоки, к которой приложено конечное продольное напряжение, по сравнению со случаем квантового точечного контакта в пределе бесконечно малых продольных напряжений. Для этого рассмотрим квантовую проволоку, ограниченную на участке $[0; L]$, падение электрического потенциала вдоль которой описывается гладкой монотонно убывающей функцией $-U(x)$; $U(0) = 0$; $U(L) = V$. Будем считать, что распределение носителей в данной проволоке локально-равновесное и в каждой ее точке является фермиевским, тогда как химический потенциал зависит от координаты x : $\mu(x) = \mu_0 - eU(x)$. Естественным условием применимости такого приближения является достаточная длина проволоки и медленность спада потенциала. При нулевой температуре ток через левую границу проволоки равен

$$I = \sum_i dI(x_i), \quad (13)$$

где $dI(x_i)$ обозначает вклад в ток электронов от участка проволоки $[x_i; x_i + dx]$. Этот ток не равен $G_0 dU_i$, как в случае квантового точечного контакта ($G_0 = 2e^2/h$), поскольку внутри протяженной проволоки на участке $[x_i; L]$ происходит разогрев носителя тока, который в результате приобретает дополни-

тельную скорость $\sqrt{\frac{2e[V - U(x_i)]}{m}}$. Таким образом,

при нулевой температуре имеем

$$\begin{aligned} dI(x) &= e \sum_{\epsilon_F - eV < \epsilon < \epsilon_F} v_x = \frac{e}{m} \sum_{\epsilon_F - eV < \epsilon < \epsilon_F} p_x = \\ &= \left(G_0 + \frac{e^2}{2\pi\hbar p_F} \sqrt{2me[V - U]} \right) dU, \end{aligned} \quad (14)$$

где v_x — x -компонента скорости носителя; p_F — начальное значение импульса носителя, равное фермиевскому импульсу. Для того, чтобы получить полный ток через левый край проволоки, выражение (14) надо проинтегрировать по U

$$\begin{aligned} I &= \int_0^V \left(G_0 + \frac{e^2}{2\pi\hbar p_F} \sqrt{2me[V - U]} \right) dU = \\ &= G_0 V \left\{ 1 + \frac{2\sqrt{2meV}}{3p_F} \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Проводимость квантовой проволоки конечной длины, таким образом, равна

$$G = \frac{I}{V} = G_0 \left\{ 1 + \frac{2\sqrt{2meV}}{3p_F} \right\}. \quad (16)$$

Эта величина всегда больше, чем проводимость квантового точечного контакта, поскольку она учитывает разогрев носителя внутри квантовой проволоки. Кроме того, в отличие от случая квантового точечного контакта, проводимость баллистической проволоки конечной длины нелинейным образом зависит от приложенного продольного поля. В формулу для проводимости не входит длина проволоки и форма спада потенциала $U(x)$, т. е. она носит универсальный характер.

Если рассматривать квантовую проволоку при конечной температуре, то выражение (14) может быть модифицировано:

$$\begin{aligned} dI(x) &= \frac{2e}{2\pi\hbar m} \int_0^\infty \left(p + \sqrt{2me[V - U]} \right) \times \\ &\times (f(p, \mu, T) - f(p, \mu - edU, T)) dp = \\ &= \frac{G_0 dU}{1 + e \frac{E_i - \mu}{kT}} + \frac{2e^2 dU}{h} \sqrt{\frac{e[V - U]}{kT}} \int_0^\infty \frac{dx}{1 + ch \left[x^2 + \frac{E_i - \mu}{2mkT} \right]}. \end{aligned} \quad (17)$$

Проводимость, таким образом, равна

$$G = \frac{I}{V} = \frac{I}{V} \int dI = G_0 \left\{ \frac{1}{1 + e \frac{E_i - \mu}{kT}} + \sqrt{\frac{eV}{kT}} g(\mu, E_i, T) \right\}. \quad (18)$$

Видно, что полученная зависимость баллистической проводимости от продольного напряжения $G = a + \sqrt{bV}$ качественно совпадает со случаем $T = 0$. Однако входящие в выражение (18) константы зависят от температуры. Таким образом, как при нулевой, так и при конечной температуре учет полевого разогрева носителей приводит к возрастанию проводимости по сравнению с классическим значением $G_0 = 2e^2/h$. Особенно ярко это увеличение проявляется при совпадении химического потенциала с дном одномерной подзоны. Вследствие полевого разогрева носителей тока баллистическая проводимость обращается в этих точках в бесконечность при нулевой температуре, тогда как увеличение температуры приводит к «сглаживанию» данного скачка проводимости (см. рис. 5, а). Кроме того, влияние полевого разогрева на форму квантовой лестницы проводимости может нивелироваться вследствие ее тушения, стимулированного электрически индуцированными переходами носителей тока между

одномерными подзонами (рис. 5, а). Причем, тушение квантовых ступенек начинает доминировать в конкуренции с процессами полевого разогрева носителей тока при неконтролируемом возрастании продольного напряжения U_{ds} , в условиях развертки напряжения на затворе U_g , что довольно часто возникает при их недостаточной развязке. В этом случае должно наблюдаться рассмотренное выше тушение квантовой лестницы проводимости при увеличении номера ступеньки, а эффекты полевого разогрева проявляются только при регистрации ступенек с малыми номерами (см. рис. 5, а).

Подобная зависимость $G(U_g)$ была обнаружена при $T = 77$ К в процессе исследования одномерного канала [001], полученного в плоскости кремниевой квантовой ямы (100) n -типа с помощью методики расщепленного затвора (рис. 5, б). Продольное напряжение (U_{ds}) устанавливалось в ходе измерений на уровне 0,01 В. Величина ступенек электронной квантованной проводимости $G(U_g)$, $4e^2/h$ ($g_s = 2$, $g_v = 2$), находится в строгом соответствии со значе-

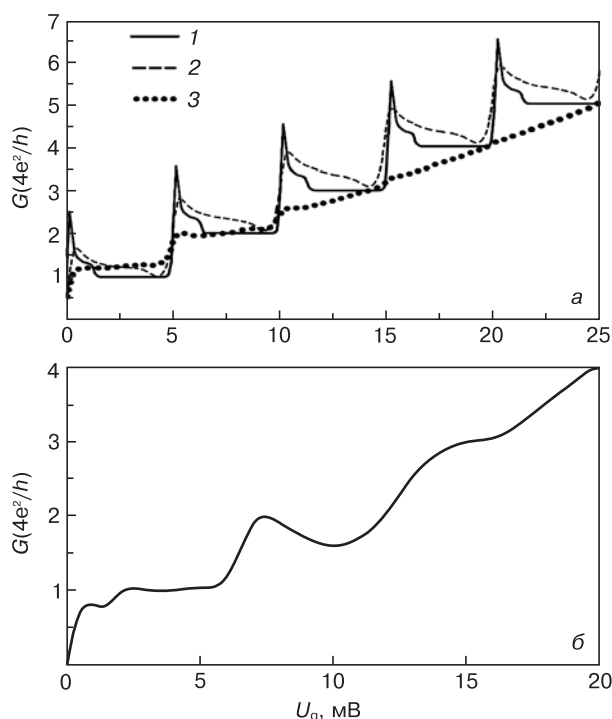


Рис. 5. Полевой разогрев ВАХ квантовой лестницы электронной проводимости одномерного канала, ориентированного вдоль оси [001] СККЯ n -типа проводимости в плоскости Si(100), обнаруженной в условиях варьирования напряжением исток–сток: а — результаты численного расчета, выполненные при $kT/\Delta E = 0,01$ (1), 0,05 (2), 0,05 с учетом полевого тушения, показанного на рис. 4, б, (3); б — экспериментальная зависимость, полученная при $T = 77$ К

Fig. 5. The field-induced heating of the quantum conductance staircase of holes in a 1D channel oriented along the [001] axis within a self-assembled p -type quantum well in the Si(100) plane; the effect was observed by varying the drain-source voltage. (a) The results of numerical calculation for $kT/\Delta E = 0.01$, (2) 0.05, and (3) 0.05 taking into account the field-induced quenching illustrated in Fig. 4b. (b) Experimental dependence obtained at $T = 77$ K

нием долиного фактора для оси [001] в плоскости Si(100). Сечение исследованных квантовых проволок (2×2 нм²) и низкая концентрация двумерных электронов ($7,0 \cdot 10^{12}$ м⁻²) обеспечили регистрацию как поляризации вследствие обменного взаимодействия, так и полевого разогрева электронов в одномерном канале с эффективной длиной 2,5 мкм. Форма первой ступеньки свидетельствует о наличии $0,7(4e^2/h)$ -особенности, которая, по-видимому, идентифицирует возникновение спонтанной спиновой поляризации в одномерных каналах за счет обменного взаимодействия [10, 60]. Полученная зависимость $G(U_g)$ показывает, что обменное взаимодействие в значительной степени подавляет процессы полевого разогрева в квантовых проволоках с малой концентрацией электронов. Однако увеличение концентрации электронов при развертке напряжения на затворе приводит к снижению эффективности обменного взаимодействия и соответствующему росту амплитуды второй ступеньки в условиях доминирования полевого разогрева (см. рис. 5, б). Тем не менее обнаруженная квантовая лестница проводимости демонстрирует влияние полевого разогрева электронов только на вторую ступеньку, тогда как остальные квантовые ступеньки интенсивно затухают при увеличении их номера. Наблюдаемое тушение квантовой лестницы, по-видимому, является результатом отмеченного выше неконтролируемого возрастания продольного напряжения U_{ds} , в условиях развертки напряжения на затворе U_g , которое усиливается в узких проволоках с малой линейной концентрацией носителей тока.

Следует отметить, что предложенный механизм увеличения баллистической проводимости вследствие полевого разогрева носителей позволяет объяснить рост амплитуды ступенек [57, 66] и искажения формы плато квантовой лестницы проводимости [67], обнаруженные при исследовании длинных квантовых проволок, которые предварительно рассматривались в рамках модели упругого электрон-электронного и электрон-примесного рассеяния [68]. Поэтому для идентификации относительного вклада этих двух механизмов в характеристики квантовой лестницы проводимости, по-видимому, требуется дополнительное экспериментальное тестирование с помощью варьирования исходной концентрацией двумерных носителей тока.

Квантовая лестница дырочной проводимости в краевых каналах сверхузких кремниевых квантовых ям

Зависимость продольного сопротивления от напряжения V_{xy} , приложенного к холловским контактам сверхузкой кремниевой квантовой ямы (СККЯ) p -типа, представляет собой квантовую лестницу дырочной проводимости с максимальной амплиту-

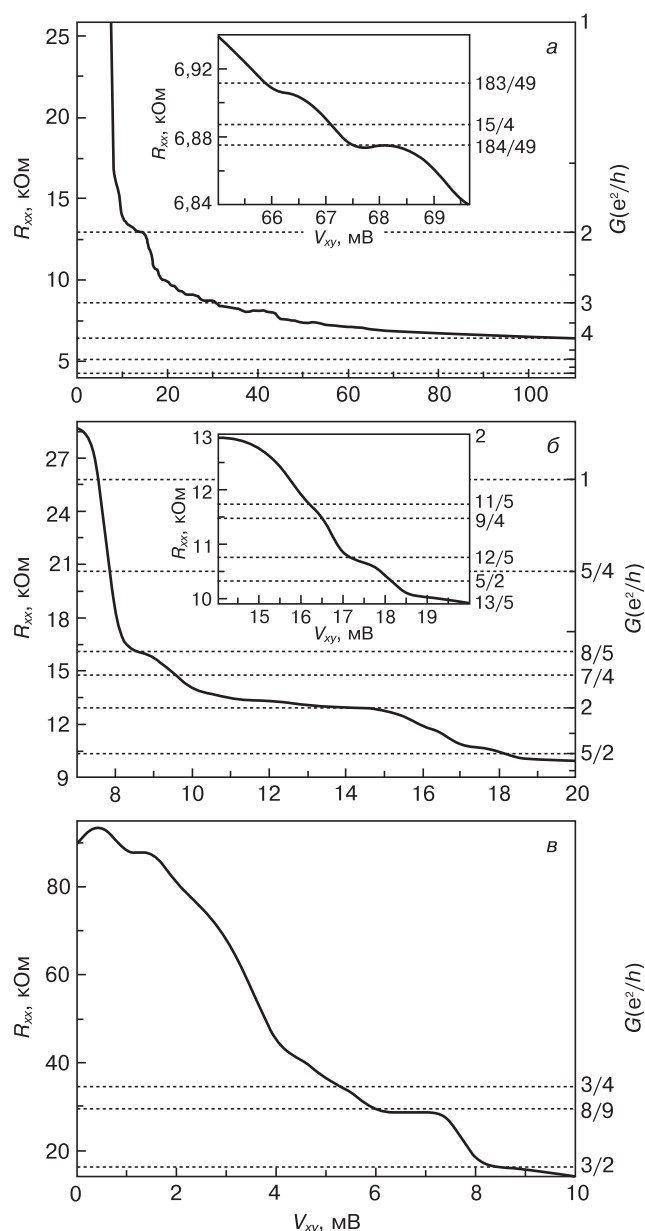


Рис. 6. Экспериментальные зависимости проводимости от напряжения смещения V_{xy} , приложенного к холловским контактам в условиях протекания стабилизированного тока исток–сток 0,5 нА при температуре 77 К (а), лестница дробной квантованной проводимости, демонстрирующая типичное плато при $2e^2/h$ (б) и зависимость проводимости от V_{xy} в диапазоне значений, соответствующих $0,7(2e^2/h)$ — особенности (в): а: с увеличением V_{xy} проводимость увеличивается до максимума $4e^2/h$, демонстрируя при этом типичные плато $2e^2/h$ и $3e^2/h$. На вставке изображено обнаруженное дробное значение $15/4(e^2/h)$; б: на вставке показаны плато и ступеньки проводимости, соответствующие четным и нечетным дробным значениям

Fig. 6. Conductance measured at the temperature of 77 K by biasing the voltage applied to the Hall contacts, V_{xy} , when the drain – source current was stabilized at the value of 0.5 nA. (a) Conductance increases as a function of V_{xy} to a maximum of $4e^2/h$ demonstrating the standard plateaus, $2e^2/h$ and $3e^2/h$. The inset shows the conductance feature at the value of $5/4(e^2/h)$. (б) Fractional quantum conductance staircase close to the standard plateau at the value of $2e^2/h$. Insert shows the conductance plateaus and steps corresponding to the odd and even fractions. (в) Conductance measured as a function of V_{xy} in the range of the values corresponding to the $0,7(2e^2/h)$ feature

дой ступеньки равной $4e^2/h$ (см. рис. 2, а и б, а). Как оказалось, эта величина проводимости не зависит от геометрических размеров образцов, что указывает на ее взаимосвязанность с краевыми каналами СККЯ. Поэтому мы предполагаем, что максимальное число этих каналов равно двум, один заполнен носителями со спином вверх, а другой — со спином вниз. Следует еще раз отметить, что важным условием для регистрации этой квантовой лестницы проводимости является стабилизация тока исток–сток на уровне порядка 1 нА.

Кроме того, в дополнение к стандартному плато $2e^2/h$ квантовая лестница дырочной проводимости демонстрирует целый ряд других отличительных особенностей, таких как плато и ступени, значения которых коррелирует с величинами четных и нечетных дробей в единицах $2e^2/h$ и e^2/h . Так как подобная квантовая лестница проводимости наблюдалась при варьировании величиной напряжения на вертикальном затворе, с помощью которой осуществляется контроль значения двумерной плотности носителей и таким образом определяется вклад их спонтанной спиновой поляризации; то изменение величины напряжения V_{xy} , приложенного к холловским контактам, по-видимому, также приводит к аналогичному влиянию на величину продольного сопротивления, R_{xx} (рис. 6, б и в).

Обнаруженные при варьировании величиной V_{xy} дробные значения продольного сопротивления свидетельствуют о том, что только краевые каналы СККЯ дают доминирующий вклад в квантовую лестницу проводимости в отличие от внутренних каналов. В этом случае определяет позицию краевого канала вблизи холловского контакта со встроенным точечным контактом вследствие локального беспорядка в сильнолегированных бором дельта-барьерах. Кроме того, если принять во внимание, что кремниевый наносандвич ориентирован вдоль кристаллографической оси [011] (рис. 2, а, в и г), тригональные дипольные центры, ориентированные подобным образом, способствуют формированию именно таких краевых каналов в СККЯ. Следует также отметить, что зависящие от степени беспорядка в дельта-барьерах краевые каналы должны проявлять либо диэлектрические, либо сверхпроводящие свойства, тем самым определяя режим спинозависимого транспорта через баллистический точечный контакт [69]. В последнем случае многократные андреевские отражения, по-видимому, приводят к спиновой поляризации носителей в дополнение к механизму спонтанной спиновой поляризации [53, 70].

Было показано, что обменное взаимодействие между дырками, локализованными в точечном контакте и проникающими через него в процессе транспорта вдоль краевого канала, приводит к дробному квантованию проводимости в отличие от электронных систем [71]. Причем наблюдаемое

значение проводимости добавочных плато зависит как от взаимного расположения подзон легких и тяжелых дырок, так и от константы обменного взаимодействия. В рамках данного приближения для кремниевой квантовой проволоки, плато квантовой лестницы проводимости должны соответствовать значениям $e^2/4h$, e^2/h и $9e^2/4h$ при доминировании антиферромагнитного взаимодействия, тогда как в условиях ферромагнитного взаимодействия с высокой вероятностью должны наблюдаться плато квантовой лестницы проводимости при значениях возникающие параллели между спиральными краевыми каналами и баллистическими каналами, ответственными за дробный квантовый эффект Холла в сильных магнитных полях, обращают на себя наше внимание. Как отмечено выше, спиральные краевые каналы могли быть использованы для установления взаимосвязанности между амплитудой $0,7(2e^2/h)$ особенности и степени спонтанной спиновой поляризации носителей, когда энергия ферромагнитного обменного взаимодействия начинает доминировать над кинетической энергией в нулевом магнитном поле. В частности, эволюция $0,7(2e^2/h)$ особенности в квантовой лестнице проводимости между значениями e^2/h и $3/2(e^2/h)$ показанная на рис. 6, в, по-видимому, возникает по причине спиновой деполяризации при прохождении через точечный контакт вблизи холловского контакта [19, 28, 59]. В этом случае уместно предположить, что спиновая деполяризация является основным механизмом при формировании квантовой лестницы проводимости краевого канала при варьировании величиной напряжения, приложенного к холловскому контакту. Детально рассмотрение данного механизма могло бы быть выполнено в рамках формализма Ландауэра—Буттикера [4, 15], если использовать напряжение, приложенное к холловскому контакту, в качестве отражателя внутри краевого канала только на одной стороне прибора (рис. 2, а). В результате этого обратного рассеяния, которое отличается в соседних краевых каналах, полная спиновая поляризация должна изменяться, таким образом формируя квантовую лестницу проводимости в зависимости от напряжения, приложенного к холловским контактам. В подобных экспериментах, варьирование величиной V_{xy} с высоким разрешением, по-видимому, способно привести к наблюдению «экзотических» плато и ступеней (см. вставку к рис. 6, а), которые свидетельствуют о наличии дырочных частиц с дробной статистикой [72], требующих детального изучения.

Заключение

Использован метод расщепленного затвора для получения и исследования различных версий квантовой лестницы дырочной проводимости в

одномерных (1D) каналах, индуцированных электростатически в кремниевых наносандвичах, которые являются сверхузкими ККЯ, ограниченными сильнолегированными бором дельта-барьерами на поверхности кремния (100) *n*-типа. Наличие сверхузкой ККЯ и присутствие в дельта-барьерах дипольных центров бора с отрицательной корреляционной энергией позволило изучить особенности квантовой лестницы дырочной проводимости при относительно высоких температурах (77 К).

Обнаружена квантовая лестница дырочной проводимости дыр в кремниевых квантовых проволоках с амплитудами квантовых ступеней, формирующихся в результате независимых вкладов одномерных подзон тяжелых и легких дырок, которые проявились (при изучении квадратных квантовых проволок) в удвоении амплитуды квантовой ступени ($G_0 = 4e^2/h$), за исключением высоты первой ступени, которая была равна $2e^2/h$ из-за невырожденности нижней одномерной подзоны.

Показано, что связанное с электрическим полем тушение квантовой лестницы проводимости возникает, когда энергия вызванного полем нагревания носителей становится сопоставимой с энергетическим интервалом между одномерными подзонами. Выявлено усиление амплитуды квантовой ступени с увеличением кинетической энергии дырок в квантовых проволоках конечной длины, которые не описываются в приближении квантового точечного контакта.

Обнаружена спонтанная спиновая поляризация тяжелых и легких дырок в кремниевых наносандвичах. Эта поляризация вызвана доминированием обменного взаимодействия над кинетической энергией, когда нижние одномерные подзоны в кремниевых квантовых проволоках заполнены незначительно.

Обнаружена дробная форма продольной квантовой лестницы продольной проводимости дырок в краевых спиральных каналах кремниевых наносандвича (G_{xx}), которая была измерена в зависимости от напряжения V_{xy} , приложенного к холловскому контакту к кремниевому наносандвичу, приготовленному в рамках геометрии Холла. Наличие дробных особенностей квантовой лестницы дырочной проводимости, наблюдаемых при значениях $7e^2/4h$, $3e^2/h$ и $15e^2/4h$, является доказательством преобладающего ферромагнитного обменного взаимодействия, которое определяет спиновую поляризацию дырок в нулевом магнитном поле. Обнаруженная квантовая лестница проводимости достигала максимума $4e^2/h$ с плато и ступенями, значения которых коррелируют с четными и нечетными дробями соответственно. Это, по-видимому, свидетельствует о формировании спиральных краевых каналов края в кремниевых наносандвичах *p*-типа проводимости.

Библиографический список

- Lee P. A., Ramakrishnan T. V. Disordered electronic systems // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57, N 2. P. 287–337. DOI: 10.1103/RevModPhys.57.287
- Sondhi S. L., Girvin S. M., Garini J. P., Shahar D. Continuous quantum phase transitions // *Rev. Mod. Phys.* 1997. V. 69, N 1. P. 315–333. DOI: 10.1103/RevModPhys.69.315
- Datta S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge: University Press, 1995. 377 p.
- Landauer R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction // *IBM J. Res. Dev.* 1957. V. 1, N 3. P. 223–231. DOI: 10.1147/rd.13.0223
- von Klitzing K., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45, N 6. P. 494–497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.494
- Tsui D. C., Stormer H. L., Gossard A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48, N 22. P. 1559–1562. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1559
- Thornton T. J., Pepper M., Ahmed H., Andrews D., Davies G. J. One-dimensional conduction in the 2D electron gas of a GaAs–AlGaAs heterojunction // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56, N 11. P. 1198–1201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.1198
- Wharam D. A., Thornton T. J., Newbury R., Pepper M., Ahmed H., Frost J. E. F., Hasko D. G., Peacock D. C., Ritchie D. A., Jones G. A. C. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21, N 8. P. L209–L214. DOI: 10.1088/0022-3719/21/8/002
- van Wees B. J., van Houten H., Beenakker C. W. J., Williamson J. G., Kouwenhoven L. P., van der Marel D., Foxon C. T. Quantized conductance of point contact in two dimensional electron gas // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60, N 9. P. 848–850. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.848
- Thomas K. J., Nicholls J. T., Simmons M. Y., Pepper M., Mace D. R., Ritchie D. A. Possible spin polarization in a one-dimensional electron gas // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, N 1. P. 135–138. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.135
- Thomas K. J., Nicholls J. T., Appleyard N. J., Simmons M. Y., Pepper M., Mace D. R., Tribe W. R., Ritchie D. A. Interaction effects in a one-dimensional constriction // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58, N 8. P. 4846–4852. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.4846
- Thomas K. J., Nicholls J. T., Pepper M., Tribe W. R., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Spin properties of low-density one-dimensional wires // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61, N 20. P. 13365–13368. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R13365
- Pyshkin K. S., Ford C. J. B., Harrell R. H., Pepper M., Linfield E. H., Ritchie D. A. Spin splitting of one-dimensional subbands in high quality quantum wires at zero magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, N 23. P. 15842–15850. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15842
- Yacoby A., Stormer H. L., Wingreen N. S., Pfeiffer L. N., Baldwin K. W., West K. W. Nonuniversal conductance quantization in quantum wires // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, N 22. P. 4612–4615. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.4612
- Büttiker M. Four-terminal phase-coherent conductance // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57, N 14. P. 1761–1764. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.1761
- Graham A. C., Thomas K. J., Pepper M., Cooper N. R., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Interaction effects at crossings of spin-polarized one-dimensional subbands // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91, N 13. P. 136404(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.136404
- Ghosh A., Ford C. J. B., Pepper M., Beere H. E., Ritchie D. A. Possible evidence of a spontaneous spin polarization in mesoscopic two-dimensional electron systems // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92, N 11. P. 116601(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.116601
- Graham A. C., Sawkey D. L., Pepper M., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Energy-level pinning and the 0,7 spin state in one dimension: GaAs quantum wires studied using finite-bias spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75, N 3. P. 035331(6). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.035331
- Bagraev N. T., Shelykh I. A., Ivanov V. K., Klyachkin L. E. Spin depolarization in quantum wires polarized spontaneously in a zero magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70, N 15. P. 155315(9). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.155315
- Rokhsin L. P., Pfeiffer L. N., West K. W. Spontaneous spin polarization in quantum point contacts // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96, N 15. P. 156602(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.156602
- Lieb E., Mattis D. Theory of ferromagnetism and the ordering of electronic energy levels // *Phys. Rev.* 1962. V. 125, N 1. P. 164–172. DOI: 10.1103/PhysRev.125.164
- Danneau R., Clarke W. R., Klocan O., Micolic A. P., Hamilton A. R., Simmons M. Y., Pepper M., Ritchie D. A. Conductance quantization and the $0.7 \times 2e^2/h$ conductance anomaly in one-dimensional hole systems // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 1. P. 012107(3). DOI: 10.1063/1.2161814
- Bagraev N. T., Буравлев А. Д., Клячкин Л. Е., Малиаренко А. М., Гельхофф В., Иванов В. К., Шелых И. А. Квантованная проводимость в кремниевых квантовых проволоках // *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36, № 4. С. 462–483.
- Bagraev N. T., Bouravleuv A. D., Gehlhoff W., Ivanov V. K., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Rykov S. A., Shelykh I. A. Spin-dependent single-hole tunneling in self-assembled silicon quantum rings // *Physica E.* 2002. V. 12, N 1–4. P. 762–765. DOI: 10.1016/S1386-9477(01)00392-7
- Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M. Phase and amplitude response of the ‘0,7 feature’ caused by holes in silicon one-dimensional wires and rings // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20, N 16. P. 164202(12). DOI: 10.1088/0953-8984/20/16/164202
- Bagraev N. T., Буравлев А. Д., Клячкин Л. Е., Малиаренко А. М., Гельхофф В., Романов Ю. И., Рыков С. А. Локальная туннельная спектроскопия кремниевых наноструктур // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39, № 6. С. 716–728.
- Bagraev N. T., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Romanov V. V., Rykov S. A. Superconductivity in silicon nanostructures // *Physica C.* 2006. V. 437–438. P. 21–24. DOI: 10.1016/j.physc.2005.12.011
- Starikov A. A., Yakimenko I. I., Berggren K.-F. Scenario for the 0,7–conductance anomaly in quantum point contacts // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67, N 23. P. 235319(8). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.235319
- Hirose K., Li S.-S., Wingreen N. S. Mechanisms for extra conductance plateaus in quantum wires // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63, N 3. P. 033315(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.033315
- Gold A., Calmels L. Valley- and spin-occupancy instability in the quasi-one dimensional electron gas // *Philos. Mag. Lett.* 1996. V. 74, N 1. P. 33–42. DOI: 10.1080/095008396180533
- Bychkov Yu. A., Rashba E. I. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. V. 17, N 33. P. 6039–6045. DOI: 10.1088/0022-3719/17/33/015
- Winkler R. Rashba spin splitting in two-dimensional electron and hole systems // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62, N 7. P. 4245–4248. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.4245
- Winkler R., Noh H., Tutuc E., Shayegan M. Anomalous Rashba spin splitting in two-dimensional hole systems // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65, N 15. P. 155303(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.155303
- Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56, N 7. P. 665–667. DOI: 10.1063/1.102730
- Aronov A. G., Lyanda-Geller Y. B. Spin-orbit Berry phase in conducting rings // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70, N 3. P. 343–346. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.343
- Nitta J., Meijer F. E., Takayanagi H. Spin-interference device // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75, N 5. P. 695–697. DOI: 10.1063/1.124485
- König M., Tschetschekin A., Hankiewicz E. M., Sinova J., Hock V., Daumer V., Schäfer M., Becker C. R., Buhmann H., Molenkamp L. W. Direct observation of the Aharonov–Casher phase // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96, N 7. P. 076804(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.076804
- Bergsten T., Kobayashi T., Sekine Y., Nitta J. Experimental demonstration of the time reversal Aharonov–Casher effect // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97, N 19. P. 196803(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.196803
- Schuster R., Buks E., Heiblum M., Mahalu D., Umansky V., Shtrikman H. Phase measurement in a quantum dot via a double-slit interference experiment // *Nature*. 1997. V. 385, N 6615. P. 417–420. DOI: 10.1038/385417a0
- Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings // *Physica B: Condens. Matter*. 2006. V. 378–380. P. 894–895. DOI: 10.1016/j.physb.2006.01.330
- Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-

- dimensional rings // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18, N 45. P. L567—L573. DOI: 10.1088/0953-8984/18/45/L01
42. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings // AIP Conf. Proc. 2007. V. 893. P. 693—694.
43. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 61. P. 56—60. DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/012
44. Cronenwett S. M., Lynch H. J., Goldhaber-Gordon D., Kouwenhoven L. P., Marcus C. M., Hirose K., Wingreen N. S., Umansky V. Low-temperature fate of the 0,7 structure in a point contact: A kondo-like correlated state in an open system // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88, N 22. P. 226805(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.226805
45. Reilly D. J. Phenomenological model for the 0,7 conductance feature in quantum wires // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, N 3. P. 033309(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.033309
46. DiCarlo L., Zhang Y., McClure D. T., Reilly D. J., Marcus C. M., Pfeiffer L. N., West K. W. Shot-noise signatures of 0,7 structure and spin in a quantum point contact // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97, N 3. P. 036810(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.036810
47. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82, N 4. P. 3045—3067. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.3045
48. Qi Xiao-Liang, Zhang Shou-Cheng. Topological insulators and superconductors // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83, N 4. P. 1057—1110. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057
49. Buttiker M. Edge-state physics without magnetic fields // Science. 2009. V. 325, N 5938. P. 278—279. DOI: 10.1126/science.1177157
50. Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Bagraev N. T., Kudryavtsev A. A., Romanov V. V. Superconductor properties for silicon nanostructures / Superconductivity — Theory and Applications / Ed. by A. Luiz. Rijeka (Croatia): SCIYO, 2010. P. 69—92. (354 p.). DOI: 10.5772/10119
51. Weisbuch C., Vinter B. Quantum semiconductor structures. Fundamentals and Applications. San Diego: Academic Press, 1991. 252 p.
52. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nature Materials. 2007. V. 6, N 3. P. 183—191. DOI: 10.1038/nmat1849
53. Jarillo-Herrero P., van Dam J. A., Kouwenhoven L. P. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes // Nature. 2006. V. 439. P. 953—956. DOI: 10.1038/nature04550
54. Liang C.-T., Pepper M., Simmons M. Y., Smith C. G., Ritchie D. A. Spin-dependent transport in a quasiballistic quantum wire // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, N 15. P. 9952—9955. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.9952
55. Liang C.-T., Simmons M. Y., Smith C. G., Kim G. H., Ritchie D. A., Pepper M. Experimental evidence for coulomb charging effects in an open quantum dot at zero magnetic field // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81, N 16. P. 3507—3510. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3507
56. Liang C.-T., Simmons M. Y., Smith C. G., Kim G. H., Ritchie D. A., Pepper M. Evidence for charging effects in an open dot at zero magnetic field // Physica E. 2000. V. 6, N 1-4. P. 418—422. DOI: 10.1016/S1386-9477(99)00203-9
57. Kouwenhoven L. P., van Weels B. J., Harmans C. J. P. M., Williamson J. G., van Houten H., Beenakker C. W. J., Foxon C. T., Harris J. J. Nonlinear conductance of quantum point contacts // Phys. Rev. B. 1989. V. 39, N 11. P. R8040—R8043. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.8040
58. Andreev A. V., Kamenev A. Itinerant ferromagnetism in disordered metals: A mean-field theory // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81, N 15. P. 3199—3202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3199
59. Chuan-Kui Wang, Berggren K.-F. Spin splitting of subbands in quasi-one-dimensional electron quantum channels // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, N 20. P. R14257—R14260. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.R1425
60. Chuan-Kui Wang, Berggren K.-F. Local spin polarization in ballistic quantum point contacts // Phys. Rev. B. 1998. V. 57, N 8. P. 4552—4556. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.4552
61. Bychkov A. M., Yakymenko I. I., Berggren K.-F. Spin-dependent electron behaviour in quantum point contacts and dots / In: Proc. of 8th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». St. Petersburg (Russia), 2000. P. 391—394.
62. Hiroshi Kenji, Li Shu-Shen, Wingreen N. S. Mechanisms for extra conductance plateaus in quantum wires // Phys. Rev. B. 2001. V. 63, N 3. P. 033315(5). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.033315
63. Spivak B., Zhou Fei. Ferromagnetic correlations in quasi-one-dimensional conducting channels // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, N 24. P. 16730—16735. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.16730
64. Bagraev N. T., Chaikina E. I., Klyachkin L. E., Markov I. I., Gehlhoff W. Infrared-induced emission from silicon quantum wires // Superlattices and Microstructures. 1998. V. 23, N 2. P. 337—344. DOI: 10.1006/spmi.1996.0452
65. Bagraev N. T., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Gehlhoff W. High-temperature single-hole silicon transistors // Superlattices and Microstructures. 1998. V. 23, N 6. P. 1333—1338. DOI: 10.1006/spmi.1996.0360
66. Heinzel T., Manus S., Wharam D. A., Kotthaus J. P., Böhm G., Klein W., Tränkle G., Weimann G. Modulation of coulomb blockade oscillations by coherent resonant tunneling // Europhys. Lett. 1994. V. 26, N 9. P. 689—693. DOI: 10.1209/0295-5075/26/9/009
67. Tarucha S., Honda T., Saki T. Reduction of quantized conductance at low temperatures observed in 2 to 10 μm -long quantum wires // Solid State Commun. 1995. V. 94, N 6. P. 413—418. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00102-6
68. Ogata M., Fukuyama H. Collapse of quantized conductance in a dirty tomonaga-luttinger liquid // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73, N 3. P. 468—471. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.468
69. Баграев Н. Т., Даниловский Э. Ю., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Машков В. А. Спиновая интерференция дырок в кремниевых наносандвичах // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, № 1. С. 77—89.
70. Xiang Jie, Vidan A., Tinkham M., Westervelt R. M., Lieber Ch. Ge-Si nanowire mesoscopic Josephson junctions // Nature-nanotechnology. 2006. V. 1, N 3. P. 208—214. DOI: 10.1038/nnano.2006.140
71. Rosenau da Costa M., Shelykh I. A., Bagraev N. T. Fractional quantization of ballistic conductance in one-dimensional hole systems // Phys. Rev. B. 2007. V. 76, N 20. P. R201302(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.201302
72. Goldman V. J. Superperiods and quantum statistics of Laughlin quasiparticles // Phys. Rev. B. 2007. V. 75, N 4. P. 045334(11). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045334

Н. Т. Баграев и Л. Е. Клячкин благодарят за финансовую поддержку Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (проект 1963 (2014) и программа «5–100–2020» проект 6.1.1. (2014)). Н. Т. Баграев и А. М. Маляренко благодарят Комитет по науке и высшей школе Санкт-Петербурга (субсидии 2016 года). Н. Т. Баграев, Л. Е. Клячкин и А. М. Маляренко благодарят программу Президиума РАН «Актуальные проблемы физики низких температур» (грант 10.4), а также ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН (проект 10.17). Работа выполнена частично за счет бюджетного финансирования ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН.

Статья поступила в редакцию 2 декабря 2016 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 81–98.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-2-81-98

Quantum conductance staircase of holes in silicon nanosandwiches

N. T. Bagraev^{1,2,*}, V. S. Khromov², L. E. Klyachkin^{1,2}, A. M. Malyarenko²

¹ *Peter the Great Saint–Petersburg Polytechnic University,
29 Polytechnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russia*

² *Ioffe Institute,
26 Politekhnikeskaya Str., St. Petersburg 19402, Russia*

Abstract. The results of studying the quantum conductance staircase of holes in one-dimensional channels obtained by the split-gate method inside silicon nanosandwiches that are the ultra-narrow quantum well confined by the delta barriers heavily doped with boron on the *n*-type Si (100) surface are reported. Since the silicon quantum wells studied are ultra-narrow (~2 nm) and confined by the delta barriers that consist of the negative-U dipole boron centers, the quantized conductance of one-dimensional channels is observed at relatively high temperatures ($T > 77$ K). Further, the current-voltage characteristic of the quantum conductance staircase is studied in relation to the kinetic energy of holes and their sheet density in the quantum wells. The results show that the quantum conductance staircase of holes in p-Si quantum wires is caused by independent contributions of the one-dimensional (1D) subbands of the heavy and light holes; these contributions manifest themselves in the study of square-section quantum wires in the doubling of the quantum-step height ($G_0 = 4e^2/h$), except for the first step ($G_0 = 2e^2/h$) due to the absence of degeneracy of the lower 1D subband. An analysis of the heights of the first and second quantum steps indicates that there is a spontaneous spin polarization of the heavy and light holes, which emphasizes the very important role of exchange interaction in the processes of 1D transport of individual charge carriers. In addition, the field-related inhibition of the quantum conductance staircase is demonstrated in the situation when the energy of the field-induced heating of the carriers become comparable to the energy gap between the 1D subbands. The use of the split-gate method made it possible to detect the effect of a drastic increase in the height of the quantum conductance steps when the kinetic energy of holes is increased; this effect is most profound for quantum wires of finite length, which are not described under conditions of a quantum point contact. In the concluding section of this paper we present the findings for the quantum conductance staircase of holes that is caused by the edge channels in the silicon nanosandwiches prepared within frameworks of the Hall. This longitudinal quantum conductance staircase, G_{xx} , is revealed by the voltage applied to the Hall contacts, V_{xy} , to a maximum of $4e^2/h$. In addition to the standard plateau, $2e^2/h$, the variations of the V_{xy} voltage appear to exhibit the fractional forms of the quantum conductance staircase with the plateaus and steps that bring into correlation respectively with the odd and even fractional values.

Keywords: quantum conductance staircase; edge channels; silicon nanosandwich; odd and even fractional values

References

1. Lee P. A., Ramakrishnan T. V. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, vol. 57, no. 2, pp. 287–337. DOI: 10.1103/RevModPhys.57.287
2. Sondhi S. L., Girvin S. M., Garini J. P., Shahar D. Continuous quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 1997, vol. 69, no. 1, pp. 315–333. DOI: 10.1103/RevModPhys.69.315
3. Datta S. Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge: University Press, 1995, 377 p.
4. Landauer R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM J. Res. Dev.*, 1957, vol. 1, no. 3, pp. 223–231. DOI: 10.1147/rd.13.0223
5. von Klitzing K., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, vol. 45, no. 6, pp. 494–497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.494
6. Tsui D. C., Stormer H. L., Gossard A. C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, vol. 48, no. 22, pp. 1559–1562. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1559
7. Thornton T. J., Pepper M., Ahmed H., Andrews D., Davies G. J. One-dimensional conduction in the 2D electron gas of a GaAs–AlGaAs heterojunction. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 56, no. 11, pp. 1198–1201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.1198
8. Wharam D. A., Thornton T. J., Newbury R., Pepper M., Ahmed H., Frost J. E. F., Hasko D. G., Peacock D. C., Ritchie D. A., Jones G. A. C. One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, vol. 21, no. 8, pp. L209–L214. DOI: 10.1088/0022-3719/21/8/002
9. van Wees B. J., van Houten H., Beenakker C. W. J., Williamson J. G., Kouwenhoven L. P., van der Marel D., Foxon C. T. Quantized conductance of point contact in two dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 60, no. 9, pp. 848–850. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.848
10. Thomas K. J., Nicholls J. T., Simmons M. Y., Pepper M., Mace D. R., Ritchie D. A. Possible spin polarization in a one-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 1, pp. 135–138. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.135
11. Thomas K. J., Nicholls J. T., Appleyard N. J., Simmons M. Y., Pepper M., Mace D. R., Tribe W. R., Ritchie D. A. Interaction effects in a one-dimensional constriction. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, no. 8, pp. 4846–4852. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.4846
12. Thomas K. J., Nicholls J. T., Pepper M., Tribe W. R., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Spin properties of low-density one-dimensional wires. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 20, pp. R13365–R13368. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.R13365
13. Pyshkin K. S., Ford C. J. B., Harrell R. H., Pepper M., Linfield E. H., Ritchie D. A. Spin splitting of one-dimensional subbands in high quality quantum wires at zero magnetic field. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, no. 23, pp. 15842–15850. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15842

Information about authors:

Nikolay T. Bagraev^{1,2,*}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (1), Professor, Department of Experimental Physics (2) (bagraev@mail.ioffe.ru); **V. S. Khromov**²: Research Intern; **Leonid E. Klyachkin**^{1,2}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (1), Associate Professor, Department of Experimental Physics (2); **Anna M. Malyarenko**²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher

* Corresponding author

14. Yacoby A., Stormer H. L., Wingreen N. S., Pfeiffer L. N., Baldwin K. W., West K. W. Nonuniversal conductance quantization in quantum wires. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 22, pp. 4612—4615. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.4612
15. Büttiker M. Four-terminal phase-coherent conductance. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 57, no. 14, pp. 1761—1764. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.1761
16. Graham A. C., Thomas K. J., Pepper M., Cooper N. R., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Interaction effects at crossings of spin-polarized one-dimensional subbands. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, no. 13, pp. 136404(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.136404
17. Ghosh A., Ford C. J. B., Pepper M., Beere H. E., Ritchie D. A. Possible evidence of a spontaneous spin polarization in mesoscopic two-dimensional electron systems. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, no. 11, pp. 116601(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.116601
18. Graham A. C., Sawkey D. L., Pepper M., Simmons M. Y., Ritchie D. A. Energy-level pinning and the 0.7 spin state in one dimension: GaAs quantum wires studied using finite-bias spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, no. 3, pp. 035331(6). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.035331
19. Bagraev N. T., Shelykh I. A., Ivanov V. K., Klyachkin L. E. Spin depolarization in quantum wires polarized spontaneously in a zero magnetic field. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, no. 15, pp. 155315(9). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.155315
20. Rokhinson L. P., Pfeiffer L. N., West K. W. Spontaneous spin polarization in quantum point contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, no. 15, pp. 156602(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.156602
21. Lieb E., Mattis D. Theory of ferromagnetism and the ordering of electronic energy levels. *Phys. Rev.*, 1962, vol. 125, no. 1, pp. 164—172. DOI: 10.1103/PhysRev.125.164
22. Danneau R., Clarke W. R., Klochov O., Micolich A. P., Hamilton A. R., Simmons M. Y., Pepper M., Ritchie D. A. Conductance quantization and the $0.7 \times 2e^2/h$ conductance anomaly in one-dimensional hole systems. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, no. 1, pp. 012107(3). DOI: 10.1063/1.2161814
23. Bagraev N. T., Bouravlev A. D., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Gehlhoff W., Ivanov V. K., Shelykh I. A. Quantized conductance in silicon quantum wires. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 4, pp. 439—460. DOI: 10.1134/1.1469195
24. Bagraev N. T., Bouravlev A. D., Gehlhoff W., Ivanov V. K., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Rykov S. A., Shelykh I. A. Spin-dependent single-hole tunneling in self-assembled silicon quantum rings. *Physica E*, 2002, vol. 12, no. 1–4, pp. 762—765. DOI: 10.1016/S1386-9477(01)00392-7
25. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M. Phase and amplitude response of the ‘0.7 feature’ caused by holes in silicon one-dimensional wires and rings. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, vol. 20, no. 16, pp. 164202(12). DOI: 10.1088/0953-8984/20/16/164202
26. Bagraev N. T., Bouravlev A. D., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Gehlhoff W., Romanov Yu. I., Rykov S. A. Local tunneling spectroscopy of silicon nanostructures. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 6, pp. 685—696. DOI: 10.1134/1.1944860
27. Bagraev N. T., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Romanov V. V., Rykov S. A. Superconductivity in silicon nanostructures. *Physica C*, 2006, vol. 437–438, pp. 21—24. DOI: 10.1016/j.physc.2005.12.011
28. Starikov A. A., Yakimenko I. I., Berggren K.-F. Scenario for the 0.7-conductance anomaly in quantum point contacts. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, no. 23, pp. 235319(8). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.235319
29. Hirose K., Li S.-S., Wingreen N. S. Mechanisms for extra conductance plateaus in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 63, no. 3, pp. 033315(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.033315
30. Gold A., Calmels L. Valley- and spin-occupancy instability in the quasi-one dimensional electron gas. *Philos. Mag. Lett.*, 1996, vol. 74, no. 1, pp. 33—42. DOI: 10.1080/095008396180533
31. Bychkov Yu. A., Rashba E. I. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, vol. 17, no. 33, pp. 6039—6045. DOI: 10.1088/0022-3719/17/33/015
32. Winkler R. Rashba spin splitting in two-dimensional electron and hole systems. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, no. 7, pp. 4245—4248. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.4245
33. Winkler R., Noh H., Tutuc E., Shayegan M. Anomalous Rashba spin splitting in two-dimensional hole systems. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, no. 15, pp. 155303(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.155303
34. Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 56, no. 7, pp. 665—667. DOI: 10.1063/1.102730
35. Aronov A. G., Lyanda-Geller Y. B. Spin-orbit Berry phase in conducting rings. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, vol. 70, no. 3, pp. 343—346. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.343
36. Nitta J., Meijer F. E., Takayanagi H. Spin-interference device. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 75, no. 5, pp. 695—697. DOI: 10.1063/1.124485
37. König M., Tschetschekin A., Hankiewicz E. M., Sinova J., Hock V., Daumer V., Schäfer M., Becker C. R., Buhmann H., Möllenkamp L. W. Direct observation of the Aharonov–Casher phase. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 96, no. 7, pp. 076804(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.076804
38. Bergsten T., Kobayashi T., Sekine Y., Nitta J. Experimental demonstration of the time reversal Aharonov–Casher effect. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, no. 19, pp. 196803(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.196803
39. Schuster R., Buks E., Heiblum M., Mahalu D., Umansky V., Shtrikman H. Phase measurement in a quantum dot via a double-slit interference experiment. *Nature*, 1997, vol. 385, no. 6615, pp. 417—420. DOI: 10.1038/385417a0
40. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings. *Physica B: Condens. Matter*, 2006, vol. 378–380, pp. 894—895. DOI: 10.1016/j.physb.2006.01.330
41. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, vol. 18, no. 45, pp. L567—L573. DOI: 10.1088/0953-8984/18/45/L01
42. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings. *AIP Conf. Proc.*, 2007, vol. 893, pp. 693—694.
43. Bagraev N. T., Galkin N. G., Gehlhoff W., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Shelykh I. A. Spin interference in silicon one-dimensional rings. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2007, vol. 61, pp. 56—60. DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/012
44. Cronenwett S. M., Lynch H. J., Goldhaber-Gordon D., Kouwenhoven L. P., Marcus C. M., Hirose K., Wingreen N. S., Umansky V. Low-temperature fate of the 0.7 structure in a point contact: A kondo-like correlated state in an open system. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 88, no. 22, pp. 226805(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.226805
45. Reilly D. J. Phenomenological model for the 0.7 conductance feature in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, no. 3, pp. 033309(4). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.033309
46. DiCarlo L., Zhang Y., McClure D. T., Reilly D. J., Marcus C. M., Pfeiffer L. N., West K. W. Shot-noise signatures of 0.7 structure and spin in a quantum point contact. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, vol. 97, no. 3, pp. 036810(4). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.036810
47. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, vol. 82, no. 4, pp. 3045—3067. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.3045
48. Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, vol. 83, no. 4, pp. 1057—1110. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.1057
49. Büttiker M. Edge-state physics without magnetic fields. *Science*, 2009, vol. 325, no. 5938, pp. 278—279. DOI: 10.1126/science.1177157
50. Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Bagraev N. T., Kudryavtsev A. A., Romanov V. V. Superconductor properties for silicon nanostructures. Ch. 4. In: «Superconductivity – Theory and Applications». Ed. by A. Luiz. Rijeka (Croatia): SCIYO, 2010, pp. 69—92. DOI: 10.5772/10119
51. Weisbuch C., Vinter B. Quantum semiconductor structures. Fundamentals and Applications. San Diego: Academic Press, 1991, 252 p.
52. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 3, pp. 183—191. DOI: 10.1038/nmat1849
53. Jarillo-Herrero P., van Dam J. A., Kouwenhoven L. P. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes. *Nature*, 2006, vol. 439, pp. 953—956. DOI: 10.1038/nature04550
54. Liang C.-T., Pepper M., Simmons M. Y., Smith C. G., Ritchie D. A. Spin-dependent transport in a quasiballistic quantum wire. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 15, pp. 9952—9955. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.9952
55. Liang C.-T., Simmons M. Y., Smith C. G., Kim G. H., Ritchie D. A., Pepper M. Experimental evidence for coulomb charging effects in an open quantum dot at zero magnetic field. *Phys. Rev.*

Lett., 1998, vol. 81, no. 16, pp. 3507—3510. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3507

56. Liang C.-T., Simmons M. Y., Smith C. G., Kim G. H., Ritchie D. A., Pepper M. Evidence for charging effects in an open dot at zero magnetic field. *Physica E*, 2000, vol. 6, no. 1–4, pp. 418—422. DOI: 10.1016/S1386-9477(99)00203-9

57. Kouwenhoven L. P., van Weels B. J., Harmans C. J. P. M., Williamson J. G., van Houten H., Beenakker C. W. J., Foxon C. T., Harris J. J. Nonlinear conductance of quantum point contacts. *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 39, no. 11, pp. R8040—R8043. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.R8040

58. Andreev A. V., Kamenev A. Itinerant ferromagnetism in disordered metals: A mean-field theory. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, no. 15, pp. 3199—3202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3199

59. Chuan-Kui Wang, Berggren K.-F. Spin splitting of subbands in quasi-one-dimensional electron quantum channels. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, no. 20, pp. R14257—R14260. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.R1425

60. Chuan-Kui Wang, Berggren K.-F. Local spin polarization in ballistic quantum point contacts. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57, no. 8, pp. 4552—4556. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.4552

61. Bychkov A. M., Yakymenko I. I., Berggren K.-F. Spin-dependent electron behaviour in quantum point contacts and dots. *In Proc. of 8th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology»*. St. Petersburg (Russia), 2000, pp. 391—394.

62. Hiroshi Kenji, Li Shu-Shen, Wingreen N. S. Mechanisms for extra conductance plateaus in quantum wires. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 63, no. 3, pp. 033315(5). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.033315

63. Spivak B., Zhou Fei. Ferromagnetic correlations in quasi-one-dimensional conducting channels. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 24, pp. 16730—16735. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.16730

64. Bagraev N. T., Chaikina E. I., Klyachkin L. E., Markov I. I., Gehlhoff W. Infrared-induced emission from silicon quantum wires. *Superlattices and Microstructures*, 1998, vol. 23, no. 2, pp. 337—344. DOI: 10.1006/spmi.1996.0452

65. Bagraev N. T., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Gehlhoff W. High-temperature single-hole silicon transistors. *Superlattices and Microstructures*, 1998, vol. 23, no. 6, pp. 1333—1338. DOI: 10.1006/spmi.1996.0360

66. Heinzel T., Manus S., Wharam D. A., Kotthaus J. P., Böhm G., Klein W., Tränkle G., Weimann G. Modulation of coulomb blockade oscillations by coherent resonant tunneling. *Europhys. Lett.*, 1994, vol. 26, no. 9, pp. 689—693. DOI: 10.1209/0295-5075/26/9/009

67. Tarucha S., Honda T., Saki T. Reduction of quantized conductance at low temperatures observed in 2 to 10 μm -long quantum wires. *Solid State Commun.*, 1995, vol. 94, no. 6, pp. 413—418. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00102-6

68. Ogata M., Fukuyama H. Collapse of quantized conductance in a dirty tomonaga-luttinger liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, vol. 73, no. 3, pp. 468—471. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.468

69. Bagraev N. T., Danilovskii E. Yu., Klyachkin L. E., Malyarenko A. M., Mashkov V. A. Spin interference of holes in silicon nanosandwiches. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 75—86. DOI: 10.1134/S1063782612010034

70. Xiang Jie, Vidan A., Tinkham M., Westervelt R. M., Lieber Ch. Ge-Si nanowire mesoscopic Josephson junctions. *Nature-nanotechnology*, 2006, vol. 1, no. 3, pp. 208—214. DOI: 10.1038/nnano.2006.140

71. Rosenau da Costa M., Shelykh I. A., Bagraev N. T. Fractional quantization of ballistic conduction in one-dimensional hole systems. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, no. 20, pp. R201302(4). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.201302>

72. Goldman V. J. Superperiods and quantum statistics of Laughlin quasiparticles. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, no. 4, pp. 045334(11). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045334

Acknowledgements.

N.T. Bagraev and L.E. Klyachkin acknowledge the support of St. Petersburg Polytechnic University, program «5-100-2020», project nos. 6.1.1. (2014) and 1963 (2014). N.T. Bagraev and A.M. Malyarenko acknowledge the support of the Department of Science and Higher Education of the St. Petersburg government. N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, and A.M. Malyarenko acknowledge the support of the Presidium of the Russian Academy of Sciences, program «Topical Problems of Low-Temperature Physics», grant no. 10.4, project no. 10.17, and the support of Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences.

The study was supported in part by the Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences.

Received December 2, 2016

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 99—106.

DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-99-106

УДК 621.315.592

Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния

© 2017 г. В. В. Митин[§], А. А. Кох

ООО «Кремнийтехнопром»
ул. Академика Пилюгина, д. 24, Москва, 117393, Россия

Аннотация. Рассмотрено текущее состояние и перспективы развития производства основного материала — поликристаллического кремния (поликремния), используемого в производстве изделий микро- и силовой электроники и фотоэнергетики. Выполнен анализ динамики рынка поликристаллического кремния. Отмечено, что рост объемов выпуска поликремния связан, прежде всего, с возрастающими потребностями фотоэнергетики, с общемировой тенденцией перехода на возобновляемую, альтернативную энергетику. Сделано предположение, что ежегодный прирост объемов выпуска поликремния достигнет в ближайшее время уровня 10—15 % и выше. Для интенсивного развития фотоэнергетики существенную роль играет уровень технологии поликристаллического кремния и доступность этого материала для широкомасштабного производства высокоэффективных солнечных элементов. По прогнозам основная применяемая в промышленности технология на базе «Сименс–процесса» останется доминирующей в обозримый период времени. ООО «Кремнийтехнопром» осуществляет разработку современного проекта производства поликремния на основе оригинальных разработок и модернизации «Сименс–процесса», которое планируется создать в России с привлечением ведущих специалистов и предприятий Германии (SPSC GmbH, GEC GmbH). На создаваемом предприятии предусматривается максимально полная безопасность производства, несмотря на потенциальные риски, заложенные в технологии. Это обеспечивается, прежде всего, гарантиями работы современных аппаратно–технологических схем, надежностью применяемого оборудования и проектных решений в целом, комплексом противоаварийных защит. Токсичные отходы производства будут перерабатываться в безопасные вещества — целевые продукты для реализации. На предприятии будет достигнута оптимизация основных показателей для конкурентоспособного производства: цены поликремния, объемов производства, удельных капитальных инвестиций и текущих удельных затрат.

Ключевые слова: фотоэнергетика, микро- и силовая электроника, поликремний, Сименс–процесс, трихлорсилан, водородное восстановление, гидрирование, утилизация отходов, безопасное производство

Введение

Поликристаллический кремний полупроводникового качества является основным сырьевым материалом для производства перспективных изделий микро- и силовой электроники и фотоэнергетики. Спрос на поликристаллический кремний растет гигантскими темпами в первую очередь в связи с развитием фотоэнергетики, отражающей обще-

мировую тенденцию перехода на альтернативные, возобновляемые, экологически безопасные источники электроэнергии. Для интенсивного развития фотоэнергетики необходимо совершенствование технологии производства поликристаллического кремния, что обеспечивает конкурентоспособность производства и доступность этого материала для широкомасштабного производства высокоэффективных солнечных элементов. ООО «Кремнийтехнопром» выполнил ряд проектных разработок, позволяющих достичь технико–экономических показателей производства, отвечающих современному мировому уровню и перспективным потребностям вводимых производственных мощностей. Ниже дан

Митин Владимир Васильевич[§] — канд. техн. наук, главный инженер, e-mail: vmitin@sitecprom.ru; **Кох Александр Аркадьевич** — канд. техн. наук, ведущий инженер–технолог, e-mail: akoch@sitecprom.ru

[§] Автор для переписки

анализ актуальных проблем развития рынка и технологий поликристаллического кремния полупроводникового качества.

Развитие рынка поликристаллического кремния

Поликристаллический кремний (поликремний) является сегодня основным материалом для производства изделий микроэлектроники, силовой электроники, фотоэнергетики, и альтернатива этому материалу в обозримом будущем не просматривается.

В период почти 60 лет развития промышленное производство поликремния в мире претерпело существенные изменения как в части технологии, так и по объемам выпуска продукции. Объем производства поликристаллического кремния за это время возрос более чем в 100 раз и составил в 2016 г. порядка 400 тыс. т/год [1]. Основными потребителями поликремния являются производители компонентов для солнечной энергетики (чистота 6—9 N* и выше), а также для микро- и силовой электроники (чистота 9—11 N и выше). Объемы производства для этих групп в 2016 г. составили 345 и 55 тыс. т/год соответственно [1—3]. Поликремний с чистотой 9—11 N применяется в последние годы и в производстве высокоэффективных фотопреобразователей.

Увеличение производства и потребления поликремния связано в первую очередь с развитием фотоэнергетики — одного из самых быстроразвивающихся сегментов возобновляемых источников энергии. Активность рынка продаж поликремния для фотоэнергетики иллюстрируется данными, представленными в табл. 1 [4].

В табл. 2 представлены данные по динамике развития отрасли фотоэнергетики и объемам производства поликремния для использования в солнечных элементах на основе кремния [6, 7].

Установленная в мире общая (кумулятивная) мощность солнечных электростанций составит в 2017 г. 365 ГВт [7]. С 2017 г. для обеспечения вводимых новых мощностей в фотоэнергетике необходим ежегодный прирост объемов выпуска поликремния на уровне 10—15 % (до 45—50 т/год).

Ожидается, что установленные мощности солнечных электростанций составят к 2021 г. от 625 до 935 ГВт [8], а до 2030 г. достигнут 1760 ГВт [9] (23,7 % установленных мощностей в мире от всех источников). Последняя цифра представляется несколько оптимистичной и завышенной, однако фактическая интенсивность развития фотоэнергетики за последние 10 лет часто превышала самые смелые ожидания.

Представленная информация позволяет сделать вывод о том, что наращивание объемов выпуска

Таблица 1

Динамика импорта поликремния (в тыс. т) странами — крупнейшими мировыми импортерами
[Polysilicon import dynamics by countries, which are world's largest importers, thousand tons]

Страны	Годы						
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Китай	23,6	48,4	65,3	83,3	81,5	102,6	117,6
Япония	18,0	19,9	25,2	21,0	20,6	24,8	21,8
Тайвань, Китай	9,0	17,8	22,6	27,0	39,0	42,1	43,8
Корея	4,2	6,7	7,8	9,0	10,5	9,9	10,8
Великобритания	2,7	3,3	3,6	2,6	13,0	37,5	26,5
Сингапур	0,9	3,0	3,1	4,0	4,6	4,1	5,5
Малайзия	0,4	0,3	1,3	4,0	1,7	10,1	5,6
Германия	7,3	8,6	10,5	4,5	1,2	8,1	3,7
Индия	15,4	29,3	31,2	34,4	33,2	42,2	45,6
США	2,9	4,9	4,4	2,6	1,9	1,4	2,8
Мир в целом	105,3	168,6	204,7	236,4	234,1	319,0	335,7

Примечания:
1) Из-за жесткой конкуренции на высокотехнологичных рынках многие страны не дают достоверной информации об объемах торговли поликремнием для электронной промышленности, поэтому приведенные данные характеризуют только рынок поликремния для фотоэнергетики. На основе анализа данных UN Comtrade, объем мировой торговли поликремнием электронного качества может достигать 55—65 тыс. т/год [4].
2) В ряде случаев увеличение импорта поликремния связано с конкурентной ситуацией на рынке, в частности, с падением цен на поликремний с 60 долл./кг в 2009 г. до 16,5 долл./кг в 2015 г. [5].

* Принятые обозначения в «N» — количество девяток, характеризующих содержание основного вещества. Например, содержание кремния — 99,9999 % (мас.) — 6 N, остальное микропримеси.

Таблица 2

Динамика развития фотоэнергетики и производства поликремния для солнечных батарей
 [Dynamics of development of photovoltaics and PS production for solar cells]

Параметр	Годы								
	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Вводимые в мире мощности фотоэнергетики, ГВт/год	0,2	1,5	17,2	50,5	75	78	95	107	116
Объем мирового производства поликремния для фотоэнергетики, тыс. т/год	<2	16	137	330	345	380	427	480	522
<i>Примечание:</i> Объем производства поликремния в 2018—2020 гг. рассчитан с учетом норматива расхода 4,5 кг поликремния на 1 кВт генерируемой мощности в солнечных модулях.									

поликремния в мире является необходимым условием для развития фотоэнергетики, которая уже сегодня составляет конкуренцию традиционным источникам энергии.

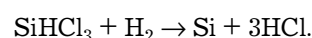
В России сегодня нет промышленного производства поликремния. Этим обусловлена полная зависимость существования и развития российской микроэлектроники и фотоэнергетики от поставок поликремния зарубежными производителями. Современные реалии диктуют необходимость предпринять срочные меры по изменению этой ситуации, и определенный шаг в этом направлении сделал ООО «Кремнийтехнопром», который разрабатывает проект создания собственного производства поликремния объемом 6 тыс. т/год в комплексе с выпуском изделий конечного спроса (монокристаллический кремний, пластины, солнечные элементы, солнечные модули).

Развитие технологии

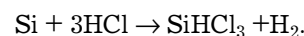
Для интенсивного развития фотоэнергетики существенную роль играет совершенствование технологии производства поликристаллического кремния и доступность этого материала для широкомасштабного производства высокоэффективных солнечных элементов. Специалистами во всем мире ведется поиск технологических схем получения поликремния, обеспечивающих при высоких показателях качества существенное снижение себестоимости продукции. Модернизированы традиционные технологии и разработаны новые перспективные процессы.

Основные технологии, которые получили распространение в промышленности поликремния или использовались даже в незначительных масштабах, следующие.

1. Классический Сименс–процесс, в котором получение поликремния осуществляется в реакторах осаждения кремния из газовой фазы на стержни — основы (*chemical vapor deposition* — **CVD**) [10, 11]. Процесс проходит по суммарной реакции

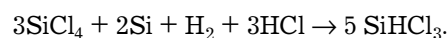


Получение трихлорсилана осуществляется методом прямого гидрохлорирования технического кремния по реакции



Технология позволяет получать поликремний с чистотой (9—11 N) и выше. Она применяется в промышленном масштабе десятки лет и имеет перспективы усовершенствования. К недостаткам этой технологии можно отнести необходимость включения в технологическую схему процесса высокотемпературной конверсии получаемого в реакторах осаждения побочного продукта — тетрахлорида кремния — в трихлорсилан, что существенно увеличивает производственные энергозатраты.

2. Модифицированный Сименс–процесс, отличающийся способом получения трихлорсилана [12]. Применяется совмещенный процесс синтеза трихлорсилана гидрохлорированием и гидрирование тетрахлорида кремния в кипящем слое, проходящий по реакции



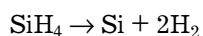
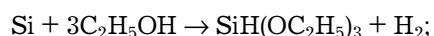
Технология характеризуется лучшими показателями энергопотребления — до 75 кВтч/кг поликремния, в том числе и за счет исключения из технологической схемы процесса высокотемпературной конверсии тетрахлорида кремния. К недостаткам технологии можно отнести присущую и классическому Сименс–процессу длительность технологического цикла.

3. Моносилановый метод, основанный на получении гранулированного поликремния пиролизом моносилана ($\text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Si}$) на кремниевых затравках в реакторе кипящего слоя (Fluidized Bed Reactor — **FBR**–метод) [13]. Метод имеет недостатки, в частности, повышенный фон металлических примесей и

длительность технологического цикла. Гранулированный поликремний при получении монокристаллов по методу Чохральского целесообразно использовать только как подсыпку в тигель для расплава с массивными кусками поликремния.

4. Моносилановый метод, в котором используется процесс пиролиза моносилана в газовой фазе с осаждением поликремния на кремниевых прутках — основах [14]. Процесс протекает по реакции $\text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Si}$. При этом получают поликремний высокого качества как по чистоте, так и по структурному совершенству материала. Недостатки технологии заключаются в необходимости применения затратного процесса получения моносилана, повышенном энергопотреблении, сложном аппаратурном оформлении процесса, жестких требованиях к режимным параметрам во избежание срыва процесса в сторону гомогенного образования кремния в газовой фазе.

5. Алкоксилановая технология [15]. Эта технология основана на взаимодействии технического кремния с этиловым спиртом с получением триэтоксисилана, далее моносилана и мелкодисперсного кремния полупроводникового качества. Основные реакции процессов следующие:



Эта технология представлялась очень перспективной; она отличается простотой химических процессов и низким энергопотреблением. Однако боль-

шое количество побочных продуктов, недостаточная чистота кремния и другие факторы оказались серьезным препятствием для внедрения технологии в промышленность.

По данным немецкой ассоциации VDMA Photovoltaic Equipment, которая объединяет немецкие компании, работающие в сфере солнечной энергетики, в 2015 г. доля Сименс-процесса в производстве поликремния в используемых технологиях составляла 85 %. Еще 10 % приходилось на получение поликремния с помощью FBR-метода, а 5 % — на другие технологии. Согласно прогнозам экспертов ассоциации, в ближайшее десятилетие Сименс-процесс останется ведущей технологией производства поликремния [17].

Особенности современного проекта производства поликремния ООО «Кремнийтехнопром», которое планируется создать в России с привлечением ведущих специалистов и предприятий Германии (EPC GmbH, GEC GmbH) заключаются в следующем.

1. Применение модернизированной аппаратурно-технологической схемы производства, основанной, прежде всего на изменении традиционной технологии получения трихлорсилана [18, 19]. В реакторе для получения трихлорсилана осуществляется совмещенный процесс синтеза трихлорсилана гидрохлорированием и гидрирование тетрахлорида кремния в кипящем слое. Для аппаратурного оформления процесса разработан ряд оригинальных технических решений. Процесс реализуется при температуре $> 500^\circ\text{C}$ и давлении 2,0 МПа.

2. Источники тетрахлорида кремния (из оборотного контура) и хлористого водорода (из обо-

Таблица 3

Сравнительные характеристики оборудования для производства поликремния (Сименс-процесс)
[Comparative characteristics of polysilicon production equipment (Siemens process)]

Характеристики оборудования	SiTec GmbH (Германия)	GEC (Германия)	GT AT (США)	Morimatsu (Япония)
Модель установки	24 Pair CVD	CVD-R 54	SDR-600	SM
Внутренний размер колпака реактора (высота × диаметр), мм ²	3900 × 2160	3480 × 2200	~4500 × 3500	4200 × 2400
Количество электродных пар (U-прутки)	24	27	—	—
Расчетное давление, бар	10	10	—	10
Рабочее давление, бар	6	6	6	6
Температура процесса, °C	~1050	1080—1100	—	1080
Время одного цикла, ч	130—150	96	80	85—100
Вес поликремния, получаемого за цикл, т	7—9	7,5	8	4,6—8,5
Годовая производительность, т	450	500	600	—
Потребление электроэнергии, кВтч/кг поликремния	45	40—45	40	45
<i>Примечание:</i> Для оснащения предприятия ООО «Кремнийтехнопром» будут использованы установки CVD-R 54. Выбор такого оборудования связан с пониженным энергопотреблением и лучшими эксплуатационными характеристиками.				

ротного и подпиточного контура) формируются на самом предприятии; не требуется дополнительная закупка исходных веществ. При этом исключается традиционный энергозатратный, высокотемпературный (1300 °С) процесс конверсии тетрахлорида кремния в трихлорсилан после водородного восстановления кремния [20, 21].

3. Оснащение предприятия оборудованием нового поколения, в частности, для операции водородного восстановления кремния из трихлорсилана. В табл. 3 представлены основные характеристики применяемого оборудования в сравнении с ведущими компаниями–производителями [22].

4. Снижение расходных норм сырья и энергоносителей. Этот фактор напрямую связан с модернизацией аппаратурно–технологических схем и выбором эффективного оборудования нового поколения. В этом направлении постоянно работали ведущие организации по разработке технологии поликремния, включая российские. Так, в ОАО «Гиредмет» в период 2002—2010 гг. разработаны проекты, показатели которых были достаточно эффективны для рассматриваемого периода [23]. Но для текущего времени с целью обеспечения конкурентоспособности предприятий по производству поликремния необходимо улучшение расходных норм сырья и энергоносителей до уровня, предлагаемого в проекте ООО «Кремнийтехнопром».

Динамика основных показателей производства представлена в табл. 4 (с использованием данных работы [23]).

Следует отметить, что возможности совершенствования Сименс–процесса еще не исчерпаны. В частности, есть резерв модернизации оборудования для водородного восстановления кремния, оптимизации процессов тепло– и массообмена в реакторах, снижения их энергоемкости, а также увеличения степени извлечения кремния из трихлорсилана в технологическом цикле [24].

Представленные в табл. 4 данные показывают, что в области технологии поликремния за последние 15 лет сделан очередной технологический рывок, позволивший в разы улучшить основные показатели производства и обеспечить его эффективное применение в фотовольтаике, микро– и силовой электронике. Таким образом, наступил этап оптимизации основных показателей рынка: цены поликремния, объемов производства, удельных капитальных инвестиций и текущих удельных затрат [25, 26].

Отходы и безопасность производства

Для обеспечения требований по качеству получаемого поликремния в производстве необходима очистка исходного сырья (технического кремния) с содержанием кремния ~3 N до уровня 9—11 N в товарном продукте. Применяемые современные многостадийные методы очистки позволяют успешно решать эту задачу. Но при этом в технологическом обороте присутствуют такие пожароопасные и токсичные вещества, как трихлорсилан (SiHCl_3), хлор (Cl_2), тетрахлорид кремния (SiCl_4), хлористый водород (HCl), водород (H_2). С другой стороны, из технологической цепочки должны выводиться в значительных количествах отходы с примесями, которые также содержат не безопасные компоненты. Поэтому в производстве поликремния необходимо применение специальных мер безопасности, предотвращающих возникновение аварийных ситуаций и негативное воздействие различных факторов на производственный персонал и окружающую среду. Кроме того, по периметру предприятия по производству поликремния создают санитарно–защитную зону (СЗЗ), за пределами которой не допускается наличие опасных веществ. Ширина этой зоны зависит как от особенностей используемой на предприятии технологии, так и от природно–климатических условий места расположения предприятия. Для при-

мера приведем данные детальных исследований параметров СЗЗ для завода полупроводникового кремния (объем выпуска до 4000 т поликремния в год, Сименс–процесс), построенного в г. Железногорске в 2008 г. В проекте рассматривалось влияние деятельности завода на состояние атмосферного воздуха, загрязнение водного бассейна, шумовое загрязнение, энергетическое загрязнение с целью определения границы СЗЗ. Было установлено, что по совокупности расчетных физических факторов и химическому воздействию на окружающую среду и население расчетная СЗЗ должна составлять 300 м от границы пред-

Сравнительные показатели (расходные нормы на 1 кг поликремния) производства поликремния [Comparative indicators of polysilicon production (consumption rates per kg of polysilicon)]

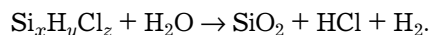
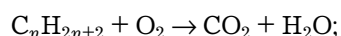
Показатели	Проекты 2002 г.	Проекты 2005 г.	Проекты 2010 г.	Проекты 2016 — 2017 гг.
Расход измельченного технического кремния, кг	≤2,84	≤1,91	≤1,41	1,05—1,13
Расход хлора, $\text{м}^3/\text{кг}$ поликремния	≤2,4	≤1,25	≤0,44	0,22
Расход водорода, м^3	4,5	≤3,5	≤1,2	0,36
Расход электроэнергии, кВтч/кг поликремния	≤325	≤250	≤150	70
Примечание: Проекты 2002—2010 гг. — данные источника [23]. Проекты 2016—2017 гг. — разработка ООО «Кремнийтехнопром».				

приятия. В пределах этой зоны, содержание опасных компонентов (определенное по 26 возможным веществам) в атмосфере не превышало десятых долей ПДК, что полностью отвечает требованиям экологической безопасности.

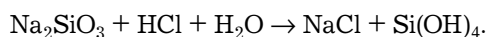
Особенностью проекта ООО «Кремнийтехнопром» в отношении безопасности производства является следующее.

Прежде всего, проектирование объектов выполняется в строгом соответствии с нормативными документами, определяющими правила проектирования и эксплуатации опасных производств [27, 28]. Но это только необходимый минимум. Производство будет отличаться дополнительными мерами безопасности, основанными на оптимизации технологических схем и уровня автоматизации производственных процессов.

Кроме того, используется совершенная технология утилизации отходов, суть которой заключается в полной переработке отходов производства в виде хлорсиланов различного состава. Применяются два метода: сжигание парогазовых смесей в пламени смеси кислород — метан и нейтрализация жидких отходов с применением гидроксида натрия в качестве нейтрализующего агента. Первый метод реализуется по принципиальной схеме:



Второй метод реализуется по принципиальной схеме:



В результате использования этих методов образуются безопасные вещества на основе оксида кремния, а также очищенная поваренная соль. Эти вещества вывозятся с предприятия и реализуются как товарная продукция. Образующиеся в небольшом количестве промышленные стоки подвергаются очистке стандартными методами, что позволяет использовать их для сброса даже в водоемы, отвечающие жестким требованиям рыбохозяйственного назначения.

Таким образом, обеспечиваются дополнительные природоохранные мероприятия, исключающие воздействие токсичных веществ на близлежащие территории.

Следует также отметить, что в проекте используется технология XXI века (разработки 2016—2017 гг.), которая ушла далеко вперед за последние два десятилетия. Проектируемое производство поликремния имеет мало аналогов по степени безопасности для предприятия и окружающей

среды в ряду других пожароопасных и токсичных производств, которыми насыщена современная промышленность.

Заключение

Ключевая роль полупроводникового кремния особой чистоты в производстве продукции микроэлектроники, силовой электроники, фотоэнергетики, оптоэлектроники, специальных областей техники, сегодня очевидна и альтернативы этому материалу для широкомасштабного промышленного применения в обозримом будущем не предвидится.

Производство поликремния в мире ежегодно наращивается примерно на 10—15 %, что обусловлено, прежде всего, динамикой развития альтернативной энергетики и ее важнейшего сегмента — фотоэнергетики на основе кремниевых материалов.

Общий объем выпуска поликремния в мире приблизился к 400 тыс. т в год. Предприятия сосредоточены в развитых в технологическом отношении странах: США, Китае, Германии, Японии, Корее. В России в области выпуска важнейшего стратегического сырья — поликремния сложилась критическая ситуация. В настоящее время у нас, к сожалению, его промышленное производство отсутствует. Хотя в 80–х годах XX в. такое производство существовало и находилось на уровне показателей ведущих зарубежных стран.

ООО «Кремнийтехнопром» проектирует первое крупномасштабное производство поликремния на территории России с объемом выпуска 6 тыс. т/год для изготовления солнечных батарей и изделий микро- и силовой электроники. Таким образом, обеспечивается участие в важнейших для России мероприятиях по созданию информационно-энергетических систем нового поколения, экономии углеводородных ресурсов, по улучшению экологической обстановки в стране.

Применение модернизированных аппаратно-технологических схем Сименс-процесса с рециркуляцией реагентов, а также нового оборудования позволит снизить критический показатель производства — удельный расход электроэнергии — до уровня менее 70 кВтч на 1 кг поликремния, в несколько раз снизить расходы исходных веществ, а также повысить безопасность производства. Это отражает технологический рывок при создании современных предприятий по сравнению с периодом 2000—2010 гг.

В дискуссиях по развитию производства поликристаллического кремния и обоснованности применения различных технологий, по-нашему мнению, пора подвести итог. На сегодня усовершенствованный Сименс-процесс обеспечивает лучшие показатели производства: высокое качество продукции, пониженное энергопотребление, практическое от-

сутствие рисков воздействия применяемых веществ на персонал предприятия и окружающую среду, в совокупности лучшие технико-экономические показатели. Эта технология имеет возможности совершенствования и в ближайшей перспективе, вероятно, не будет иметь конкурентных аналогов.

Библиографический список

1. Tore Torvund, President & CEO. Swedbank Energy Summit, Oslo, March 16, 2017. URL: <http://hugin.info/136555/R/2088247/788237.pdf> (дата обращения: 15.03.2017).
2. Solar Grade Polysilicon. Recsilicon. URL: <https://www.recsilicon.com/products/solar-grade-polysilicon> (дата обращения: 25.04.2017).
3. Electronic Grade Polysilicon. URL: <https://www.recsilicon.com/products/electronic-grade-polysilicon> (дата обращения: 17.03.2017).
4. UN Comtrade. URL: <https://comtrade.un.org/> (дата обращения: 17.03.2017).
5. Global Trends in Renewable Energy Investment 2016. Frankfurt School-UNEP Centre/BNEF. 2016. URL: <http://fs-unepcentre.org/publications/global-trends-renewable-energy-investment-2016> (дата обращения: 15.03.2017).
6. International Energy Outlook 2016. U.S. Energy Information Administration, 2016.
7. SNEC 2017 — PV Power Expo (Shanghai), 2017. Becquerer Institute. Global costs to installation. PV market Alliance. URL: <http://www.snec.org.cn/website/index.aspx?url=Conference/Login&lang=en> (дата обращения: 12.05.2017).
8. Westermeier C. Global Market Outlook, President, Solar Power Europe Intersolar, Munich, 30 May 2017. URL: <https://www.intersolar.de/en/program/proceedings.html> (дата обращения: 05.05.2017).
9. IRENA (2017), Rethinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. URL: http://www.ourenergypolicy.org/wp-content/uploads/2017/01/IRENA_Rethinking_Energy_2017.pdf (дата обращения: 23.05.2017).
10. O'Mara R. B., Herring L. P. Handbook of Semiconductor Silicon Technology. Park Ridge (New Jersey): Noyes Publications, 1990. P. 5—15.
11. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.
12. Elyousfi A. Investment in Polysilicon Production. URL: <https://ru.scribd.com/document/245610342/Alan-Elyousfi-Investment-in-Polysilicon-Production> (дата обращения: 09.01.2017).
13. SVP Jon André Lokke Copenhagen, January 8, 2010. URL: <http://www.huginonline.no/REC/files/20100108a.pdf> (дата обращения: 02.06.2017).
14. Белов Е. П., Лебедев Е. Н., Григораш Ю. П., Горюнов А. Н., Литвиненко И. Н. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 66 с.
15. Pat. 6103942 A (US). Method of high purity silane preparation / Y. S. Tsoo, E. P. Belov, V. G. Gerlivanov, V. V. Zadde, S. I. Kleschevnikova, N. N. Korneev, E. N. Lebedev, A. B. Pinov, E. A. Ryabenko, D. S. Strebkov, E. A. Chernyshev, 15.08.2000
16. Киселев А. Д. Процессы получения кремния с низким содержанием примесей с использованием магнетермического восстановления диоксида кремния в аппаратах стесненного падения. URL: http://portal.tpu.ru/portal/pls/portal/app_ds.ds_view_bknd.download_doc?fileid=987 (дата обращения: 10.06.2017).
17. International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2015. VDMA Photovoltaic Equipment. URL: <http://www.itrpv.net/cm4all/iproc.php/ITRPV%20Seventh%20Edition%20including%20maturity%20report%2020161026.pdf?cdp=a> (дата обращения: 10.03.2017).
18. Пат. RU № 2280010 C1 (РФ). Способ получения трихлорсилана / А. В. Елютин, Ю. Н. Назаров, А. М. Чапыгин, А. А. Кох, А. А. Аркадьев, В. В. Апанасенко, 20.07.2006.
19. Пат. № 011971 (Евразийский). Способ получения поликристаллического кремния / А. А. Аркадьев, А. В. Елютин, Л. С. Иванов, А. А. Кох, В. Г. Левин, В. В. Митин, Ю. Н. Назаров, Ю. Н. Пархоменко, В. А. Пекелис, И. Ю. Петрова, Т. В. Симонова, А. М. Чапыгин, 30.06.2009.
20. Пат. RU № 2278076 C2 (РФ). Устройство гидрирования тетрахлорида кремния / Л. С. Иванов, В. Г. Левин, В. В. Митин, Д. В. Назаркин, 20.06.2006.
21. Пат. RU № 2274602 C1 (РФ). Способ получения трихлорсилана. МПК: C01B33/107 / Л. С. Иванов, В. Г. Левин, В. В. Митин, Д. В. Назаркин, 20.04.2006.
22. Shravan Kumar Chunduri. Detailed product descriptions of Siemens-type CVD reactors // Photon International. 2013. P. 120—126.
23. ОАО «Гиредмет». URL: <http://giredmet.ru/ru/products/polysilicon/pulsilicontechnology/>; <http://giredmet.ru/ru/products/polysilicon/polysiliconequipment/> (дата обращения: 05.06.2017).
24. Пат. RU № 2475451 C1 (РФ). Способ получения поликристаллического кремния / А. Б. Пинов, С. А. Муравецкий, Т. Р. Тимебулатов, П. М. Гаврилов, А. П. Проханкин, М. В. Болгов, О. Г. Войнов, 20.02.2013.
25. Пархоменко Ю. Н., Наумов А. В. Когда закончится производство поликремния // XI Конф. и X Школа молодых ученых и специалистов (Кремний-2016). Тезисы докладов. Новосибирск, 2016. С. 23.
26. Наумов А. В. Инвестиционные циклы рынка поликремния // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 3. С. 172—178. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-172-178
27. ГОСТ 12.1.010–76. 1999. Взрывобезопасность. Общие требования.
28. ГОСТ 12.1.007–76. 1999. Вредные вещества. Классификация. Общие требования безопасности.

Статья поступила в редакцию 19 июня 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 99—106. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-99-106

The development of the market and the production technology of polycrystalline silicon

V. V. Mitin^{1,*}, A. A. Kokh¹

¹ LLC Kremniyehnoprom, 24 Academica Pilyugina Str., Moscow 117393, Russia

Abstract. The article is devoted to the current state and prospects of production development of main material — polycrystalline silicon (polysilicon) which is used in the manufacture of products for micro and power electronics and photovoltaics. The article includes polycrystalline silicon market dynamics analysis. It is noted that the increase in polysilicon output is primarily connected to the growing needs of photovoltaics and the global trend of transition to renewable, alternative energy. It is assumed that the annual increase in the output of polysilicon will reach a level of 10–15 % or more. There are several facts

Information about authors:

Vladimir V. Mitin^{1,*}: Cand. Sci. (Eng.), Chief Engineer, vmitin@sitecprom.ru; **Alexander A. Kokh**¹: Cand. Sci. (Eng.), Leading Process Engineer (akoch@sitecprom.ru)

* Corresponding author

that are important for the intensive development of photovoltaics. They include level of polycrystalline silicon technology and the availability of this material for large-scale production of highly efficient solar cells. According to forecasts, the main technology used in the industry based on «Siemens Process» will remain dominant in the foreseeable period of time. LLC «Kremniyehnoprom» is developing a modern polysilicon production project based on the original designs and modernization of «Siemens Process». It is planned to be created in Russia with the involvement of leading German specialists and enterprises (SPSC GmbH, GEC GmbH).

The project provides maximum safety of production, despite the potential risks inherent in technology. First of all it is ensured by guarantees of hardware-technological schemes performance, reliability of the equipment and design solutions in general, as well as by a set of emergency protections. Toxic production waste will be processed into safe substances — targeted products for sale. The created enterprise will ensure the optimization of key indicators for competitive production: the price of polysilicon, production volumes, specific capital investments and current unit costs.

Keywords: photoenergy, micro and power electronics, polysilicon, Siemens Process, trichlorosilane, hydrogen reduction, hydrogenation, waste utilization, safe production

References

1. Tore Torvund, President & CEO. Swedbank Energy Summit, Oslo, March 16, 2017. <http://hugin.info/136555/R/2088247/788237.pdf> (accessed: March 15, 2017).
2. Solar Grade Polysilicon. Recsilicon. www.recsilicon.com/products/solar-grade-polysilicon (accessed: April 25, 2017).
3. Electronic Grade Polysilicon. www.recsilicon.com/products/electronic-grade-polysilicon (accessed: March 17, 2017).
4. UN Comtrade. <https://comtrade.un.org/> (accessed: March 17, 2017).
5. Global Trends in Renewable Energy Investment 2016. Frankfurt School–UNEP Centre/BNEF. <http://fs-unepcentre.org/publications/global-trends-renewable-energyinvestment-2016> (accessed: March 15, 2017).
6. International Energy Outlook 2016, U.S. Energy Information Administration, 2016.
7. SNEC 2017 — PV Power Expo (Shanghai), 2017. Becquerer Institute. Global costs to installation. PV market Alliance. www.snec.org.cn/website/index.aspx?url=Conference/Login&lang=en (accessed: May 12, 2017).
8. Westermeier Ch. Global Market Outlook, President, Solar Power Europe Intersolar, Munich, 30 May 2017. www.intersolar.de/en/program/proceedings.html (accessed: May 5, 2017).
9. IRENA (2017), Rethinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. http://www.ourenergypolicy.org/wp-content/uploads/2017/01/IRENA_REthinking_Energy_2017.pdf (accessed: May 23, 2017).
10. O'Mara R. B., Herring L.P., *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. Park Ridge (NJ): Noyes, 1990, pp. 5—15.
11. Fal'kevich E. S., Pul'ner E. O., Chervonyi I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin V. N., Salli I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Technology of Semiconductor Silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)
12. Elyousfi A. Investment in Polysilicon Production. <https://ru.scribd.com/document/245610342/Alan-Elyousfi-Investment-in-Polysilicon-Production> (accessed: January 9, 2017)
13. SVP Jon Andre Lokke Copenhagen. <http://www.huginonline.no/REC/files/20100108a.pdf> (accessed: June 2, 2017).
14. Belov E. P., Lebedev E. N., Grigorash Yu. P., Goryunov A. N., Litvinenko I. N. *Monosilan v tekhnologii poluprovodnikovoykh materialov* [Monosilane in Semiconductor Material Technology]. Moscow: NIITEKhim, 1989. 65p. (In Russ.)
15. Patent 6103942 A (US). *Method of high purity silane preparation*. Y. S. Tsuo, E. P. Belov, V. G. Gerlivanov, V. V. Zadde, S. I. Kleschevnikova, N. N. Korneev, E. N. Lebedev, A. B. Pinov, E. A. Ryabenko, D. S. Strebkov, E. A. Chernyshev, 2000.
16. Kiselev A. D. Processes for the production of silicon with a low content of impurities using magnesium-thermal reduction of silicon dioxide in devices of cramped incidence. http://portal.tpu.ru/portal/pls/portal/lapp_ds_ds_view_bknd.download_doc?fileid=987 (In Russ.). (accessed: June 10, 2017).
17. International Technology Roadmap for Photovoltaic, 2015. VDMA Photovoltaic Equipment. <http://www.itrpv.net/cm4all/iproc.php/ITRPV%20Seventh%20Edition%20including%20maturity%20report%2020161026.pdf?cdp=a> (accessed: March 10, 2017).
18. Patent 2280010 (RF). *Sposob polucheniya trikhlorosilana* [Method for producing trichlorosilane]. A. V. Elyutin, Yu. N. Nazarov, A. M. Chapygin, A. A. Kokh, A. A. Arkad'ev, V. V. Apanasenko, 2006. (In Russ.)
19. Patent 011971 (Euras.). *Sposob polucheniya polikristallicheskogo kremniya* [Method for producing polycrystalline silicon]. A. A. Arkad'ev, A. V. Elyutin, L. S. Ivanov, A. A. Kokh, V. G. Levin, V. V. Mitin, Yu. N. Nazarov, Yu. N. Parkhomenko, V. A. Pekelis, I. Yu. Petrova, T. V. Simonova, A. M. Chapygin, 2009. (In Russ.)
20. Patent 2278076C2 (RF). *Ustroystvo gidrirovaniya tetra-khlorda kremniya* [Device for hydrogenation of silicon tetrachloride]. L. S. Ivanov, V. G. Levin, V. V. Mitin, D. V. Nazarkin, 2006. (In Russ.)
21. Patent 2274602C1 (RF). *Sposob polucheniya trikhlorosilana*. MPK: C01B33/107 [Method for producing trichlorosilane]. L. S. Ivanov, V. G. Levin, V. V. Mitin, D. V. Nazarkin, 2006. (In Russ.)
22. Chunduri Sh. K. Detailed product descriptions of Siemens-type CVD reactors. *Photon Int.*, 2013, April, pp. 120—126.
23. Giredmet Ltd. <http://giredmet.ru/ru/products/polysilicon/pulisilicontechnology/>; <http://giredmet.ru/ru/products/polysilicon/polysiliconequipment/> (accessed: June 5, 2017).
24. Patent 2475451C1 (RF). *Sposob polucheniya polikristallicheskogo kremniya* [Method for producing polycrystalline silicon]. A. B. Pinov, S. A. Muravitskii, T. R. Timerbulatov, P. M. Gavrilov, A. P. Prochankin, M. V. Bolgov, O. G. Voinov, 2013. (In Russ.)
25. Parkhomenko Yu. N., Naumov A. V. When will finished overproduction of polysilicon. In: *Tr. XI Konferentsii i X Shkoly molodykh uchenykh i specialistov Kremnii-2016 = Proceedings of the 11th Conference and 10th School of Young Scientists and Specialists on Silicon-2016*. Novosibirsk, 2016, p. 23.
26. Naumov A. V. The investment cycles of the polysilicon market. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2015, vol. 18, no. 3, pp. 172—178. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-3-172-178
27. GOST (State Standard) No. 12.1.010–76, Explosion proof. General requirements, 1999.
28. GOST (State Standard) No. 12.1.007–76, Harmful substances. Classification. General safety requirements, 1999.

Received June 19, 2017

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 107—114.

DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-107-114

УДК 535.39+539.23

Определение оптических параметров пленок ниобата лития методом спектрофотометрии

© 2017 г. Н. С. Козлова^{1,§}, В. Р. Шаяпов², Е. В. Забелина¹, А. П. Козлова¹,
Р. Н. Жуков¹, Д. А. Киселев¹, М. Д. Малинкович¹, М. И. Воронова¹

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

² *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия*

Аннотация. Высоочастотным магнетронным распылением мишени синтезированы пленки ниобата лития на кремниевых подложках. Полученные таким образом пленки представляли собой поликристаллический ниобат лития. Методом спектрофотометрии получены спектральные зависимости коэффициентов отражения в диапазоне длин волн 300—700 нм при малых углах падения. Угловые зависимости отражения света при *p*- и *s*-поляризациях измерены для дискретного набора длин волн от 300 до 700 нм с шагом по длинам волн 50 нм, а по углам с шагом 1°. Значения показателей преломления, толщины пленок и коэффициентов экстинкции определены с использованием численного метода решения обратных задач. В качестве модели оптической системы выбрана модель однослойной изотропной поглощающей пленки на полубесконечной поглощающей подложке с резкой границей раздела. Начальные приближения для решения обратных задач найдены с применением методик, основанных на определении положения интерференционных экстремумов на спектрально-угловых зависимостях отражения. Обнаружено, что значения показателей преломления пленки отличаются от значений, характерных для монокристаллического LiNbO₃. Последние получены как из справочной литературы, так и путем измерений прямым гониометрическим методом показателей преломления аттестованного стандартного образца предприятия, изготовленного из монокристалла LiNbO₃. Проведены дополнительные исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии. Показано, что причинами отклонений значений показателей преломления являются неоднородность пленки, наличие второй фазы и разупорядочение структуры. Включения второй фазы в виде кристаллитов наблюдаются с преимущественной ориентацией вдоль оси *Z*.

Ключевые слова: ниобат лития, пленки, спектрофотометрия отражения, показатель преломления, коэффициент экстинкции, дисперсия

Введение

Ниобат лития — известный пьезо- и сегнетоэлектрический материал, широко используемый в различных областях оптоэлектроники, лазерной техники и нелинейной оптики [1, 2]. В настоящее время новыми перспективными направлениями

применения ниобата лития являются нанооптика и нанофотоника, в частности градиентная нанооптика с использованием слоев ниобата лития. На базе таких слоистых структур возможно создание новой оптической техники: зеркал, фильтров, устройств с отрицательным коэффициентом преломления для управления излучением в терагерцовом и ви-

Козлова Нина Семеновна^{1,§} — канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией, e-mail: kozlova_nina@mail.ru; **Шаяпов Владимир Равильевич**² — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: shayapov@niic.nsc.ru; **Забелина Евгения Викторовна**¹ — ведущий инженер, e-mail: zabev@mail.ru; **Козлова Анна Петровна**¹ — ведущий инженер, e-mail: ane4kot@mail.ru; **Жуков Роман Николаевич**¹ — инженер, e-mail: rom_zhuk@mail.ru; **Киселев Дмитрий Александрович**¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dm.kiselev@misis.ru; **Малинкович Михаил Давыдович**¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; **Воронова Марина Игоревна**¹ — инженер.

§ Автор для переписки

димом диапазонах, лазерных резонаторов и т. д. [3, 4]. Однако получение слоистых структур с высокой однородностью состава и свойств или с заданным их градиентом является сложной задачей. Авторами работы [3] показано, что наиболее целесообразным для получения слоистых структур является метод импульсного (высокочастотного) реакционного магнетронного распыления, так как он обеспечивает выпуск высококачественной оптической продукции, соответствующей высоким требованиям по устойчивости к внешним воздействиям. Благодаря своим электрооптическим свойствам слой ниобата лития может играть в устройствах градиентной нанооптики роль подстроечного элемента, необходимого для обеспечения прецизионности работы градиентной структуры [4]. Приборы, изготовленные на основе градиентной нанооптики, компактны, высококомбинильны и удобны в применении.

Важнейшей задачей при исследовании таких структур является определение наиболее информативных параметров для описания их свойств: толщины d , показателя преломления n и коэффициента экстинкции k . Однако эти параметры очень сильно зависят от ряда таких факторов, как условия получения подложки и пленки, однородность подложки и ее собственные оптические свойства, однородность полученных пленок и внешние воздействия на готовую структуру [5–9]. Известно, что отклонение соотношения $[Li]/[Nb]$ от стехиометрического оказывает существенное влияние на физические свойства ниобата лития [10, 11].

По мере развития технологий получения слоистых тонкопленочных структур проблема разработки неразрушающих комплексных методов измерения свойств структур продолжает оставаться актуальной. Фундаментальные подходы к определению параметров слоистых тонкопленочных структур принципиально отличаются от определения оптических параметров объемных материалов. Для определения оптических параметров пленок, как правило, используют метод эллипсометрии — оптический метод, основанный на анализе состояния поляризации отраженного от образца света. В настоящее время существенно возросли возможности другого неразрушающего оптического метода — многоугловой спектрофотометрии отражения [12, 13]. С помощью специальных приставок к спектрофотометрам возможно определение спектральных и угловых (от угла падения) зависимостей коэффициентов отражения при заданной поляризации падающего света.

Цель работы — определение оптических характеристик (показателя преломления, коэффициента экстинкции) и толщины тонких пленок ниобата лития, полученных высокочастотным магнетронным распылением.

Образцы и методы исследования

Образцы слоистых структур ниобата лития $LiNbO_3$ на подложках из пластин монокристаллического кремния с ориентацией (001) синтезировали методом высокочастотного магнетронного распыления в вакуумной технологической камере SUNPLA 40TM при температуре 575 °C [14]. Процесс синтеза проходил в среде аргона и кислорода ($Ar/O = 1$) при давлении 0,5 Па, мощности магнетрона 60 Вт, во внешнем электромагнитном поле с напряженностью 100 В (~7 В/см). Кремниевые подложки предварительно очищали ионной пушкой в течение 5 мин. Ионную пушку применяли для удаления только органических примесей с поверхности подложки без травливания оксидного слоя. При распылении в качестве мишени использовали пластину ниобата лития Z-среза, закрепленную на медном основании. Полученная таким образом пленка представляла собой поликристаллический ниобат лития.

Для определения оптических параметров пленки был выбран типичный образец, на котором проводили все измерения.

Измерения спектров отражения и их угловых зависимостей выполняли в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «МИСиС» на спектрофотометре Cary 5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory). В приставке UMA реализована схема, состоящая из неподвижного источника света, предметного столика, вращающегося на 360°, и независимого детектора, перемещающегося вокруг предметного столика в горизонтальной плоскости в диапазоне углов 10—350°. Эта приставка предназначена для измерений в неполяризованном свете в спектральной области 190—2800 нм пропускания при углах падения света 0—85° и зеркального отражения в диапазоне углов падения 5—85° с минимальным шагом 0,02°. Возможна работа при s- и p-поляризации падающего света в интервале длин волн 250—2500 нм.

Спектры отражения R подложек и пленок ниобата лития на подложках регистрировали в диапазоне длин волн 200—1000 нм с шагом 50 нм при разных углах падения с шагом 1° при s- и p-поляризации света (R_s и R_p соответственно), а также в неполяризованном свете при малых углах падения.

Топографию пленок $LiNbO_3$ визуализировали с помощью сканирующего зондового микроскопа MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, USA) в полуконтактной моде (AC Air topography) с применением кантилевера Asytec-01 (резонансная частота 70 кГц, жесткость $k = 2$ Н/м).

Рентгенодифракционный фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (Германия). Излучение — CuK_α , режим съемки $40 \text{ кВ} \times 40 \text{ мА}$.

Результаты и их обсуждение

Для оценки показателей преломления и толщины пленок использовали метод отражения при двух углах падения [15].

Этот метод применим только в спектральной области, где пленка прозрачна, или ее поглощение настолько мало, что им можно пренебречь. Для выявления этой области получены спектральные зависимости отражения пленки и подложки при угле падения неполяризованного света 6° (рис. 1).

Вид спектральных зависимостей (см. рис. 1) свидетельствует о том, что в исследованном диапа-

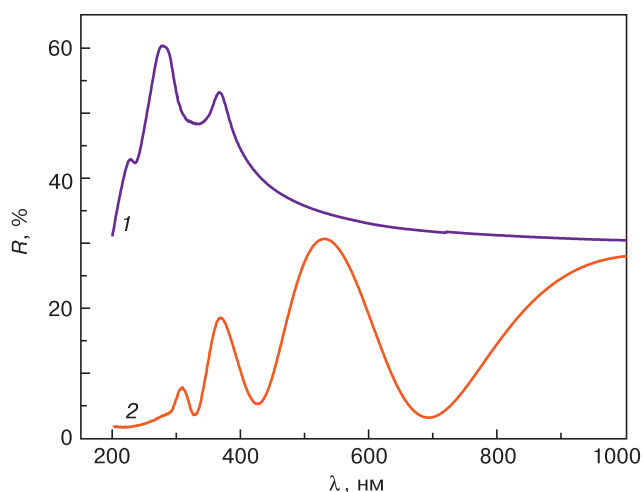


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения чистой подложки Si (1) и пленки LiNbO_3 на Si (2) при угле падения 6°

Fig. 1. Spectral dependences of reflectance for (1) pure Si substrate and (2) LiNbO_3 film on Si for 6° incidence angle

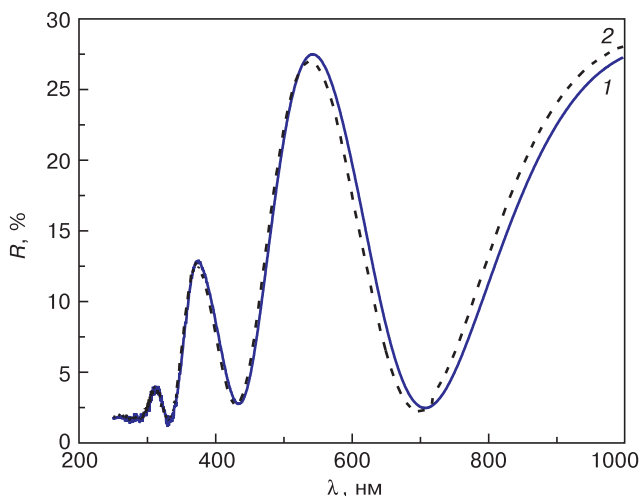


Рис. 2. Спектральные зависимости отражения неполяризованного света при двух углах падения: 1 — 6° ; 2 — 20° для образца пленки LiNbO_3

Fig. 2. Spectral dependences of unpolarized light reflectance for two incidence angles: (1) 6° ; (2) 20° for LiNbO_3 film specimen

зоне длин волн в пленках наблюдается поглощение, увеличивающееся при уменьшении длины волны. На спектре отражения образца (кривая 2) хорошо видны интерференционные экстремумы, связанные с интерференцией двух лучей, отраженных от границ раздела среда—пленка и пленка—подложка. На спектре отражения кремния (кривая 1) проявляются полосы поглощения, соответствующие прямым межзонным переходам [16].

Признак, который указывает на наличие поглощения в пленках, — коэффициент отражения в интерференционном максимуме. В случае, если пленка прозрачна, коэффициент отражения в интерференционном максимуме достигает значения, характерного для подложки. Чем выше поглощение в пленке, тем больше разница между коэффициентом отражения в максимуме интерференции пленки и соответствующим коэффициентом отражения подложки при той же длине волны. Результаты, представленные на рис. 1, свидетельствуют, что метод отражения при двух углах падения применим только при длинах волн свыше 500 нм, так как здесь поглощение минимально.

Для оценки показателя преломления нанесенного слоя использовали спектральные зависимости отражения света, полученные при двух различных углах падения неполяризованного света: при $\varphi_1 = 6^\circ$ и $\varphi_2 = 20^\circ$ (рис. 2). На полученных спектрах отражения выбирают λ_{φ_1} и λ_{φ_2} — длины волн, соответствующие одному и тому же интерференционному экстремуму при углах падения φ_1 и φ_2 соответственно, и определяют показатель преломления пленки по формуле [15]

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 = \frac{\sin^2 \varphi_1 - \beta \sin^2 \varphi_2}{1 - \beta}, \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления среды, в рассматриваемом случае воздуха, $n_0 = 1$; β — коэффициент, который определяется соотношением

$$\beta = \left(\frac{\lambda_{\varphi_1}}{\lambda_{\varphi_2}}\right)^2. \quad (2)$$

Рассчитанные по формуле (1) значения показателей преломления пленки n представлены ниже:

λ_{φ_1} , нм (6°)	λ_{φ_2} , нм (20°)	n
543,62	539,25	$2,58 \pm 0,01$
708,83	700,12	$2,09 \pm 0,01$

Оптическую толщину пленки dn рассчитывали по положению соседних интерференционных максимумов λ_1 и λ_2 при одном (малом) угле падения света по формуле [15]

$$dn = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (3)$$

Толщина пленки, оцененная путем деления оптической толщины dn на величину показателя преломления n составила 250 ± 30 нм.

К сожалению, для данной методики характерна значительная чувствительность величин показателей преломления к точности определения длин волн в экстремумах. Таким образом, данная методика пригодна только для предварительных оценок показателей преломления, приемлемых для выбора начальных приближений или интервалов поиска при решении обратных задач.

Полученные оценочные значения показателей преломления и толщин пленки, были использованы в качестве начальных условий для решения обратных задач. Так как пленка является поглощающей (см. рис. 1), то в качестве модели оптической системы была выбрана модель однослойной изотропной поглощающей пленки на полубесконечной поглощающей подложке с резкой границей раздела (рис. 3).

Это наиболее простая модель, которую можно построить на основе имеющихся сведений о материале пленки.

Исследуемая структура, схематично представленная на рис. 3, характеризуется следующими параметрами: угол падения света на образец; показатели преломления среды, пленки и подложки; коэффициенты экстинкции пленки и подложки; толщина пленки.

Для поглощающих сред введены комплексные показатели преломления $N_1 = n_1 - ik_1$, $N_2 = n_2 - ik_2$. Используя комплексные показатели преломления, можно рассчитать косинусы комплексных углов преломления и комплексную фазовую толщину пленки по формулам [17]

$$\cos\theta_1 = \sqrt{1 - \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_0}{N_1}}; \quad \cos\theta_2 = \sqrt{1 - \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_0}{N_2}}; \quad \delta = \frac{2\pi d_1 N_1 \cos\theta_1}{\lambda}. \quad (4)$$

Коэффициенты Френеля для границы раздела пленка—среда (r_{1p} и r_{1s}) и для границы раздела пленка—подложка (r_{2p} и r_{2s}) вычисляются следующим образом [17, 18]:

$$r_{1p} = \frac{N_1 \cos\theta_0 - n_0 \cos\theta_1}{N_1 \cos\theta_0 + n_0 \cos\theta_1}; \quad r_{1s} = \frac{n_0 \cos\theta_0 - N_1 \cos\theta_1}{n_0 \cos\theta_0 + N_1 \cos\theta_1}; \quad r_{2p} = \frac{N_2 \cos\theta_1 - N_1 \cos\theta_2}{N_2 \cos\theta_1 + N_1 \cos\theta_2}; \quad r_{2s} = \frac{N_1 \cos\theta_1 - N_2 \cos\theta_2}{N_1 \cos\theta_1 + N_2 \cos\theta_2}. \quad (5)$$

В принятой оптической модели коэффициенты отражения для p - и s -поляризаций определяют по формулам [17, 18]

$$R_p = \left| \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-2i\delta}} \right|^2; \quad R_s = \left| \frac{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-2i\delta}} \right|^2. \quad (6)$$

Показатели преломления, коэффициенты экстинкции и толщину пленки с большей точностью можно определить из угловых зависимостей R_p и R_s путем решения обратных задач, состоящих в минимизации целевой функции s , описывающей отклонение расчетных и экспериментальных угловых зависимостей по формуле

$$s = \sum_{i=1}^L (R_{pic} - R_{pie})^2 + \sum_{i=1}^L (R_{sic} - R_{sie})^2, \quad (7)$$

где L — число углов падения; R_{pie} , R_{sie} — экспериментальные значения R_p и R_s соответственно; R_{pic} , R_{sic} — соответствующие расчетные значения, вычисленные по формулам (6).

Метод решения обратных задач, использованный в данной работе, — прямой сеточный поиск по многомерной сетке [19]. При поиске минимума предусмотрено сжатие интервалов поиска вокруг точки с наименьшим значением среднеквадратического отклонения **MSE** (*mean square error*). Этот метод выбран в связи с его надежностью и высокой вероятностью достижения глобального экстремума. Искомые параметры — показатели преломления, коэффициенты экстинкции пленки и толщина пленки. Начальные интервалы для решения обратных задач брали на основе величин n_1 и d_1 , полученных спектрофотометрическими методами. Оптические константы кремния брали из работы [20].

Критерием качества совпадения расчетных и экспериментальных угловых зависимостей R_p и R_s

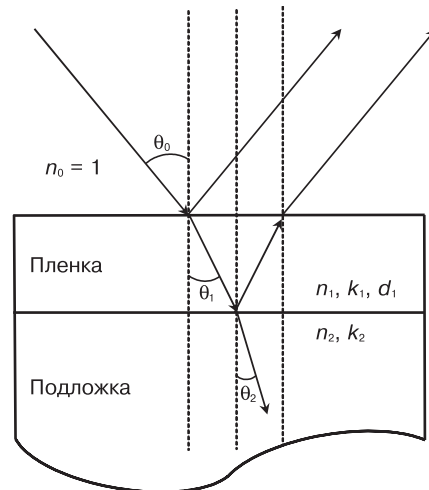


Рис. 3. Модель системы пленка—подложка: n_0, n_1, n_2 — показатели преломления воздуха, пленки и подложки соответственно; θ_0 — угол падения света; θ_1, θ_2 — углы преломления света; k_1, k_2 — коэффициенты экстинкции пленки и подложки; d_1 — толщина пленки

Fig. 3. Film/substrate system model: (n_0, n_1, n_2) refractive indices of air, film and substrate, respectively; (θ_0) light incidence angle; (θ_1 and θ_2) light refraction angles; (k_1 and k_2) extinction coefficients of film and substrate, respectively; (d_1) film thickness

служили величины среднеквадратического отклонения MSE :

$$MSE = \sqrt{\frac{s}{2L}}. \quad (8)$$

Полученные величины MSE принимали значения от 0,08 до 0,008 и уменьшались при увеличении длины волны. Это связано, по-видимому, с уменьшением шумов в исходных спектрах отражения.

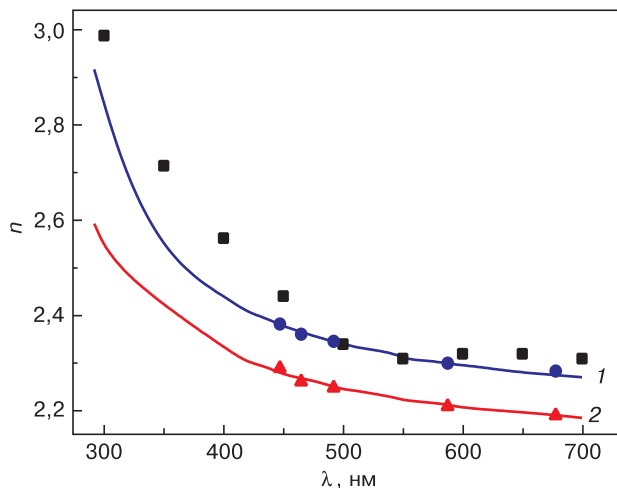


Рис. 4. Дисперсионные зависимости показателя преломления пленки (■) и монокристалла (1, 2, ●, ▲): 1, 2 — обыкновенный и необыкновенный показатель преломления соответственно [14]; ●, ▲ — экспериментальные значения обыкновенного и необыкновенного показателей преломления, соответственно

Fig. 4. Dispersion dependences of refractive index for (■) film and (1, 2, ●, ▲) single crystal: (1 and 2) ordinary and extraordinary refractive indices, respectively [14]; (● and ▲) experimental ordinary and extraordinary refractive indices, respectively

Значения показателей преломления ниобата лития, полученные разными методами на образцах разного типа

[Lithium niobate refractive index obtained by different methods for different types of specimens]

λ , nm	Пленка	Монокристалл			
	Обратные задачи	Прямые измерения методом призмы		Литературный источник [20]	
	n	N_o	N_e	N_o	N_e
300	2,98	—	—	—	—
350	2,71	—	—	—	—
400	2,56	—	—	—	—
447,1	—	2,3819	2,2904	—	—
450	2,44	—	—	2,378	2,277
465	—	2,3610	2,2624	—	—
492,1	—	2,3461	2,2498	—	—
500	2,34	—	—	2,341	2,246
550	2,31	—	—	2,3132	2,2237
587,5	—	2,3006	2,2113	2,3002	2,2146
600	2,32	—	—	2,2967	2,2082
650	2,32	—	—	—	—
678	—	2,2846	2,1923	—	—
700	2,31	—	—	2,2716	2,1874

Толщина пленки, полученная методом обратных задач, составила 230 ± 30 нм.

Дисперсионная зависимость показателя преломления пленки LiNbO_3 , полученная методом решения обратных задач, представлена на рис. 4 и в таблице.

Значения полученных показателей преломления сопоставлены со справочными данными [20] и с результатами измерений аттестованного стандартного образца предприятия (СОП) из монокристаллического ниобата лития. Измерения выполняли на поверенном гониометре-спектрометре ГС-2 в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений показателя преломления в видимой области спектра методом призмы (Свидетельство об аттестации 1/99 выдано ГНМЦ ВНИИОФИ). Результаты гониометрических измерений и справочные данные [20] практически совпадают. Дисперсионные зависимости показателя преломления пленки и обыкновенного показателя преломления монокристаллического LiNbO_3 близки как по общему характеру зависимости, так и по значениям показателей преломления. В ближнем спектральном ультрафиолетовом диапазоне расчетные значения показателей преломления пленки превышают экспериментальные значения N_o монокристалла на $\sim 0,1$, а в видимом диапазоне — на $\sim 0,03$. Причины, обуславливающие полученные отклонения значений показателей преломления, требуют дополнительных исследований.

Расчетный спектр коэффициента экстинкции пленки в диапазоне длин волн 300—700 нм, значительно (в десятки раз) превышает значения k_o и k_e монокристалла LiNbO_3 , которые пренебрежимо малы [20]. Полученные коэффициенты экстинкции пленки следует рассматривать как качественные. Резкое увеличение значений коэффициента экстинкции в пленке происходит во всем исследованном спектральном диапазоне. Это может свидетельствовать о структурной разупорядоченности компонента, отвечающего за световые потери (поглощение и рассеяние) в пленке. Имеющиеся на сегодняшний момент результаты исследований пленок ниобата лития не позволяют точно определить этот компонент. Кроме того, полученные значения k_1 , вероятно, содержат в себе составляющую, связанную не только с фундаментальным поглощением в материале, но и с рассеянием на границах кристаллитов. Определяемые из спектрофотометрических данных экстинкции всегда обусловлены влиянием истинного поглощения и рассеяния.

Для более глубокого понимания структуры пленок LiNbO_3 проведены дополнительные исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии.

На рис. 5 показано изображение поверхности пленки, полученное с помощью атомно-силового микроскопа в контактном режиме (рис. 5, а), и про-

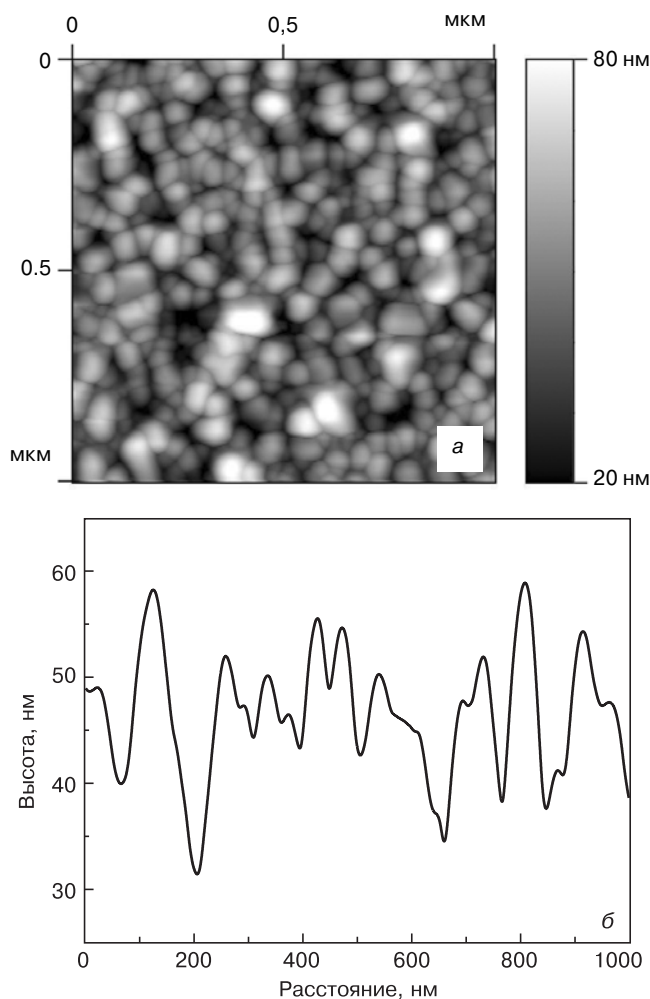


Рис. 5. Изображение поверхности пленки LiNbO_3 (а) и профиль ее сечения (б)

Fig. 5. (a) LiNbO_3 film surface image and (b) profile

филь сечения топографии поверхности, проведенный в середине сканируемой области (рис. 5, б).

Статистический анализ поверхности, сделанный в программе обработки изображений Gwyddion,

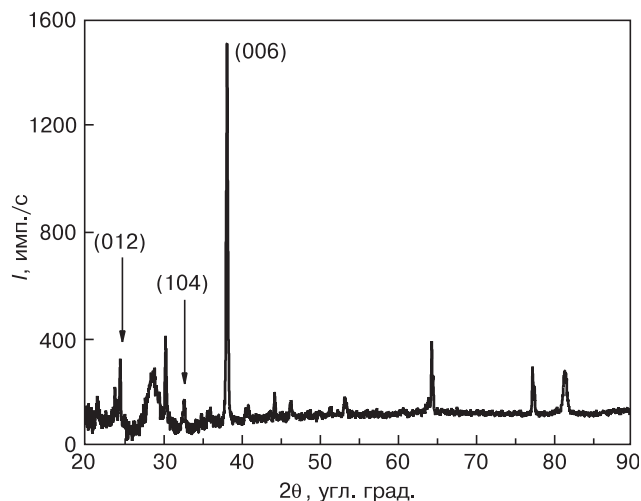


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма и результаты фазового анализа пленки LiNbO_3

Figure 6. X-ray diffraction pattern and phase analysis data for LiNbO_3 film

показал, что значение среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) не превышает 8 нм. Полученное значение R_{ms} довольно мало по сравнению с общей толщиной пленки и не смогло бы вызвать наблюдаемые отклонения определяемых оптических параметров. Это же относится и к слою естественного оксида на кремнии, на поверхность которого наносили пленку. Таким образом, отклонения оптических параметров пленки LiNbO_3 от значений, характерных для монокристалла, должны быть связаны с особенностями состава и структуры пленки.

Рентгеновская дифрактограмма исследованной пленки (рис. 6) содержит рефлексы, характерные для ниобата лития и триниобата лития (LiNb_3O_8).

LiNb_3O_8 относится к моноклинному классу симметрии, пространственная группа симметрии $P2_1/a$ [21], и, следовательно, характеризуется наличием трех показателей преломления, которые, в частности, для длины волны $\lambda = 633$ нм составляют $n_1 = 2,28$, $n_2 = 2,36$, $n_3 = 2,4$ [22]. Эти величины превышают значения показателей преломления монокристаллического LiNbO_3 на этой же длине волны: $N_o = 2,29$ и $N_e = 2,208$ [22]. Полученные в нашей работе значения показателей преломления пленки, по-видимому, являются совокупностью показателей преломления указанных выше двух фаз.

Учитывая явное преобладание интенсивности отражения от плоскости (006), можно предположить, что кристаллиты в пленке обладают преимущественной ориентацией вдоль оси Z.

Это явление может сказаться на результате оптических исследований, так как при решении обратной задачи принималась модель изотропной пленки.

Заключение

Методом магнетронного распыления получены поликристаллические пленки ниобата лития на кремниевой подложке.

Измерены угловые зависимости коэффициентов отражения пленок при s- и p-поляризациях падающего света на нескольких длинах волн. По измеренным угловым зависимостям отражения путем решения обратных задач рассчитаны толщина пленки и показатели преломления. Толщина пленки составила 230 ± 30 нм. Полученная расчетным путем дисперсионная зависимость показателя преломления пленок близка к дисперсионной зависимости обыкновенного показателя преломления монокристаллического LiNbO_3 . В ближнем спектральном ультрафиолетовом диапазоне расчетные величины показателей преломления пленки превышают экспериментальные значения N_o монокристалла на $\sim 0,1$, а в видимом диапазоне на $\sim 0,03$. Причиной отклонений являются разупорядочение структуры, обусловленное преимущественной ориентацией кристаллитов, и поглощение в пленке.

Библиографический список

- Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
- Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. EMIS Datareviews Series No. 5. London: The Institution of Engineers, 1989. 234 p.
- Вольпян О. Д., Кузьмичёв А. И. Применение импульсного магнетронного распыления для получения оптических метапокрытий с продольным наноградиентом показателя преломления // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии». 2010. Вып. 2. С. 28—33.
- Zhukov R. N., Ksenich S. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Synthesis and properties of the LiNbO_3 thin films intended for nanogradient structures // PIERS Proc. 2013. P. 98—101. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
- Shih W.-Ch., Wang Tz.-L., Sun X.-Y., Wu M.-Sh. Growth of c-axis-oriented LiNbO_3 Films on $\text{ZnO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate by pulsed laser deposition for surface acoustic wave applications // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47, N 5. P. 4056—4059. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
- Simoës A. Z., Gonzalez A. H. M., Ries A., Zagheze M. A., Stojanovic B. D., Varela J. A. Influence of thickness on crystallization and properties of LiNbO_3 thin films // Materials Characterization. 2003. V. 50. P. 239—244. DOI: 10.1016/S1044-5803(03)00089-5
- Shandilya S., Sreemvas K., Katiyar R. S., Gupta V. Structural and optical studies on texture LiNbO_3 thin film on (0001) sapphire // Indian J. Engineering and Materials Sciences. 2008. V. 15, Iss. 4. P. 355—357.
- Jelínek M., Havránek V., Remsa J., Kocourek T., Vincze A., Bruncko J., Studnička V., Rubešová K. Composition, XRD and morphology study of laser prepared LiNbO_3 films // Appl. Phys. A. 2013. V. 110, Iss. 4. P. 883—888. DOI: 10.1007/s00339-012-7191-0
- Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/n\text{-Si}$ heterojunction // AIP Advances. 2013. V. 3, Iss. 4. P. 042106-1—042106-15. DOI: 10.1063/1.4800705
- Блистанов А. А., Гераськин В. В., Гореева Ж. А., Ключиха Ю. В. Определение параметров векторного ООЕ-синхронизма в LiNbO_3 // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 2. С. 268—270.
- Блистанов А. А., Гераськин В. В., Гореева Ж. А., Ключиха Ю. В. Определение соотношения Li/Nb в кристаллах LiNbO_3 по углу внешнего конуса излучения второй гармоники // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2003. Т. 67, Вып. 8. С. 1124—1127.
- Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova Sytchkova A., Grilli M. L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production // Appl. Opt. 2011. V. 50, N 9. P. C1—C12. DOI: 10.1364/AO.50.000C75
- Tikhonravov A. V., Amotchkina T. V., Trubetskov M. K., Francis R. J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multiangle spectroscopy // Appl. Optics. 2012. V. 51, N 2. P. 245—254. DOI: 10.1364/AO.51.000245
- Киселев Д. А., Жуков Р. Н., Быков А. С., Воронова М. И., Щербачев К. Д., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Влияние отжига на структуру и фазовый состав тонких электрооптических пленок ниобата лития // Неорган. материалы. 2014. Т. 50, № 4. С. 453. DOI: 10.7868/S0002337X14040071
- Аюпов Б. М., Зарубин И. А., Лабусов В. А., Суляева В. С., Шаяпов В. Р. Поиск первоначального приближения при решении обратных задач в эллипсометрии и спектрофотометрии // Оптический журнал. 2011. Т. 78, № 6. С. 3—9.
- Соболев В. В., Немошкеленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 424 с.
- Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с.
- Константинова А. Ф., Гречушников Б. Н., Бокуть Б. В., Валяшко Е. Г. Основы оптики. Минск: Наука і техника, 1995. 302 с.
- Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 536 с.
- Handbook of optical constants of solids / Ed. by E. D. Palik. N.-Y.: Acad. Press, 1998. 804 p.
- Lundberg M. The crystal structure of LiNbO_3 // Acta Chemica Scandinavica. 1971. V. 25. P. 3337—3346. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-3337
- Muir A. C. Interactions of single-crystal lithium niobate surfaces with ultra-violet laser radiation. Doctoral Thesis. Southampton (UK): University of Southampton, 2008. 227 p. URL: <https://eprints.soton.ac.uk/63325/>

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/ИТР (11.5583.2017/7.8), № 11.6181.2017/ИТР (11.6181.2017/7.8), № 11.9706.2017/ИТР (11.9706.2017/7.8) и РФФИ (Грант № 16-32-50032).

Исследования образцов методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии проведены в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

Статья поступила в редакцию 10 июля 2016 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 107—114. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-107-114

Determination of optical parameters of lithium niobate films by spectrophotometry

N. S. Kozlova^{1,§}, V. R. Shayapov², E. V. Zabelina¹, A. P. Kozlova¹, R. N. Zhukov¹,
D. A. Kiselev¹, M. D. Malinkovich¹, M. I. Voronova¹

¹ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

Abstract. Lithium niobate films on silicon substrates were synthesized by high-frequency magnetron sputtering of a target. The resultant film was a layer of polycrystalline lithium niobate. By the method of spectrophotometry we obtained the spectral dependences of the reflectance in the wavelength range 300—700 nm at small angles of incidence. The angular dependence of p- and s- polarized light were measured for a discrete set of wavelengths from 300 to 700 nm increments of wavelength 50 nm and increments for angles of 1°. The values of the refractive indices, film thickness and extinction coefficients were determined using a numerical method for solving inverse problems. As the film is absorbing we accepted the simulation optical system as an isotropic monolayer absorbing film on a semi-infinite absorbing substrate with a sharp

interface. Initial approximation for the solution of inverse problems were defined by the methods based on the estimation of the interference extrema position in the reflection-angular spectra. Values of the refractive indices of the film differ from the values typical for LiNbO_3 single crystals obtained both from the reference literature, and by refractive indices direct goniometric method measurements of a certified standard enterprise sample (SES) made from a lithium niobate single crystal. We additionally studied the specimens with X-ray diffraction and scanning probe microscopy. These deviations are attributed to the film inhomogeneity, the presence of the second phase, and disordering of the structure. Inclusions of the second phase in the form of crystallites with a predominant orientation along the Z axis are observed.

Keywords: lithium niobate, films, reflection spectrophotometry, refractive index, extinction coefficient, dispersion

References

1. Kuzminov Yu. S. *Elektroopticheskii i nelineino opticheskkii kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical Lithium niobate crystal]. Moscow: Nauka, 1987, 264 p. (In Russ.)
2. Abrahams S.C. Properties of lithium niobate. EMIS Datareviews Series No. 5. London: The Institution of Engineers, 1989, 234 p.
3. Volpyan O. D., Kuzmichyov A. I. Application of pulse magnetron sputtering for obtaining of metacoatings with longitudinal refractive index nanogradient. *Elektronika i svyaz'. Tematicheskii vypusk «Elektronika i nanotekhnologii» = Electronics and communications. Special issue «Electronics and nanotechnology»*. 2010, no. 2, pp. 28–33. (In Russ.)
4. Zhukov R. N., Ksenich S. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Synthesis and properties of the LiNbO_3 thin films intended for nanogradient structures. *PIERS Proceedings*, 2013, pp. 98–101. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
5. Shih W.-Ch., Wang Tz.-L., Sun X.-Y., Wu M.-Sh. Growth of c-axis-oriented LiNbO_3 films on $\text{ZnO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate by pulsed laser deposition for surface acoustic wave applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 47, no. 5, p. 4056–4059. DOI: 10.1143/JJAP.47.4056
6. Simoes A. Z., Gonzalez A. H. M., Ries A., Zaghele M. A., Stojanovic B. D., Varela J. A. Influence of thickness on crystallization and properties of LiNbO_3 thin films. *Materials Characterization*, 2003, vol. 50, pp. 239–244. DOI: 10.1016/S1044-5803(03)00089-5
7. Shandilya S., Sreemvas K., Katiyar R. S., Gupta V. Structural and optical studies on texture LiNbO_3 thin film on (0001) sapphire. *Indian J. Engineering and Materials Sciences*, 2008, vol. 15, no. 4, pp. 355–357.
8. Jelínek M., Havránek V., Remsa J., Kocourek T., Vincze A., Bruncko J., Studnička V., Rubešová K. Composition, XRD and morphology study of laser prepared LiNbO_3 films. *Appl. Phys. A*, 2013, vol. 110, no. 4, pp. 883–888. DOI: 10.1007/s00339-012-7191-0
9. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/n\text{-Si}$ heterojunction. *AIP Advances*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 042106–1–042106–15. DOI: 10.1063/1.4800705
10. Blistanov A. A., Geras'kin V. V., Goreeva Zh. A., Klyukhina Yu. V. Determination of the parameters of vector OOE phase matching in LiNbO_3 . *Crystallography Reports*, 2004, vol. 49, no. 2, pp. 217–219. DOI: 10.1134/1.1690420
11. Blistanov A. A., Geras'kin V. V., Goreeva Zh. A., Klyukhina Yu. V. Determination of Li/Nb ratio in LiNbO_3 crystals by angle of external cone of second harmonic radiation. *Izvestiya Akademii Nauk. Ser. Fizicheskaya*, 2003, vol. 67, no. 8, pp. 1124–1127. (In Russ.)
12. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova Sytchkova A., Grilli M. L., Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics*, 2011, vol. 50, no. 9, pp. C1–C12. DOI: 10.1364/AO.50.000C75
13. Tikhonravov A. V., Amotchkina T. V., Trubetskov M. K., Francis R. J., Janicki V., Sancho-Parramon J., Zorc H., Pervak V. Optical characterization and reverse engineering based on multi-angle spectroscopy. *Applied Optics*, 2012, vol. 51, no. 2, pp. 245–254. DOI: 10.1364/AO.51.000245
14. Kiselev D. A., Zhukov R. N., Bykov A. S., Voronova M. I., Shcherbachev K. D., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Effect of annealing on the structure and phase composition of thin electro-optical lithium niobate films. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 419–422. DOI: 10.1134/S0020168514040074
15. Ayupov B. M., Zarubin I. A., Labusov V. A., Sulyaeva V. S., Shayapov V. R. Searching for the starting approximation when solving inverse problems in ellipsometry and spectrophotometry. *J. Opt. Technol.*, 2011, vol. 78, no. 6, pp. 350–354. DOI: 10.1364/JOT.78.000350
16. Sobolev V. V., Nemoshkalenko V. V. *Metody vychislitel'noi fiziki v teorii tverdogo tela. Elektronnaya struktura poluprovodnikov* [Methods of computational physics in solid state theory]. Kiev: Naukova dumka, 1988. 424 p. (In Russ.)
17. Born M., Wolf E. *Principles of Optics*. Oxford: Pergamon Press, 1970, 855 p.
18. Konstantinova A. F., Grechushnikov B. N., Bokut' B. V., Valyashko E. G. *Opticheskie svoistva kristallov* [Optical properties of crystals]. Minsk: Navuka i tehnika, 1995, 302 p. (In Russ.)
19. Himmelblau D. M. *Applied Nonlinear Programming*. New York: McGraw-Hill, 1972, 498 p.
20. *Handbook of optical constants of solids*. Ed. by E. D. Palik. New York: Academic Press, 1998, 804 p.
21. Lundberg M. The crystal structure of LiNb_3O_8 . *Acta Chemica Scandinavica*, 1971, vol. 25, pp. 3337–3346. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-3337
22. Muir A. C. Interactions of single-crystal lithium niobate surfaces with ultra-violet laser radiation. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2008, 227 p. Available at: <https://eprints.soton.ac.uk/63325/>

Information about authors:

Nina S. Kozlova^{1,*}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (kozlova_nina@mail.ru); **Vladimir R. Shayapov**²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (shayapov@niic.nsc.ru); **Anna P. Kozlova**¹: Leading Engineer (ane4kot@mail.ru); **Evgeniya V. Zabelina**¹: Leading Engineer (zabev@mail.ru); **Roman N. Zhukov**¹: Engineer (rom_zhuk@mail.ru); **Dmitry A. Kiselev**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (dm.kiselev@misis.ru); **Mikhail D. Malinkovich**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Marina I. Voronova**¹: Engineer (mvoron@bk.ru)

* Corresponding author

* * *

Received July 10, 2016

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 115—121.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-115-121

УДК 621.315.592

Численное моделирование и выбор светодиодов для фитосветильников

© 2017 г. С. И. Супельняк^{1,§}, В. Г. Косушкин¹

*Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (Калужский филиал),
ул. Баженова, д. 2, Калуга, 248000, Россия*

Аннотация. Твердотельная технология освещения на основе светодиодов предлагает широкие возможности в освещении растений. Представлен прототип твердотельной лампы на основе светодиодов InGaP с максимумами излучения 440, 460, 530 нм и AlInGaP с максимумами излучения 590, 630 и 660 нм, оснащенный источником стабилизированного тока и оптимизированным радиатором. Спектр излучения светодиодного осветителя представляет собой результат численного моделирования с применением экспериментально полученного спектра поглощения листа растения. Проведено сравнение эффекта применения светодиодов с воздействием натриевой трубчатой лампы. На основе оценки результатов биометрических измерений, которые проводили на протяжении всего эксперимента, показана возможность воздействия спектра предложенного светодиодного осветителя на рост растений.

Ключевые слова: светодиодный осветитель, твердотельный, спектр излучения, спектр поглощения, адаптивный светильник

Введение

Одним из важных и экономически целесообразных направлений использования светодиодов является искусственное освещение теплиц. Проблема снижения затрат на электроэнергию в растущем секторе этого производства — важнейший фактор конкурентоспособности.

Известно, что спектральный состав излучения источников света должен в наибольшей степени способствовать протеканию основных физиологических процессов в растениях. Источники света должны быть экономичны и обеспечивать равномерное облучение растений. Традиционные источники света — лампы ДНаТ (дуговые натриевые трубчатые), не отвечают требованиям по спектральному составу света, необходимого для растений. Повышение требований по экологической чистоте источников света в производстве сельскохозяйственных культур стимулирует поиск новых источников их освещения.

Разработка источника света, в полной мере удовлетворяющего этим требованиям, становится максимально возможной с развитием полупроводниковых технологий и повышением коэффициента полезного действия (КПД), а также растущей доступностью широкого спектра светодиодов [1—9].

Цель работы — определение оптимального спектрального состава светодиодного освещения, позволяющего управлять интенсивностью синтеза органического вещества и повысить энергоэффективность процесса.

Известно, что качественный состав спектра излучения адаптивного светодиодного фитосветильника определяется соотношениям участков видимого света от 380 до 700 нм. В зеленой массе спектры поглощения хлорофилла меняются в зависимости от его состояния, степени агрегации, адсорбции на определенных белках. Положение максимума поглощения для каротиноидов также зависит от среды, в которой находится пигмент [10].

Супельняк Станислав Игоревич^{1,§} — аспирант, e-mail: supelnyak@gmail.com, **Косушкин Виктор Григорьевич**¹ — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение», e-mail: kosushkin@gmail.com

§ Автор для переписки

Экспериментальное исследование поглощения света зеленой массой растений

Методика экспериментов. Оценку влияния спектрального состава излучения светодиодов на рост и развитие рассады огурца гибрида «Кураж F1» выполняли в промышленной теплице при постоянных факторах эксперимента: продолжительности светового дня (14 ч), температуре ($T = 35^\circ\text{C}$), влажности воздуха (80 %). Питательный субстрат был одинаков при проведении всех экспериментов. Переменным фактором был качественный состав освещения.

Для экспериментов использовали две грядки с пророщенными при одинаковых внешних условиях ростками огурца. Одна грядка, которую освещали ДНаТ 400 Вт Reflux, являлась контрольной. Вторую грядку освещали разработанным адаптивным светодиодным фитосветильником. Для определения эффекта светодиодного освещения с рассчитанным спектром на протяжении 15 дней с интервалом времени проводили измерения габаритов десяти ростков (высота стебля, длина и ширина семядолей).

Особенности конструкции экспериментального светильника. В конструкцию опытного образца светодиодного фитосветильника входят 2 основных узла.

1. Светодиодные панели с монтажным каркасом.
 2. Источник питания.
- В состав источника питания входят:
- входной фильтр с системой защиты от перенапряжений и бросков тока;
 - импульсный источник дежурного питания +5В/+24В;
 - силовые импульсные преобразователи напряжения с управляемой стабилизацией тока до 0,35 А и выходным напряжением не выше 270 В (в данной модели используется 3 модуля).

Расчет спектра излучения светодиодного фитосветильника. Для сравнения рассмотрим традиционные источники излучения для культурных растений в сельскохозяйственных теплицах — натриевые лампы высокого давления ДНаТ 400. Эти лампы при всех недостатках излучают достаточное количество фотонов для активации процесса фотосинтеза.

При проектировании количественная характеристика излучения светодиодного фитосветильника рассчитана на основе характеристик ДНаТ фирмы Reflux. Как обсуждалось ранее, пигменты растений поглощают во всем диапазоне видимого излучения (400—700 нм). Основные пигменты, участвующие в фотосинтезе, — хлорофиллы *a* и *b*. Каротиноиды отвечают за трансфер части энергии [10, 11]. Исходя

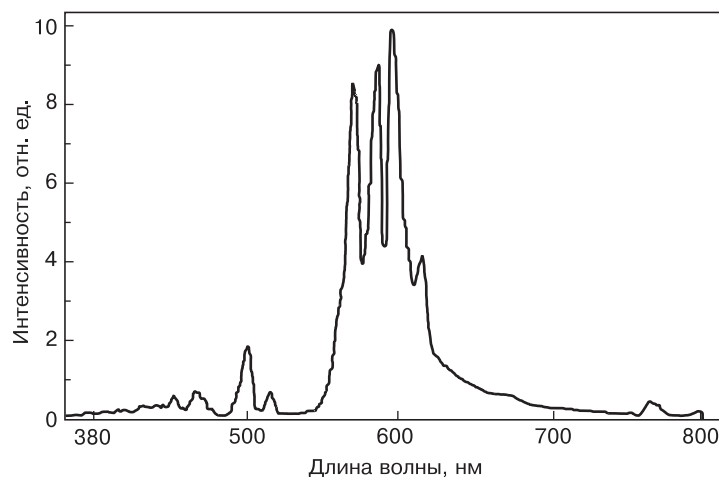


Рис. 1. Спектр излучения ДНаТ 400 Вт

Fig. 1. The emission spectrum of sodium arc lamp is 400 W

из этого, считаем, что в спектре излучения ДНаТ наиболее важными областями, энергия фотонов которых используется по максимуму, являются области 400—500 и 600—700 нм.

По спектру ДНаТ фирмы Reflux (рис. 1) подсчитана доля полезной для растений энергии. Доля наиболее полезного для растения излучения составляет $\eta = 0,36$.

Из паспортных данных ДНаТ 400 Вт фирмы Reflux (см. ниже) известно значение излучаемой такими лампами фотосинтетически активной радиации (**ФАР**).

Мощность, Вт	400
Напряжение сети, В.....	220
Срок службы, тыс. ч	48
ФАР, мкмоль/с.....	600

Зная долю эффективного излучения, рассчитали значение ФАР:

$$P_{\text{eff}} = \eta P_{\Sigma} = 0,36 \cdot 216 \text{ мкмоль/с.} \quad (1)$$

Расчет количества светодиодов и способа их установки. Анализ рынка промышленно выпускаемых светодиодных приборов показал, что доступны следующие виды мощных светодиодов (рис. 2 и 3): Royal Blue 440 нм, ARPL–Star–1W Blue (14B1N) 460 нм, ARPL–Star–1W Green (2G1E) 530 нм, ARPL–Star–1W Yellow (YEA1E) 590 нм, ARPL–Star–1W Red (1R1N) 630 нм, Grow Red 660 нм. Спектральные характеристики приборов приведены на рис. 2.

Выбор количества светодиодов основывался на необходимом спектральном составе излучения светильника. Светодиоды подобраны под спектр растения на первом этапе развития (рис. 4), когда появляется первая семядоля и необходимо максимальное количество излучения для дальнейшего развития. Требуется, чтобы спектр светодиодного

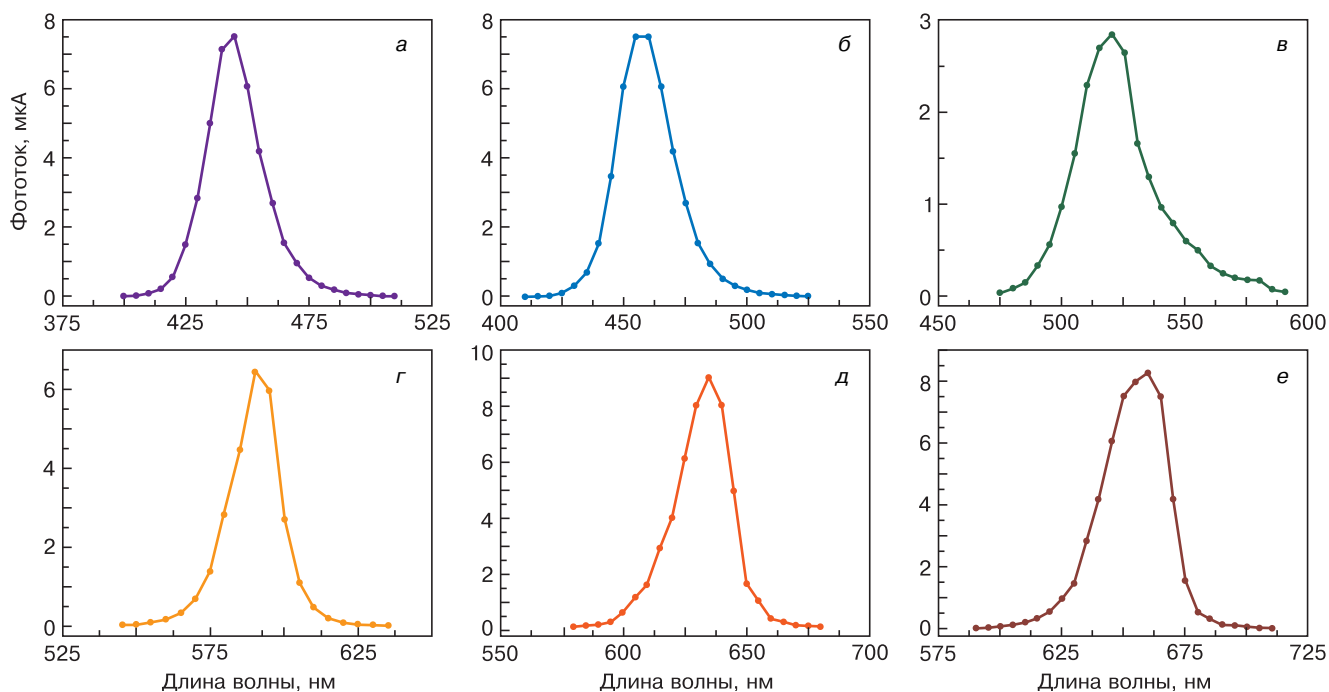


Рис. 2. Спектральные характеристики светодиодов:
 а — Royal Blue 440 нм; б — ARPL-1W Blue 460 нм; в — ARPL-1W Green 530 нм; г — ARPL-Star-1W 590 нм;
 д — ARPL-1W Red 630 нм; е — Grow Red 660 нм

Fig. 2. Spectral characteristics of LEDs:
 (a) Royal Blue 440 nm, (б) ARPL-1W Blue 460 nm, (в) ARPL-1W Green 530 nm, (г) ARPL-Star-1W 590 nm,
 (д) ARPL-1W Red 630 nm, (е) Grow Red 660 nm

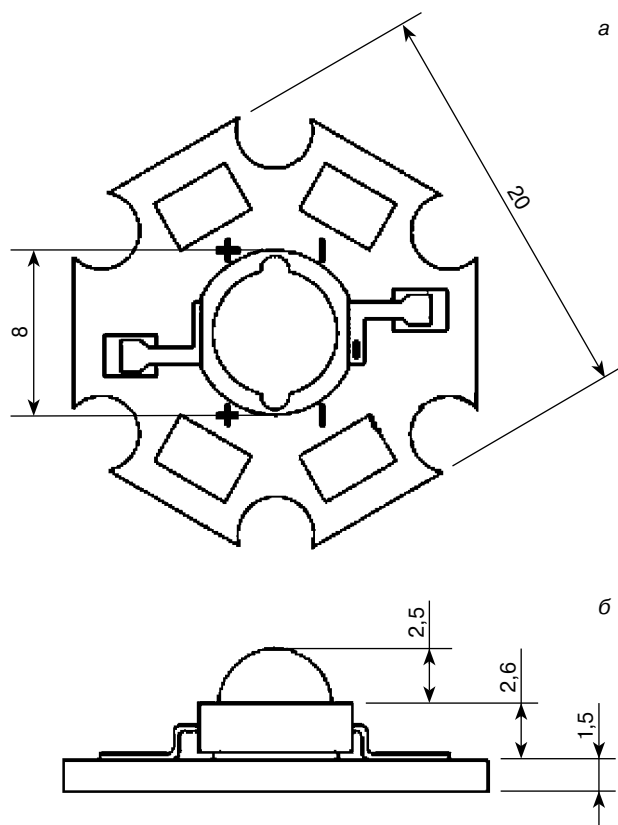


Рис. 3. Внешний вид и габаритные размеры (в мм) светодиода на теплоотводящем основании:
 а — вид сверху; б — вид сбоку

Fig. 3. Appearance and overall dimensions (mm) of the LED on the heat sink base:
 (a) top view, (б) side view

фитосветильника перекрывал весь спектр поглощения и максимально был приближен к нему. Последнее условие позволяет достичь максимального энергосбережения.

В соответствии с предложенной при выполнении работы методикой, количество светодиодов было определено пропорционально коэффициентам поглощения на длинах волн 440, 460, 530, 590, 630 и 660 нм. Как было рассчитано выше, необходимо обеспечить значение потока фотонов $P_{\text{eff}} = 216$ мкмоль/с. Исходя из того, что спектр излучения светодиода с характеристическим максимумом при длине волны 530 нм не попадает в область плеча спектральной кривой β -каротина [10], однако, слабое поглощение присутствует, использовали минимальное количе-

Таблица 1

Значения коэффициентов поглощения при максимумах длины волны светодиодов

[The values of the absorption coefficients at the maxima of the wavelength of the LEDs]

Длина волны, нм	Коэффициент поглощения, см^{-1}	Количество светодиодов, шт
440	0,066	12
460	0,073	10
530	0,033	2
590	0,043	2
630	0,049	6
660	0,073	14

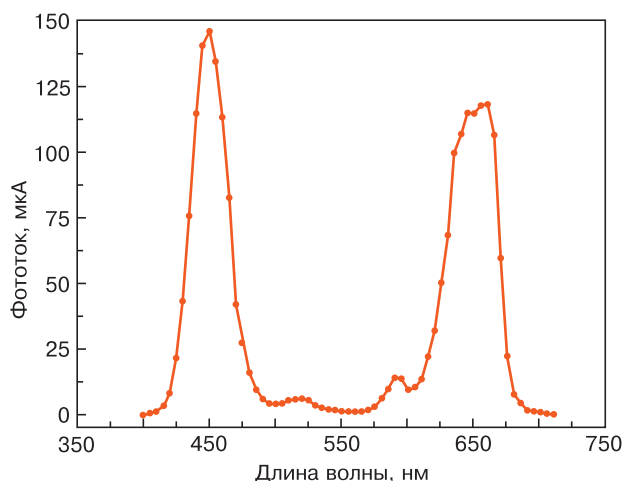


Рис. 4. Спектр излучения светодиодного фитосветильника
Fig. 4. The emission spectrum of the LED phytolamp

ство таких светодиодов. Учитывая, что максимум излучения светодиодов 590 нм находится в области роста плеча кривой поглощения листа в области красного света, также использовали минимальное количество и этих светодиодов.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов поглощения при максимумах длины волны выбранных светодиодов.

В результате наибольшее количество светодиодов наблюдаемая для светодиодов с длинами волн 440, 460, 630 и 660 нм. На рис. 4 представлен конечный спектр излучения светодиодного фитосветильника. В процессе последующих испытаний будет выяснено, необходимо ли добавить большее количество светодиодов с длиной волны 530 и 590 нм.

Результаты расчета ФАР для отдельных групп светодиодов и суммарное значение для адаптивного светильника представлены в табл. 2.

Моделирование и выбор конструкции радиатора охлаждения кристалла светодиода. Выбор системы охлаждения является важной проблемой конструирования источников светодиодного освещения, так как до 80 % подводимой энергии рассеивается в виде тепла. Для расчета габаритных характеристик и выбора материала теплоотводящего элемента конструкции была разработана математическая модель

и в системе ANSYS выполнен расчет коэффициентов теплопроводности конвекцией, теплоотдачи излучением и облученности [12–14].

На рис. 5 изображена конструкция радиатора для которого выполнен расчет теплового режима. Основание светодиода радиусом r_d показано на рис. 5. Однако поверхность основания светодиода в тепловом расчете учитывать не будем, поскольку площадь основания мала ($55,65 \text{ мм}^2$). Кроме того, основание состоит из алюминия и покрыто кольцом из полиамида ПА-6. В результате вклад этой поверхности в конвективный теплообмен и теплообмен излучением незначительный и им можно пренебречь.

Результаты расчетов представлены на рис. 6, 7 и 8.

В результате моделирования теплового режима светодиодного кристалла было найдено значение

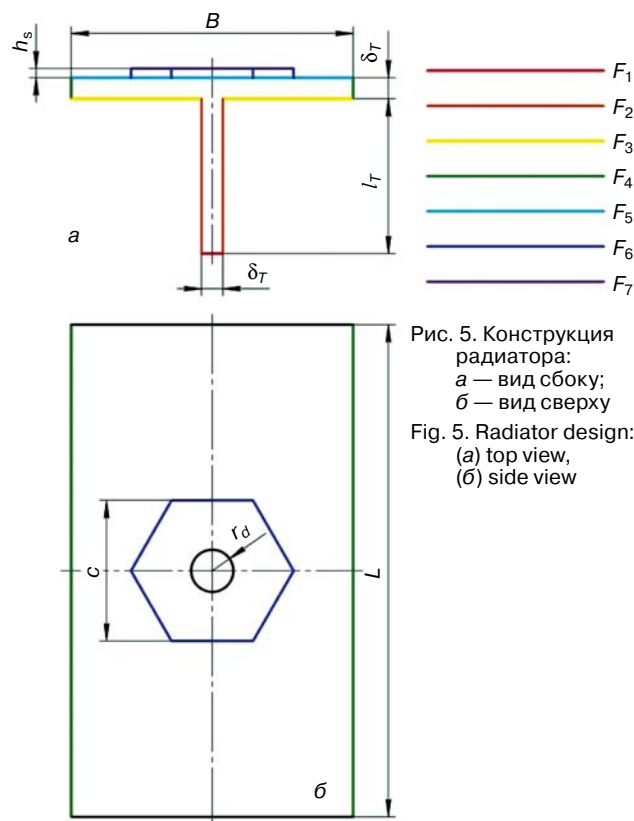


Рис. 5. Конструкция радиатора:
а — вид сбоку;
б — вид сверху
Fig. 5. Radiator design:
(a) top view,
(b) side view

Таблица 2

Значения потока фотосинтетически активной радиации светодиодов

[The flux values of photosynthetically active LED radiation]

Длина волны, нм	ФАР ед., мкмоль/с	Количество светодиодов, шт.	ФАР конечная, мкмоль/с	ФАР суммарная, мкмоль/с
440	3,76	12	52,64	218,42
460	3,84	10	38,4	
530	4,42	2	8,84	
590	4,92	2	9,84	
630	5,26	6	31,56	
660	5,51	14	77,14	

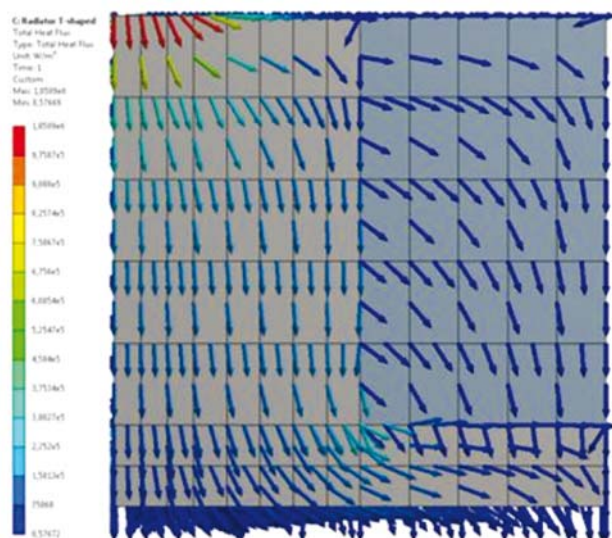


Рис. 6. Плотность теплового потока
Fig. 6. Heat flux density

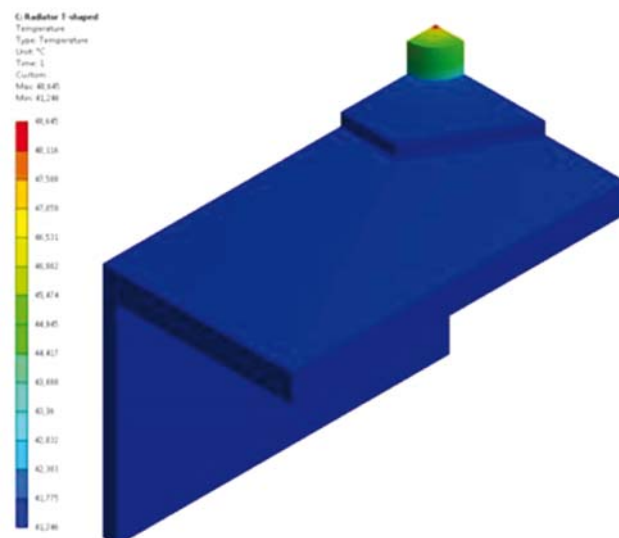


Рис. 7. Температурное распределение секции радиатора
Fig. 7. Temperature distribution of the radiator section

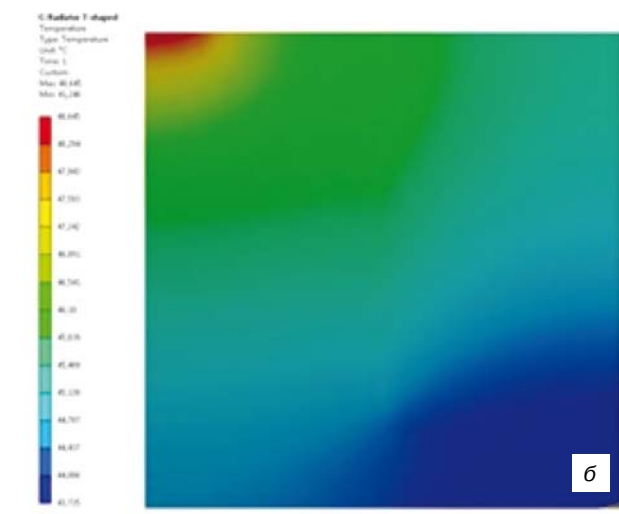
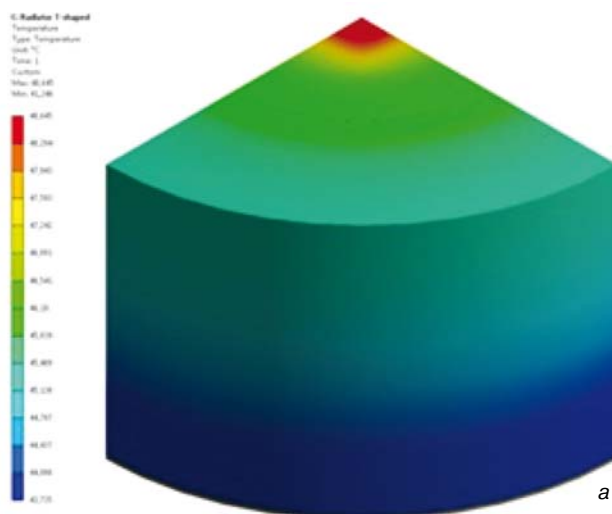


Рис. 8. Температурное распределение кристалла, закрепленного на основании светодиода общий вид (а) и фрагмент (б)
Fig. 8. Temperature distribution of the crystal, fixed on the basis of the LED (a) general view and (б) fragment

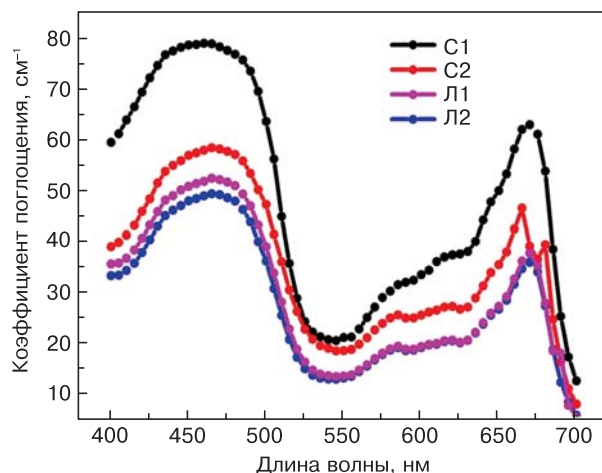


Рис. 9. Зависимость спектра поглощения света листа от возраста.

Каждая кривая представляет среднее значение десяти измерений. Кривые C1 и C2 соответствуют семядолю 1 и 2 соответственно; L1 и L2 — взрослому листу 1 и 2 соответственно

Fig. 9. The dependence of the absorption spectrum of light sheet from age. Each curve represents the average of ten measurements. Curves C1 and C2 correspond to the cotyledon 1 and 2, respectively; L1 and L2 adult leaf 1 and 2, respectively

температуры светодиодного кристалла T_{cr} при использовании радиатора рассмотренной конструкции. В результате $T_{cr} = 41,671^\circ\text{C}$. Согласно паспортным данным максимально допустимая температура кристалла светодиода составляет $T_{lim} = 105^\circ\text{C}$. Следовательно, $T_{cr} < T_{lim}$ и предложенная конструкция радиатора удовлетворяет необходимым требованиям и может использоваться для охлаждения светодиода мощностью 1 Вт.

Результаты и их обсуждение

На рис. 9 представлена зависимость спектра поглощения света листа от его возраста. Каждая

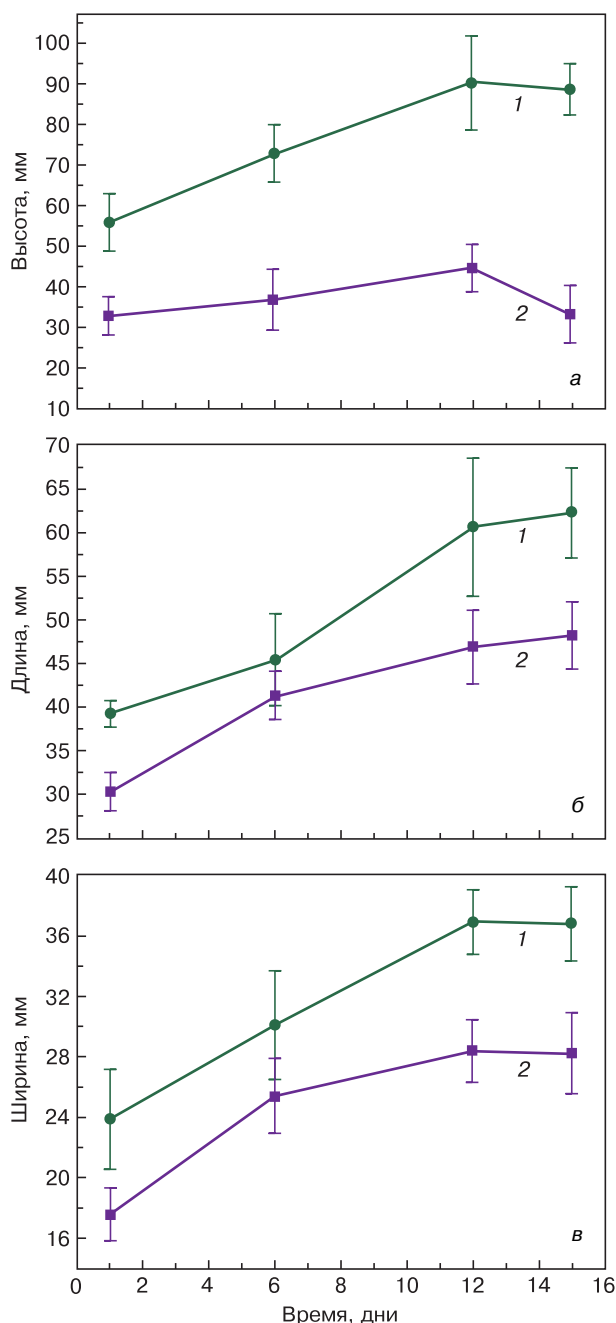


Рис. 10. Изменение высоты стебля (а), длины листа (б) и ширины стебля (в) во времени в зависимости от типа источника излучения:
1 — ДНАТ; 2 — светодиодный светильник

Fig. 10. (a) Change in stem height, (б) leaf length and (в) stem width in time depending on the type of radiation source:
(1) sodium arc lamp, (2) LED lamp

кривая представляет среднее значение десяти измерений. Кривые С1 и С2 соответствуют семядолю 1 и 2 соответственно; кривые Л1 и Л2 — взрослому листу 1 и 2 соответственно.

По результатам измерений параметров ростков рассады построены кривые, отражающие развитие растений на начальном этапе вегетативной стадии. На рис. 10 представлены графики изменения параметров ростков во времени в зависимости от типа источника излучения.

Результаты экспериментов позволяют подтвердить ранее высказанное предположение [10, 11, 15] о том, что хлорофилл в зеленой массе имеет две основные линии поглощения в красных и сине-фиолетовых лучах. Это дает возможность сделать вывод о том, что источник света должен охватывать красную и сине-фиолетовую области спектра поглощения хлорофиллов (420—640 нм) для достижения максимального эффекта фотосинтеза.

Заключение

Установлен оптимальный спектральный состав освещения, обеспечивающий возможность эффективного управления формированием зеленой массы растений, выращиваемых в закрытом грунте.

Предложена методика расчета конструкции и параметров светодиодного осветителя, с использованием 6 типов светодиодов с длинами волн: 440, 460, 530, 590, 630 и 660 нм.

Определено значение потока фотосинтетически активной радиации — 218,45 мкмоль/с.

Библиографический список

1. Massa G. D., Kim H.-H., Wheeler R. M., Mitchell C. A. Plant productivity in response to LED lighting // *HortScience*. 2008. V. 43, N 7. P. 1951—1956. DOI: 10.21273/HORTSCI.43.7.1951
2. Singh D., Basu C., Meinhardt-Wollweber M., Roth B. LEDs for energy efficient greenhouse lighting // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 49. P. 139—147. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.117
3. Yano A., Fujiwara K. Plant lighting system with five wavelength-band light-emitting diodes providing photon flux density and mixing ratio control // *Plant Methods*. 2012. V. 8, N 1. P. 46 (12 pp.). DOI: 10.1186/1746-4811-8-46
4. Urbonavičiūtė A., Duchovskis P., Brazaitytė A., Samuolienė G. Photophysiological investigations using light emitting diode illumination // *Rural Development*. 2009. V. 4, N 1. P. 414—417.
5. Morrow R. C. LED lighting in horticulture // *HortScience*. 2008. V. 43, Iss. 7. P. 1947—1950. DOI: 10.21273/HORTSCI.43.7.1947
6. Novičkovas A., Brazaitytė A., Duchovskis P., Jankauskienė J., Samuolienė G., Virsilė A., Sirtautas R., Bliznikas Z., Zukauskas A. Solid-state lamps (LEDs) for the short-wavelength supplementary lighting in greenhouses: experimental results with cucumber // XXVIII International Horticultural Congress on Science and Horticulture for People (IHC2010): International Symposium on Greenhouse 2010 and Soilless Cultivation. 2010. Art. No. 927. P. 723—730. DOI: 10.17660/ActaHortic.2012.927.90
7. Olle M., Viršile A. The effects of light-emitting diode lighting on greenhouse plant growth and quality // *Agricultural and Food Science*. 2013. V. 22, N 2. P. 223—234. DOI: 10.23986/afsci.7897
8. Tennessen D. J., Bula R. J., Sharkey T. D. Efficiency of photosynthesis in continuous and pulsed light emitting diode irradiation // *Photosynthesis research*. 1995. V. 44, N 3. P. 261—269. DOI: 10.1007/BF00048599
9. Соколов А. В., Юфев Л. Ю. Моделирование спектров светодиодных матричных светильников // *Иновации в сельском хозяйстве*. 2014. № 2. С. 65—72.
10. Lichtenthaler H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes // In: *Methods in enzymology*. V. 148. N.-Y.: Academic Press Inc., 1987. P. 350—382. DOI: 10.1016/0076-6879(87)48036-1
11. Alkema J., Seager S. L. The chemical pigments of plants // *J. Chem. Educ.* 1982. V. 59, N 3. P. 183. DOI: 10.1021/ed059p183
12. Кутателадзе С. С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление : справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.
13. Найвельт Г. С., Мазель К. Б., Хусаинов Ч. И., Затицян Г. П., Шаров Л. Н., Кузнецов С. А., Алексеев В. А., Киселев Л. М., Тихонов В. И., Шуваев Ю. Н. Источники питания

радиоэлектронной аппаратуры: справочник. М.: Радио и связь, 1985. 576 с.

14. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача: учебник для вузов. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.

15. Супельняк С. И., Адарчин С. А., Стрельченко С. С., Косухин В. Г. Разработка методики определения спектра поглощения биологических систем на примере растений // Инженерный журнал: наука и инновации. 2014. № 12(36). DOI: 10.18698/2308-6033-2014-12-1290

Статья поступила в редакцию 23 марта 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 115—121. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-115-121

Numerical simulation and LEDs adaptation for grow lamp

S. I. Supelnyak^{1,§}, V. G. Kosushkin¹

Kaluga Branch of Bauman Moscow State Technical University, 2 Bazhenova str, 248000, Kaluga, Russia

Abstract. Solid-state lighting technology based on LEDs offers ample opportunities in plant lighting. This article presents a prototype of a solid-state lamp based on InGaN LEDs with radiation peaks of 440, 460, 530 and AlInGaP with radiation peaks at 590, 630 and 660 nm, equipped with a source of stabilized current and an optimized radiator. The emission spectrum of the LED illuminator is the result of numerical simulation using an experimentally obtained absorption spectrum of a leaf of a plant. The effect of using LEDs was compared to the effect of a sodium tubular lamp. Evaluation of the results of biometric measurements that were made throughout the experiment showed the possibility of the effect of the spectrum of the proposed LED illuminator on plant growth.

Keywords: light-emitting diode, solid-state lighting, illumination spectrum, absorption spectrum, adaptive lamp

References

1. Massa G. D., Kim H.-H., Wheeler R. M., Mitchell C. A. Plant productivity in response to LED lighting. *HortScience*, 2008, vol. 43, no. 7, pp. 1951—1956. DOI: 10.21273/HORTSCI.43.7.1951
2. Singh D., Basu C., Meinhardt-Wollweber M., Roth B. LEDs for energy efficient greenhouse lighting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 49, pp. 139—147. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.117
3. Yano A., Fujiwara K. Plant lighting system with five wavelength-band light-emitting diodes providing photon flux density and mixing ratio control. *Plant Methods*, 2012, vol. 8, no. 1, p. 46 (12 pp.). DOI: 10.1186/1746-4811-8-46
4. Urbonavičiūtė A., Duchovskis P., Brazaitytė A., Samuolienė G. Photophysiological investigations using light emitting diode illumination. *Rural Development*, 2009, vol. 4, no. 1, pp. 414—417.
5. Morrow R. C. LED lighting in horticulture. *HortScience*, 2008, vol. 43, no. 7, pp. 1947—1950. DOI: 10.21273/HORTSCI.43.7.1947
6. Novičkovas A., Brazaitytė A., Duchovskis P., Jankauskienė J., Samuolienė G., Viršilė A., Sirtautas R., Bliznikas Z., Zukauskas A. Solid-state lamps (LEDs) for the short-wavelength supplementary lighting in greenhouses: experimental results with cucumber. *XXVIII International Horticultural Congress on Science and Horticulture for People (IHC2010): International Symposium on Greenhouse 2010 and Soilless Cultivation*, 2010, art. no. 927, pp. 723—730. DOI: 10.17660/ActaHortic.2012.927.90

Information about author:

Stanislav I. Supelnyak^{1,§}: Postgraduate Student (supelnyak@gmail.com); **Victor G. Kosushkin¹:** Professor, Head of the Material Sciences Department (kosushkin@gmail.com)

§ Corresponding author

7. Olle M., Viršilė A. The effects of light-emitting diode lighting on greenhouse plant growth and quality. *Agricultural and Food Science*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 223—234. DOI: 10.23986/afsci.7897
8. Tennesen D. J., Bula R. J., Sharkey T. D. Efficiency of photosynthesis in continuous and pulsed light emitting diode irradiation. *Photosynthesis Research*, 1995, vol. 44, no. 3, pp. 261—269. DOI: 10.1007/BF00048599
9. Sokolov A. V., Yuferev L. Yu Modeling the spectra of LED matrix lighting. *Innovatsii v sel'skom khozyaystve = Innovations in Agriculture*, 2014, no. 2, pp. 65—72. (In Russ.)
10. Lichtenthaler H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. In: *Methods in enzymology*, vol. 148. New York: Academic Press Inc., 1987, pp. 350—382. DOI: 10.1016/0076-6879(87)48036-1
11. Alkema J., Seager S. L. The chemical pigments of plants. *J. Chem. Educ.*, 1982, vol. 59, no. 3, p. 183. DOI: 10.1021/ed059p183
12. Kutateladze S. S. *Teploperedacha i gidrodinamicheskoe soprotivleniye* [Heat transfer and flow resistance]. Moscow: Energoatomizdat, 1990. 367 p. (In Russ.)
13. Naivelt G. S., Mazel K. B., Khusainov Ch. I., Zatikyan G. P., Sharov L. N., Kuznetsov S. A., Alekseev V. A., Kiselev L. M., Tikhonov V. I., Shuvaev Yu. N. *Istochniki pitaniya radioelektronnoi apparatury* [Power Supplies of Electronic Equipment]. Moscow: Radio i svyaz', 1985, 576 p. (In Russ.)
14. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. *Teploperedacha* [Heat Transfer]. Moscow: Energoizdat, 1981, 416 p. (In Russ.)
15. Supelnyak S. I., Adarchin S. A., Strelchenko S. S., Kosushkin V. G. Development of methods for determining the absorption spectrum of biological systems by an example of plants. *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2014, no. 12. (In Russ.). DOI: 10.18698/2308-6033-2014-12-1290

Received March 23, 2017

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 122—128.

DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-122-128

УДК 621.15

Расчет потенциального барьера на границах кристаллитов в поли- и нанокристаллических полупроводниках

© 2017 г. А. С. Ильин^{1,§}, В. М. Гололобов¹, Е. А. Форш², П. А. Форш^{1,2}, П. К. Кашкаров^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия*

Аннотация. Проведен численный расчет распределения потенциала и параметров потенциального барьера для электронов в полупроводниковом кристаллите. Расчет выполнен в кристаллите сферической формы с равномерно распределенными поверхностными состояниями и равномерно распределенными донорами. При расчете учтено, что экранировка поверхностного заряда происходит на ионизованных донорах, а также на свободных электронах, экранировкой на которых нельзя пренебрегать в полупроводниках с высокой концентрацией свободных электронов. Показано, что высота потенциального барьера немонотонно зависит от концентрации доноров в кристаллите. При этом на зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров можно выделить два участка, соответствующих случаям полного и частичного истощения кристаллита. На первом участке высота потенциального барьера возрастает с ростом концентрации доноров, а на втором — падает. Установлено, что высота потенциального барьера возрастает при увеличении концентрации поверхностных состояний. Оценена возможность появления поверхностных потенциальных барьеров в nano- и поликристаллических металлооксидных полупроводниках, применяемых в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров. Сделан вывод о том, что в случае, когда радиус кристаллитов в металлооксидных полупроводниках не превышает 10 нм, объяснение чувствительности сенсора к газу с помощью часто используемой барьерной модели представляется маловероятным. Продемонстрирована необходимость учета формы кристаллита и экранирования поверхностного заряда свободными носителями для расчета ширины потенциального барьера.

Ключевые слова: полупроводник, сферический кристаллит, изгиб энергетических зон, потенциальный барьер, электронный транспорт, электрические свойства, газовые сенсоры

Введение

Нанокристаллические и поликристаллические полупроводниковые материалы представляют в настоящее время большой интерес для применения в различных областях электронной техники [1—5].

Ильин Александр Сергеевич¹ — аспирант, e-mail: as.ilin@phys-ics.msu.ru; **Гололобов Виктор Михайлович**¹ — аспирант, e-mail: Viktor-Gololobov@yandex.ru; **Форш Екатерина Александровна**² — канд. физ.-мат. наук, заместитель начальника отдела, e-mail: forsh_kate@list.ru; **Форш Павел Анатольевич**^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: phorsh@mail.ru; **Кашкаров Павел Константинович**^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, заведующий кафедрой, e-mail: pavel@vega.phys.msu.ru

§ Автор для переписки

При описании электронных свойств таких полупроводников часто приходится учитывать наличие потенциальных барьеров на границах кристаллитов [1, 3, 5—12]. В частности, для описания механизма электронного переноса была предложена барьерная модель [8, 9]. Согласно этой модели, на границе раздела кристаллитов, из которых состоит материал, имеются состояния, захватывающие носители заряда, что приводит к возникновению потенциальных барьеров. В случае проводимости по делокализованным состояниям наличие потенциальных барьеров на границах раздела кристаллитов определяет характер переноса носителей заряда и приводит к активационной зависимости холловской подвиж-

ности с энергией активации, равной высоте барьера [8, 9].

Важную роль барьерная модель играет при описании электрических свойств нано- и поликристаллических оксидов металлов. Такие оксиды металлов активно используют в качестве чувствительного материала резистивных газовых сенсоров, работающих по принципу изменения проводимости в атмосфере детектируемого газа [1, 5, 13—19]. Считается, что проводимость используемых в сенсорах оксидов металлов меняется в результате изменения высоты потенциальных барьеров между кристаллитами за счет адсорбции детектируемых молекул. При этом становится крайне важной задача корректного расчета высоты потенциального барьера, существующего на границе кристаллита. Для оценки высоты потенциального барьера часто применяют модель, разработанную J. Y. W. Seto (модель Seto) [1, 3, 5, 9, 10, 12]. Однако эта модель не учитывает экранировку поверхностного заряда на свободных носителях и рассматривает одномерный случай. В то же время кристаллиты в используемых для газовых сенсоров поликристаллических оксидах металлов в подавляющем большинстве случаев имеют близкую к сферической форму и достаточно высокую концентрацию свободных носителей заряда (см., например [17, 20—24]). Следует также отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о том, при каких соотношениях между концентрацией поверхностных состояний, концентрацией свободных носителей заряда в кристаллите и его размером могут существовать заметные потенциальные барьеры. Имеющиеся данные основываются, по сути дела, на простейшей модели Seto. Точный расчет параметров (высоты и ширины) потенциального барьера становится особенно важным в случае нанокристаллических оксидов металлов, где размер кристаллита (нанокристалла) может быть меньше характерной толщины потенциального барьера.

Ниже приведен численный расчет параметров потенциального барьера в случае кристаллита сферической формы с учетом экранирования на свободных носителях заряда и проанализирована возможность применения барьерной модели для описания чувствительности оксидов металлов с различным размером кристаллитов к детектируемому газу.

Описание модели

Оксиды металлов, применяющиеся в качестве чувствительного материала газовых сенсоров, в большинстве своем являются полупроводниками n -типа проводимости. Поэтому рассмотрим невырожденный полупроводник в форме сферического кристаллита n -типа проводимости с одним донорным уровнем и для простоты будем предполагать, что доноры полностью ионизованы. Пренебрегая

концентрацией свободных дырок, уравнение Пуассона для распределения потенциала ϕ внутри кристаллита запишем в виде [25]

$$\nabla^2 \phi = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - N_d),$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника; n — концентрация свободных электронов; N_d — концентрация доноров; e — заряд электрона.

Вдали от границы вне области объемного заряда из условия электронейтральности следует, что положительный заряд доноров полностью компенсируется отрицательным зарядом электронов:

$$N_d = n_0,$$

где n_0 — концентрация электронов в объеме полупроводника. Концентрация свободных электронов в области объемного заряда в отсутствии тока определяется выражением

$$n = n_0 \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right),$$

где k — константа Больцмана; T — температура. При этом уравнение Пуассона, описывающее распределение потенциала в кристаллите, принимает вид

$$\nabla^2 \phi = \frac{eN_d}{\epsilon \epsilon_0} \left[\exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (1)$$

Переходя к сферическим координатам и учитывая, что в силу сферической симметрии задачи потенциал будет функцией только радиальной переменной, уравнение (1) можно переписать как

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = \frac{eN_d}{\epsilon \epsilon_0} \left[\exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (2)$$

Запишем граничные условия: в центре кристаллита

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=0} = 0;$$

на границе $r = R$ (R — радиус кристаллита)

$$\epsilon_0 \epsilon \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} = -eN_s,$$

где N_s — концентрация равномерно распределенных поверхностных состояний кристаллита. Вводя переменные $x = r/R$ и $y = e\phi/kT$ (переменная y численно равна энергии электрона относительно дна зоны проводимости в единицах kT) уравнение (2) вместе с граничными условиями примет вид

$$\begin{cases} \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 \frac{\partial y}{\partial x} \right) = \frac{e^2 N_d R^2}{(\epsilon_0 \epsilon kT)(e^y - 1)}; \\ \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = 0; \\ \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=1} = -\frac{e^2 R N_s}{\epsilon_0 \epsilon kT}. \end{cases} \quad (3)$$

Численные результаты

Отметим, что задача (3) в общем случае решается численно. Решение проводили в среде Matlab с использованием программы bvp5c. В качестве примера на рис. 1 представлено численное решение задачи (3) при следующих параметрах: $T = 300$ К, $\epsilon = 10$, $R = 100$ нм, $N_s = 10^{11}$ см $^{-2}$ и $N_d = 10^{17}$ см $^{-3}$. Из рис. 1 видно, что при удалении от границы кристаллита потенциал по абсолютному значению спадает практически до нуля. Из рис. 1 также видно, что потенциал отрицательный, поэтому он препятствует продвижению электрона к границе кристаллита (т. е. для электрона существует потенциальный барьер). Определим высоту потенциального барьера как разность между энергией электрона в центре кристаллита и на его границе:

$$E_b = e\varphi(x=0) - e\varphi(x=R).$$

Под характерной шириной потенциального барьера W будем понимать расстояние от границы кристаллита, на котором высота потенциального барьера уменьшается в e раз.

На рис. 2 показаны зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров, рассчитанные для разных концентраций поверхностных состояний. Расчет проводили для кристаллита с параметрами $R = 100$ нм, $T = 300$ К, $\epsilon = 10$. Из рис. 2 видно, что зависимости имеют немонотонный характер, и на каждой из них можно выделить два характерных участка. На первом участке высота потенциального барьера монотонно возрастает с ростом N_d . Этот участок лежит в области концентраций доноров $N_d < 3N_s/R$ и соответствует случаю полного истощения. Поверхностные состояния в этом случае заполнены не полностью и концентрация заполненных состояний растет при увеличении концентрации доноров. Когда выполняется равенство $N_d = 3N_s/R$, высота потенциального барьера достигает максимума. При дальнейшем увеличении концентрации доноров наблюдается второй участок, на котором высота потенциального барьера уменьшается с ростом N_d . Этот участок описывает случай частичного истощения кристаллита, при этом поверхностные состояния заполнены полностью и их концентрация равна N_s . С увеличением концентрации поверхностных состояний потенциальный барьер становится выше.

Аналогичный характер зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров наблюдается и в модели Seto. Однако наши оценки показывали, что сами значения высоты потенциального барьера и положение максимума на зависимостях $E_b(N_d)$ могут заметно отличаться в рассматриваемом случае от полученных в модели Seto. В частности, при некоторых значениях параметров N_d и N_s

высоты потенциальных барьеров отличаются более чем на порядок. Поэтому учет формы кристаллитов и вклада свободных носителей заряда при экранировании может быть принципиально важным при интерпретации экспериментальных результатов, основанной на наличии потенциальных барьеров на границах кристаллитов.

Как следует из рис. 2, с увеличением N_s растет высота потенциального барьера при любых N_d . Согласно работам [5, 14, 26–28], концентрация свободных носителей заряда в оксидах, используемых в газовых сенсорах, как правило, не превышает 10^{18} см $^{-3}$. Кроме того, полупроводник с концентрацией до-

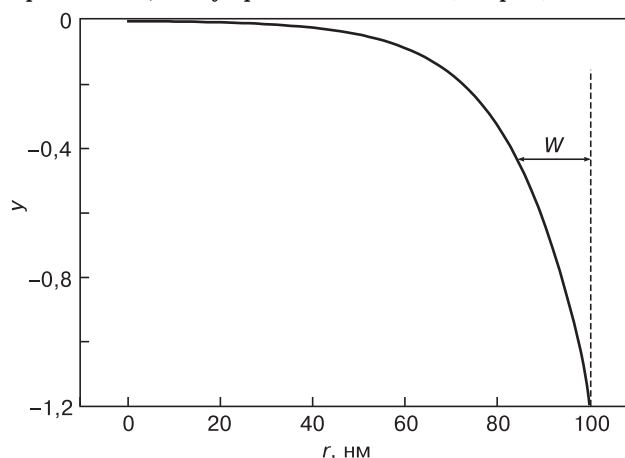


Рис. 1. Зависимость энергии электрона (y) от расстояния до центра кристаллита (r) с параметрами $T = 300$ К, $\epsilon = 10$, $R = 100$ нм, $N_s = 10^{11}$ см $^{-2}$ и $N_d = 10^{17}$ см $^{-3}$

Fig. 1. Dependence of the electron energy (y) on the distance to the center of the crystallite (r) with the parameters $T = 300$ K, $\epsilon = 10$, $R = 100$ nm, $N_s = 10^{11}$ cm $^{-2}$ and $N_d = 10^{17}$ cm $^{-3}$

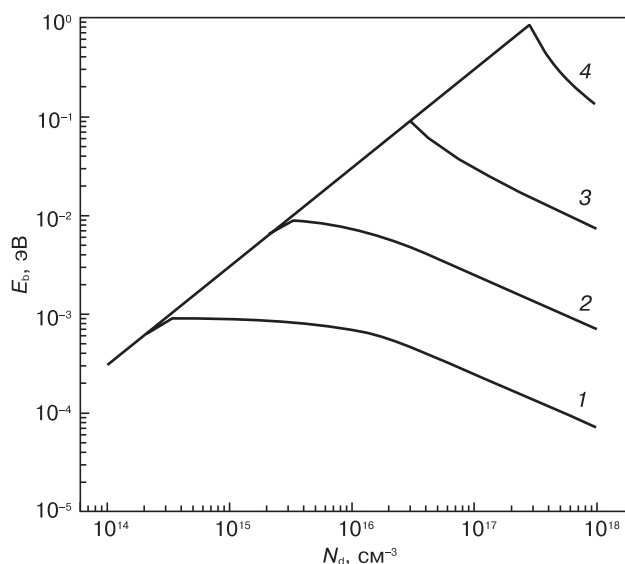


Рис. 2. Зависимости высоты потенциального барьера на границе сферического кристаллита ($R = 100$ нм, $T = 300$ К и $\epsilon = 10$) от концентрации доноров N_d при различных концентрациях поверхностных состояний N_s , см $^{-2}$: 1 — 10^9 ; 2 — 10^{10} ; 3 — 10^{11} ; 4 — 10^{12}

Fig. 2. Dependences of the potential barrier height at the boundary of a spherical crystallite ($R = 100$ nm, $T = 300$ K and $\epsilon = 10$) on the concentration of N_d donors at various concentrations of surface states N_s , cm $^{-2}$: 1 — 10^9 ; 2 — 10^{10} ; 3 — 10^{11} ; 4 — 10^{12}

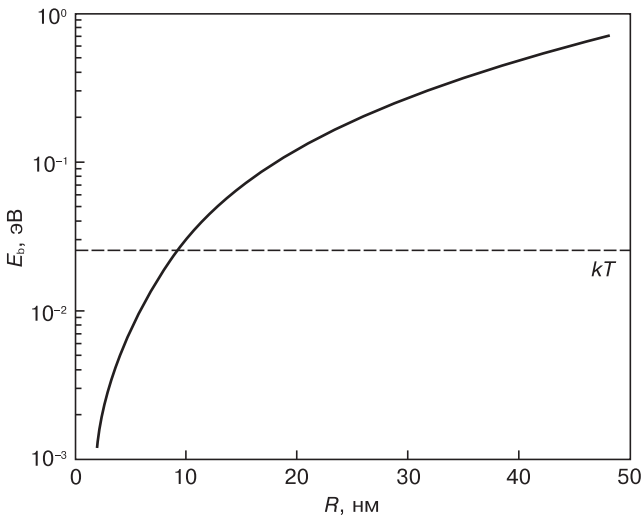


Рис. 3. Зависимость максимальной высоты потенциального барьера от радиуса сферического кристаллита ($N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$ и $\epsilon = 10$). Пунктир — величина kT

Fig. 3. Dependence of the maximum height of the potential barrier on the radius of a spherical crystallite ($N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$ and $\epsilon = 10$). Dotted line — kT value

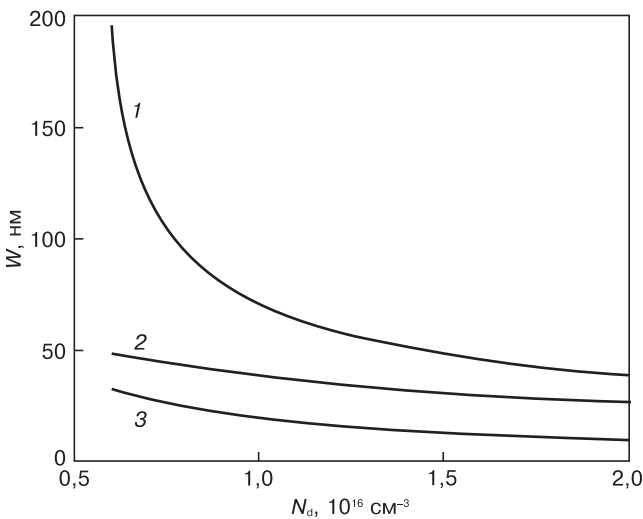


Рис. 4. Зависимости ширины потенциального барьера от концентрации доноров для кристаллита с параметрами $T = 300 \text{ K}$, $\epsilon = 10$, $R = 600 \text{ nm}$, $N_s = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Цифрами обозначено: 1 — численный расчет; 2 — оценка по модели Seto; 3 — длина Дебая

Fig. 4. Dependences of the potential barrier width on the concentration of donors for a crystallite with parameters $T = 300 \text{ K}$, $\epsilon = 10$, $R = 600 \text{ nm}$, $N_s = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. The numbers denote: 1 — numerical calculation; 2 — assessment by the Seto model; 3 — Debye length

норов больше 10^{18} см^{-3} следует, скорее, рассматривать как сильнолегированный (неупорядоченный), а, следовательно, нельзя вводить представление о потенциальном барьере на границе кристаллитов. Для анализа зависимости высоты потенциального барьера от размера кристаллита, зафиксировав концентрацию доноров на уровне 10^{18} см^{-3} и для каждого радиуса кристаллита найдем максимальное значение высоты потенциального барьера (т. е. найдем значение N_s , при котором E_b будет максимальным при заданных N_d и R). Рассчитанная зависимость E_b (максимального значения) от R представлена

на рис. 3. Из рис. 3 видно, что для кристаллитов с $R < 10 \text{ nm}$ высота потенциального барьера не превышает характерную тепловую энергию носителей (kT , см. пунктирную линию на рис. 3). Таким образом, этот потенциальный барьер будет «не заметен» для носителей заряда. Следует отметить, что мы рассчитали максимальную высоту потенциального барьера, для других N_d (при фиксированном R) потенциальный барьер будет еще меньше. Поэтому можно заключить, что для нанокристаллических оксидов металлов с характерным радиусом кристаллитов менее 10 nm объяснение изменения проводимости при адсорбции молекул за счет изменения высоты потенциального барьера представляется маловероятным. Такое объяснение является маловероятным еще и потому, что при малых размерах кристаллитов свободных носителей заряда не будет хватать для зарядки поверхности каждого кристаллита.

Для оценки возможности применения барьерной модели к нанокристаллическим и поликристаллическим полупроводникам кроме высоты потенциального барьера, необходимо знать его ширину. Особенно это важно, в случае учета туннелирования носителей заряда сквозь потенциальный барьер. На рис. 4 показана зависимость ширины потенциального барьера от концентрации доноров для модели сферического кристаллита (кривая 1). Расчеты проводили для кристаллита с параметрами $R = 600 \text{ nm}$, $N_s = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $T = 300 \text{ K}$, $\epsilon = 10$. Следует отметить, что ширину потенциального барьера часто оценивают по модели Seto или используют значение длины Дебая [1, 20, 26, 29, 30]. Для сравнения на рис. 4 показаны зависимости ширины потенциального барьера, рассчитанного по модели Seto, (кривая 2) и длины Дебая (кривая 3) от концентрации доноров. Из рис. 4 видно, что даже в случае размера кристаллита порядка нескольких сотен нанометров ширина потенциального барьера, рассчитанная по модели Seto, и длина Дебая могут давать существенно заниженные значения. При увеличении концентрации доноров ширина барьера сферического кристаллита приближается к длине Дебая, но все еще в несколько раз превышает ширину барьера по модели Seto. Поэтому учет формы кристаллита и экранирования свободными носителями заряда важны для правильного расчета ширины потенциального барьера.

Заключение

Проведен численный расчет параметров потенциальных барьеров (высоты и толщины), которые могут существовать на границах кристаллитов в нанокристаллических и поликристаллических полупроводниках. Расчеты выполнены для кристаллитов сферической формы с учетом экранирования поверхностного заряда положительно заряженными донорами и свободными носителями заряда. Рассчи-

тано распределение электрического потенциала в кристаллите, построены зависимости высоты потенциального барьера от концентрации доноров, концентрации поверхностных состояний и радиуса кристаллита. Показано, что для радиуса кристаллитов, меньше 10 нм, потенциальный барьер не превышает kT (при всех разумных соотношениях между концентрациями доноров и поверхностных состояний), и, следовательно, не может существенно влиять на процессы переноса носителей заряда. Этот факт, в частности, указывает на то, что объяснение изменения в результате адсорбции проводимости используемых в газовых сенсорах нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов не может быть связано с изменением потенциальных барьеров (что часто предполагается в литературе) в случае радиуса кристаллита меньше 10 нм. Показана также необходимость учета формы и экранирования поверхностного заряда свободными электронами для расчета ширины потенциального барьера.

Библиографический список

- Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 795–831. DOI: 10.1002/adma.201503825
- Kirillin M. Y., Sergeeva E. A., Agrba P. D., Krainov A. D., Ezhov A. A., Shuleiko D. V., Kashkarov P. K., Zaboltnov S. V. Laser-ablated silicon nanoparticles: optical properties and perspectives in optical coherence tomography // *Laser Physics*. 2015. V. 25. P. 75604. DOI: 10.1088/1054-660X/25/7/075604
- Polster S., Jank M. P. M., Frey L. Correlation of film morphology and defect content with the charge-carrier transport in thin-film transistors based on ZnO nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 024504. DOI: 10.1063/1.4939289
- Kashaev F. V., Kaminskaya T. P., Zaboltnov S. V., Golovan L. A. Structural properties of silicon nanoparticles obtained via femtosecond laser ablation in gases at different pressures // *Optical and Quantum Electronics*. 2016. V. 48. P. 348. DOI: 10.1007/s11082-016-0617-8
- Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In_2O_3 - and SnO_2 -Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals // *J. Sensors*. 2016. V. 2016. Article 3816094 (31 p). DOI: 10.1155/2016/3816094
- Marques V. P. B., Cilense M., Bueno P. R., Orlandi M. O., Varela J. A., Longo E. Qualitative evaluation of active potential barriers in SnO_2 -based polycrystalline devices by electrostatic force microscopy // *Appl. Phys. A*. 2007. V. 87. P. 793–796. DOI: 10.1007/s00339-007-3922-z
- Tsurekawa S., Kido K., Watanabe T. Measurements of potential barrier height of grain boundaries in polycrystalline silicon by Kelvin probe force microscopy // *Philosophical Magazine Letters*. 2005. V. 85. P. 41–49. DOI: 10.1080/09500830500153859
- Lecomber P. G., Willeke G., Spear W. E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon // *J. Non-Crystalline Solids*. 1983. V. 59–60. P. 795–798. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90290-9
- Seto J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 5247–5254. DOI: 10.1063/1.321593
- Ni J., Arnold E. Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 39. P. 554–556. DOI: 10.1063/1.92791
- Weis T., Lipperheide R., Wille U., Brehme S., Kanschäp P., Fuhs W. Barrier-limited carrier transport in highly n-doped mc-Si:H thin films // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 299. P. 380–384. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00954-1
- Kara I., Atilgan A., Serin T., Yildiz A. Effects of Co and Cu dopants on the structural, optical, and electrical properties of ZnO nanocrystals // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. V. 28. P. 6088–6092. DOI: 10.1007/s10854-016-6285-4
- Ilin A., Forsh E., Fantina N., Martyshev M., Forsh P., Kashkarov P. Influence of In_2O_3 Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO_2 Atmosphere // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2015. V. 10. P. 680–682. DOI: 10.1166/jno.2015.1731
- Grossmann K., Weimar U., Barsan N. Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors, Tuebingen, Germany, Elsevier Inc., 2013, 477 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00008-4
- Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO , H_2 and CH_4 // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. V. 66. – P. 225–227. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00371-3
- Бельшева Т. В., Иким М. И., Ильин А. С., Кашкаров П. К., Мартышов М. Н., Палтий Я., Трахтенберг Л. И., Фантина Н. П., Форш П. А. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств пленок нанокристаллических оксидов индия и цинка // *Химическая Физика*. 2016. Т. 35. С. 42–48. DOI: 10.7868/S0207401X16100046
- Ilin A., Martyshev M., Forsh E., Forsh P., Romyantseva M., Abakumov A., Gaskov A., Kashkarov P. UV effect on NO_2 sensing properties of nanocrystalline In_2O_3 // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. V. 231. P. 491–496. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.051
- Ильин А. С., Фантина Н. П., Мартышов М. Н., Форш П. А., Воронцов А. С., Румянцева М. Н., Гасков А. М., Кашкаров П. К. Влияние напряжения на чувствительность нанокристаллического оксида индия к диоксиду азота в условиях ультрафиолетовой подсветки // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41, № 5. С. 97–102.
- Forsh E. A., Abakumov A. M., Zaytsev V. B., Konstantinova E. A., Forsh P. A., Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains // *Thin Solid Films*. 2015. V. 595. P. 25–31. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.053
- Khiabani P. S., Marzbani E., Zamani C., Riahiyar R., Raissi B. Fabrication of In_2O_3 based NO_2 gas sensor through AC-electrophoretic deposition // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. V. 166–167. P. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.028
- Ayeshamariam A., Bououdina M., Sanjeeviraja C. Optical, electrical and sensing properties of In_2O_3 nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013. V. 16. P. 686–695. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.12.009
- Romyantseva M. N., Gaskov A. M., Rosman N., Pagnier T., Morante J. R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO_2 : correlation with gas sensing performances // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. P. 893–901. DOI: 10.1021/cm0490470
- Chizhov A. S., Romyantseva M. N., Vasiliev R. B., Filatova D. G., Drozdov K. A., Krylov I. V., Marchevsky A. V., Karakulina O. M., Abakumov A. M., Gaskov A. M. Visible light activation of room temperature NO_2 gas sensors based on ZnO, SnO_2 and In_2O_3 sensitized with CdSe quantum dots // *Thin Solid Films*. 2016. V. 618. P. 253–262. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029
- Бельшева Т. В., Гатин А. К., Гришин М. В., Иким М. И., Матюк В. М., Сарвадий С. Ю., Трахтенберг Л. И., Шуб Б. Р. Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов — чувствительного слоя газовых сенсоров // *Химическая Физика*. 2015. Т. 34. С. 56–67. DOI: 10.7868/S0207401X15090046
- Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977.
- Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2008. V. 61. P. 1–39. DOI: 10.1016/j.mser.2008.02.001
- Bierwagen O. Indium oxide — a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications // *Semiconductor Science and Technology*. 2015. V. 30. P. 24001. DOI: 10.1088/0268-1242/30/2/024001
- Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors // *J. Electroceramics*. 2001. V. 7. P. 143–167. DOI: 10.1023/A:1014405811371

29. Gerasimov G. N., Gromov V. F., Ilegbusi O. J., Trakhtenberg L. I. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal–oxide nanocomposites // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. V. 240. P. 613—624. DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007

30. Ansari S. G., Boroojerdian P., Sainkar S. R., Karekar R. N., Aiyer R. C., Kulkarni S. K. Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles // *Thin Solid Films*. 1997. V. 295. P. 271—276. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09152-3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16–32–60060 мол_а_дж и № 15–29–01185 офи_м).

Статья поступила в редакцию 7 июня 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 122—128. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-122-128

Calculation of the grain potential barrier in the poly- and nanocrystalline semiconductors

A. S. Ilin^{1,§}, V. M. Gololobov¹, E. A. Forsh², P. A. Forsh^{1,2}, P. K. Kashkarov^{1,2}

¹ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics,
1-2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

² *National Research Centre «Kurchatov Institute»,
1 Akademika Kurchatova Pl., Moscow 123182, Russia*

Abstract. The distribution of potential and parameters of potential barrier in semiconductor crystallite was calculated numerically. The calculation was carried out in spherical crystallite with evenly distributed donors and surface states. The calculation assumed that the surface charge is screened by both ionized donors and free electrons, the contribution of which cannot be neglected in semiconductors with high concentration of free electrons. The height of potential barrier is shown to nonmonotonically depend on the concentration of donors. The dependence of height of potential barrier on the concentration of donors may be divided into two part. One part of dependence describes the fully depleted crystallite and the second part describes the partly depleted crystallite. On the first part the height of potential barrier increases with the donor concentration but on the second part the height of potential barrier decreases. The height of the potential barrier increases with increasing of concentration of surface states. The possibility of existing of potential barriers is estimated in nano- and polycrystalline metal oxide semiconductors used as sensitive layers of gas sensors. It is concluded that if the radius of crystal grains in metal oxide semiconductors does not exceed 10 nm, the explanation of the sensitivity of the sensor to gas by using a commonly barrier model seems unlikely. It is demonstrated that shape of crystallite and the contribution of free electrons to screening of surface charge have to be taken into account to calculation of width of potential barrier.

Keywords: semiconductor, spherical crystal, energy zone bending, potential barrier, electrical transport, electric properties, gas sensor

References

1. Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 795—831. DOI: 10.1002/adma.201503825
2. Kirillin M. Y., Sergeeva E. A., Agrba P. D., Krainov A. D., Ezhov A. A., Shuleiko D. V., Kashkarov P. K., Zaboltnov S. V. Laser-ablated silicon nanoparticles: optical properties and perspectives in optical coherence tomography. *Laser Physics*, 2015, vol. 25, pp. 75604. DOI: 10.1088/1054-660X/25/7/075604
3. Polster S., Jank M. P. M., Frey L. Correlation of film morphology and defect content with the charge-carrier transport in thin-film transistors based on ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, pp. 024504. DOI: 10.1063/1.4939289
4. Kashaev F. V., Kaminskaya T. P., Zaboltnov S. V., Golovan L. A. Structural properties of silicon nanoparticles obtained via femtosecond laser ablation in gases at different pressures. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, vol. 48, pp. 348. DOI: 10.1007/s11082-016-0617-8

Information about authors:

Alexander S. Ilin^{1,§}: Postgraduate Student (as.ilin@physics.msu.ru); **Viktor M. Gololobov**¹: Postgraduate Student (Viktor-Gololobov@yandex.ru); **Ekaterina A. Forsh**²: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Head of Department (forsh_kate@list.ru); **Pavel A. Forsh**^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (phorsh@mail.ru); **Pavel K. Kashkarov**^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (pavel@vega.phys.msu.ru)

§ Corresponding author

5. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In₂O₃ and SnO₂ Based Thin Film Ozone Sensors: Fundamentals. *J. Sensors*, 2016. Article 3816094. DOI: 10.1155/2016/3816094
6. Marques V. P. B., Cilense M., Bueno P. R., Orlandi M. O., Varela J. A., Longo E. Qualitative evaluation of active potential barriers in SnO₂-based polycrystalline devices by electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. A*, 2007, vol. 87, pp. 793—796. DOI: 10.1007/s00339-007-3922-z
7. Tsurekawa S., Kido K., Watanabe T. Measurements of potential barrier height of grain boundaries in polycrystalline silicon by Kelvin probe force microscopy. *Philosophical Magazine Letters*, 2005, vol. 85, pp. 41—49. DOI: 10.1080/09500830500153859
8. Lecomber P. G., Willeke G., Spear W. E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon. *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 59–60, pp. 795—798. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90290-9
9. Seto J. Y. W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 46, pp. 5247—5254. DOI: 10.1063/1.321593
10. Ni J., Arnold E. Electrical conductivity of semi-insulating polycrystalline silicon and its dependence upon oxygen content. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 39, pp. 554—556. DOI: 10.1063/1.92791
11. Weis T., Lipperheide R., Wille U., Brehme S., Kanschat P., Fuhs W. Barrier-limited carrier transport in highly n-doped mc-Si:H thin films. *J. Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 299, pp. 380—384. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00954-1
12. Kara I., Atilgan A., Serin T., Yildiz A. Effects of Co and Cu dopants on the structural, optical, and electrical properties of ZnO

nanocrystals. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, vol. 28, pp. 6088–6092. DOI: 10.1007/s10854-016-6285-4

13. Ilin A., Forsh E., Fantina N., Martyshov M., Forsh P., Kashkarov P. Influence of In_2O_3 Nanocrystal Size on the Conductivity and Photoconductivity in the NO_2 Atmosphere. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2015, vol. 10, pp. 680–682. DOI: 10.1166/jno.2015.1731

14. Grossmann K., Weimar U., Barsan N. Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors, Tuebingen, Germany, Elsevier Inc., 2013, 477 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-396489-2.00008-4

15. Lu F., Liu Y., Dong M., Wang X. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO , H_2 and CH_4 . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 66, pp. 225–227. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00371-3

16. Belysheva T. V., Ikin M. I., Ilin A. S., Kashkarov P. K., Martyshov M. N., Paltiel Y., Trakhtenberg L. I., Fantina N. P., Forsh P. A. Features of the Electrical and Photoelectrical Properties of Nanocrystalline Indium and Zinc Oxide Films. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 10, pp. 810–815. DOI: 10.1134/S1990793116050171

17. Ilin A., Martyshov M., Forsh E., Forsh P., Rummyantseva M., Abakumov A., Gaskov A., Kashkarov P. UV effect on NO_2 sensing properties of nanocrystalline In_2O_3 . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 231, pp. 491–496. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.051

18. Ilyin A. S., Fantina N. P., Martyshov M. N., Forsh P. A., Vorontsov A. S., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Voltage effect on the sensitivity of nanocrystalline indium oxide to nitrogen dioxide under ultraviolet irradiation. *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, pp. 252–254. DOI: 10.1134/S1063785015030074

19. Forsh E. A., Abakumov A. M., Zaytsev V. B., Konstantinova E. A., Forsh P. A., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Kashkarov P. K. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 595, pp. 25–31. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.053

20. Khiabani P. S., Marzbanrad E., Zamani C., Riahifar R., Raissi B. Fabrication of In_2O_3 based NO_2 gas sensor through AC-electrophoretic deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 166–167, pp. 128–134. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.028

21. Ayeshamariam A., Bououdina M., Sanjeeviraja C. Optical, electrical and sensing properties of In_2O_3 nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, pp. 686–695. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.12.009

22. Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Rosman N., Pagnier T., Morante J. R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO_2 : correlation with gas sensing performances. *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, pp. 893–901. DOI: 10.1021/cm0490470

23. Chizhov A. S., Rummyantseva M. N., Vasiliev R. B., Filatova D. G., Drozdov K. A., Krylov I. V., Marchevsky A. V., Karakulina O. M., Abakumov A. M., Gaskov A. M. Visible light activation of room temperature NO_2 gas sensors based on ZnO , SnO_2 and In_2O_3 sensitized with CdSe quantum dots. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 618, pp. 253–262. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029

24. Belysheva T. V., Gatin A. K., Grishin M. V., Ikin M. I., Matyuk V. M., Sarvadai S. Y., Trakhtenberg L. I., Shub B. R. Structure and physicochemical properties of nanostructured metal oxide films for use as the sensitive layer in gas sensors. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 9, pp. 733–742. DOI: 10.1134/S1990793115050048

25. Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G. *Fizika poluprovodnikov*, Moskva, Nauka, 1977.

26. Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2008, vol. 61, pp. 1–39. DOI: 10.1016/j.mser.2008.02.001

27. Bierwagen O. Indium oxide — a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2015, vol. 30, pp. 24001. DOI: 10.1088/0268-1242/30/2/024001

28. Barsan N., Weimar U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J. Electroceramics*, 2001, vol. 7, pp. 143–167. DOI: 10.1023/A:1014405811371

29. Gerasimov G. N., Gromov V. F., Ilegbusi O. J., Trakhtenberg L. I. The mechanisms of sensory phenomena in binary metal-oxide nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 240, pp. 613–624. DOI: 10.1016/j.snb.2016.09.007

30. Ansari S. G., Boroojerdian P., Sainkar S. R., Karekar R. N., Aiyer R. C., Kulkarni S. K. Grain size effects on H_2 gas sensitivity of thick film resistor using SnO_2 nanoparticles. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 295, pp. 271–276. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09152-3

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects No. 16-32-60060 mol_a_dk and No. 15-29-01185 ofi_m).

Received Juny 7, 2017

О природе изменения эффективного поверхностного заряда на кристаллах InAs при выращивании анодного оксидного слоя

© 2017 г. А. В. Артамонов¹, В. П. Астахов², И. Б. Варлашов^{3,4}, П. Д. Гиндин²,
Н. И. Евстафьева², П. В. Митасов³, И. Н. Мирошникова^{3,4,§}

¹ООО «Технологические системы защитных покрытий»,
Симферопольское шоссе, д. 19, Щербинка, Москва, 108852, Россия

²ОАО «Швабе-Фотосистемы»,
Днепропетровский проезд, д. 4А, стр. 3А, Москва, 117545, Россия

³Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250, Россия

⁴Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН «ИНМЭ РАН»,
Ленинский просп., д. 32А, Москва, 119991, Россия

Аннотация. Изучена динамика изменения распределения атомов фтора по толщине выращенных слоев анодного оксида и эффективного поверхностного заряда на кристаллах InAs под такими слоями. Анодное окисление проведено в щелочном электролите с добавкой фторосодержащего компонента в гальваностатическом режиме при плотностях анодного тока 0,05 или 0,5 мА · см⁻². Толщину слоев в пределах 32—51 нм варьировали, задавая конечное напряжение на электродах при выращивании в пределах значений 15—25 В. Толщина и коэффициент преломления слоев измерены методом эллипсометрии, а распределение атомов фтора по толщине — методом фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением. Параллельно на основе выращенных слоев изготовлены МДП-структуры, из расчета вольт-фарадных характеристик которых определены значения эффективного поверхностного заряда и плотности поверхностных состояний, соответствующие различным толщинам слоя.

Установлено, что по мере роста слоев независимо от плотности тока анодирования происходит их уплотнение. Профиль распределения атомов фтора смещается в сторону InAs, а положительный эффективный поверхностный заряд постепенно уменьшается от $3,6 \cdot 10^{11}$ до $2,0 \cdot 10^{11}$ см⁻² при плотности поверхностных состояний в пределах $(6—7) \cdot 10^{11}$ эВ⁻¹ · см⁻² для всех случаев. На основе сопоставления полученных данных с теоретическими представлениями о зарядовом строении МДП-структуры сделан вывод о постепенном отдалении встроенного заряда от границы с InAs в процессе выращивания анодного оксидного слоя. Это объясняет наблюдаемое уменьшения эффективного поверхностного заряда с ростом толщины слоя. Полученный результат свидетельствует о том, что скорость роста слоя превышает скорость смещения встроенного заряда в сторону InAs.

Ключевые слова: арсенид индия, анодное окисление, анодный оксидный слой, эффективный поверхностный заряд, встроенный заряд, плотность поверхностных состояний, профиль концентрации

Введение

Анодные оксидные слои (АОС) на полупроводниковых материалах группы A^{III}B^V часто применяются в качестве диэлектрических слоев в составе структур типа «диэлектрик—полупроводник» (ДП) и «металл—диэлектрик—полупроводник» (МДП).

Так, ДП-структуры и их АОС выполняют функции защиты и пассивации поверхности планарных p—n-переходов биполярных приборов (см.,

например, [1—6]), а АОС МДП-структур являются активным элементом приборов на основе эффекта поля [7].

Большой интерес для применения в фотоэлектронике представляют ДП- и МДП-структуры на основе монокристаллов InAs. Для обоих типов структур важнейшим параметром является эффективный поверхностный заряд на границе InAs—АОС Q_{ss}^{eff} , который складывается из заряда на поверхностных состояниях границы Q_{ss} и заряда, встроенного

Артамонов Антон Вячеславович¹ — научный сотрудник; Астахов Владимир Петрович² — доктор техн. наук, главный специалист; e-mail: ko-skb@mail.ru; Варлашов Игорь Борисович^{3,4} — канд. техн. наук, доцент кафедры электроники и наноэлектроники (3), старший научный сотрудник (4); e-mail: WarlashovI@mpei.ru; Гиндин Павел Дмитриевич² — доктор техн. наук, генеральный директор; Евстафьева Наталия Игоревна² — начальник отдела; Митасов Павел Викторович³ — аспирант, e-mail: mitasovpv@gambler.ru; Мирошникова Ирина Николаевна^{3,4,§} — доктор техн. наук, зав. кафедрой электроники и наноэлектроники (3), старший научный сотрудник (4), e-mail: MiroshnikovaIN@mpei.ru

§ Автор для переписки.

енного в АОС на расстоянии возможного взаимодействия с зарядом свободных носителей в InAs вблизи границы $Q_{\text{АОС}}$ [8–11]. В зависимости от знака и величины $Q_{\text{ss}}^{\text{eff}}$ на поверхности высокоомных областей биполярных приборов могут формироваться инверсионные или обогащенные области, наличие которых приводит соответственно к увеличению обратных токов и даже закоротке p – n -перехода или к уменьшению его пробивного напряжения. В случае полевых приборов изменяются значения управляющих напряжений или теряется работоспособность.

Известно, что АОС на InAs с наименьшими значениями $Q_{\text{ss}}^{\text{eff}}$ создают анодированием в гальваностатическом режиме с добавлением в электролит фторсодержащей компоненты. Последняя позволяет внедрить в растущий АОС атомы фтора [12], которые компенсируют встроенный заряд, вызванный наличием ловушек для дырок [13], а также устранить источник поверхностных состояний за счет образования фтористо-кислородных соединений элементов III и V групп в АОС [14]. Такое фторирование АОС позволяет получать уникальные параметры границы InAs–АОС, актуальные для приборов с зарядовой инжекцией, например, в структурах InAs–АОС– SiO_2 – In_2O_3 [15].

Значения Q_{ss} и $Q_{\text{АОС}}$ определяются элементарным и химическим составом и их распределением по толщине АОС, которые зависят от состава электролита, режима анодирования, плотности тока анодирования, напряжения на электродах и длительности анодирования, так как именно эти показатели определяют процессы формирования АОС.

Изучению состава АОС на InAs методом Оже- и фотоэлектронной спектроскопии посвящены работы [16–18]. Случай малых толщин АОС (менее 20 нм) изучали в работе [19]. Определяли распределения атомов фтора, индия, кислорода и мышьяка по толщине АОС. Выяснено, что АОС состоят из оксифторидов индия и мышьяка, а также оксида индия In_2O_3 . При этом фтор накапливается вблизи границы InAs, и его концентрация у границы с InAs возрастает примерно в 3 раза при увеличении плотности тока анодирования от 0,05 до 0,5 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Однако не было выяснено, как процессы формирования состава АОС и накопления фтора у границы отражаются на значению эффективного поверхностного заряда и его трансформации в процессе роста АОС.

Работа посвящена изучению динамики изменения распределения атомов фтора по толщине слоев анодного оксида в процессе их выращивания и эффективного поверхностного заряда на кристаллах InAs под такими слоями. Результаты этих исследований должны способствовать выяснению природы изменений значений $Q_{\text{ss}}^{\text{eff}}$ при росте АОС и могут оказаться полезными для разработчиков

приборов на InAs при выборе толщины и режима выращивания АОС с заданными требованиями к границе InAs–АОС.

Образцы и методы исследований

В экспериментах использовали пластины с ориентацией (111)А, вырезанные из кристаллов InAs n -типа проводимости марки ИМЭБ, с концентрацией основных носителей заряда $(1,4\text{—}1,6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\sim 4 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 77 К.

Для формирования АОС применяли электролит [15] на основе смеси этиленгликоля и концентрированного раствора аммиака в соотношении 5 : 1 с добавкой фторсодержащей компоненты — NH_4F (3,6 г на 300 мл смеси), обеспечивающей концентрацию молекул NH_4F в электролите 12 г/л. Процесс анодирования проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока $j = 0,05$ или 0,5 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до достижения напряжений U_k 15, 20 или 25 В. После анодирования на эллипсометре ЛЭФ–3М измеряли толщину и коэффициент преломления выращенных АОС.

На части каждого образца измеряли распределение атомов фтора по глубине АОС методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в полном соответствии с методикой, рассматриваемой в работе [18]. Значения коэффициентов элементной чувствительности брали из работы [20]. Измерения проводили с шагом 1,0–1,4 нм, который обеспечивали удалением материала ионным травлением.

На другой части образца напылением на поверхность АОС алюминиевых контактов диаметром 1 мм формировали МДП-структуры. Вольт-фарадные характеристики (**ВФХ**) этих структур измеряли на частоте 1 МГц при температуре 77 К. Измерения проводили в условиях отсутствия видимого излучения «по точкам» на приборе Е7–20 с длительностью каждого измерения 15–20 с. Далее исходя из теоретических основ работы [21] проводили расчет ВФХ для определения значений $Q_{\text{ss}}^{\text{eff}}$. По данным тех же измерений рассчитывали плотности поверхностных состояний (**ППС**) на границе InAs–АОС методом Термана в соответствии с методикой, применяемой в работе [22].

Результаты и их обсуждение

Эллипсометрические измерения всех изготовленных АОС показали, что при обоих использованных значениях плотности тока анодирования и каждом фиксированном значении U_k вырастают АОС с близкими толщинами, увеличивающимися от ~ 32 до ~ 51 нм при повышении U_k от 15 до 25 В. При этом коэффициент преломления также практически не зависит от значения j , возрастая от 1,8 до 1,87 при увеличении U_k , что свидетельствует об уплотнении АОС в процессе его выращивания.

На рис. 1 для заданных значений тока анодирования U_k представлены экспериментальные профили распределения концентрации атомов фтора по толщине АОС в относительных единицах, определяемой временем ионного травления АОС t . Нулевые значения на оси абсцисс соответствуют поверхности АОС, а максимальные — границе с InAs. Значения Q_{ss}^{eff} , полученные на образцах с аналогичными толщинами, представлены на рис. 2 в виде зависимости от толщины АОС. Из рис. 1 видно, что все образцы имеют схожую форму профилей распределения атомов фтора с максимумами вблизи границы с InAs. Расчет площадей под кривыми показал, что с увеличением U_k на 5 В содержание атомов фтора

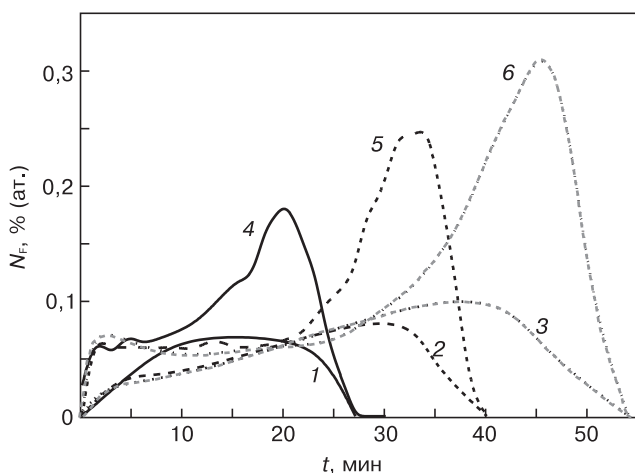


Рис. 1. Экспериментальные профили распределения атомов фтора по толщине АОС, выращенных на образцах 1—6 при значениях $j = 0,05$ (1—3) и $0,5$ (4—6) $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и различных значениях U_k , В: 1, 4 — $U_k = 15$; 2, 5 — 20 ; 3, 6 — 25

Fig. 1. Experimental profiles of the distribution of fluorine atoms over the thickness of AOL grown for given values of j and U_k on samples 1—6: (1—3) $j = 0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (4—6) 0.5 ; (1), (4) $U_k = 15 \text{ V}$; (2), (5) 20 ; (3), (6) 25

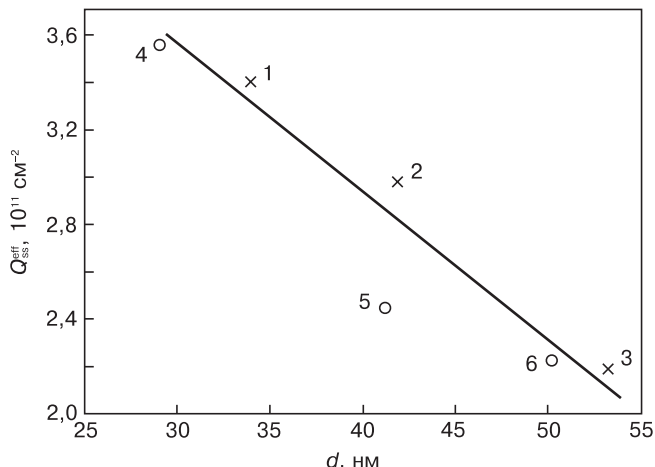


Рис. 2. Зависимость эффективного поверхностного заряда от толщины АОС образцов 1—6 (см. рис. 1): $\circ$ — $j = 0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\times$ — $0,5$

Fig. 2. Dependence of the effective surface charge on the AOL thickness of samples (see Fig. 1): ($\circ$) $j = 0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; ($\times$) 0.5

в объеме АОС увеличивается в $\sim 1,2$ и $\sim 1,5$ раза при значениях $j = 0,05$ и $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ соответственно. В то же время увеличение плотности тока от $0,05$ до $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ при одном и том же значении U_k и составе электролита приводит к увеличению концентрации атомов фтора вблизи границы с InAs в 3 раза.

Сопоставление данных рис. 1 и 2 и экстраполяция зависимости на рис. 2 единой прямой линией, (при допущении возможной ошибки в расположении точки и, соответствующей образцу 5), позволяют заключить, что значение Q_{ss}^{eff} слабо зависит от тока анодирования и содержания атомов фтора как в объеме АОС, так и в максимуме распределения вблизи границы с АОС и определяется только толщиной АОС, задаваемой U_k .

Результаты оценки ППС показали, что для всех экспериментальных МДП-структур значения ППС мало отличаются друг от друга и находятся в пределах $(6-7) \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Это позволяет допустить, что вклад заряда на поверхностных состояниях в значение Q_{ss}^{eff} является одинаковым для всех рассмотренных случаев.

Отметим, что согласно данным работы [21] величина Q_{ss}^{eff} определяется формулой:

$$Q_{ss}^{eff} = Q_{ss} + \frac{x}{d_{\text{АОС}}} Q_{\text{АОС}},$$

где $d_{\text{АОС}}$ — толщина АОС; x — расстояние от поверхности АОС до места локализации $Q_{\text{АОС}}$.

Учитывая изложенное выше можно заключить, что уменьшение Q_{ss}^{eff} с ростом $d_{\text{АОС}}$ (см. рис. 2), связано с уменьшением отношения $x/d_{\text{АОС}}$ при росте АОС. Это означает, что по мере роста АОС встроенный заряд постепенно отдаляется от границы с InAs. При этом возможно незначительное залечивание электрически активных дефектов, определяющих значение $Q_{\text{АОС}}$, атомами фтора. На такое залечивание расходуется только часть атомов фтора, о чем свидетельствуют близкие значения Q_{ss}^{eff} для случаев $j = 0,05$ и $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, когда концентрация атомов фтора у границы с InAs отличается в ~ 3 раза. Последний факт позволяет считать, что степень дефектности в области встроенного заряда, а значит и его значение, для всех рассмотренных случаев является почти одинаковой.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при росте АОС в диапазоне толщин $\sim 30-50 \text{ nm}$ происходит постепенное отдаление встроенного заряда в АОС от границы с InAs. При этом его величина не претерпевает значимых изменений. Этот результат позволяет заключить, что при анодном окислении скорость роста АОС превышает скорость смещения встроенного заряда в сторону InAs.

Заключение

Установлено, что по мере роста АОС на кристаллах InAs в гальваностатическом режиме при плотностях тока анодирования $j = 0,05$ и $0,5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в электролите с фторсодержащей добавкой АОС постепенно уплотняется, а профиль концентрации атомов фтора в нем сдвигается в сторону InAs. При этом эффективный поверхностный заряд на границе InAs—АОС не зависит от концентрации атомов фтора (плотности тока анодирования) и уменьшается по мере роста АОС.

Сделанно предположение, что при выращивании АОС в рассмотренных условиях скорость его роста превышает скорость смещения практически неизменного встроенного в АОС заряда в сторону InAs, из-за чего происходит постепенное отдаление встроенного заряда от InAs и уменьшение его вклада в Q_{ss}^{eff} .

Библиографический список

1. Астахов В. П., Карпов В. В., Крапухин В. В., Чишко В. Ф. Фотодиоды из антимонида индия с эффектом Мосса—Бурштейна на основе жидкофазных гомоэпитаксиальных структур // Прикладная физика. 2012. № 4. С. 79—82.
2. Астахов В. П., Данилов Ю. А., Дудкин В. Ф., Лесников В. П., Сидорова Г. Ю., Суслев Л. А., Таубкин И. И., Эскин Ю. М. Планарные фотодиоды на основе InAs материала // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, Вып. 3. С. 1—5.
3. Wilmsen C. W. Oxide layers on III–V compound semiconductors // Thin Solid Films. 1976. V. 39. P. 105—117. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90628-3
4. Schwartz G. P., Sunder W. A., Griffiths J. E., Gualtieri G. J. Condensed phase diagram for the In–As–O system // Thin Solid Films. 1982. V. 94, Iss. 3. P. 205—212. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90297-8
5. Yamaguchi M., Yamamoto N., Sugiura H., Uemura C. Thermal oxidation of InAs and characterization of the oxide film // Thin Solid Films. 1982. V. 92, Iss. 4. P. 361—370. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90161-4
6. Belyi V. I., Smirnova T. P., Zakharchuk N. F. On the problem of elemental B^V material in the interface of native oxide/A^{III}B^V structures // Thin Solid Films. 1984. V. 113, Iss. 2. P. 157—164. DOI: 10.1016/0040-6090(84)90024-5
7. Ковчавцев А. П., Курышев Г. Л., Базовкин В. М., Валишева Н. А., Гузев А. А., Ли И. И., Ковалевская Т. Е., Панова З. В., Ефимов В. М. // Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона. Гл. 1. Фотоприемники зарядовой инжекции на арсениде индия. Новосибирск: Наука, 2001. С. 10—118.

8. Широков А. А., Маркова Е. А., Захаров И. С. Электрофизические свойства МДП-структур на основе арсенида индия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18, № 9. С. 1459—1463.
9. Гуртов В. А., Золотов М. В., Ковчавцев А. П., Курышев Г. Л. Объемный заряд в МДП-структурах на основе арсенида индия // Микроэлектроника. 1986. Т. 15, № 2. С. 142—149.
10. Eremeev S. V., Valisheva N. A., Tereshchenko O. E., Kulko-va S. E. Change in the electronic properties of an InAs (111)A surface at oxygen and fluorine adsorption // Semiconductors. 2012. V. 46, Iss. 1. P. 49—55. DOI: 10.1134/S1063782612010083
11. Валишева Н. А., Ковчавцев А. П., Левцова Т. А., Логвинский Л. М., Курышев Г. Л., Петренко А. З., Петренко И. П. Влияние фтора на границу раздела анодный оксид—арсенид индия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 11. С. 53—58.
12. Давыдов В. Н., Лоскутова Е. А., Фефелова И. И. Влияние фтора на свойства систем оксид — полупроводниковое соединение A³B⁵ // Микроэлектроника. 1986. Т. 15, № 5. С. 455—459.
13. Лоскутова Е. А., Давыдов В. Н., Лезина Т. Д. Особенности электрофизических и фотоэлектрических характеристик МОП-структур из InAs // Микроэлектроника. 1985. Т. 14, № 2. С. 134—138.
14. Аксенов М. С., Валишева Н. А., Левцова Т. А., Терещенко О. Е. Влияние фтора на электрофизические свойства границы раздела анодный оксид/InAs(111)A // ФТП. 2014. Т. 48, № 3. С. 322—326.
15. Валишева Н. А., Гузев А. А., Ковчавцев А. П., Курышев Г. Л., Левцова Т. А., Панова З. В. Электрофизические свойства МДП-структур InAs—SiO₂—In₂O₃ с модифицированной границей раздела // Микроэлектроника. 2009. Т. 38, № 2. С. 99—106.
16. Григорович С. Л., Волков А. С., Лоцман А. П., Афанасьев А. К. Исследование состава анодных окисных пленок на арсениде индия методом Оже—электронной спектроскопии // Электронная техника. Сер. Материалы. 1981. Вып. 3(152). С. 39—42.
17. Кузнецов В. В., Олевский С. С., Сорокин И. Н. Изучение анодных окисных пленок на InAs методом Оже—спектроскопии // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника. 1980. Вып. 3(87). С. 77—81.
18. Артамонов А. В., Астахов В. П., Варлашов И. Б., Евстафьева Н. И., Митасов П. В. Состав анодных окисных пленок на кристаллах InAs // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10, № 5. С. 13—18.
19. Валишева Н. А., Терещенко О. Е., Просвирин Н. П., Калинин А. В., Голяшов В. А., Левцова Т. А., Бухтияров В. И. Формирование анодных слоев на InAs (111)A. Исследование химического состава // ФТП. 2012. Т. 46, № 4. С. 569—575.
20. Urch D. S., Urck M. J. ESCA (Mg) – Auger tables. London: Queen Mary College, Chemistry Department, 1981. 52 p.
21. Whelan M. V. Graphical relations between surface parameters of silicon, to be used in connection with MOS–capacitance measurements // Philips Res. Repts. 1965. V. 20. P. 620—632. URL: http://www.extra.research.philips.com/hera/people/aarts/_Philips%20Bound%20Archive/PRRep/PRRep-20-1965-620.pdf
22. Гуртов В. А. Твердотельная электроника : учебное пособие. М., 2005. 76 с.

Статья поступила в редакцию 14 июня 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 129—133. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-129-133

About nature of the effective surface charge on InAs crystals transformation during anode oxide layer growing

A. V. Artamonov¹, V. P. Astakhov², I. B. Warlashov^{3,4}, P. D. Gindin², N. I. Evstafieva², P. V. Mitsov³, I. N. Miroshnikova^{3,4,8}

¹ *Technological systems for protective coatings Ltd., 19 Simferopolskoye Shosse, Shcherbinka, Moscow, 108852 Russia*

² *JSC Schwabe–Photosystems, 4A, bl. 3A Dnipropetrovsk proezd, Moscow, 117545 Russia*

³ *National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 14 Krasnokazarmennaya Str., Moscow 111250 Russia*

⁴ *Institute of Nanotechnologies of Microelectronics RAS «INME RAS», 32A Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

Abstract. Dynamics of changes in fluorine atoms distribution through grown anodic oxide layer thickness and the effective surface charge on InAs crystals under such layers has been studied. Anodic oxidation was performed in alkaline electrolyte with fluorochemical additive component in galvanostatic mode at anode current densities 0.05 or 0.5 mA·cm⁻². The layers thickness in bounds 32–51 nm varied by electrodes final voltage setting in range 15–25 V. The layer thickness and refractive index was measured by ellipsometric method, and distribution of fluorine atoms through thickness — by photoelectron–spectroscopy method, combined with ion etching. At the same time, based on grown layers there were produced MIS structures, and from calculation of theirs capacitance–voltage characteristics are determined effective surface charge and surface states density, corresponding to different layer thicknesses.

Main results are reduced to the facts during layers growing despite of anodizing current density comes their sealing, the profile of fluorine atoms distribution shifts towards InAs, positive effective surface charge gradually decreases from $3.6 \cdot 10^{11}$ to $2.0 \cdot 10^{11}$ cm⁻² at surface states density in $(6-7) \cdot 10^{11}$ eV·cm⁻² range for all cases. Based on comparison of these data and theoretical concepts of MIS structure charge construction, there was made a conclusion about gradual built-in charge distancing from the border with InAs in the process of growing anodic oxide layer, which explains observed effective surface charge decrease during layer thickness increasing. This results indicates that the layer growth rate exceeds the built-in charge displacement rate towards InAs.

Keywords: indium arsenide, anodic oxidation, anodic oxide layer, effective surface charge, insert charge, surface–state density, a concentration profile

References

1. Astakhov V. P., Karpov V. V., Karpukhin V. V., Chishko V. F., Shlyonsky A. A. Photodiodes from indium antimonide with Moss–Burshtein effect on basis of liquid–phase homoepitaxial structures. *Prikladnaya Fizika = Applied Physics*, 2012, no. 4, pp. 79–82. (In Russ.)
2. Astakhov V. P., Danilov Yu. A., Dudkin V. F., Lesnikov V. P., Sidorova G. Yu., Suslov L. A., Taubkin I. I., Eskin Yu. M. Planar photodiodes based on InAs material. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 1992, vol. 18, no. 3, pp. 1–5. (In Russ.)
3. Wilmsen C. W. Oxide layers on III–V compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 1976, vol. 39, pp. 105–117. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90628-3
4. Schwartz G. P., Sunder W. A., Griffiths J. E., Gualtieri G. J. Condensed phase diagram for the In–As–O system. *Thin Solid Films*, 1982, vol. 94, no. 3, pp. 205–212. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90297-8
5. Yamaguchi M., Yamamoto N., Sugiura H., Uemura C. Thermal oxidation of InAs and characterization of the oxide film. *Thin Solid Films*, 1982, vol. 92, no. 4, pp. 361–370. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90161-4
6. Belyi V. I., Smirnova T. P., Zakharchuk N. F. On the problem of elemental BV material in the interface of native oxide/Al^{III}B^V structures. *Thin Solid Films*, 1984, vol. 113, no. 2, pp. 157–164. DOI: 10.1016/0040-6090(84)90024-5
7. Kovchavtsev A. P., Kuryshv G. L., Bazovkin V. M., Valisheva H. A., Guzev A. A., Li I. I., Kovalevskaya T. E., Panova Z. V., Efimov V. M. *Matrichnye fotopriemnye ustroystva infrakrasnogo diapazona*. Glava 1. Fotopriemniki zaryadovoi inzhetsii na arsenide indiya [Matrix photodetector devices of infrared range. Chapter 1. Photodetectors of charge injection on indium arsenide]. Novosibirsk: Nauka, 2001, pp. 10–118. (In Russ.)
8. Shirokov A. A., Markova E. A., Zakharov I. S. Electrical properties of MOS structures based on indium arsenide. *Izv. ANSSSR. Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*, 1982, vol. 18, no. 9, pp. 1459–1463. (In Russ.)
9. Gurtov V. A., Zolotov M. V., Kovchavtsev A. P., Kuryshv G. L. Space charge in MOS structures based on indium arsenide. *Mikroelektronika*, 1986, vol. 15, no. 20, pp. 142–149. (In Russ.)
10. Ereemeev S. V., Valisheva N. A., Tereshchenko O. E., Kulko-va S. E. Change in the electronic properties of an InAs (111)A surface at oxygen and fluorine adsorption. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 1, pp. 49–55. DOI: 10.1134/S1063782612010083
11. Valisheva N. A.; Levtsova T. A., Logvinsky L. M., Kovchavtsev A. P., Kuryshv G. L., Petrenko A. Z., Petrenko I. P. Influence of fluorine on the interface anode oxide–indium arsenide. *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2000, vol. 15, no. 11, pp. 1667–1675.
12. Davydov V. N., Loskutova E. A., Fefelova I. I. Influence of fluorine on the properties of systems oxide — semiconductor compound A³B⁵. *Mikroelektronika*, 1986, vol. 15, no. 5, pp. 455–459. (In Russ.)
13. Loskutova E. A., Davydov V. N., Lezina T. D. MOS–structures on InAs electric and photoelectric characteristics particularity. *Mikroelektronika*, 1985, vol. 14, no. 2, pp. 134–138. (In Russ.)
14. Aksenov M. S., Valisheva N. A., Levtsova T. A., Tereshchenko O. E. Effect of fluorine on the electrical properties of anodic oxide/InAs(111)A interface. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 3, pp. 307–311. DOI: 10.1134/S1063782614030026
15. Valisheva N. A., Guzev A. A., Kovchavtsev A. P., Kuryshv G. L., Levtsova T. A., Panova Z. V. Electrical properties of InAs–SiO₂–In₂O₃ MIS structures with a modified interface. *Russian Microelectronics*, 2009, vol. 38, no. 2, pp. 87–94. DOI: 10.1134/S1063739709020024
16. Grigorovich S. L., Volkov A. S., Lotsman A. P., Afanas'ev A. K. The composition of anodic oxide films on indium arsenide study with Auger–electron spectroscopy method. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy*, 1981, vol. 3, pp. 39–42. (In Russ.)
17. Kuznetsov V. V., Olevskii S. S., Sorokin I. N. Auger–spectroscopy study of anodic oxide films on InAs. *Elektronnaya tekhnika. Ser. Mikroelektronika*, 1980, vol. 3, pp. 77–81. (In Russ.)
18. Artamonov A. V., Astakhov V. P., Varlashov I. B., Evstaf'eva N. I., Mitasov P. V. The composition of anodic oxide films on InAs crystals. *Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*, 2015, vol. 10, no. 5, pp. 13–18. (In Russ.)
19. Valisheva N. A., Tereshchenko O. E., Levtsova T. A., Prosvirin I. P., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I., Goljashov V. A. Formation of anodic layers on InAs (111)III. Study of the chemical composition. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 4, pp. 552–558. DOI: 10.1134/S1063782612040239
20. Urch D. S., Urck M. J. ESCA (Mg) – Auger tables. London: Queen Mary College, Chemistry Department, 1981, 52 p.
21. Whelan M. V. Graphical relations between surface parameters of silicon, to be used in connection with MOS–capacitance measurements. *Philips Res. Repts*, 1965, vol. 20, pp. 620–632. URL: http://www.extra.research.philips.com/hera/people/aarts/_Philips%20Bound%20Archive/PRRep/PRRep-20-1965-620.pdf
22. Gurtov V. A. *Tverdotel'naya elektronika* [Solid–state electronics]. Moscow, 2005, 76 p. (In Russ.)

Information about authors:

Anton V. Artamonov¹: Researcher; **Vladimir P. Astakhov**²: Dr. Sci. (Eng.), Chief Specialist, ko-ckb@mail.ru; **Igor B. Warlashov**^{3,4}: Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor (3), Senior Researcher (4), WarlashovIB@mpei.ru; **Pavel D. Gindin**²: Dr. Sci. (Eng.), General Manager; **Natalia I. Evstafieva**²: Head of Department; **Pavel V. Mitasov**³: Postgraduate Student, mitasovpv@rambler.ru; **Irina N. Miroshnikova**^{3,4}: Dr. Sci. (Eng.), Head of Department Electronics and Nanoelectronics (3), Senior Researcher (4), MiroshnikovaIN@mpei.ru

§ Corresponding author

Received June 14, 2017

УДК 621.315

Синтез и магнетосопротивление кристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0,007$)

© 2017 г. А. В. Кочура^{1,§}, Л. Н. Овешников^{2,3}, А. Ф. Князев⁴, А. П. Кузьменко¹,
А. Б. Давыдов³, С. Ю. Гаврилкин³, Е. А. Пилук⁵, В. С. Захвалинский⁵,
В. А. Кульбачинский^{2,6}, Б. А. Аронзон^{2,3}

¹ Юго-Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Акад. Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия

³ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп., д. 53, Москва, 119991, Россия

⁴ Курский монтажный техникум, ул. Советская, д. 14, Курск, 305016, Россия

⁵ Белгородский национальный исследовательский университет,
ул. Победы, д. 85, Белгород, 308015, Россия

⁶ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия

Аннотация. Описана процедура синтеза твердых растворов $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{—Zn}_3\text{As}_2$ (в дальнейшем, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) из паровой фазы. Синтезированы монокристаллы твердого раствора $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Результаты сканирующей электронной микроскопии и дифракции электронов свидетельствуют о высоком кристаллическом совершенстве изученного образца. Исследована его структура и морфология поверхности, содержащей ростовые зародыши и плоскости скола. В области низких температур выявлены гигантское анизотропное магнетосопротивление, а также осцилляции Шубникова—де Гааза. Полученные результаты указывают на сохранение особенностей фазы дираковского полуметалла для твердого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ с низким содержанием цинка. В то же время присутствуют указания на возможные отличия от свойств исходного материала Cd_3As_2 .

Ключевые слова: арсенид кадмия, арсенид цинка, твердый раствор, синтез из паровой фазы, дираковский полуметалл, анизотропное магнетосопротивление, эффект Шубникова—де Газа

Введение

Развитие современных технологий во многом связана с использованием материалов, обладающих принципиально новыми свойствами. Одними из наиболее перспективных новых классов материалов являются дираковские и вейлевские полуметаллы [1]. Ключевой особенностью подобных систем является инвертированный энергетический спектр носителей заряда. При определенной комбинации различных элементов симметрии системы в некоторых точках зоны Бриллюэна зоны разрешенных состояний

могут касаться друг друга, образуя бесщелевые состояния с линейным законом дисперсии и жесткой связью направлений спина и импульса. Эти состояния характеризуются определенной киральностью (хиральностью), $C = \pm 1$, определяющей направленность их спиновой структуры. Дираковский полуметалл (ДПМ) — это система, в которой одной точке касания зон (дираковской точке) соответствует две группы носителей заряда с разными киральностями. Подобные системы рассматриваются как некий аналог трехмерного графена, а потому представляют значительный интерес как для фундаментальной науки, так и для потенциальных приложений.

Кочура Алексей Вячеславович^{1,§} — канд. физ.-мат. наук, заместитель директора, e-mail: akochura@gmail.com; Овешников Леонид Николаевич^{2,3} — канд. физ.-мат. наук, инженер-исследователь, e-mail: Oveshln@gmail.com; Князев Анатолий Федорович⁴ — канд. физ.-мат. наук, e-mail: tol46@mail.ru; Кузьменко Александр Павлович¹ — доктор физ.-мат. наук, директор, e-mail: apk3527@mail.ru; Давыдов Александр Борисович³ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: sanyadav@yandex.ru; Гаврилкин Сергей Юрьевич³ — научный сотрудник, e-mail: gavrs@lebedev.ru; Пилук Евгений Александрович⁵ — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: piluk@yandex.ru; Захвалинский Василий Сергеевич⁵ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: v_zahval@mail.ru; Кульбачинский Владимир Анатольевич^{2,6} — доктор физ.-мат. наук, начальник отдела, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru; Аронзон Борис Аронович^{2,3} — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, e-mail: aronzon@mail.ru

§ Автор для переписки.

Среди различных материалов, в которых, теоретически, может реализовываться фаза ДПМ, экспериментальные подтверждения наличия нетривиальных свойств были получены лишь для немногих систем. Одной из таких систем являются монокристаллы Cd_3As_2 , в которых недавно были экспериментально обнаружены: наличие нетривиальной фазы осцилляций Шубникова—де Гааза [2], гигантское линейное магнетосопротивление [3, 4], генерация фотоЭДС на контакте «металл — нанокристалл Cd_3As_2 » [5], нетривиальный фотоэлектромагнитный эффект [6]. Крайне высокие значения подвижностей носителей заряда в Cd_3As_2 , а также сверхмалое время отклика (6,9 пс) на падающее электромагнитное излучение [7], делают этот материал перспективным для использования в различных электронных устройствах, в том числе, работающих в терагерцевом диапазоне [7, 8].

Несмотря на возрастающее количество работ, посвященных исследованию свойств ДПМ, на данный момент подобные исследования находятся только на ранней стадии, и существует ряд актуальных проблем в этой области. Одной из них является довольно высокое дефектообразование при росте кристаллов Cd_3As_2 , которое не только ухудшает их структурные качества, но и увеличивает концентрацию носителей заряда. Для более эффективного проявления свойств ДПМ необходимо, чтобы уровень Ферми был расположен максимально близко к дираковской точке. Добавление различных компонент в получаемые кристаллы может не только компенсировать собственные дефекты, но и привести к появлению у системы новых свойств. Поэтому использование в качестве объекта исследования монокристаллов твердых растворов на основе Cd_3As_2 позволит расширить представления о топологических фазах в подобных материалах и определить условия для их использования в практических приложениях.

Ниже описана процедура синтеза кристаллов твердых растворов $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{—Zn}_3\text{As}_2$ (в дальнейшем, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) и приведены результаты исследования структурных свойств и низкотемпературного магнетосопротивления монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$.

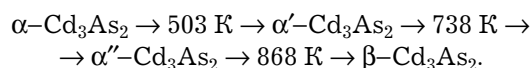


Рис. 1. Схема получения монокристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ из паровой фазы

Fig. 1. Scheme of obtaining single crystals $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ from the vapor phase

Образцы и методы исследования

Полиморфизм является характерной особенностью Cd_3As_2 , который может кристаллизоваться в четырех модификациях: α (п.г. $I4_1cd$), α' (п.г. $P4_2/nbc$), α'' (п.г. $P4_2/nmc$) и β (п.г. $P4_232$), где α — наиболее низкотемпературная фаза; β — высокотемпературная. Фазовые изменения кристаллической структуры Cd_3As_2 при повышении температуры от комнатной происходят по схеме [9]:



Для твердых растворов арсенида кадмия и цинка, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ в области составов $0,45 < x < 0,74$ при температурах вблизи комнатной обнаружена дополнительная фаза — α''' (п.г. $I4_1/amd$) [9, 10].

Расплавные методы — метод Бриджмена, метод Чохральского, метод направленной кристаллизации в температурном градиенте — не позволяют получить качественные монокристаллы Cd_3As_2 из-за того, что при $T = 868 \text{ K}$ арсенид кадмия испытывает фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha''$, который, в основном, обуславливает появление дефектов и увеличение концентрации носителей заряда (выше 10^{17} — 10^{18} см^{-3}). Снизить это значение до 10^{15} — 10^{16} см^{-3} при использовании расплавных методов удастся при выращивании твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$, легированных компенсирующей примесью [11, 12].

В то же время кристаллы Cd_3As_2 , выращенные из паровой фазы при температуре осаждения ниже перехода $\beta \rightarrow \alpha''$, являются более совершенными и имеют подвижность носителей заряда на несколько порядков превышающую полученную в кристаллах, выращенных из расплава, и достигающую $9 \cdot 10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 5 \text{ K}$ [13]. Также и для твердого раствора $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ наиболее качественные монокристаллы ранее получали из паровой фазы [14]. Арсениды кадмия и цинка сублимируют при относительно невысоких температурах, и при этом они разлагаются на элементарные составляющие: Cd , Zn , As . Это использовали при получении монокристаллов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$.

Предварительно очищенный сублимацией в вакууме арсенид кадмия массой 40—60 г и цинк в количестве до 6 г загружали в противоположные части пирексовой ампулы диаметром 30 мм и длиной 300 мм. Затем ампулу откачивали до давления $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$, герметизировали и помещали в горизонтальную двухзонную печь с температурой зоны испарения в интервале 520—600 °C, а зоны осаждения 450—500 °C. Расположение ампулы было таким, что навеска арсенида кадмия располагалась в зоне испарения, а цинк — в зоне осаждения (рис. 1). Синтез продолжали в течение 10—15 ч. За это время в зоне осаждения вырастали монокристаллы твер-

дых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. За один цикл синтеза удавалось получить несколько десятков монокристаллов длиной до 30 мм и сечением до $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$. Этот метод синтеза является простым и дешевым. Однако по сравнению с более сложными способами получения монокристаллов из паровой фазы с применением транспортных газов он более чувствителен к изменению температуры в зоне осаждения. Это приводит к тому, что вырастающие в течение одного цикла монокристаллы твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ могут отличаться по составу, как от исходной шихты, так и друг от друга.

Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–6610LV (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X–MaxN (Oxford Instruments, Англия). Точность анализа элементного состава поверхности составляла 0,1 %, количественный состав рассчитывали из регистрируемого энергетического спектра эмитированного рентгеновского излучения. При съемке применяли детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов.

Электроннографическое изображение поверхности получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM–2100 (Jeol, Япония).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли при комнатной температуре с помощью конфокального микроспектрометра КРС OmegaScope™ (AIST–NT Inc., США) с длиной волны лазерного излучения 532 нм, мощностью 50 мВт и размером пятна сфокусированного света на поверхности образца ~500 нм. Спектральное разрешение прибора составляло $0,8 \text{ см}^{-1}$.

Исследование транспортных свойств проводили по стандартной четырехточечной схеме на автоматизированном комплексе PPMS–9 (Quantum Design, США). Измерения проводили на переменном токе прямоугольной формы с частотой 13 Гц в магнитных полях до 9 Тл. Использовали две ориентации магнитного поля:

- перпендикулярно плоскости держателя образца;
- параллельно ей и одновременно параллельно направлению тока через образец.

Результаты и их обсуждение

Твердые растворы $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ образуют непрерывный ряд ($0 \leq x \leq 1$). При этом ширина запрещенной зоны вблизи температур жидкого гелия также изменяется непрерывно от $-0,1 \text{ эВ}$ ($x = 0$) до $1,07 \text{ эВ}$ ($x = 1$) по линейному закону [15]. Оценка значения x_c , при котором происходит переход ДПМ–полупроводник, неоднозначна. Для серии образцов, выращенных из газовой фазы, результаты исследования фотоэлектромагнитного эффекта

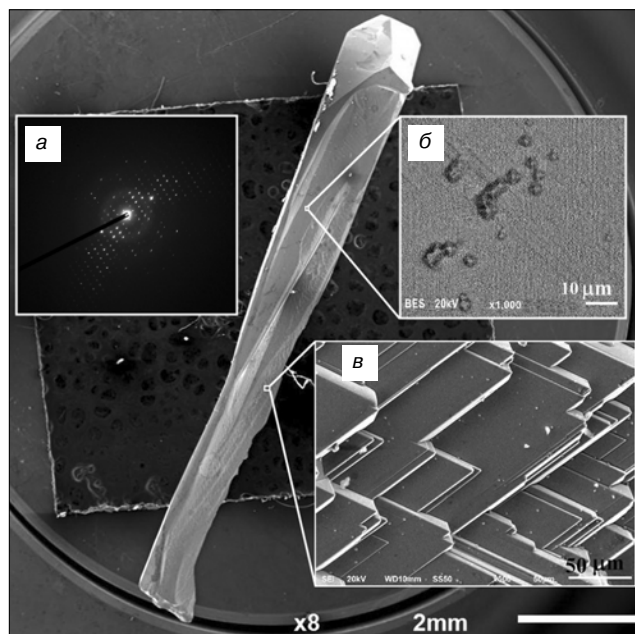


Рис. 2. Изображение образца $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа с картиной дифракции электронов (а), увеличенными участками его поверхности, содержащими ростовые зародыши (б) и плоскости скола (в)

Fig. 2. Image of the sample $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ obtained using a scanning electron microscope with a picture of electron diffraction (a) enlarged areas of its surface containing growth nuclei (b) and cleavage plane (c)

свидетельствуют о том, что переход происходит в диапазоне составов $0,045 < x < 0,25$ [6]. Однако исследования магнетотранспорта в кристаллах, выращенных из расплава, показали, что $x_c \approx 0,38$ [16]. Подобные расхождения стимулируют необходимость более подробного исследования перехода ДПМ–полупроводник в твердых растворах $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. При этом кристаллы с малым содержанием Zn должны обладать более высоким кристаллическим совершенством, чем кристаллы нелегированного Cd_3As_2 , но также должны проявлять характерные свойства ДПМ. Поэтому для исследования был отобран образец с наименьшим содержанием цинка (рис. 2). Методом ЭДРС был определен его элементный состав: 0,42 % (ат.) Zn, 59,38 % (ат.) Cd, 40,2 % (ат.) As, что соответствует $x \approx 0,007$.

Четкая периодическая структура электронограммы (см. рис. 2, а) указывает на высокое кристаллическое совершенство образца и отсутствие дефектов, связанных с легированием атомами цинка. Кристаллическая решетка — тетрагональная с параметрами $a = 1,27 \text{ нм}$ и $c = 2,54 \text{ нм}$, что хорошо согласуется с табличными значениями $a = 1,26461 \text{ нм}$ и $c = 2,54378 \text{ нм}$, для $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ [9]. На грани образца удалось обнаружить ростовые зародыши октаэдрической формы размером ~1 мкм (см. рис. 2, б). В работе [5] показано, что подобные октаэдры могут формироваться при синтезе наноструктур и частиц Cd_3As_2 субмикрометровых размеров из паровой фазы. Причем направление $[001]$ кристаллической

решетки расположено вдоль основной диагонали октаэдра, а боковые грани формируются плоскостями из совокупности $\{112\}$. Направление $[112]$ является наиболее вероятным направлением роста монокристалла, поскольку свободная поверхностная энергия грани (112) минимальна по сравнению с остальными гранями, а среднее расстояние между слоями атомов вдоль направления $[112]$ велико (0,73 нм) [17]. Поэтому плоскость (112) является естественной плоскостью скола для монокристаллов $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ [5, 18], что и наблюдали для монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ (см. рис. 2, в).

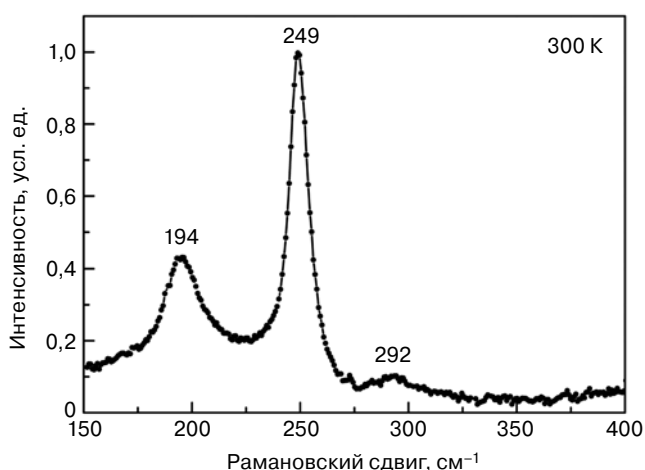


Рис. 3. Спектр КРС для исследуемого образца $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$, полученный при комнатной температуре

Fig. 3. Raman spectrum for the test sample $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ obtained at room temperature

Спектр КРС исследуемого образца представлен на рис. 3. Он имеет два четко различимых пика ~ 194 и 249 см^{-1} и один слабый пик $\sim 292\text{ см}^{-1}$. Подобная картина была обнаружена ранее при исследовании монокристаллических микро- и нанокристаллов, а также тонких пленок Cd_3As_2 вблизи комнатной температуры [19—22]. Колебательный спектр КРС для $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ описывается характерными для пространственной группы $I4_1cd$ неприводимыми представлениями: $\Gamma_R = 26A_1 + 27B_1 + 27B_2 + 65E$. Всего КРС-спектр должен содержать 145 активных мод. Экспериментально к настоящему времени их обнаружено только 44 с максимальным волновым числом $221,8\text{ см}^{-1}$ [23]. Детальное изучение спектров КРС для Cd_3As_2 при различных температурах показало, что шесть наиболее сильных осцилляторов (моды B_{1g}) имеют значения волнового числа в интервале $187,5\text{—}206,3\text{ см}^{-1}$ и при высоких температурах могут сливаться в один широкий максимум вблизи 190 см^{-1} [23]. Пики вблизи 249 и 292 см^{-1} , наблюдаемые нами, не относятся к основным колебаниям решетки, но являются характерными для Cd_3As_2 . Их природа до конца не выяснена, ее связывают с наличием дефектов (вакансий Cd) и рассеянием на дираковской электронной системе, как отдельных фононов, так и коллективных плазмонных возбуждений [23].

Магнетосопротивление

На рис. 4 показаны магнетосопротивление (МС) образца, измеренное при температуре 4,2 К в различных ориентациях магнитного поля, и результаты

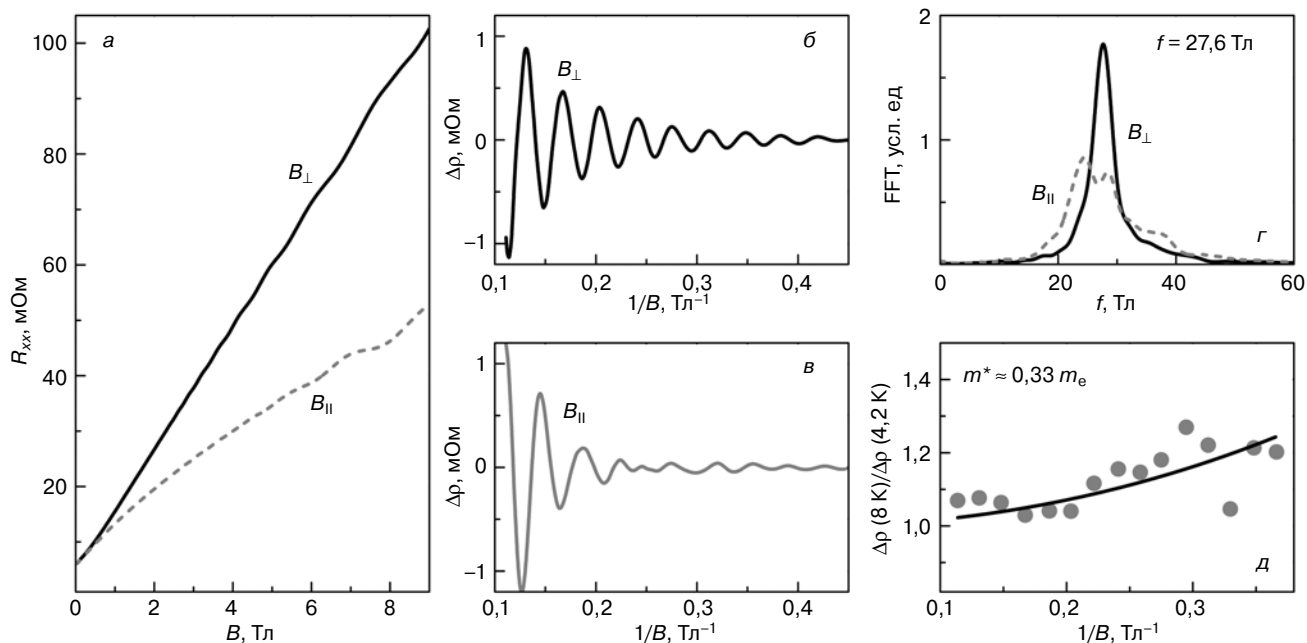


Рис. 4. Магнетосопротивление образца $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ при температуре 4,2 К и различных ориентациях магнитного поля (а), осцилляции Шубникова—де Гааза (б, в) и их Фурье-спектр (г), отношение амплитуд осцилляций поперечного магнетосопротивления при 4,2 и 8 К (д) (точки — экспериментальные данные; линия — аппроксимация по формуле (1))

Fig. 4. Sample magnetoresistance $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$ at a temperature of 4.2 K and various orientations of the magnetic field (a), Shubnikov—de Haas oscillations (б, в) and their Fourier spectrum (г), the ratio of the amplitudes of the transverse oscillations magnetoresistance at 4.2 and 8 K (д) (points are experimental data; line is approximation by formula (1))

его анализа. На представленных кривых отчетливо видны осцилляции Шубникова—де Гааза (**ШдГ**). Из рис. 4 также видно, что неосциллирующая часть поперечного МС $R(B_{\perp})$ линейна в полях $B > 1$ Тл и имеет гигантское значение (более 150 %/Тл). Планарное МС нелинейно по B и заметно меньше по величине (примерно в 2 раза), чем поперечное (см. рис. 4, а).

Линейное МС в тривиальном случае может быть связано с одной из трех причин:

- наличие открытой поверхности Ферми (модель Капицы);
- достижение ультраквантового предела (модель Абрикосова [24]);
- наличие сильных неоднородностей (модель Париша—Литлвуда [25]).

Теоретические расчеты и данные экспериментов показали, что поверхность Ферми в нелегированном Cd_3As_2 с невысокой ($< 10^{18} \text{ см}^{-3}$) концентрацией носителей заряда представляет собой два практически сферических эллипсоида [26], т. е. является замкнутой. Ультраквантовый предел в нашем случае не достигается, поскольку линейное МС начинается в полях, меньше поля начала осцилляций ШдГ. Наличие сильных неоднородностей кристалла противоречит результатам, описанным выше. Ранее предполагалось, что в кристаллах Cd_3As_2 линейное МС может возникать из-за малых неоднородностей, например вакансий мышьяка, приводящих к флуктуациям подвижностей носителей заряда [27]. Подобная модель качественно похожа на модель Париша—Литлвуда, поэтому связанное с ним МС должно быть слабоанизотропным по отношению к ориентации поля. А наблюдаемая существенная анизотропия МС может быть связана с проявлением киральной аномалии [28], которая должна приводить к появлению отрицательного МС.

Наблюдаемые осцилляции ШдГ также оказались анизотропными. Из рис. 4, б и в видно, что осцилляции в поперечном поле имеют единственную частоту. Осцилляции в планарном поле имеют более сложную форму, поскольку в них присутствуют биения. Фурье-спектры этих осцилляций (см. рис. 4, г) свидетельствуют о том, что в планарном поле в осцилляциях присутствуют две близкие частоты, которые и обуславливают подобную форму биений. Такую анизотропию осцилляций ШдГ уже наблюдали для монокристаллов нелегированного Cd_3As_2 [26]. Ее объясняли тем, что в определенных кристаллографических направлениях между эллипсоидами, соответствующими двум дираковским точкам, возможен нестинг.

Пользуясь тем, что поперечные осцилляции ШдГ содержат лишь одну частоту, была определена эффективная масса носителей заряда m^* в исследуемом кристалле $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Для этого использовали стандартную формулу отношения амплитуд осцилляций при двух температурах $T_1 > T_2$:

$$\frac{\Delta\rho(T_2)}{\Delta\rho(T_1)} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T_1}{\hbar\omega_c}\right)}{\sinh\left(\frac{2\pi^2 k_B T_2}{\hbar\omega_c}\right)}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; $\hbar$ — редуцированная постоянная Планка; $\omega_c = eB/m^*$ — циклотронная частота; e — заряд электрона. Эффективная масса, определенная из уравнения (1) при $T_1 = 8$ К и $T_2 = 4,2$ К (см. рис. 4, д), составляет $m^* \approx 0,033m_e$ (где m_e — масса свободного электрона). Подобное значение хорошо согласуется с величиной $m^* \approx 0,023 - 0,043m_e$ для нелегированных кристаллов Cd_3As_2 [27].

Стоит отметить, что при расчете концентрации носителей заряда из осцилляций ШдГ в действительности определяется объем поверхности Ферми V_F , так что

$$n_{\text{SDH}} = \gamma \frac{V_F}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (2)$$

где γ — кратность вырождения спектра. В обычных системах учитывают только спиновое вырождение, для которого $\gamma = 2$. Однако в случае Cd_3As_2 полагают, что присутствуют две эллипсоидальные поверхности Ферми, каждая из которых вырождена по киральности, т. е. $\gamma = 4$. Из рис. 4, г видно, что частота осцилляций ШдГ, не считая расщепления, практически не зависит от ориентации магнитного поля. Это позволяет предположить, что форма поверхности Ферми почти сферическая. Таким образом, получается, что $n_{\text{SDH}} \approx \gamma \cdot 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Ранее в работе [6] для образцов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ близкого к изучаемому нами составу ($x = 0,07$) были экспериментально определены концентрации и подвижности носителей заряда с помощью эффекта Холла. Учитывая, что холловская концентрация обычно равна или превосходит n_{SDH} , а исследуемый образец должен быть близок по параметрам к образцам, исследованным в работе [6], вероятнее, что в рассматриваемом случае $\gamma = 2$. При этом подвижность носителей заряда составляет $\sim 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Полученные результаты свидетельствуют об устойчивости фазы ДПМ в Cd_3As_2 при добавлении цинка. Однако за счет меньшей массы атомов Zn в системе может измениться спин-орбитальное взаимодействие, влияющее на свойства ДПМ, что обуславливает значительный интерес к дальнейшему изучению твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ различных составов.

Заключение

Из паровой фазы выращены игольчатые монокристаллы твердых растворов $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. Исследованы структурные свойства и низкотемпературное МС монокристалла $(\text{Cd}_{0,993}\text{Zn}_{0,007})_3\text{As}_2$. Данные сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и спектроскопии КРС свидетельствуют о его высоком кристаллическом совер-

шенстве. В области низких температур наблюдается гигантское анизотропное МС, а также осцилляции ШдГ. Полученные результаты указывают на сохранение особенностей фазы ДПМ при низком содержании цинка в кристалле. Установлено, что низких температурах в монокристалле $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ наблюдается высокая подвижность носителей заряда ($\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) при их концентрации менее 10^{18} см^{-3} . Однако присутствуют указания на возможные отличия от свойств нелегированного Cd_3As_2 .

Библиографический список

1. Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three dimensional solids // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90, Iss. 1. P. 015001. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015001
2. He L. P., Hong X. C., Dong J. K., Pan J., Zhang Z., Zhang J., Li S. Y. Quantum transport evidence for three-dimensional Dirac semimetal phase in Cd_3As_2 // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113, N 24. P. 246402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246402
3. Feng J., Pang Y., Wu D., Wang Z., Weng H., Li J., Dai X., Fang Z., Shi Y., Lu L. Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 with Fermi surfaces close to the Dirac points // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92, Iss. 8. P. 081306(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.081306
4. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures // *RSC Advances*. 2017. V. 7, N 29. P. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
5. Li C.-Z., Zhu R., Ke X., Zhang J.-M., Wang L. X., Zhang L., Liao Z.-M., Yu D.-P. Synthesis and photovoltaic properties of Cd_3As_2 faceted nanoplates and nano-octahedrons // *Cryst. Growth Design*. 2015. V. 15, N 7. P. 3264—3270. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00399
6. Galeeva A. V., Krylov I. V., Drozdov K. A., Knjazev A. F., Kochura A. V., Kuzmenko A. P., Zakhvalinskii V. S., Danilov S. N., Ryabova L. I., Khokhlov D. R. Electron energy relaxation under terahertz excitation in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ Dirac semimetals // *Belstein J. Nanotechnology*. 2017. V. 8, N 1. P. 167—171. DOI: 10.3762/bjnano.8.17
7. Wang Q., Li C.-Z., Ge S., Li J.-G., Lu W., Lai J., Liu X., Ma J., Yu D.-P., Liao Z.-M., Sun D. Ultrafast broadband photodetectors based on three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Nano Lett.* 2017. V. 17, N 2. P. 834—841. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04084
8. Walowski J., Munzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120, N 14. P. 140901. DOI: 10.1063/1.4958846
9. Arushanov E. K. Crystal growth and characterization of P_3V_2 compounds // *Prog. Crystal. Growth. Charact.* 1981. V. 3, N 2—3. P. 211—255. DOI: 10.1016/0146-3535(80)900200-9
10. Володина Г. Ф., Захвалинский В. С., Кравцов В. Х. Кристаллическая структура $\alpha''-(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.26$) // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 4. С. 561—565. DOI: 10.7868/S0023476113040231
11. Arushanov E. K. P_3V_2 Compounds and Alloys // *Prog. Crystal. Growth. Charact.* 1992. V. 25, N 3. P. 131—201. DOI: 10.1016/0960-8974(92)90030-T
12. Белогорохов А. И., Захаров И. С., Князев А. Ф., Кочура А. В. Фотоэлектрические явления в кристаллах $\text{Cd}_{1.23}\text{Zn}_{1.77}\text{As}_2$, легированных селеном // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36, № 7. С. 788—791.
13. Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R. J., Ong N. P. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Nature Materials*. 2015. V. 14, N 3. P. 280—284. DOI: 10.1038/nmat4143
14. Lovett D. R. Semimetals and narrow band semiconductors. London: Pion Limited, 1977. 256 p.
15. Арушанов Э. К., Князев А. Ф., Натепров А. Н., Радауцан С. И. Зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ от состава // *ФТП*. 1983. Т. 17, № 7. С. 1202—1204.
16. Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S. Topological phase transition in single crystals of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ // *Scientific Reports*. 2017. V. 7, N 1. P. 3148. DOI: 10.1038/s41598-017-03559-2
17. Sankar R., Neupane N., Xu S.-Y., Butler C. J., Zeljkovic I., Muthuselvar I. P., Huang F.-T., Guo S.-T., Karna S. K., Chu M.-W., Lee W.L., Lin M.-T., Jayavel R., Madhavan V., Hasan M. Z., Chou F. C. Large single crystal growth, transport property, and spectroscopic characterization of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. P. 12966. DOI: 10.1038/srep12966
18. Ali M. N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B. B., Yazdani A., Cava R. J. The crystal and electronic structures of Cd_3As_2 , the three-dimensional analogue of graphene // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. P. 4062—4067. DOI: 10.1021/ic403163d
19. Schonher P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106, N 1. P. 013115. DOI: 10.1063/1.4905564
20. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures // *RSC Advances*. 2017. V. 7, N 29. P. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
21. Cheng P., Zhang C., Liu Y., Yuan X., Song F., Sun Q., Zhou P., Zhang D. W., Xiu F. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films // *New J. Phys.* 2016. V. 18, N 8. P. 083003. DOI: 10.1088/1367-2630/18/8/083003
22. Kochura A. V., Marenkin S. F., Ril A. I., Zheludkevich A. L., Abakumov P. V., Knjazev A. F., Dobromyslov M. B. Growth and characterization of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ composite // *J. Nano- and Electron. Phys.* 2015. V. 7, N 4. P. 04079. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44550>
23. Sharafiev A., Gnezdilov V., Sankar R., Chou F. C., Lemmens P. Optical phonon dynamics and electronic fluctuations in the Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95, N 23. P. 235148. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.235148
24. Abrikosov A. A. Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2003. V. 36, N 35. P. 9119—9131. DOI: 10.1088/0305-4470/36/35/301
25. Parish M. M., Littlewood P. B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors // *Nature*. 2003. V. 426, N 6963. P. 162—166. DOI: 10.1038/nature02073
26. Zhao Y., Liu H., Zhang C., Wang H., Wang J., Lin Z., Xing Y., Lu H., Liu J., Wang Y., Brombosz S. M., Xiao Z., Jia S., Xie X. C., Wang J. Anisotropic Fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Phys. Rev. X*. 2015. V. 5, N 3. P. 031037. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031037
27. Narayanan A., Watson M. D., Blake S. F., Bruyant N., Drigo L., Chen Y. L., Prabhakaran D., Yan B., Felser C., Kong T., Canfield P. C., Coldea A. I. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n -doped Cd_3As_2 // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114, N 11. P. 117201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.117201
28. Li H., He H., Lu H.-Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.-Q., Wang J. Negative magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Nature Comm.* 2016. V. 7. P. 10301. DOI: 10.1038/ncomms10301

Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 17-12-01345). А. П. Кузьменко благодарит Министерство образования и науки РФ за поддержку исследований комбинационного рассеяния света (грант № 16.2814.2017/ПЧ).

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 134–141.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-134-141

Synthesis and magnetoresistance of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.007$) crystals

A. V. Kochura^{1,§}, L. N. Oveshnikov^{2,3}, A. F. Knjazev⁴, A. P. Kuzmenko¹, A. B. Davydov³, S. Yu. Gavrilkin³,
E. A. Pilyuk⁵, V. S. Zakhvalinskii⁵, V. A. Kulbachinskii^{2,6}, B. A. Aronzon^{2,3}

¹ South–West State University, 94 50 Let Oktyabrya Str. 305040 Kursk, Russia

² National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

³ P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninskii Prosp., 119991 Moscow, Russia

⁴ Kursk Construction College, 14 Sovetskaya Str., 305016 Kursk, Russia

⁵ State University of Belgorod, 85 Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia

⁶ M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

Abstract. The vapor phase growth of Cd_3As_2 — Zn_3As_2 (in the following $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$) solid solutions process is described. The $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ solid solution single crystals were synthesized. Scanning electron microscopy and electron diffraction data suggest high crystalline quality of studied sample. Its structure and surface morphology, indicating the presence of growth nuclei and cleavage planes, were investigated. Giant anisotropic magnetoresistance and Shubnikov — de Haas oscillations were observed at low temperatures. Obtained results suggests that peculiarities of Dirac semimetal phase persist in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ solid solution at low zinc content. At the same time, there are indications of some differences with initial Cd_3As_2 properties.

Keywords: cadmium arsenide, zinc arsenide, solid solution, vapor phase synthesis, Dirac semimetal, anisotropic magnetoresistance, Shubnikov—de Haas effect

References

- Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three dimensional solids. *Rev. Mod. Phys.*, 2018, vol. 90, no. 1, p. 015001. DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015001
- He L. P., Hong X. C., Dong J. K., Pan J., Zhang Z., Zhang J., Li S. Y. Quantum transport evidence for three-dimensional Dirac semimetal phase in Cd_3As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 2014, vol. 113, no. 24, p. 246402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.246402
- Feng J., Pang Y., Wu D., Wang Z., Weng H., Li J., Dai X., Fang Z., Shi Y., Lu L. Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 with Fermi surfaces close to the Dirac points. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 92, no. 8, p. 081306(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.081306
- Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 29, pp. 17689–17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d
- Li C.-Z., Zhu R., Ke X., Zhang J.-M., Wang L. X., Zhang L., Liao Z.-M., Yu D.-P. Synthesis and photovoltaic properties of Cd_3As_2 faceted nanoplates and nano-octahedrons. *Cryst. Growth Design*, 2015, vol. 15, no. 7, pp. 3264–3270. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00399
- Galeeva A. V., Krylov I. V., Drozdov K. A., Knjazev A. F., Kochura A. V., Kuzmenko A. P., Zakhvalinskii V. S., Danilov S. N., Ryabova L. I., Khokhlov D. R. Electron energy relaxation under terahertz excitation in $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ Dirac semimetals. *Belstein J. Nanotechnology*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 167–171. DOI: 10.3762/bjnano.8.17
- Wang Q., Li C.-Z., Ge S., Li J.-G., Lu W., Lai J., Liu X., Ma J., Yu D.-P., Liao Z.-M., Sun D. Ultrafast broadband photodetectors based on three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nano Letters*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 834–841. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04084
- Walowski J., Munzenberg M. Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 120, no. 14, p. 140901. DOI: 10.1063/1.4958846
- Arushanov E. K. Crystal growth and characterization of In_3V_2 compounds. *Prog. Crystal. Growth. Charact.*, 1981, vol. 3, no. 2–3, pp. 211–255. DOI: 10.1016/0146-3535(80)90020-9
- Volodina G. F., Zakhvalinskii V. S., Kravtsov V. Kh. Crystal structure of $\alpha''-(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)_3\text{As}_2$ ($x = 0.26$). *Crystallography Reports*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 563–567. DOI: 10.1134/S1063774513040226
- Arushanov E. K. In_3V_2 compounds and alloys. *Prog. Crystal. Growth. Charact.*, 1992, vol. 25, no. 3, pp. 131–201. DOI: 10.1016/0960-8974(92)90030-T
- Belogorokhov A. I., Zakharov I. S., Knyazev A. F., Kochura A. V. Photoelectric properties of Se-doped $\text{Cd}_{1.23}\text{Zn}_{1.77}\text{As}_2$ crystals. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 653–656. DOI: 10.1007/BF02758414
- Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R. J., Ong N. P. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Materials*, 2015, vol. 14, no. 3, pp. 280–284. DOI: 10.1038/nmat4143
- Lovett D. R. Semimetals and narrow band semiconductors. London: Pion Limited, 1977. 256 p.
- Arushanov E. K., Knyazev A. F., Nateprov A. N., Radautsan S. I. Energy gap dependence of $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ on composition. *Semiconductors*, 1983, vol. 17, no. 7, pp. 759–761.
- Lu H., Zhang X., Bian Y., Jia S. Topological Phase Transition in Single Crystals of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, p. 3148. DOI: 10.1038/s41598-017-03559-2
- Sankar R., Neupane N., Xu S.-Y., Butler C. J., Zeljkovic I., Muthuselvar I. P., Huang F.-T., Guo S.-T., Karna S. K., Chu M.-W., Lee W.-L., Lin M.-T., Jayavel R., Madhavan V., Hasan M. Z., Chou F. C. Large single crystal growth, transport property, and spectroscopic characterization of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 12966. DOI: 10.1038/srep12966
- Ali M. N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B. B., Yazdani A., Cava R. J. The crystal and electronic structures of Cd_3As_2 , the three-

Information about authors:

Alexey V. Kochura^{1,§}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Director (akochura@gmail.com); **Leonid N. Oveshnikov**^{2,3}: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Research Engineer (Oveshln@gmail.com); **Anatoly F. Knjazev**⁴: Dr. Sci. (Phys.–Math.) (tol46@mail.ru); **Alexander P. Kuzmenko**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Director (apk3527@mail.ru); **Alexander B. Davydov**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (sanyadav@yandex.ru); **Sergey Yu. Gavrilkin**³: Researcher (gavrs@lebedev.ru); **Evgeny A. Pilyuk**⁵: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (pilyuk@yandex.ru); **Vasily S. Zakhvalinskii**⁵: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (v_zaxval@mail.ru); **Vladimir A. Kulbachinskii**^{2,6}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (kulb@mig.phys.msu.ru); **Boris A. Aronzon**^{2,3}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher (aronzon@mail.ru)

§ Corresponding author

dimensional electronic analogue of grapheme. *Inorganic Chemistry*, 2014. vol. 53, pp. 4062—4067. DOI: 10.1021/ic403163d

19. Schonher P., Hesjedal T. Structural properties and growth mechanism of Cd_3As_2 nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, no. 1, p. 013115. DOI: 10.1063/1.4905564

20. Zhang K., Pan H., Zhang M., Wei Z., Gao M., Song F., Wang X., Zhang R. Controllable synthesis and magnetotransport properties of Cd_3As_2 Dirac semimetal nanostructures. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 29, pp. 17689—17696. DOI: 10.1039/c7ra02847d

21. Cheng P., Zhang C., Liu Y., Yuan X., Song F., Sun Q., Zhou P., Zhang D. W., Xiu F. Thickness-dependent quantum oscillations in Cd_3As_2 thin films. *New J. Phys.*, 2016, vol. 18, no. 8, p. 083003. DOI: 10.1088/1367-2630/18/8/083003

22. Kochura A. V., Marenkin S. F., Ril A. I., Zheludkevich A. L., Abakumov P. V., Knjazev A. F., Dobromyslov M. B. Growth and characterization of $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$ composite. *J. Nano- and Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04079. URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44550>

23. Sharafiev A., Gnezdilov V., Sankar R., Chou F. C., Lemmens P. Optical phonon dynamics and electronic fluctuations in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 23, p. 235148. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.235148

24. Abrikosov A. A. Quantum linear magnetoresistance; solution of an old mystery. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 2003, vol. 36, no. 35, pp. 9119—9131. DOI: 10.1088/0305-4470/36/35/301

25. Parish M. M., Littlewood P. B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature*, 2003, vol. 426, no. 6963, pp. 162—166. DOI: 10.1038/nature02073

26. Zhao Y., Liu H., Zhang C., Wang H., Wang J., Lin Z., Xing Y., Lu H., Liu J., Wang Y., Brombosz S. M., Xiao Z., Jia S., Xie X. C., Wang J. Anisotropic Fermi surface and quantum limit transport in high mobility three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Phys. Rev. X*, 2015, vol. 5, no. 3, p. 031037. DOI: 10.1103/PhysRevX.5.031037

27. Narayanan A., Watson M. D., Blake S. F., Bruyant N., Drigo L., Chen Y. L., Prabhakaran D., Yan B., Felser C., Kong T., Canfield P. C., Coldea A. I. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n -doped Cd_3As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 114, no. 11, p. 117201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.117201

28. Li H., He H., Lu H.-Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.-Q., Wang J. Negative magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 . *Nature Comm.*, 2016, vol. 7, p. 10301. DOI: 10.1038/ncomms10301

Acknowledgments. *The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-12-01345). A. P. Kuzmenko thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for supporting the research of Raman scattering (Grant No. 16.2814.2017/PC).*

Received April 14, 2017

* * *

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 142—147.

DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-142-147

УДК 621.315

Напряжения в пластинах кремния, возникающие в результате локального фотонного отжига

© 2017 г. В. В. Старков¹, Е. А. Гостева^{2,§}, Д. В. Иржак¹, Д. В. Рощупкин¹

¹ ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН»,

ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

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

Аннотация. Методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии исследовано влияние фотонного отжига на возникновение деформаций в кристаллической структуре легированных бором кремниевых пластин, полученных по методу Чохральского (Cz–Si). Установлено, что традиционный отжиг всей поверхности двусторонне полированных пластин кремния галогенными лампами (режим фотонного отжига) в режимах быстрого термического отжига приводит к возникновению деформаций сжатия. Тот же процесс с использованием оригинальных фотомасок, позволяющих локально проводить обработку множественных, пространственно разделенных областей пластины (режим локального фотонного отжига) при относительно низких температурах обрабатываемой пластины (менее 55 °С), приводит к возникновению деформаций растяжения. Установленный эффект не наблюдается при наличии на тыльной стороне пластин механического геттерирующего слоя. Предложен механизм, объясняющий полученные экспериментальные результаты, который может быть использован при формировании зарядовых насосов в структуре фотоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: фотоэлектрические преобразователи, локальный фотонный отжиг, зарядовые насосы, трехкристалльная рентгеновская дифрактометрия

Введение

Обработка кремниевых пластин в режиме так называемой быстрой термической обработки (БТО) получает все большее распространение в связи с постоянной тенденцией увеличения размеров пластин для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Относительная дешевизна и простота процесса дополняется его высокой универсальностью. Так, процесс можно успешно применять для формирования мелких p – n –переходов в структурах ФЭП [1, 2]. С другой стороны, увеличение коэффициента диффузии примесей почти на порядок

величины позволило реализовать процесс глубокой диффузии лития для формирования локальных областей зарядовых насосов в предварительно сформированной структуре солнечных элементов [3]. Широко применяют БТО в производстве при формировании металлических контактов к полупроводниковым материалам [4]. Большой интерес у исследователей вызывает БТО для решения разнообразных проблем дефектной инженерии. В первую очередь это — отжиг радиационных дефектов и активация примеси после ионной имплантации в кремний. К этому же можно отнести и отжиг термодонорных дефектов, характерных для сильнолегированных бором кремниевых пластин, полученных по методу Чохральского [5]. Значительное число исследований связано с развитием процессов формирования дефектных кислородосодержащих областей в объеме пластин для последующих процессов внутреннего геттерирования [6, 7]. С использованием

Старков Виталий Васильевич¹ — канд. техн. наук, старший науч. сотрудник, e-mail: starka@iptm.ru; Гостева Екатерина Александровна^{2,§} — ассистент, e-mail: gos-3@mail.ru; Иржак Дмитрий Вадимович¹ — канд. физ.-мат. наук, зам. директора; Рощупкин Дмитрий Валентинович¹ — доктор физ.-мат. наук

§ Автор для переписки

аналогичных процессов в ряде работ (см., например, [8—14]) экспериментально продемонстрирована возможность создания «скрытых» n -областей в объеме пластины p -типа проводимости. Скрытые области n -типа проводимости было предложено использовать для создания зарядовых насосов в p -базовой области ФЭП [9—14]. Важно отметить, что процесс формирования термодоноров чувствителен к наличию в структуре кремния тех или иных скоплений дефектов, геттерирующих слоев или неоднородностей, приводящих к возникновению полей напряжений. Так, авторы работы [15] экспериментально продемонстрировали связь процессов формирования термодоноров и механических напряжений в структуре кремния.

Целью работы — исследование и сравнительный анализ остаточных механических напряжений, возникающих при БТО пластин кремния с различной обработкой поверхности в двух режимах: фотонного отжига (ФО) и локального фотонного отжига (ЛФО) для более эффективного применения процесса при формировании структур ФЭП с зарядовыми насосами [10].

Образцы и методы исследования

Для проведения фотонных обработок использовали установку БТО галогенными лампами. Мощность светового облучения достигала 45 Вт/см^2 , скорость нарастания температуры в диапазоне до 1000°C составляла 125 К/с [1]. Режим ЛФО реализовывали за счет применения металлической маски (съёмный шаблон), представляющей пластину из нержавеющей стали толщиной 6 мм. В пластине по всей площади имелись сквозные отверстия размером $1 \times 1 \text{ мм}^2$, расстояния между отверстиями составляли 3 мм. Фотомаску размещали на поверхности всей пластины кремния и после окончания световой обработки удаляли с пластины. Фотошаблон выполнял также функцию термического экрана. Экран поглощает основную часть тепловой энергии, выделяемой в результате ЛФО за время светового импульса, которое в эксперименте составляло 8 с. Быстрое удаление экрана с поверхности пластины после окончания светового импульса способствовало уменьшению нагрева пластины. Экспериментально измеренная температура кремниевой пластины в результате обработки не превышала $45\text{—}55^\circ\text{C}$ по показаниям пирометра Term Pro-1200.

В эксперименте использовали пластины кремния p -типа проводимости, полученные методом Чохральского. Концентрация бора составляла порядка 10^{15} см^{-3} ($\rho_v = 8+10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), кислорода —

$(0,8\text{—}1,2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ориентация поверхности (100). Для эксперимента вырезали образцы пластин размером $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$. Образцы под номерами 1 и 2 вырезали из одной пластины. Образец 3 вырезали из другой пластины, представляющей односторонне полированную кремниевую пластину, на тыльной стороне которой был расположен механически шлифованный гетерослой. Особенности и различия пластин друг от друга приведены в таблице.

Изменение межплоскостных расстояний в результате фотонных обработок кремниевых пластин

[The change in interplanar distances as a result of photon processing of silicon wafers]

Номер образца	Толщина, мкм (обработка поверхностей образцов)	Значение $\Delta d/d$ после обработки	
		ФО	ЛФО
1	250 (полировка с двух сторон)	—	$+2,913 \cdot 10^{-5}$
2	250 (полировка с двух сторон)	$-0,887 \cdot 10^{-5}$	—
3	520 (с геттерирующим слоем на тыльной стороне)	—	$-1,267 \cdot 10^{-5}$

Определение типа остаточных деформаций (растяжение, сжатие) монокристаллических пластин проводили методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии.

Исследования выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 DISCOVER. Монохроматизация рентгеновского излучения осуществлялась при помощи зеркала Гебеля и монохроматора Ge(400) с четырехкратным отражением. В качестве анализатора использовали монокристалл Ge(400) с двухкратным отражением. Вклад инструментальной функции такой оптической схемы в результат измерений незначителен. Были получены необходимые карты распределения дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения в координатах $\theta\text{—}2\theta$ для кремниевых пластин до обработки и после нее. В качестве типичного примера на рисунке представлены карты, полученные для образцов 1 и 3 до и после проведения того или иного вида БТО.

Изменению межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ на карте соответствует изменение положения максимума дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения по координате 2θ . Искривление пластины проявляется в уширении пиков вдоль координаты θ , а также в смещении максимума по этой же координате (см. рисунок) [16]. Результаты обработки полученных карт распределения дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения сведены в таблицу.

Результаты и их обсуждение

Результат влияния БТО на остаточные напряжения в пластинах представлен в таблице. Анализ

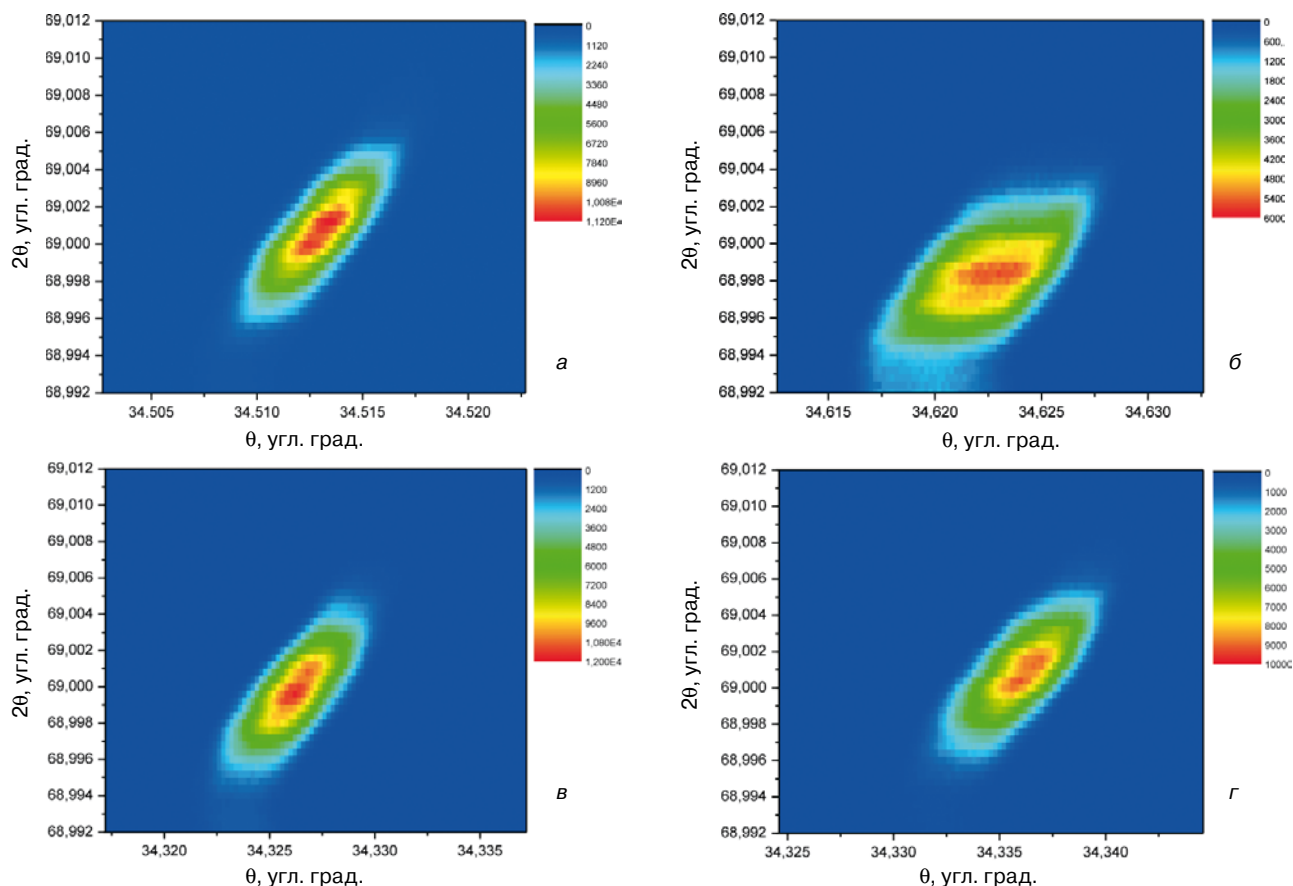
этих данных показал, что отжиг одинаковых образцов 1 и 2, полученных из одной исходной пластины и полированных с двух сторон, вызывает различие в природе конфигурации генерируемых структурных дефектов при воздействии традиционной ФО и предложенной ЛФО.

После ФО образца 2 наблюдаются остаточные напряжения в пластине, характеризующиеся как сжимающие деформации ($\Delta d/d$ имеет отрицательное значение). Наоборот, после проведения ЛФО образца 1 (см. рисунок, б), $\Delta d/d$ имеет положительное значение, что характеризует деформации, связанные с расширением кристаллической решетки. В то же время при ЛФО более толстого образца 3 (см. рисунок, г), имеющего механический геттерирующий слой на тыльной стороне пластины, отрицательное значение $\Delta d/d$ также характеризует наличие остаточных деформаций сжатия в пластине после ЛФО. Сравнение полуширины кривых качания (зависимость интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла падения рентгеновского излучения на исследуемый образец при фиксированном положении детектора) для образцов 1 и 3 позволяет сделать вывод о том, что в случае образца 1 после обработки наблюдаются изгибные деформации. Используя зависимость изменения

углового положения дифракционного пика от линейной координаты образца, по методике, разработанной авторами работы [17], рассчитывали радиус изгиба. В данном случае радиус изгиба составлял 1,15 м. В образце 3, судя по тому, что полуширина кривой качания осталась неизменной, деформаций изгиба не наблюдается.

Результаты всех рассмотренных экспериментов, прежде всего, свидетельствуют о перестройке дефектно-примесной структуры в пластинах после БТО [4–8]. При этом можно с уверенностью заключить, что решающую роль в том, какие дефекты будут сформированы в результате ФО или ЛФО, играют температура пластины в процессе обработки, а также наличие (или отсутствие) геттерирующего слоя, влияющего на перераспределение дефектов в объеме образца при термообработках.

В процессе ФО температура пластины за 8 с достигает 1000 °С. В структуре кремния по всей площади пластины протекают процессы генерации и релаксации дефектно-примесных комплексов, приводящих к возникновению остаточных деформаций сжимающего типа (образец 2). В образце 3 внутренние напряжения, созданные слоем геттера, и перестройка дефектно-примесной структуры при воздействии ЛФО приводят к итоговому сжатию



Карты распределения дифрагированной интенсивности рентгеновского излучения в окрестности узла Si (400) для образцов: 1 (а, б) и 3 (в, г) до (а, в) и после (б, г) обработки

The distribution maps of the diffracted X-ray intensity in the vicinity of the Si (400) node for samples: 1 (а, б) and 3 (в, г) before (а, в) and after (б, г) processing

решетки. Остаточные сжимающие деформации в этом случае у образца 3 примерно на 40 % выше, чем у образца 2, у которого отсутствовал геттерирующий слой с тыльной стороны. При этом толщина образца 2 примерно в два раза меньше, чем толщина образца 3.

При ЛФО относительно более тонкой пластины (образец 1) температура на поверхности не превышала 55 °С. При этом логично предположить, что в результате локального фотонного воздействия формируется «облачная» дефектно-примесная структура в виде отдельных дефектных областей. Наиболее вероятным механизмом возникновения остаточной деформации растяжения решетки при проведении ЛФО образцов типа 1 может выступать допороговая генерация первичных точечных дефектов типа межузельный атом кремния Si_i и вакансия V_{Si} при возбуждении электронной системы кристалла фотогенерированными электронами при Оже-рекомбинации (2,0—2,5 эВ). Уровень фотонной инжекции при воздействии ЛФО (45 Вт/см²) соответствует $\sim 10^{18}$ эл./см³. Дальнейшая ассоциация точечных дефектов низкотемпературными миграционными механизмами (включая прыжковую миграцию Si_i^+ , фотостимулируемую миграцию Si_i и B_i , а также миграцию вакансий и дивакансий) приводит к возникновению кластеров донорной или акцепторной природы. В кислородсодержащем кремнии Cz-Si межузельные атомы кислорода O_i формируют высокоподвижные кислородные димеры O_{2i} , создающие кластеры низкотемпературных термодоноров TD-1 из $(SiO_n)^+$ -комплексов, где $n < 10$ [18]. Одновременно протекает процесс образования вакансионных кластеров за счет генерации межузельных атомов кремния Si_i из термодонорных комплексов [10, 11, 19]. Локальное пространственное формирование кластеров с большей атомной плотностью и перестройка дефектно-примесной структуры в возбуждаемом объеме (~6,0 % площади) приводит к наведению деформации растяжения в сравнении с соседней, не облучаемой областью, где исходная деформация сжатия решетки обусловлена меньшим атомным радиусом примесного атома бора. Наличие в структуре кремния эффективных геттерирующих слоев, как следует из рассмотренных экспериментальных данных, может полностью нивелировать наблюдаемый эффект ЛФО.

Необходимо отметить, что низкоэнергетическая допороговая генерация структурных дефектов и комплексов в пластинах Cz-Si, легированных бором, является широко известным фактом и причиной деградации и регенерации эффективности солнечных элементов [20]. При этом следует учитывать, что имеющаяся в литературе информация о природе дефектно-примесных комплексов и возможных процессов их трансформации в результате БТО носит не однозначный характер, о чем может

свидетельствовать даже краткий перечень работ по этому вопросу [4—8].

Заключение

Экспериментально показано, что традиционная обработка всей поверхности двусторонне полированных пластин Cz-Si, легированных бором, в режимах стандартного БТО галогенными лампами приводит к возникновению деформаций сжатия. Эффект наблюдался как на образцах, полированных с двух сторон, так и на односторонне полированных пластинах с механически шлифованной тыльной стороной. В последнем случае эффект проявлялся наиболее сильно (характерные сжимающие напряжения на 40 % выше, чем для пластин, полированных с двух сторон).

ЛФО в тех же режимах БТО с использованием фотомасок, позволяющих проводить обработку множественных, пространственно разделенных областей пластины при относительно низких температурах обрабатываемой пластины (менее 55 °С), приводит к возникновению деформаций растяжения пластин кремния, полированных с двух сторон.

Предложен механизм, объясняющий полученные экспериментальные результаты.

Результаты работы необходимо учитывать при формировании структуры современных ФЭП.

Библиографический список

1. Кравченко В. А., Старков В. В., Абросимов Н. В., Абросимова В. Н. Диффузионное легирование кремния бором и фосфором в условиях быстрого термического отжига // *Электронная техника. Сер. Материалы*. 1989. Вып. 4. С. 20—23.
2. Шишияну С. Т., Шишиняну Т. С., Райлян С. К. Мелкие p - n -переходы в Si, изготовленные методом импульсного фотонного отжига // *ФТП*. 2002. Т. 36, № 5. С. 611—617.
3. Gusev V. A., Starkov V. V., Teterskii A. V. Solar cells with a charge pump: theoretical prospects and technological aspects of the application // *Russian Microelectron.* 2015. V. 44, N 8. P. 569—574. DOI: 10.1134/S1063739715080065
4. Anizan S., Leong C. S., Yusri K. L., Amin N., Zaidi S., Sopian K. The effect of rapid thermal annealing towards the performance of screen-printed Si solar cell // *Am. J. Appl. Sci.* 2011. V. 8, N 3. P. 267—270. DOI: 10.3844/ajassp.2011.267.270
5. Stein H. J., Hahn S. K., Shatas S. C. Rapid thermal annealing and regrowth of thermal donors in silicon // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 59, N 10. P. 3495—3502. DOI: 10.1063/1.336820
6. Mezhenyi M. V., Milvidskii M. G., Resnick V. J. Influence of rapid thermal annealing on the specific features of defect generation in silicon wafers during the formation of effective internal getters // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2009. V. 3, Iss. 4. P. 612—619. DOI: 10.1134/S1027451009040223
7. Park J. G., Park H. K., Kwack K. D., Hong J. H. Effect of gas ambient at high temperature rapid thermal annealing on oxygen precipitate formation and crystal originated particle dissolution // *J. Korean Phys. Soc.* 2001. V. 39. P. S327—S332.
8. Cui Can, Yang De-Ren, Ma Xiang-Yang, Fu Li-Ming, Fan Rui-Xin, Que Duan-Lin. Oxygen precipitation within denuded zone founded by rapid thermal processing in Czochralski silicon wafers // *Chinese Phys. Lett.* 2005. V. 22, N 9. P. 2407—2410. DOI: 10.1088/0256-307X/22/9/074
9. Гусев В. А., Старков В. В. Солнечные элементы с зарядовой подкачкой // *Материалы XII Междунар. научно-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности»*. СПб., 2011. Т. 2. С. 157—158.

10. Старков В. В., Гусев В. А., Кулаковская Н. О., Гостева Е. А., Пархоменко Ю. Н. Формирование зарядовых насосов в структуре фотопреобразователей // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 279–284. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-279-284

11. Гусев В. А., Старков В. В., Шоферистов С. Е. Дефектно-примесная инженерия в технологии кремниевых солнечных элементов с зарядовыми насосами // Вісник СевНТУ: Серія: Інформатика, електроніка, зв'язок. 2014. Вип. 149. С. 16–23. URL: <http://wel.net.ua/Russian/PDF/vsntui.pdf>

12. Гостева Е. А., Гусев В. А., Старков В. В., Герасименко Н. Н. Дефектно-примесная инженерия при формировании структуры солнечных элементов с зарядовыми насосами // Материалы I Всеросс. науч. конф. «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения». Чебоксары, 2013. С. 63–65. URL: http://nanosolar-conf.ru/filestore/сборник_конференции_Chuv-Nano-Solar_2013.pdf

13. Гостева Е. А. Исследование приборных структур фотопреобразователей на основе зарядовых насосов сформированных методами дефектно-примесной инженерии // III ежегодный российско-японский научно-технический семинар «Современные методы исследования структуры материалов и их применение в материаловедении». Сб. научн. трудов. М., 2013. № 1. С. 44–47.

14. Гостева Е. А. Оптимизированная приборная структура фотопреобразователя на основе зарядовых насосов, сформированных методами дефектно-примесной инженерии // 69 Дни

науки студентов НИТУ «МИСиС». М., 2014. С. 601–602. URL: http://sciencedays.misis.ru/69_DNI_all.pdf

15. Emtsev V. V., Andreev B. A., Davydov V. Yu., Poloskin D. S., Oganessian G. A., Kryzhkov D. I., Shmagin V. B., Emtsev V. V., Misiuk A., Londos C. A. Stress-induced changes of thermal donor formation in heat-treated Czochralski-grown silicon // Physica B: Condensed Matter. 2003. V. 340–342. P. 769–772. DOI: 10.1016/j.physb.2003.09.118

16. Bowen D. K., Tanner B. K. High resolution X-ray diffraction and topography. CRC Press, 2005. 252 p.

17. Щербачев К. Д., Воронова М. И., Бублик В. Т., Дерябин А. Н., Хохлов А. И., Выговская Е. А., Торопова О. В. Контроль качества обработки поверхности подложек из лейкосапфира с использованием рентгеновской дифракции // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2009. № 2. С. 44–49.

18. Seebauer E. G., Kratzer M. C. Charged Semiconductor Defects. Structure. Thermodynamics and Diffusion. London: Springer-Verlag, 2009. 294 p. DOI: 10.1007/978-1-84882-059-3

19. Voronkov V. V., Fester R. Nucleation of oxide precipitates in vacancy-containing silicon // J. Appl. Phys. 2002. V. 91, Iss. 9. P. 5802–5810. DOI: 10.1063/1.1467607

20. Herguth A., Scubert G., Kaes M., Hahn G. Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon // Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. Munich: WIP-Renewable Energies, 2006. P. 530–537. URL: http://kops.uni-konstanz.de/bitstream/handle/123456789/42206/Herguth_2-6ddiwp4szjy1.pdf?sequence=3&isAllowed=y

Статья поступила в редакцию 24 марта 2017 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 142–147. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-142-147

Silicon wafer strain under local photonic annealing

V. V. Starkov¹, E. A. Gosteva^{2,§}, D. V. Irzhak¹, D. V. Roshchupkin¹

¹ *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS,
6 Academichan Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia*

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

Abstract. The effect of photon annealing on the occurrence of deformations in the crystal structure of boron-doped silicon wafers produced by the Czochralski (Cz–Si) was studied by the method of triple-X-ray diffraction. It was found that the traditional annealing of silicon wafers with polished surfaces on both sides by halogen lamps in Photonic Annealing (PA) and rapid thermal annealing modes (RTA) leads to compression deformation. The same process with the use of original photo-mask, which allows local processing produces multiple, spatially separated regions of the plate produced by Local Photonic Annealing (LPA) at relatively low temperatures (less than 55 °C), gives rise to a tensile strain. This established effect is not observed if on the back side of the plates there is mechanical gettering layer. The mechanism explaining the experimental results can be used in the formation of the charge pump in the structure of the photo electric converters (PEC).

Keywords: photoelectric converters, local photonic processing, local photonic annealing, charge pumps, three-crystal X-ray diffraction

References

1. Kravchenko V. A., Starkov V. V., Abrosimov N. V., Abrosimova V. N. Diffusion alloying of silicon by boron and phosphorus in conditions of fast thermal annealing. *Elektron. Tekh., Ser. Mater.*, 1989, no. 4, pp. 20–23. (In Russ.)

Information about authors:

Vitaliy V. Starkov¹: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (starka@iptm.ru); **Ekaterina A. Gosteva^{2,§}:** Assistant (gos-3@mail.ru); **Dmitry V. Irzhak¹:** Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Directors; **Dmitry V. Roshchupkin¹:** Dr. Sci. (Phys.–Math.)

§ Corresponding author

2. Şişianu S. T., Şişianu T. S., Railean S. K. Shallow *p–n* junctions formed in silicon using pulsed photon annealing. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 5, pp. 581–587. DOI: 10.1134/1.1478552

3. Gusev V. A., Starkov V. V., Teterskii A. V. Solar cells with a charge pump: theoretical prospects and technological aspects of the application. *Russian Microelectronics*, 2015, vol. 44, no. 8, pp. 569–574. DOI: 10.1134/S1063739715080065

4. Anizan S., Leong C. S., Yusri K. L., Amin N., Zaidi S., Sopian K. The effect of rapid thermal annealing towards the performance of screen-printed Si solar cell. *Am. J. Appl. Sci.*, 2011, vol. 8, no. 3, pp. 267–270. DOI: 10.3844/ajassp.2011.267.270

5. Stein H. J., Hahn S. K., Shatas S. C. Rapid thermal annealing and regrowth of thermal donors in silicon. *J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 59, no. 10, pp. 3495–3502. DOI: 10.1063/1.336820

6. Mezhenyi M. V., Milvidskii M. G., Resnick V. J. Influence of

rapid thermal annealing on the specific features of defect generation in silicon wafers during the formation of effective internal getters. *J. Synch. Investig.*, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 612—619. DOI: 10.1134/S1027451009040223

7. Park J. G., Park H. K., Kwack K. D., Hong J. H. Effect of gas ambient at high temperature rapid thermal annealing on oxygen precipitate formation and crystal originated particle dissolution. *J. Korean Phys. Soc.*, 2001, vol. 39, pp. S327—S332.

8. Cui Can, Yang De-Ren, Ma Xiang-Yang, Fu Li-Ming, Fan Rui-Xin, Que Duan-Lin. Oxygen precipitation within denuded zone founded by rapid thermal processing in Czochralski silicon wafers. *Chinese Phys. Lett.*, 2005, vol. 22, no. 9, pp. 2407—2410. DOI: 10.1088/0256-307X/22/9/074

9. Gusev V. A., Starkov V. V. Solar cells with a charge pump. *Trudy XII Mezhdunar. nauchnoprakt. konf. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, razrabotka i primeneniye vysokikh tekhnologii v promyshlennosti = Proceedings of the 12th International Scientific-Practical Conference on Fundamental and Applied Studies, Development and Application of Higher Technologies in Industry*. St. Petersburg, 2011, vol. 2, pp. 157—158. (In Russ.)

10. Starkov V. V., Gusev V. A., Kulakovskaya N. O., Gosteva E. A., Parkhomenko Yu. N. Formation a charge pump in the structure of phototransformers. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 279—284. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-279-284

11. Gusev V. A., Starkov V. V., Shopheristov S. E. Defects-impurities engineering for manufacture silicon solar cells with charge pumps. *Vestn. SevNTU, Ser. Inform., Elektron., Svyaz'*, 2014, no. 149, pp. 16—23. (In Russ.). URL: <http://wel.net.ua/Russian/PDF/vsntui.pdf>

12. Gosteva E. A., Gusev V. A., Starkov V. V., Gerasimenko N. N. Defect-impurity engineering in the formation of the structure of solar cells with charge pumps. *Materiali I Vserossiiskoi nauchnoi konferencii «Nanostrukturirovannye materialy i preobrazovatelnye ustroystva dlya solnechnih elementov 3-go pokoleniya»*. Cheboksary, 2013, pp. 63—65. (In Russ.). URL: http://nanosolar-conf.ru/filestore/сборник_конференции_Chuv-Nano-Solar_2013.pdf

13. Gosteva E. A. Investigation of the instrument structures of photoconverters based on charge pumps formed by the methods of defect-impurity engineering. *III ezhegodnyi rossiisko-yaponskii nauchno-tekhnicheskii seminar «Sovremennye metody issledovaniya struktury materialov i ikh primeneniye v materialovedenii» = III Annual Russian-Japanese Scientific-Technical Seminar «Modern Methods for Researching the Structure of Materials and Their Application in Materials Science»*. Moscow, 2013, no. 1, pp. 44—47.

14. Gosteva E. A. Optimized instrument structure of a photoconverter based on charge pumps, formed by methods of defect-impurity engineering. *Sbornik tezisov 69 Dni nauki studentov NITU «MISiS»*. Moscow, 2014, pp. 601—602. (In Russ.). URL: http://sciencedays.misis.ru/69_DNI_all.pdf

15. Emtsev V. V., Andreev B. A., Davydov V. Yu., Poloskin D. S., Oganetsyan G. A., Kryzhkov D. I., Shmagin V. B., Emtsev V. V., Misiuk A., Londos C. A. Stress-induced changes of thermal donor formation in heat-treated Czochralski-grown silicon. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, vol. 340—342, pp. 769—772. DOI: 10.1016/j.physb.2003.09.118

16. Bowen D. K., Tanner B. K. *High resolution X-ray diffraction topography*. CRC Press, 2005, 252 p.

17. Scherbachev K. D., Voronova M. I., Bublik V. T., Deryabin A. N., Khokhlov A. I., Vygovskays E. A., Toropova O. V. X-ray diffraction quality control of leucosapphire wafer surface. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2009, no. 2, pp. 44—49.

18. Seebauer E. G., Kratzer M. C. *Charged Semiconductor Defects. Structure. Thermodynamics and Diffusion*. London: Springer-Verlag, 2009, 294 p. DOI: 10.1007/978-1-84882-059-3

19. Voronkov V. V., Fester R. Nucleation of oxide precipitates in vacancy-containing silicon. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, no. 9, pp. 5802—5810. DOI: 10.1063/1.1467607

20. Herguth A., Scubert G., Kaes M., Hahn G. Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon. *Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Munich: WIP-Renewable Energies, 2006, pp. 530—537. URL: http://kops.uni-konstanz.de/bitstream/handle/123456789/42206/Herguth_2-6ddiwpp4szjy1.pdf?sequence=3&isAllowed=y

Received March 24, 2017

* * *

К сведению авторов

Научно–технический журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» публикует на русском языке оригинальные и обзорные (заказные) статьи.

Адресован российским и зарубежным специалистам в области материаловедения и технологии полупроводниковых, диэлектрических и других материалов электронной техники.

Статья представляется в следующем виде:

1. Распечатанной через 2 интервала с размером шрифта не меньше 12 пунктов в 2 экз.; с левой стороны страницы должно быть свободное поле шириной 30 мм, с правой — шириной 15 мм.

2. К распечатке необходимо проложить электронную версию статьи, подготовленную в MS Word с соблюдением правил:

а) текст форматируется только по левому краю (без выравнивания по правому), это касается и заголовков, переносы не ставятся, красная строка отсутствует;

б) абзацы отделяются друг от друга пустой строкой, все слова внутри абзацев разделяются только одним пробелом;

в) между словом и знаком препинания после слова пробел не ставить. После знака препинания должен быть пробел. Скобки снаружи отделяются пробелом, внутри — без пробела;

г) никакие разрядки слов не допускаются;

д) не надо украшать текст линейками и прочей псевдографикой.

3. Для ускорения подготовки журнала следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, дублирования результатов в формулах, таблицах и рисунках.

4. Ориентировочный объем публикаций: для статьи — не более 16 стр. (включая рисунки, таблицы, аннотацию и список литературы), для краткого сообщения — не более 2 стр.

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

– название статьи (должно быть лаконичным, как можно точнее отражать ее содержание);

– ФИО и место работы авторов;

– фамилия автора, ответственного за прохождение статьи в редакции и его e-mail (выделяется цветом или любым другим способом);

– аннотация (порядка 150—200 слов с изложением конкретных результатов исследования);

– ключевые слова;

6. В конце статьи необходимо привести:

– фамилия, имя, отчество авторов (полностью); место работы каждого автора в именительном падеже; должность; ученая степень, адрес места работы;

– контактная информация (телефон, e-mail) для каждого автора при ее наличии;

Эти данные должны приводиться на русском и английском языках.

Перевод названия статьи, аннотации и ключевых слов на английский язык.

7. В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки: **Введение, Теоретический анализ, Методика, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, Библиографический список.** Единицы измерения физико–технических величин давать по Международной системе (СИ).

8. Иллюстрации:

– чертежи должны быть четкими, пригодными для компьютерного воспроизведения. Не следует перегружать рисунки второстепенными данными, не имеющими прямого отношения к тексту статьи.

– представленные в электронном виде, должны быть в формате WMF, EPS или JPG; для фотографий — TIF (с разрешением не меньше 300 dpi); другие форматы по согласованию с редакцией.

– должны быть обязательно упомянуты в тексте и пронумерованы. (Подрисовочные подписи (если они имеются) прилагаются на отдельном листе).

9. Формулы в распечатках должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность.

10. Таблицы должны иметь тематический заголовок и последовательно пронумерованы. В тексте должны быть ссылки на все таблицы.

11. Библиографический список в конце статьи должны содержать следующие сведения:

– при ссылке на журнальную статью: фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, полное название журнала, год издания, том, номер, страницы начала и конца статьи;

– для книг: фамилии и инициалы всех авторов, название произведения, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге;

– для статей в сборнике: название сборника, название работы, номер выпуска (или тома), место издания, издательство (или издающая организация), страницы начала и конца статьи.

Номер литературной ссылки дается в квадратных скобках в соответствующем месте текста.

12. К статье прилагается разрешение на публикацию, сопроводительное письмо, авторский договор. Статья должна быть подписана всеми авторами.

13. За опубликованные материалы гонорар не выплачивается.