ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

4′13

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609–3577

Уважаемые авторы,
читатели и подписчики!

Редколлегия и редакция журнала поздравляют Вас
с Новым 2014 годом!

Москва «Руда и Металлы» Издательский дом МИСиС 2013

Главный редактор
Ю. Н. Пархоменко

Заместители главного редактора
Ю. В. Осипов, В. Г. Костишин

Ответственный секретарь редакции
А. А. Космынина

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д–р техн. наук, проф.
Асеев А. Л., акад. РАН
Бублик В. Т., д–р физ.–мат. наук, проф.
Вуль А. Я., д–р физ.–мат. наук, проф.
Гармаш В. М., д–р физ.–мат. наук, проф.
Гуляев Ю. В., акад. РАН
Дашевский М. Я., проф.
Двуреченский А. В., проф., член–кор. РАН
Казанский А. Г., д–р физ.–мат. наук
Калошкин С. Д., д–р физ.–мат. наук, проф.
Кибизов Р. В., канд. физ.–мат. наук
Кобелева С. П., канд. физ.–мат. наук, доц.
Ковалев А. Н., д–р физ.–мат. наук, проф.
Кожитов Л. В., д–р техн. наук, проф.
Козлова Н. С., канд. физ.–мат. наук
Кузнецов Г. Д., д–р техн. наук, проф.
Кузнецов Ф. А., акад. РАН
Литовченко В. Г., акад. УК АН
Маняхин Ф. И., д–р физ.–мат. наук, проф.
Мордкович В. Н., д–р физ.–мат. наук, проф.
Наими Е. К., д–р физ.–мат. наук, проф.
Новоторцев В. М., акад. РАН
Орликовский А. А., акад. РАН
Петров С. В., канд. техн. наук
Сафаралиев Г. К., проф., член–кор. РАН
Тодуа П. А., д–р физ.–мат. наук, проф.
Федотов А. К., проф.
Чаплыгин Ю. А., проф., член–кор. РАН

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».

На первой странице обложки фотография Чугунникова С. Л.

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

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

Подписано в печать 09.01.2014. Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.
Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

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

Издатель: «Издательский дом «Руда и Металлы», 119049, г. Москва, а/я 71,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2013
© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2013
© НИТУ«МИСиС», 2013

СОДЕРЖАНИЕ №4(64), 2013

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Н. И. Каргин, А. О. Султанов, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко, С. В. Редько, А. С. Ионов
Формирование и структура мезопористого кремния 4

М. Н. Дроздов, Н. В. Латухина, М. В. Степихова, В. А. Покоева, М. А. Сурин
Распределение кислорода и эрбия в кремнии при диффузионном легировании 9

В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, М. В. Меженный
Исследование структуры крупногабаритных монокристаллов антимонида галлия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] 13

А. Г. Белов, В. А. Голубятников, Ф. И. Григорьев, А. П. Лысенко, Н. И. Строганкова, М. Б. Шадов
О влиянии подсветки на электрофизические параметры контактов к образцам CdTe 18

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Г. Костишин, Б. К. Остафийчук, В. В. Мокляк, А. В. Нуриев
Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта 22

Ю. А. Федотова, Д. К. Иванов, Ю. А. Иванова, А. Саад, А. В. Мазаник, И. А. Свито, Е. А. Стрельцов, А. К. Федотов, С. И. Тютюнников, П. Ю. Апель
Усиленный магниторезистивный эффект в массивах наностолбиков никеля на кремниевых подложках 29

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

В. В. Румянцев, С. А. Федоров
Особенности распространения электромагнитных возбуждений в неидеальном 1D фотонном кристалле на основе кремния и жидкого кристалла 34

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

В. Н. Мурашев, С. А. Леготин, А. А. Краснов, А. А. Дудкин, Д. А. Зезин
Деградация солнечных элементов на основе гидрогенизированного аморфного кремния 39

С. В. Быткин, Т. В. Критская, С. П. Кобелева
Статистический анализ влияния Ge на радиационную и термическую стабильность электрофизических характеристик приборных *n—p—n—p*–структур на основе CZ–Si<P, Ge> 42

И. Д. Лошкарев, А. П. Василенко, Е. М. Труханов, А. В. Колесников, А. С. Ильин, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский
Зависимость деформационного состояния пленок GaAs на вицинальных подложках Si(001) от способа формирования первых монослоев прослойки GaP 48

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В. А. Данько, С. А. Злобин, И. З. Индутный, И. П. Лисовский, В. Г. Литовченко, Е. В. Михайловская, П. Е. Шепелявый, Е. Бегун
Свойства пористых пленочных структур Si–квантовые точки/SiO_x, полученных по фтороводородной технологии 52

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ф. И. Маняхин
Интегрально–дифференциальный метод термоспектроскопии энергетических уровней в полупроводниках по релаксации их заряда 58

В. А. Голубятников, Ф. И. Григорьев, А. П. Лысенко, Н. И. Строганкова, М. Б. Шадов, А. Г. Белов, В. Е. Каневский
Способ раздельного определения сопротивлений образца высокоомного полупроводника и контактов к образцу 63

CONTENTS AND ABSTRACTS 66

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 69

Список статей, опубликованных в 2013 г. 71

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 537.9:539.217.1:621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© *2013 г.* **Н. И. Каргин[1], А. О. Султанов[1], А. В. Бондаренко[2], В. П. Бондаренко[2], С. В. Редько[2], А. С. Ионов[3]**

[1] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
[2] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Беларусь,
[3] ОАО «ОКБ–Планета»

Представлены результаты исследований кинетики формирования и структуры слоев мезопористого кремния, полученных методом электрохимического анодирования в электролите на основе 12%–ного водного раствора фтористо–водородной кислоты. Электролит состоял только из деионизованной воды и фтористо–водородной кислоты и не содержал никаких органических добавок для того, чтобы исключить загрязнение пористого кремния углеродом в процессе анодирования. Все эксперименты выполнены на целых пластинах кремния диаметром 100 мм, а не на образцах небольшого размера, которые часто используют для экономии кремния. В качестве исходных подложек использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭС–0,01, вырезанные из слитков, полученных методом Чохральского.
Определены зависимости толщины слоев пористого кремния, его скорости роста и объемной пористости от плотности анодного тока и времени анодирования. Методом сканирующей электронной микроскопии изучены структура слоев пористого кремния и определены размеры и плотность каналов пор. Найдены режимы получения однородных слоев пористого кремния для их последующего использования в качестве буферных слоев при эпитаксии.

Ключевые слова: пористый кремний, буферный слой, электрохимическое анодирование, плотность тока, пористость

Введение

К настоящему времени выполнено большое количество работ по формированию пористого кремния **(ПК)** методом электрохимического анодирования и изучению физико–химических свойств этого материала. Эти работы были начаты еще в 70–х годах прошлого столетия и имели своей целью использование ПК для активации некоторых технологических процессов кремниевой микроэлектроники [1]. Исследования ПК получили мощный дополнительный импульс после обнаружения люминесценции ПК в видимой области спектра [2]. Результаты многочисленных исследований ПК представлены в ряде обзорных работ [3—5]. Установлено, что в зависимости от режимов анодирования монокристаллического кремния с различным уровнем легирования и типом проводимости можно получать целое семейство ПК с широким диапазоном вариации размеров каналов пор. В соответствии с международной классификацией пористых тел выделяют три класса пористого кремния.

1. Микропористый кремний (диаметр пор до 2 нм).
2. Мезопористый кремний (диаметр пор от 2 до 50 нм).
3. Макропористый кремний (диаметр пор более 50 нм).

Одной из перспективных областей использования мезопористого кремния является создание буферных слоев для эпитаксиального роста пленок полупроводниковых материалов на подложках кремния. Благоприятное влияние буферного слоя мезопористого кремния было продемонстрировано для гомоэпитаксии пленок кремния [6], формирования пленок карбида кремния [7], эпитаксии пленок арсенида галлия [8], сульфида свинца [9—11], теллурида свинца [12], селенида цинка [13], нитрида галлия [14] и некоторых других материалов. Буферные слои ПК могут быть однослойными или многослойными, состоящими из нескольких слоев с различной пористостью и толщиной. Хорошо себя показала двухслойная буферная структура, состоящая из тонкого верхнего слоя ПК с низкой пористостью (менее 30 %) и более толстого нижнего слоя ПК с высокой пористостью (более 55 %). Верхний низкопористый слой обеспечивает высокое структурное совершенство эпитаксиального слоя,

а нижний высокопористый слой позволяет снизить механические напряжения в эпитаксиальных структурах, вызванные различием параметров решеток и термомеханических свойств эпитаксиальной пленки и подложки кремния. При высокой пористости второго толстого буферного слоя ПК возможно отделение эпитаксиального слоя от подложки кремния с его переносом на другую подложку после термокомпрессионного или анодного соединения. На этом принципе разработаны так называемые технологии переноса слоев (*layer transfer*), позволяющие получать полупроводниковые структуры, которые сложно или невозможно изготовить с использованием традиционных методов эпитаксии.

Отличительной особенностью большинства выполненных исследований по ПК является использование для электрохимического анодирования кремния электролитов, содержащих водно–спиртовые растворы фтористо–водородной кислоты. Такой состав электролитов для получения ПК был предложен в работе [15] и получил очень широкое применение. Введение спирта в состав электролита позволяет обеспечить лучшую смачиваемость поверхности кремния и устранить влияние пузырьков водорода на однородность слоя ПК. Несмотря на целый ряд достоинств технологического плана (хорошая смачиваемость поверхности кремния), эти электролиты имеют, по–видимому, серьезный недостаток: попадание в пористый кремний в ходе анодирования примесей углерода из спирта. Для эпитаксиальных процессов загрязнение ПК углеродом крайне нежелательно, поскольку соединения углерода могут попадать из буферного слоя ПК в растущую эпитаксиальную пленку и оказывать существенное влияние на ее дефектность. Даже при эпитаксии пленок карбида кремния, содержащих углерод в качестве структурообразующих атомов, неконтролируемое содержание углерода в ПК с большой эффективной поверхностью крайне нежелательно. В связи с этим для выполнения настоящей работы использовали электролиты, содержащие особо чистые фтористоводородную кислоту марки ОСЧ и деионизованную воду марки А, применяемые в микроэлектронном производстве. Для устранения влияния пузырьков водорода осуществляли перемешивание электролита механической мешалкой. Стоит отметить, что при таком подходе принципиально важным является контроль однородности формируемых слоев ПК (разброс значений толщины слоя ПК по диаметру пластин).

Цель работы — исследование кинетики формирования и определение объемной плотности слоев мезопористого кремния, полученных методом электрохимического анодирования в водных растворах фтористо–водородной кислоты для выбора режимов получения однородных слоев ПК с широким набором толщин и пористости для их последующего использования в качестве буферных слоев. В соответствии с этой целью ниже рассмотрена задача получения слоев ПК с различной объемной плотностью (различной пористостью) и толщиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров.

Методика проведения экспериментов

Основными макроскопическими параметрами ПК являются толщина и объемная плотность, характеризующая пористость материала. К этим параметрам при использовании ПК как буферного слоя предъявляют достаточно жесткие требования по их воспроизводимости от пластины к пластине при анодировании партии пластин в одинаковых режимах. Дополнительно необходимо контролировать однородность толщины в пределах площади анодируемых подложек кремния.

Отличительной особенностью данной работы является то, что все эксперименты выполняли на целых пластинах кремния диаметром 100 мм, а не на образцах небольшого размера, которые часто используют для экономии кремния. Пластины кремния с ориентацией (100) вырезали из монокристаллических слитков, легированных сурьмой до уровня $4 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ в процессе выращивания методом Чохральского. Пластины были изготовлены на предприятии Филиал «Камертон» ОАО «ИНТЕГРАЛ» и удовлетворяли требованиям ЕТО 035.206. Удельное сопротивление пластин составляло 0,01 Ом · см.

Перед анодированием пластины кремния подвергали химической обработке в кипящем перекисно–аммиачном растворе с последующей промывкой в проточной деионизованной воде и сушкой на центрифуге. Электрохимическое анодирование пластин проводили в электрохимической ячейке, изготовленной из фторопласта. Электролит для анодирования состоял из 1 объемной части концентрированной (46 %) фтористо–водородной кислоты и 3 частей деионизованной воды. Диаметр зоны анодирования составлял 92 мм. Пластина кремния была расположена в ячейке на медном столике (анод), покрытом пленкой золота. Катод изготавливали в форме спирали из платиновой проволоки. Механическую мешалку из фторопласта размещали между пластиной и катодом. Расстояние от поверхности пластины до мешалки составляло ~2—3 мм. Частоту вращения мешалки поддерживали постоянной во всех экспериментах; она составляла 120 об/мин.

Для формирования ПК обычно используют гальваностатический режим анодирования, при котором анодный ток через образец поддерживают постоянным во времени. Это означает, что постоянной во время анодирования является плотность анодного тока, которая определяется как величина тока на 1 см^2 площади анодируемой поверхности кремния. Для реализации гальваностатического режима в качестве источника постоянного тока использовали потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N.

Толщину слоев ПК измеряли на шаровых шлифах, которые изготавливали по диаметру пластины кремния в 8 точках на расстоянии примерно 1 см. По результатам измерений определяли среднюю толщину слоя ПК. Объемную плотность ПК рассчитывали на основании измерений уменьшения массы пластин после анодирования и знания толщины слоя ПК.

Важные микроскопические структурные характеристиками ПК — размеры каналов пор и плотность пор (количество пор на единицу площади поверхности, как правило на 1 см^2). Эти параметры определяли по результатам изучения поверхности и поперечных сколов пластин со слоями ПК методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi–S4800.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости толщины T слоев ПК от времени анодирования t для различных плотностей анодного тока j (от 1 до 70 мА/см^2). Образцы ПК были изготовлены при плотности анодного тока 1, 3, 5, 10, 20, 50 и 70 мА/см^2. Для каждой плотности анодного тока было изготовлено по 6 образцов с различным временем анодирования. Каждая экспериментальная точка на рис. 1 представляет среднее значение толщины слоя ПК, определенное по результатам измерений в 8 точках по диаметру пластины.

Как видно из рис. 1, зависимости толщины слоев ПК от времени анодирования строго линейны для всех использованных плотностей анодного тока. Наклон прямых линий характеризует скорость роста (V) ПК. Линейность зависимости толщины слоя ПК от времени анодирования означает, что при постоянной плотности анодного тока (гальваностатический режим анодирования) скорость роста ПК в рамках проведенного эксперимента не изменялась. Таким образом, при постоянной плотности тока за одинаковые промежутки времени происходит одинаковое приращение толщины пористого слоя. Следовательно, можно ожидать, что за одинаковые промежутки времени происходит растворение одного и того же количества кремния, а это означает, что количество пор и их размеры должны оставаться неизменными в ходе пористого анодирования при постоянной плотности анодного тока. Это очень важный с практической точки зрения результат, позволяющий задавать требуемую толщину слоя ПК путем выбора требуемого времени анодирования.

Как видно из рис. 1, с увеличением плотности анодного тока наклон прямых линий $T = Vt$ увеличивается, что свидетельствует об увеличении скорости роста ПК. Из представленных на рис. 1 данных можно определить зависимость скорости роста ПК от плотности анодного тока (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что скорость роста ПК возрастает с увеличением плотности анодного тока, и эта зависимость не является линейной. Прирост скорости роста ПК замедляется с увеличением плотности анодного тока. Данные, приведенные на рис. 2, по зависимости скорости роста ПК от плотности анодного тока также имеют важное практическое значение для оптимизации процесса изготовления ПК с заданной толщиной.

Одним из важных параметров ПК является объемная плотность и связанная с ней пористость ПК. На рис. 3 представлена зависимость объемной плотности ПК от плотности анодного тока j. Как видно из рис. 3, при увеличении j от 1 до 10 мА/см^2 объемная плотность слоя ПК возрастает от 1,8 до 2,1 г/см^3, что соответствует уменьшению пористости от 22,4 до 9,5 %.

В диапазоне $j = 5 \div 20$ мА/см^2 объемная плотность ПК имеет максимальное значение 2,0—2,1 г/см^3 (пористость 14—9,5 %) и слабо зависит от плотности анодного тока. При увеличении плотности анодного тока от 20 до 90 мА/см^2 наблюдается уменьшение объемной плотности ПК. При $j = 90$ мА/см^2 объемная плотность ПК составляет 0,5 г/см^3, что соответствует пористости 78,4 %. Это означает, что в полученном слое ПК «остов» монокристалла занимает объем

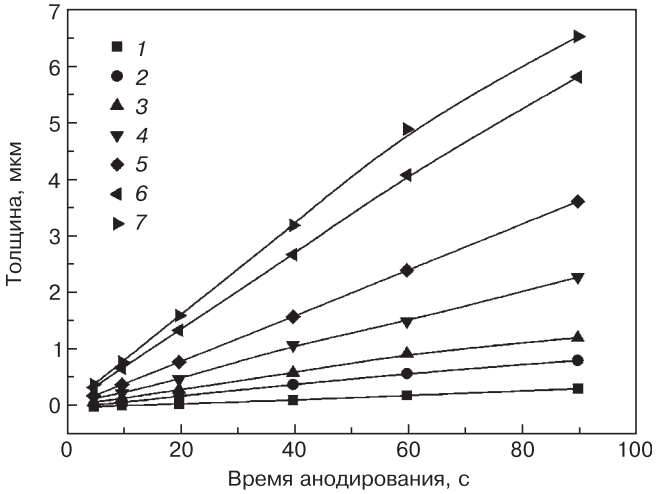

Рис. 1. Зависимости толщины слоев ПК от времени анодирования при различных плотностях анодного тока j, мА/см^2: *1* — 1; *2* — 3; *3* — 5; *4* — 10; *5* — 20; *6* — 50; *7* — 70

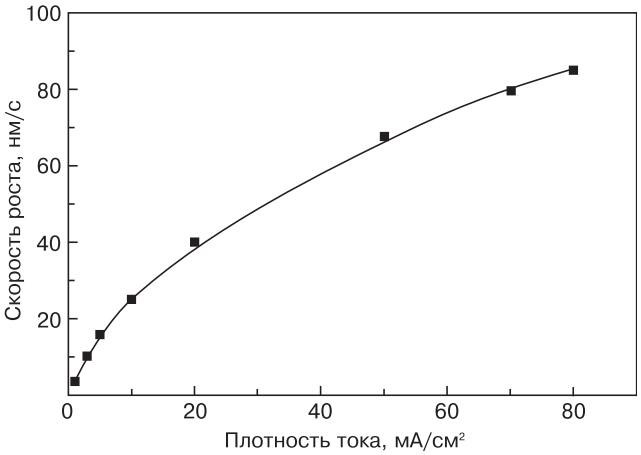

Рис. 2. Зависимость скорости роста ПК от плотности анодного тока

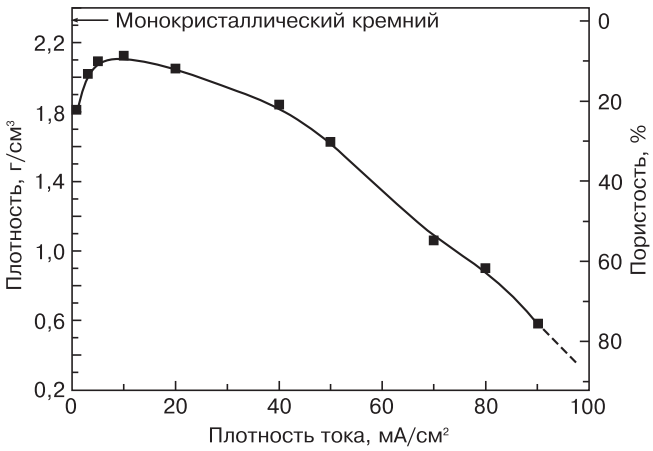

Рис. 3. Зависимость объемной плотности ПК от плотности анодного тока

~21,6 %, а 78,4 % кремния удалено при электрохимическом растворении. Слои ПК с объемной плотностью менее 0,4 г/см^3 (пористость выше 83 %) растрескивались при сушке на воздухе и отслаивались от подложки кремния. Механическая прочность таких высокопористых слоев ПК была низкой, что делало сложным исследование их характеристик.

В области низких плотностей анодных токов (менее 5 мА/см^2), объемная плотность ПК резко падает при уменьшении j до значений менее 1 мА/см^2. Область плотностей анодных токов менее 5 мА/см^2 характеризуется низкой воспроизводимостью результатов. К настоящему времени установлено, что при низких плотностях токов анодирования существенную роль в образовании ПК играют, наряду с электрохимическим растворением, процессы химического растворения остова пористого материала. С практической точки зрения выбирать режимы анодирования в области малых плотностей анодных токов для получения слоев ПК с требуемыми и воспроизводимыми параметрами нецелесообразно.

Анализируя полученные данные можно заключить, что слои ПК толщиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров и пористостью 10—75 % можно получать на сильнолегированных монокристаллах кремния электронного типа проводимости при использовании 12%–ного водного раствора фтористо–водородной кислоты. В этом электролите для изменения пористости ПК в диапазоне от 10 до 75 % достаточно изменить плотность анодного тока от 10 до 90 мА/см^2.

Для изучения структуры полученных образцов ПК использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi–S4800. Исследования проводили для поверхности и сколов образцов ПК, полученных в различных режимах анодирования. На рис. 4 в качестве примера приведена микрофотография поверхности слоя ПК, полученного в результате анодирования в течение 10 с при плотности анодного тока 80 мА/см^2.

На микрофотографии видны входные отверстия каналов пор на поверхности ПК. Отверстия каналов пор имеют округлую форму. Характерен разброс диаметров каналов пор. На рис. 5 представлена микрофотография скола этого же образца. Толщина слоя ПК составляет 855 нм. Каналы пор имеют форму цилиндров и направлены перпендикулярно к поверхности пластины кремния. На поверхности слоя ПК диаметр каналов пор меньше, чем в глубине пор.

Анализ микрофотографии, представленной на рис. 4, с помощью программы статистического графического анализа растровых изображений позволил определить площадь каждой поры, рассчитать эквивалентный диаметр каждой поры и распределение пор по эквивалентным диаметрам, а также определить количество пор на 1 см^2 поверхности образца. Эквивалентные диаметры определяли из значений площади входных отверстий каналов пор при допущении, что отверстия каналов пор на поверхности имеют форму круга. Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для образца ПК, полученного в результате анодирования в течение 10 с при плотности анодного тока 80 мА/см^2, приведена на рис. 6.

Как видно из гистограммы (см. рис. 6), распределение пор по эквивалентным диаметрам имеет

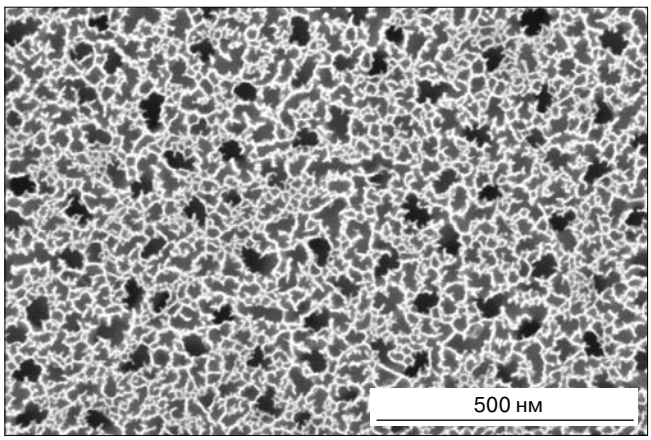

Рис. 4. Микрофотография поверхности слоя ПК, полученного при плотности анодного тока 80 мА/см^2

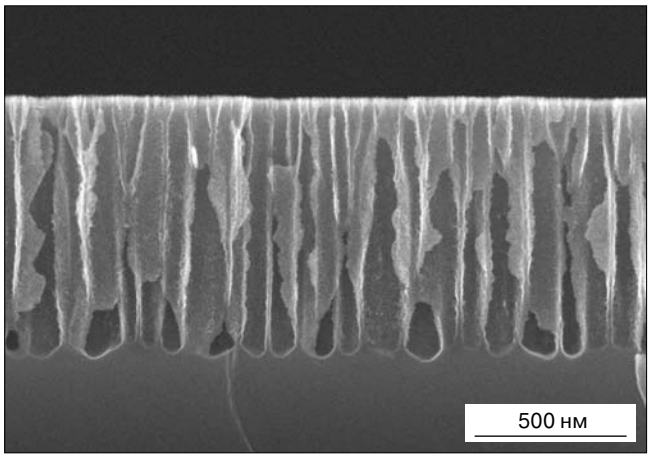

Рис. 5. Микрофотография скола слоя ПК, полученного при плотности анодного тока 80 мА/см^2

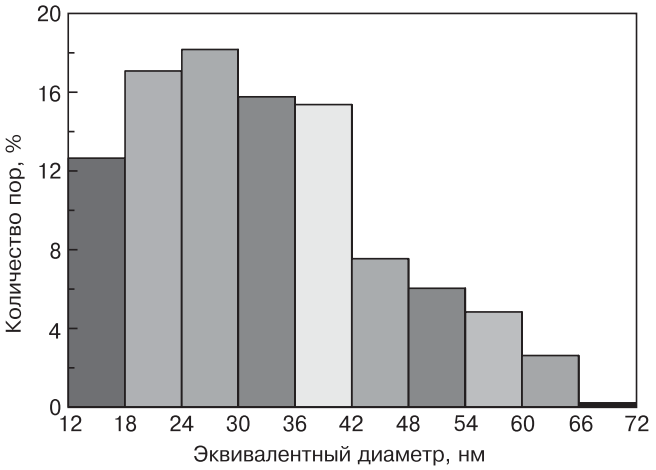

Рис. 6. Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам

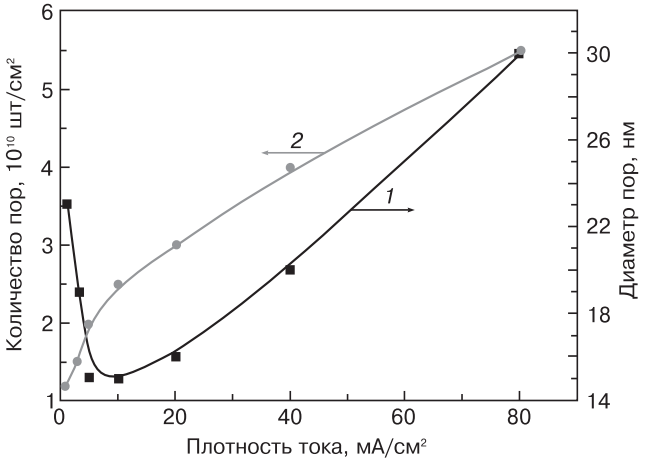

Рис. 7. Зависимости среднего эквивалентного диаметра (*1*) и плотности (*2*) пор на поверхности слоя ПК от плотности анодного тока

колоколообразную форму. Если ввести для этого распределения такой параметр, как средний эквивалентный диаметр пор, то для гистограммы на рис. 6 эта величина может быть оценена как 30 нм. Количество пор на единицу площади поверхности анализируемого образца составило $5{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. По такой методике анализа изучали результаты сканирующей электронной микроскопии образцов ПК, полученных при различных режимах анодирования. На рис. 7 приведены зависимости средних эквивалентных диаметров каналов пор и количества пор (плотности пор) на поверхности образцов ПК от плотности анодного тока.

Из рис. 7 видно, что при низких плотностях анодного тока средний эквивалентный диаметр пор уменьшается с увеличением j от 1 до 10 мА/см^2 и при j = 10 мА/см^2 поры имеют минимальный диаметр 15 нм. При увеличении плотности анодного тока от 10 до 80 мА/см^2 диаметр пор увеличивается от 15 до 30 нм. Зависимость плотности пор на поверхности ПК имеет другой характер (см. рис. 7). При увеличении плотности тока от 1 до 10 мА/см^2 количество пор увеличивается от $1 \cdot 10^{10}$ до $2{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ и затем в диапазоне плотностей токов от 10 до 80 мА/см^2 количество пор постепенно возрастает до $5{,}5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Заключение

Получены образцы мезопористого кремния с использованием различных режимов гальваностатического анодирования и водного раствора плавиковой кислоты в качестве электролита. На основе результатов структурных и гравиметрических исследований построены зависимости, отражающие кинетику формирования слоев мезопористого кремния, а также определена их объемная плотность в зависимости от режимов анодирования. Показано, что, используя эти данные, можно задавать режимы формирования одного или нескольких слоев мезопористого кремния с требуемыми параметрами. Проведена статистическая обработка растровых снимков поверхности мезопористого кремния, результаты которой позволяют утверждать, что водный раствор без добавления спирта пригоден для формирования относительно однородных на макроскопическом уровне слоев мезопористого кремния. В дальнейшем авторами будут проведены исследования элементного и химического состава полученных образцов, чтобы сделать окончательный вывод о преимуществах формирования мезопористого кремния в водном растворе фтористоводородной кислоты без добавления спирта. Но уже полученные результаты выглядят многообещающе.

Библиографический список

1. **Labunov, V. A.** Poristyi kremnii v poluprovodnikovoi elektronike / V. A. Labunov, V. P. Bondarenko, V. E. Borisenko // Zarubezhnaya elektronnaya tehnika. – 1978. – N 15. – P. 3—47.

2. **Canham, L. T.** Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57. – P. 1046—1048.

3. **Bomchil, G.** Porous silicon: the material and its application in silicon–on–insulator technologies / G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino // Appl. Surf. Sci. – 1989. – V. 41/42. – P. 604—613.

4. Properties of porous silicon / Ed. by L. Canham. – Malvern : DERA, 1997. – 400 p.

5. **Balagurov, L. A.** Poristyi kremnii. Poluchenie, svoistva, vozmozhnye primeneniya / L. A. Balagurov // Materialovedenie. – 1998. – Iss. 1. – P. 50—56. – Iss. 3. – P. 23—45.

6. **Shengurov, V. G.** Vyrashivanie metodom MLE gomoepitaksial'nyh sloev kremniya na poverhnosti poristogo kremniya posle nizkotemperaturnoi ochistki ee v vakuume / V. G. Shengurov, V. N. Shabanov, N. V. Gudkova, B. Ya. Tkach // Mikroelektronika. – 1993. – V. 22, Iss. 1. – P. 19—21.

7. **Naderi, N.** Nanocrystalline SiC sputtered on porous silicon substrate after annealing / N. Naderi, M. Hashim // Mater. Lett. – 2013. – V. 97. – P. 90—92.

8. **Saravanan, S.** Growth and characterization of GaAs epitaxial layers on Si/porous silicon/ Si substrates by chemical beam epitaxy / S. Saravanan, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T. Yonehara // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 5215—5218.

9. **Bondarenko, V. P.** Geteroepitaksiya sul'fida svintsa na kremnii / V. P. Bondarenko, N. N. Vorozov, V. V. Dikareva, A. M. Dorofeev, V. I. Levchenko, L. I. Postnova, G. N. Troyanova // Pis'ma v ZhTF. – 1994. – V. 20, Iss. 10. – S. 51—54.

10. **Levchenko, V.** Heteroepitaxy of PbS on porous silicon / V. Levchenko, L. Postnova, V. Bondarenko, N. Vorozov, V. Yakovtseva, L. Dolgyi // Thin Solid Films. – 1999. – V. 348. – P. 141—144.

11. **Yakovtseva, V.** Porous silicon: a buffer layer for PbS heteroepitaxy / V. Yakovtseva, N. Vorozov, L. Dolgi, V. Levchenko, L. Postnova, M. Balucani, V. Bondarenko, G. Lamedica, V. Ferrara, Ferrari A. // Phys. status solidi (a). – 2000. – V. 182. – P. 195—199.

12. **Belyakov, L. V.** Issledovanie IK fotodiodov na osnove PbTe, poluchennyh na bufernom podsloe poristogo kremniya / L. V. Belyakov, I. B. Zaharova, T. I. Zubkova, S. F. Musihin, S. A. Rykov // FTP. – 1997. – V 31.– P. 93—95.

13. **Chang, C.** Characterization and fabrication of ZnSe epilayer on porous silicon substrate / C. Chang, C. Lee // Thin Solid Films. – 2000. – V. 379. – P. 287—291.

14. **Ishikawa, H.** MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates / H. Ishikawa, K. Shimanaka, F. Tokura, Y. Hayashi, Y. Hara, M. Nakanishi // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 4900—4903.

15. **Halimaoui, A.** Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon / A. Halimaoui // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 63. – P. 1264—1266.

Авторы выражают благодарность В. В. Цыбульскому (Государственный центр «Белмикроанализ» филиала «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ») за проведение структурных исследований образцов пористого кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.523.12.3004).

УДК: 621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ЭРБИЯ В КРЕМНИИ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ

© *2013 г.* М. Н. Дроздов, Н. В. Латухина*, М. В. Степихова, В. А. Покоева*, М. А. Сурин*

Институт физики микроструктур РАН,

****ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»***

Проведены исследования состава диффузионных слоев кремния, легированного редкоземельным элементом эрбием. Диффузия проведена из оксидной пленки эрбия, созданной на поверхности пластины кремния. Методом вторичной ионной масс–спектрометрии определены концентрационные профили эрбия и кислорода в кремнии. Профиль электрически активного эрбия определен методом измерения поверхностного сопротивления и подвижности носителей заряда при последовательном стравливании слоев. Рассчитан коэффициент диффузии эрбия при температуре 1240 °С, его значение составило $4{,}8 \cdot 10^{-13}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$. Предложена модель одновременной диффузии эрбия и кислорода в кремний, учитывающая процесс связывания эрбия и кислорода в комплексы. Путем сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными показано их хорошее совпадение для приповерхностной области диффузионного слоя.

Ключевые слова: диффузионное легирование, кислород, эрбий, оксидные пленки, вторичная ионная масс–спектрометрия.

Введение

Кремний, легированный эрбием, является перспективным материалом для создания эффективных светоизлучающих структур, легко интегрируемых в кремниевую электронику. Среди методов изготовления подобных структур практически не используют такой метод, как диффузия, так как эффективность эрбиевой люминесценции в диффузионных структурах низка. Это обычно связывают с недостаточно высокой концентрацией примеси эрбия в кремнии при диффузионном легировании, ограниченной пределом растворимости редкоземельных элементов **(РЗЭ)** в кремнии [1—4]. Однако исследование концентрации РЗЭ в кремнии методом неразрушающего ядерного микроанализа показало, что общее содержание РЗЭ в поверхностных слоях кремния может значительно превышать пределы их растворимости [5, 6]. Поэтому низкая эффективность эрбиевой люминесценции может быть связана не столько с малой концентрацией примеси, сколько со слабой оптической активностью люминесцентных центров или дефектным гашением люминесценции [7]. Следует отметить, что наиболее эффективные люминесцентные центры отождествляют с ионами РЗЭ, окруженными шестью ионами кислорода [2]. Высокий уровень люминесценции показывает пористый кремний, диффузионно легированный эрбием [8]. В связи с этим представляет интерес подробное исследование процесса диффузии эрбия в кремний в присутствии кислорода. Поэтому в качестве материала источника диффундирующей примеси был выбран полуторный оксид эрбия, содержащий кислород в достаточно большом количестве.

Методики изготовления и исследования образцов

Диффузию осуществляли из оксидного слоя эрбия, созданного на поверхности пластины монокристаллического кремния n–типа проводимости окислением пред-

варительно нанесенного на поверхность слоя металлического эрбия. Использовали кремний с удельным сопротивлением 5, 20 и 40 Ом · см, с ориентацией поверхности по кристаллографическим плоскостям (100) или (111). При высокотемпературном диффузионном отжиге возможно образование соединений эрбия с кремнием — силицидов и силикатов. Для предотвращения их появления пластины кремния после нанесения эрбия подвергали отжигу в течение 30 мин в открытой печи при температуре 600 °С. При этом металлический слой эрбия полностью переходил в оксид Er_2O_3. После этого пластины подвергали высокотемпературному диффузионному отжигу. Процесс диффузии проводили на воздухе при температуре 1240 °С, время диффузии составляло 3 ч.

Концентрационные профили элементов в диффузионных слоях кремния определяли методом вторичной ионной масс–спектрометрии **(ВИМС)** на масс–спектрометре вторичных ионов TOF. SIMS 5, предназначенном для элементного анализа по глубине и площади образца и позволяющем надежно идентифицировать все присутствующие элементы с уровнем чувствительности от $N_\alpha > 10^{14} \div 10^{16}$ ат/см^3. Прибор дает возможность проводить послойный анализ до глубины 10 мкм с разрешением по глубине 1—5 нм и получать изображение поверхности во вторичных ионах (латеральное разрешение 0,1—50 мкм).

Структуру поверхностного слоя исследовали методами растровой электронной микроскопии **(РЭМ)** с использованием отражательного растрового электронного микроскопа марки SUPRA 25–30–85. Были проведены также исследования ИК–спектров фотолюминесценции образцов. Измерения выполняли на Фурье–спектрометре BOMEM DA3 с разрешением 1 см$^{-1}$. В качестве источника возбуждающего излучения использовали Nd : YAG–лазер, излучающий на длине волны 532 нм; мощность возбуждения составляла 200 мВт. Сигнал фотолюминесценции регистрировали с помощью охлаждаемого германиевого детектора модели Edinburgh Instruments EO–817A, измерения проводили при температуре жидкого азота (77 К). Концентрацию электрически активных ионов эрбия в поверхностном слое кремния оценивали на основе анализа результатов измерения поверхностного сопротивления кремния четырехзондовым методом при последовательном контролируемом удалении слоев с поверхности образца.

Результаты и их обсуждение

После диффузионного отжига поверхностный слой кремния под пленкой оксида эрбия изменял тип проводимости с электронного на дырочный вследствие диффузии эрбия как акцепторной примеси по вакансиям в кристаллической решетке кремния. Так как остальная часть подложки сохраняла n–тип проводимости, толщину диффузионного слоя можно было определить по глубине залегания p—n–перехода. По этим данным методом Фуллера («двух образцов») был рассчитан коэффициент диффузии эрбия в кремнии при температуре 1240 °С, значение которого составило $4{,}8 \cdot 10^{-13}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, что совпадает по порядку величины с данными других авторов [3, 4].

Измерение спектров фотолюминесценции **(ФЛ)** проводили вначале на образцах с существующей на поверхности диффузионного слоя оксидной пленкой (исходные образцы), а затем структуры обрабатывали в плавиковой кислоте для удаления оксидов, после чего повторно измеряли ИК–спектры. В спектрах исходных образцов (рис. 1, см. третью страницу обложки) отчетливо видны широкие линии ФЛ довольно слабой интенсивности в диапазоне длин волн ~1,56 мкм (6400 см$^{-1}$) и ~1,16 мкм (8650 см$^{-1}$). Наблюдаемые линии ФЛ в силу характерного неоднородного уширения естественно связать с дефектами структуры. На фоне этих линий отчетливо наблюдаются линии эрбиевой ФЛ (серия линий 6445,8, 6465 и 6502 см$^{-1}$), линия свободного экситона в кремнии (линия 8857 см$^{-1}$, имеющая асимметричный характер), а также так называемая Р–линия ФЛ с энергетическим положением 0,767 эВ, связываемая с присутствием в кремнии углерод–кислородных комплексов [9]. Серия линий ФЛ в диапазоне волновых чисел 6500 см$^{-1}$ отсутствует на участках образцов, на которые слой эрбия не наносили, а интенсивность сигнала наблюдаемых линий эрбиевой ФЛ возрастает с увеличением толщины p–слоя. Линии в области волновых чисел 6500 см$^{-1}$ достаточно тонкие, что позволяет говорить, что они относятся к серии линий ФЛ оптически активных центров иона Er^{3+} в кристаллической матрице кремния.

После обработки образцов в HF (обработку проводили до полного исчезновения цветности на поверхности образцов) спектр эрбиевой ФЛ практически полностью исчез, уменьшился вклад дефектной компоненты, наблюдаемой в диапазоне длин волн ~1,56 мкм (6400 см$^{-1}$) (рис. 2, см. третью страницу обложки). Отсюда можно сделать вывод, что люминесцентные центры, связанные с ионами Er^{3+} в кристаллической матрице кремния, были удалены вместе с оксидным слоем. Поскольку уменьшился вклад и дефектной компоненты, можно предположить, что ионы Er^{3+} находились во включениях, содержащих оксид эрбия, которые аккумулируют и генерируют вокруг себя точечные дефекты [7].

На рис. 3 (см. третью страницу обложки) представлено РЭМ–изображение участка поверхности диффузионного слоя кремния, легированного эрбием (*а*) и его изображение во вторичных ионах (*б*). Приведены данные для образца на подложке марки КЭФ–20. Для образцов на других типах подложки картина была аналогичной. Из рис. 3 (см. третью страницу обложки) видно, что на поверхности присутствуют образования округлой формы до 50—70 мкм в диаметре, в которых содержание эрбия повышено,

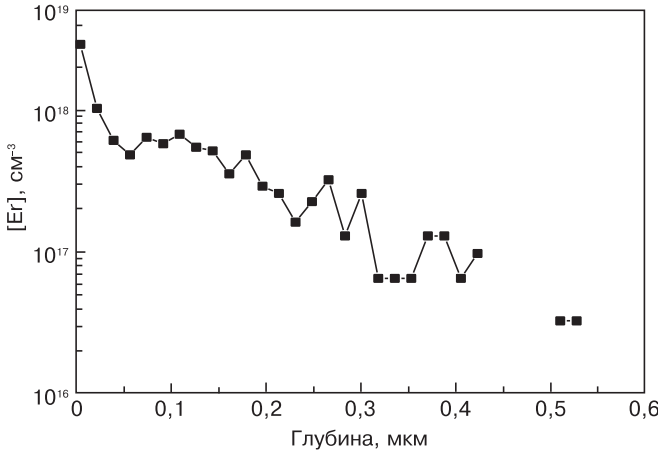

Рис. 4. Концентрационный профиль эрбия в кремнии (по данным ВИМС)

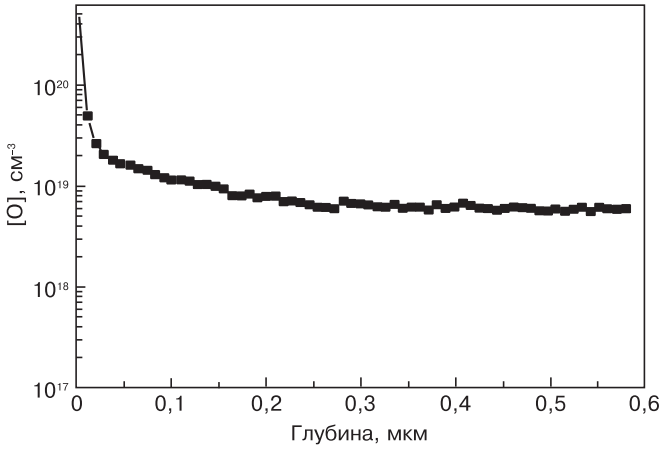

Рис. 5. Концентрационный профиль кислорода в кремнии (по данным ВИМС)

а кремния понижено. Очевидно, эти образования можно идентифицировать как включения второй фазы с высоким содержанием эрбия. Электронографические исследования подобных включений показали, что они содержат оксидную фазу РЗЭ и кремния, силицидные же фазы отсутствуют [6].

Концентрационные профили эрбия и кислорода, рассчитанные по данным ВИМС, представлены на рис. 4 и 5. Анализ проводили в поверхностной области, не захватывающей область включений второй фазы (см. перекрестие на рис. 3, *а*, третья страница обложки). Как видно из рис. 4, кривая распределения эрбия в образце представляет собой практически монотонно спадающую кривую от концентрации на поверхности ~$3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ до ~$3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ на глубине 0,5 мкм, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными методом радиоактивных изотопов в работе [4]. Наблюдаемые осцилляции содержания эрбия в кремнии, тем не менее, не могут быть отнесены к погрешности измерения, так как их величина заметно превышает ошибку метода ВИМС для этих условий. По–видимому, они связаны с присутствием в зоне анализа включений фазы Er_2O_3. При этом концентрация кислорода в этом образце превышает на поверхности 10^{20} см$^{-3}$ и спадает в объеме кремния до $6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (см. рис. 5), что существенно больше растворимости кислорода в кремнии при температуре эксперимента [10].

Профиль распределения электрически активной части эрбия (N), определенный с помощью четырехзондового метода, приведен на рис. 6. Электрические измерения проводили в нескольких точках поверхности. Полученные результаты свидетельствовали о равномерном распределении поверхностного сопротивления ρ_s по площади образца, поэтому кривую распределения концентрации дырок (N) по толщине x диффузионного слоя образца строили по средним значениям ρ_s. Как видно из профилей на рис. 4 и 6, концентрация электрически активного эрбия (см. рис. 6) значительно меньше, чем суммарная концентрация эрбия, полученная методом ВИМС (см. рис. 4). Вблизи поверхности кремния разница в концентрациях достигает двух порядков величины. Следовательно, не весь диффундирующий эрбий находится в электрически активном состоянии. Можно предположить, что часть акцепторного эрбия Er^{1-}, диффундирующего по узлам, связывается в электрически нейтральные комплексы с ионами кислорода и не участвует в проводимости. При этом можно полагать, что между свободным состоянием, в котором эрбий перемещается по узлам, и связанным, в котором он неподвижен, имеет место обмен частицами, т. е. следует учитывать как образование, так и распад комплексов. Уравнения, описывающие одновременную диффузию эрбия и кислорода при наличии образования и распада комплексов между ними, можно представить в следующем виде:

$$\frac{d[\mathrm{Er}]}{dt} = D_{\mathrm{Er}}\left(\frac{d^2[\mathrm{Er}]}{dx^2}\right) - k_1[\mathrm{ErO}] + k_2[S];$$

$$\frac{d[\mathrm{O}]}{dt} = D_{\mathrm{O}}\left(\frac{d^2[\mathrm{O}]}{dx^2}\right) - k_1[\mathrm{ErO}] + k_2[S];$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_1[\mathrm{ErO}] - k_2[S],$$

где [Er] и [O] — концентрации свободных ионов эрбия и кислорода соответственно; [S] — концентрация об-

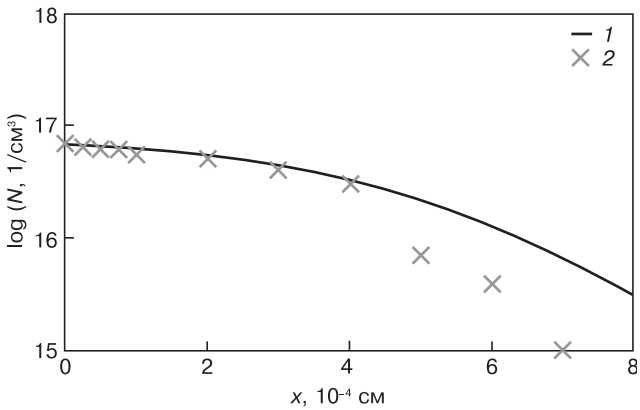

Рис. 6. Концентрационные профили «акцепторного» эрбия в кремнии:
1 — расчет; *2* — эксперимент (по данным электрических измерений)

Параметры модели диффузии

Параметр модели	Значение параметра	Источник
Температура процесса, °С	1240	—
Коэффициент диффузии, $см^2 \cdot с^{-1}$:		
эрбия в кремнии	$4{,}8 \cdot 10^{-13}$	Рассчитан по экспериментальным данным и данным работы [4]
кислорода в кремнии	$1 \cdot 10^{-10}$	[10]
Время легирования, ч	3	—
Поверхностная концентрация, $см^{-3}$:		
«электрического» эрбия	$6{,}7 \cdot 10^{16}$	Из эксперимента [10]
кислорода	$1 \cdot 10^{18}$	То же
комплексов	$2{,}9 \cdot 10^{18}$	Параметр расчета
Коэффициент образования комплексов, $см^{-3} \cdot с^{-1}$	10^{-1}	То же
Коэффициент распада комплексов, $см^{-3} \cdot с^{-1}$	10^{-3}	— “ —

разовавшихся комплексов; k_1, k_2 — коэффициенты образования и распада комплексов соответсвенно; D_{Er}, D_O — коэффициенты диффузии свободных ионов Er и O. Предполагали, что комплексы значительно менее подвижны, чем свободные ионы, т. е. коэффициент диффузии комплексов стремится к нулю. Краевые условия задачи имеют вид

$$[Er](\infty, t) = 0;\ [Er](0, t) = [Er]_0;$$

$$[O](\infty, t) = 0;\ [O](0, t) = [O]_0;$$

$$[S](\infty, t) = [S](0, t) = 0;$$

$$[Er](x, 0) = [O](x, 0) = [S](x, 0) = 0.$$

Здесь $[Er]_0$, $[O]_0$ — поверхностные концентрации свободных ионов эрбия и кислорода. Систему уравнений решали методом конечных разностей с использованием пакета программ MathCAD. Результаты численного моделирования (рис. 7, см. третью страницу обложки) получены в виде концентрационных распределений свободных ионов эрбия и кислорода и связанных в комплексы для значений параметров, представленных в таблице. Полученные расчетные концентрационные профили приведены в сравнении с экспериментальными (см. рис. 4 и 6). Как видно из рис. 4, расчетные результаты для суммарной концентрации эрбия, включающей свободный ионизованный эрбий и связанный в комплексы, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными в приповерхностной области кремния до 0,6 мкм, что может свидетельствовать в пользу предложенного механизма. При этом установлено, что распределение свободного акцепторного эрбия, полученного экспериментально и присутствующего в небольших концентрациях в диффузионном слое, также адекватно описывается в рамках данной модели в приповерхностной области до глубины 4 мкм. Дальнейшие экспериментальные исследования по уточнению зарядового состояния эрбия в диффузионной зоне кремния, а также при других температурах и временах диффузионного отжига в образцах как n–типа, так и p–типа проводимости позволят уточнить механизм миграции эрбия в присутствии кислорода.

Заключение

Показано, что значительное различие концентраций электрически активного ($8 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$) и суммарного ($3 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$) эрбия в приповерхностных диффузионных слоях кремния в присутствии большой концентрации кислорода (более 10^{19} $см^{-3}$) можно объяснить в первом приближении в рамках модели одновременной диффузии ионов эрбия и кислорода из постоянных источников в условиях их связывания в нейтральные комплексы.

Библиографический список

1. **Sobolev, N. A.** Svetoizluchayushie struktury Si:Er. Tehnologiya i fizicheskie svoistva. / N. A. Sobolev // FTP. – 1995. – T. 29, Iss. 7. – P. 1153—1175.
2. **Sobolev, N. A.** Kremnii, legirovannyi erbiem, – novyi poluprovodnikovyi material dlya optoelektroniki / N. A. Sobolev // Ros. Him. zhurn. – 2001.– T. XLV, N 5–6. – P. 95—101.
3. **Aleksandrov, O. V.** Melkie akceptornye centry, obrazuyushiesya pri diffuzii erbiya v kremnii / O. V. Aleksandrov, V. V. Emcev, D. S. Poloskin, N. A. Sobolev, E. I. Shek // FTP. – 1994. – T. 28, Iss. 11. – P. 2045—2048.
4. **Kulikov, G. S.** Diffuziya erbiya i tulliya v kremnii / G. S. Kulikov, R. Sh. Malkovich, D. E. Nazyrov // FTP. – 1991. – T. 25, Iss. 9. – P. 1653—1654.
5. **Latuhina, N. V.** Raspredelenie komponentov v strukturah kremnii – oksid kremniya i kremnii — oksid redkozemel‘nogo elementa / N. V. Latuhina, V. M. Lebedev // Pis‘ma v ZhTF. – 2005. – T. 31, Iss. 13. – P. 58 – 64.
6. **Zhuravel‘, L.V.** Vliyanie legirovaniya redkozemel‘nymi elementami na strukturu poverhnostnogo sloya kremniya / L. V. Zhuravel‘, N. V. Latuhina, E. Yu. Blytushkina // Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tehniki. – 2004. – N 3. – P. 72—74.
7. **Latuhina, N. V.** Rol‘ mikrodeformacii pri poroobrazovanii v kremnii, legirovannom redkozemel‘nymi elementami / N. V. Latuhina, A. V. Volkov, L. V. Zhuravel‘, V. M. Lebedev // Tr. tret‘ei Mezhdunar. nauch.–tehn. konf. «Metallofizika, mehanika materialov, nanostruktur i processov deformirovaniya «Metalldeform–2009» – Samara, 2009. – T. 1. – P. 30—34.
8. **Latuhina, N. V.** Lyuminescenciya sistem na baze poristogo kremniya, legirovannogo redkozemel‘nymi elementami / N. V. Latuhina, A. V. Volkov, V. Yu.Timoshenko, D. M. Zhigunov // Tez. dokl. VIII Mezhdunar. konf. po aktual‘nym problemam fiziki, materialovedeniya, tehnologii i diagnostiki kremniya, nanometrovyh struktur i priborov na ego osnove «Kremnii–2011» – Moskva: MISiS, 2011. – P. 169.
9. **Newman, R. C.** Vibrational absorption of carbon and carbon – oxygen complexes in silicon / R. C. Newman, R. S. Smith // J. Chem. Sol. – 1969. – V. 30. – P. 1493—1505.
10. **Karpov, Yu. A.** O vzaimodeistvii atomov redkozemel’nyh elementov s kislorodom v kremnii / Yu. A. Karpov, V. V. Petrov, V. S. Prosolovich, V. D. Tkachev // FTP. – 1984. – T. 18, Iss. 2. – P. 368—369.

УДК 548.55: 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ [100]

© *2013 г.* **В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, М. В. Меженный***

ОАО «Гиредмет»,

*** ОАО «Оптрон»***

Проведено исследование свойств нелегированных монокристаллов антимонида галлия диаметром более 60 мм, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]. Установлено, что снижение плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида галлия может быть достигнуто как с использованием известных технологических приемов в процессе выращивания, так и с помощью легирования изовалентной примесью (индием). Показано, что введение в технологический процесс выдержки при температуре, близкой к температуре кристаллизации, на стадии выхода кристалла на диаметр в течение 1 ч и термообработки в посткристаллизационном состоянии при температуре 650 °С в течение 3 ч позволяет достичь в нелегированных монокристаллах антимонида галлия диаметром ~60 мм значения плотности дислокаций (3—5) · 10^3 $см^{-2}$. Установлено, что образование дислокаций в крупногабаритных монокристаллах антимонида галлия обусловлено двумя температурными диапазонами, о чем свидетельствует различная морфология следов дислокаций. Определены значения критических напряжений образования дислокаций в интервале температур 420—690 °С. Показано, что легирование изовалентной примесью (In до концентраций (2—4) · 10^{18} ат/$см^3$) приводит к существенному увеличению критических напряжений образования дислокаций и, следовательно, снижению их средней плотности до (4—5) · 10^2 $см^{-2}$, что открывает перспективу получения крупногабаритных малодислокационных монокристаллов антимонида галлия.

Ключевые слова: антимонид галлия, монокристалл, метод Чохральского, дефекты, плотность дислокаций, легирование.

Введение

Монокристаллы антимонида галлия (GaSb) используют в качестве материала подложки в изопериодных гетероструктурах тройных и четверных твердых растворов в системах Al—Ga—As—Sb и In—Ga—As—Sb. На основе этих композиций может быть создана широкая гамма оптоэлектронных приборов: источников и приемников излучения на спектральный диапазон 1,3—2,5 мкм) [1, 2]. Поскольку светодиоды на основе GaSb и его твердых растворов работают в области спектра 1,3—2,5 мкм, в которой присутствуют линии поглощения паров воды, углекислого газа, аммиака, различных углеводородов, они могут быть успешно использованы для экологического и технологического мониторинга окружающей среды, а также в медицине [3]. Для этих же целей могут быть применены светодиоды на основе неизопериодичных гетероструктур InGaAs/GaAs, однако из–за образования дислокаций несоответствия достичь в них хорошей эффективности не удавалось [4]. Изопериодичность гетероструктур на основе GaSb с подложкой из GaSb практически исключает образование дислокаций несоответствия, обеспечивая более высокую деградационную устойчивость, что позволяет достичь более высоких значений эффективности излучения.

В последние годы возрос интерес к этому материалу со стороны разработчиков высокоэффективных многокаскадных солнечных батарей и термофотовольтаических генераторов тока, применяемых в портативной аппаратуре народнохозяйственного и оборонного назначения [5].

Очевидно, что качество таких полупроводниковых устройств определяется качеством эпитаксиальных композиций, к которым предъявляются очень высокие требования. При этом огромную роль играет структурное совершенство материала, используемого в качестве подложки, так как исследования закономерностей дефектообразования в эпитаксиальных слоях показали, что наряду с дефектами, генерируемыми в эпитаксиальных слоях в процессе наращивания, не меньшую роль играют дефекты, наследуемые из подложки [6].

Цель работы — изучение структуры крупногабаритных монокристаллов GaSb и возможности снижения в них плотности дислокаций.

Экспериментальная часть

Монокристаллы GaSb (диаметром ≥ 60 мм) получали методом Чохральского в атмосфере водорода. Легирующую добавку In вводили в расплав в виде лигатуры InSb. Выращивание монокри-

сталлов проводили на затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении [100]. С целью улучшения стабильности монокристаллического роста на стадии выхода крупногабаритного кристалла на диаметр в процесс выращивания была введена выдержка в течение 1, 2 и 3 ч при температуре кристаллизации, а также термообработка в посткристаллизационном состоянии при температурах 650—680 °С в течение 3, 4 и 5 ч непосредственно в ростовой установке. Вес полученных монокристаллов составлял ~1500 г, диаметр монокристаллов варьировался в диапазоне 60—65 мм.

Образцы для исследования вырезали перпендикулярно к оси роста из верхней, средней и нижней части слитка. Металлографические исследования образцов крупногабаритных монокристаллов GaSb, ориентированных в плоскости (100), потребовали усовершенствования методики избирательного химического травления, используемой ранее для кристаллов диаметром до 40 мм [7, 8]. Поскольку литературных данных по этому вопросу для кристаллов GaSb, выращенных в направлении [100], обнаружено не было, в процессе исследования был опробован широкий набор как полирующих, так и селективных травителей, из которых наилучшим полирующим травителем был выбран травитель состава $5HNO_3 + 3HF + 3H_3COOH$, а селективным — травитель состава $2HCl_{конц} + 1H_2O_2$.

Распределение плотности дислокаций по длине слитка и в его поперечном сечении контролировали с помощью оптической микроскопии в режиме контраста по Номарскому.

Измерения электрофизических параметров (концентрация и подвижность носителей заряда) выполняли методом Ван–дер–Пау при комнатной температуре.

Критические напряжения образования дислокаций исследовали методом статического нагружения в интервале температур $(0{,}4—0{,}95)T_{пл}$. За величину критического напряжения принимали среднее значение диапазона приложенных сдвиговых напряжений, при которых происходило увеличение исходной плотности дислокаций не более чем в 1,5—3 раза. Испытуемые образцы имели форму параллелепипеда размером $3 \times 3 \times 12$ мм^3, ориентацию для единичного скольжения: длинная ось образца параллельна <123>, пара боковых граней {111}. Контроль плотности дислокаций по ямкам травления проводили на гранях {111}.

Результаты и их обсуждение

Результаты электрофизических измерений нелегированных монокристаллов GaSb показали, что концентрации p и подвижности μ основных носителей заряда в полученных данным способом крупногабаритных монокристаллах находятся на уровне типичных значений, характерных для нелегированного материала, и составляют $p = (1{,}2 \div 1{,}6) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ и $\mu = 750 \div 800$ см^2/(В · с) при комнатной температуре.

Необходимо отметить, что диаметр монокристаллов GaSb, исследованных авторами ранее [9], не превышал 40 мм. При этом средняя плотность дислокаций в них составляла $(1—3) \cdot 10^4$ см$^{-2}$, что полностью на тот момент удовлетворяло требованиям приборных разработок. Настоящая технология позволяет получать как нелегированные, так и легированные монокристаллы GaSb диаметром до 75 мм. Увеличение диаметра выращиваемых монокристаллов методом Чохральского закономерно сопровождается возрастанием средней плотности дислокаций в них и ухудшением пластических свойств, что затрудняет их последующую резку и химико–механическую обработку. Для предотвращения этих явлений в технологический процесс получения монокристаллов вводят различного рода температурные выдержки, отжиги и термообработки, позволяющие уменьшить термические напряжения, возникающие в процессе выращивания.

В процессе исследования было установлено, что увеличение температурной выдержки более 1 ч при выходе кристалла на диаметр и посткристаллизационной термообработки выращенного слитка при температуре 650 °С более 3 ч не приводит к существенному снижению средней плотности дислокаций, которая составляет $(4—5) \cdot 10^3$ см$^{-2}$, что находится в пределах ошибки определения.

На рис. 1 представлено распределение плотности дислокаций по длине нелегированных монокристаллов GaSb диаметром 40 мм, выращенных по используемой ранее технологии, и диаметром 60 мм, выращенных по новой технологии, включающей оптимальный вариант термообработки монокристаллов (выдержка при выходе кристалла на диаметр в течение 1 ч и выдержка выращенного слитка в те-

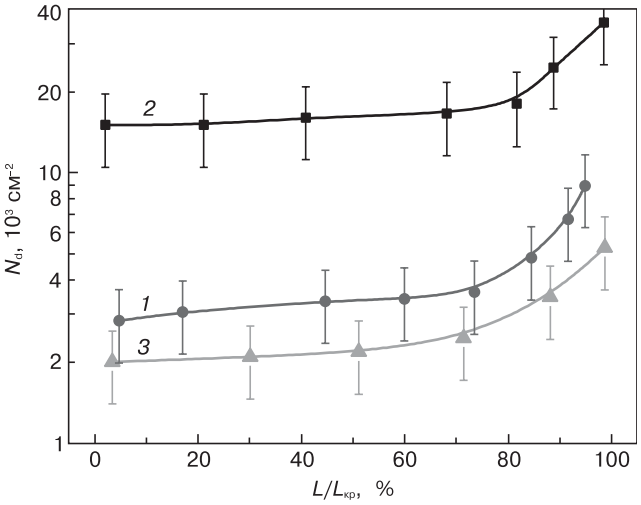

Рис. 1. Распределение плотности дислокаций по длине монокристаллов GaSb различного диаметра d, мм
1 — 39; *2* — 62 (без термообработки);
3 — 65 (прошедший выдержку на стадии выхода кристалла на диаметр при температуре кристаллизации в течение 1 ч и посткристаллизационную термообработку при температуре 650 °С в течение 3 ч)

чение 3 ч при температуре 650 °С непосредственно в ростовой установке).

Как следует из полученных результатов, увеличение диаметра выращиваемого кристалла сопровождается увеличением средней плотности дислокаций. Поскольку для выращивания крупногабаритных монокристаллов GaSb использовали практически бездислокационные затравки, можно с уверенностью сказать, что причиной ухудшения структурного совершенства материала являются термические напряжения, обусловленные неоднородным распределением температур в выращиваемых слитках.

Как видно из приведенных на рис. 1 зависимостей, распределение дислокаций по длине исследованных слитков имеет идентичный характер. При этом плотность дислокаций по длине нелегированного кристалла GaSb диаметром 65 мм, прошедшего термообработку, ниже этой величины как в кристаллах диаметром 62 мм без термообработки, так и в кристаллах диаметром до 40 мм.

На рис. 2 приведены типичные картины травления поверхности (100) нелегированных монокристаллов GaSb: с концентрацией носителей заряда $1{,}6 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ без термообработки (*а*) и с концентрацией носителей $1{,}8 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ после термообработки по указанному выше режиму. Диаметр представленных на рис. 2 кристаллов составлял 62—64 мм.

Наблюдаемые на рис. 2, *а* фигуры травления свидетельствуют о том, что наряду с относительно крупными островершинными ямками размером 10—30 мкм (именно такие ямки характеризуются как дислокационные) воспроизводимо наблюдаются узкие канавки шириной 1—3 мкм. Такие канавки ориентированы преимущественно по одному направлению, имеют одинаковую длину, при этом один конец канавок был острым, другой — размытым. Сопоставление с рентгенограммами позволяет достаточно уверенно сказать, что оба вида ямок являются следами травления дислокаций. Различие в морфологии следов дислокаций, по–видимому, обусловлено различием температурных диапазонов их образования: узкие канавки соответствуют дислокациям, образующимся на удалении от фронта кристаллизации, крупные островершинные ямки — дислокациям, образовавшимся вблизи фронта кристаллизации. Характерно, что в монокристаллах диаметром до 40 мм узкие канавки на картинах травления отсутствовали, что свидетельствует о том, что все дислокации в таких кристаллах образуются вблизи фронта кристаллизации. Увеличение диаметра кристалла до 60 мм и более приводит к появлению таких канавок, свидетельствующих о наличии «низкотемпературных» дислокаций, плотность которых в несколько раз превышает плотность «высокотемпературных» дислокаций. В кристаллах GaSb диаметром 65 мм, прошедших термообработку, на картинах травления узкие канавки не наблюдаются,

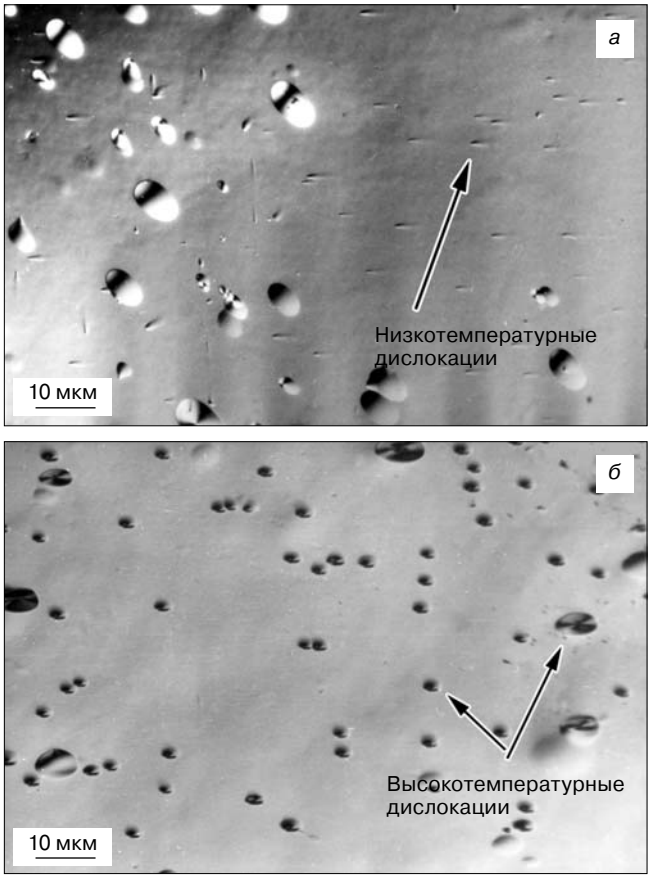

Рис. 2. Картины травления поверхности (100) нелегированных монокристаллов GaSb:
а — без термообработки; *б* — после термообработки

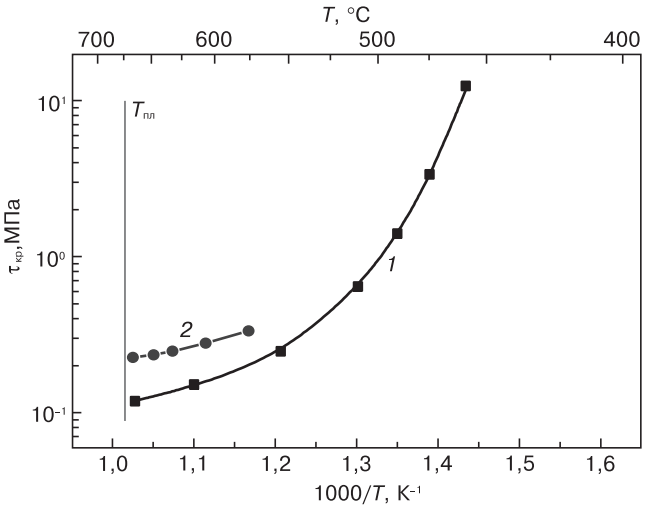

Рис. 3. Критические напряжения образования дислокаций в монокристаллах антимонида галлия, нелегированных (*1*) и легированных изовалентной примесью до концентрации $2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (*2*)

что говорит о том, что основная масса дислокаций образуется в высокотемпературной области вблизи фронта кристаллизации. Плотность дислокаций в этих кристаллах соизмерима с плотностью дислокаций в кристаллах до 40 мм.

На рис. 3 представлены зависимости критических напряжений образования дислокаций в тех же монокристаллах GaSb.

Результаты исследования, приведенные на рис. 1—3, показали, что введение в процесс выращивания выдержки вблизи температуры кристаллизации в течение 1 ч при выходе кристалла на диаметр, а также термообработка в посткристаллизационном состоянии в течение 3 ч при температуре 650 °С непосредственно в ростовой установке позволяют существенно уменьшить термоупругие напряжения образования дислокаций в кристаллах GaSb в процессе выращивания, особенно в области низких температур. В результате этого в области низких температур термоупругие напряжения становятся существенно меньше, чем критические напряжения образования дислокаций. Поэтому генерация и распространение дислокаций в низкотемпературной области не происходят.

Анализ зависимости критических напряжений образования дислокаций от температуры позволяет объяснить распределение плотности дислокаций по длине монокристаллов GaSb. В высокотемпературной области (700—600 °С) критические напряжения образования дислокаций составляют 0,1—0,2 МПа и сравнимы с уровнем действующих термоупругих напряжений, что приводит к образованию дислокаций в растущем кристалле за счет их релаксации. Когда часть кристалла находится в области более низких температур (меньше 600 °С), критические напряжения образования дислокаций составляют уже 0,2—0,8 МПа (600—500 °С), дальнейшее снижение температуры приводит к еще более резкому повышению критических напряжений образования дислокаций (4 МПа при 450 °С). Поскольку на картинах травления образцов, вырезанных из слитков диаметром 40 мм, низкотемпературные дислокации не наблюдали, можно предположить, что термоупругие напряжения сравнимы или превышают критические напряжения образования дислокаций в области слитка, непосредственно примыкающей к фронту кристаллизации, т. е. в интервале 600—700 °С. В области температур ниже 600 °С уровень действующих термоупругих напряжений меньше соответствующих критических напряжений образования дислокаций, и при этих температурах образование дислокаций не наблюдается.

Увеличение диаметра выращиваемых кристаллов до 60 мм приводит к увеличению уровня действующих термоупругих напряжений, которые превышают уровень критических напряжений образования дислокаций в более широком диапазоне температур. Это, соответственно, обуславливает увеличение доли релаксировавших напряжений и, как следствие, повышение плотности дислокаций. Этим как раз и объясняется наблюдающееся значительное увеличение плотности дислокаций в слитках диаметром 60 мм, которое связано в первую очередь с низкотемпературными дислокациями.

Введение в технологический процесс выращивания монокристаллов GaSb выдержки (1 ч) при выходе слитка на диаметр и посткристаллизационного отжига непосредственно в ростовой установке после отрыва кристалла от расплава (3 ч, 650 °С) позволило снизить уровень действующих термоупругих напряжений, особенно в области температур ниже 600 °С, и таким образом уменьшить результирующую плотность дислокаций, в первую очередь за счет подавления образования низкотемпературных дислокаций.

Использование этих технологических приемов также дает возможность практически полностью исключить проблемы с растрескиванием крупногабаритных кристаллов, возникающие при резке и химико–механической обработке. Необходимо отметить, что использование приведенных выше технологических приемов не позволяло получать материал с плотностью дислокаций менее (3—5) × × 10^3 см$^{-2}$ методом Чохральского.

Для получения материала с меньшей плотностью дислокаций, по аналогии с другими соединениями $A^{III}B^{V}$, исследовали возможность легирования GaSb изовалентной примесью. В качестве лигатуры использовали монокристаллический InSb с параметрами, свидетельствующими о его высокой чистоте: ($n = 1{,}5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ и $\mu = 6 \cdot 10^5$ см^2/(В · с) (77 К)). Легирование GaSb индием осуществляли в интервале концентраций ($3 \cdot 10^{17}$—$9 \cdot 10^{18}$) ат/см^3, содержание индия в твердой фазе определяли методом спектрального анализа с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ % (вес.).

На рис. 4 приведена зависимость средней плотности дислокаций в крупногабаритных монокристаллах GaSb от концентрации введенного индия.

Как следует из представленных на рис. 4 результатов, на зависимости $N_d = f(N_{прим})$ наблюдается минимум при содержании индия в монокристаллах ~(2—4) · 10^{18} ат/см^3, который соответствует значению средней плотности дислокаций (4—5) · 10^2 см$^{-2}$. Такой характер зависимости свидетельствует об упрочняющем действии этой примеси, что находится

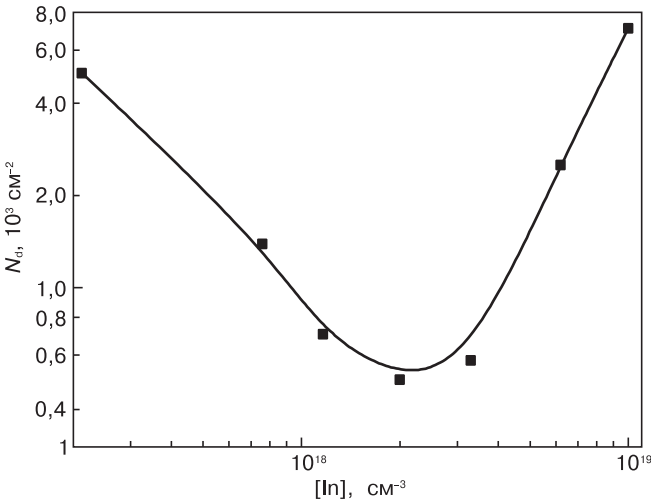

Рис. 4. Зависимость средней плотности дислокаций в крупногабаритных монокристаллах GaSb от концентрации введенного индия

в соответствии с поведением индия в других соединениях $A^{III}B^{V}$, в первую очередь в GaAs. Эффект упрочнения при легировании GaSb изовалентной примесью связан с увеличением критических напряжений образования дислокаций вследствие блокирования генерируемых дислокаций внедренными в кристаллическую решетку атомами индия. В первую очередь этот эффект проявляется при высоких температурах, что представлено на рис. 3. Как следует из приведенных результатов, эффект снижения плотности дислокаций в данном случае происходит за счет подавления генерации дислокаций в области высоких температур.

Электрофизические измерения образцов GaSb, легированного индием, показали, что присутствие индия в указанных концентрациях в материале не оказывает заметного влияния на концентрацию и подвижность носителей заряда, которые остаются на уровне этих величин для нелегированного материала.

Заключение

Проведены исследования нелегированных монокристаллов GaSb диаметром более 60 мм, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]. Показано, что снижение плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах GaSb может быть достигнуто как с использованием известных технологических приемов в процессе выращивания, так и с помощью легирования изовалентной примесью (индием). Установлено, что введение в технологический процесс выдержки в течение 1 ч при температуре, близкой к температуре кристаллизации, на стадии выхода кристалла на диаметр и термообработки в посткристаллизационном состоянии при температуре 650 °С в течение 3 ч позволяет достичь в нелегированных монокристаллах GaSb диаметром ~60 мм плотности дислокаций (3—5) · 10^3 см$^{-2}$. Это соизмеримо с плотностью дислокаций в кристаллах диаметром до 40 мм. Образование дислокаций в монокристаллах GaSb обусловлено двумя температурными диапазонами, о чем свидетельствует различная морфология следов дислокаций. Обнаружено, что термообработка по оптимальному режиму приводит к существенному снижению плотности дислокаций в монокристаллах GaSb, за счет подавления генерации дислокаций в области низких температур. Определены значения критических напряжений образования дислокаций в интервале температур 420—690 °С. Показано, что легирование изовалентной примесью (индием до концентраций (2—4) · 10^{18} ат/см^3) приводит к существенному увеличению критических напряжений образования дислокаций и, следовательно, снижению их средней плотности до (4—5) · 10^2 см$^{-2}$, что открывает перспективу получения крупногабаритных малодислокационных монокристаллов GaSb.

Библиографический список

1. **Hvostikov, V. P.** Termofotoelektricheskie preobrazovateli teplovogo i koncentrirovannogo solnechnogo izlucheniya / V. P. Hvostikov, O. A. Hvostikova, P. Yu. Gazaryan, M. Z. Shvarc, V. D. Rumyancev, V. M. Andreev // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2004. – V. 38, Iss. 8. – P. 988—993.
2. **Levin, R. V.** Termofotopreobrazovateli na osnove antimonida galliya / R. V. Levin, B. V. Pushnyi, V. P. Hvostikov, M. N. Mizerov, V. M. Andreev // Fotonika–2008: Tez. – Novosibirsk, 2008. – P. 86.
3. **Danilova, T. N.** Svetodiody na osnove tverdyh rastvorov GaSb dlya srednei infrakrasnoi oblasti spektra 1,6—4,4 mkm / T. N. Danilova, V. E. Zhurtanov, A. N. Imenkov, Yu. P Yakovlev. // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2005. – V. 39, Iss. 11. – P. 1281—1308.
4. **Murti, M. R.** 1.7—1.9 μm $In_xGa_{1-x}As/In_yAl_{1-y}As$ light–emitting diodes lattice–mismatched grown on GaAs / M. R. Murti, B. Grietens, C. Van Hoof, G. J. Borghs // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78, N 1. – P. 578—580.
5. **Alferov, Zh. I.** Tendencii i perspektivy razvitiya solnechnoi energetiki / Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. D. Rumyancev // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2004. – V. 38, Iss. 8. – P. 937—948.
6. **Mil'vidskii, M. G.** Fiziko–himicheskie osnovy polucheniya razlagayushihsya poluprovodnikovyh soedinenii / M. G. Mil'vidskii, O. V. Pelevin, B. A. Saharov. – M. : Metallurgiya, 1974. – 392 p.
7. **Smirnov, V. M.** Sobstvennye tochechnye defekty i mikrodefekty v monokristallah antimonida galliya / V. M. Smirnov, A. A. Kalinin, V. T. Bublik, A. G. Braginskaya // Kristallografiya. – 1986. – V. 31, N 3. – P. 345—349.
8. **Mezhennyi, M. V.** Kriticheskie napryazheniya i temperaturnye diapazony obrazovaniya dislokacii v monokristallah fosfida indiya i antimonida galliya pri vyrashivanii iz rasplava / M. V. Mezhennyi, A. G. Braginskaya, S.S. Shifrin // Mater. 9–go sovesh. po polucheniyu profilirovannyh kristallov i izdelii sposobom Stepanova i ih primeneniyu v narodnom hozyaistve. – L., 1982. – P. 102.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госконтракта № 14.513.11.0022.

УДК 621.315.592

О ВЛИЯНИИ ПОДСВЕТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТОВ К ОБРАЗЦАМ CdTe

© *2013 г.* А. Г. Белов, В. А. Голубятников*, Ф. И. Григорьев*, А. П. Лысенко*, Н. И. Строганкова*, М. Б. Шадов*

Открытое акционерное общество «Государственный научно–исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»,

****Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»***

Исследованы вольт–амперные характеристики (ВАХ) и проведены измерения удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла образцов высокоомного теллурида кадмия при комнатной температуре. Исследованные образцы вырезаны из слитков, выращенных методом движущегося теплового поля и легированных хлором на уровне $\approx 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ (в шихте). В качестве контактных материалов использованы индий и золото.
Измерения электрофизических параметров проведены на образцах квадратной формы по методу Ван–дер–Пау в диапазоне магнитных полей до 1,5 Тл в условиях регулируемой подсветки приконтактных областей белым светом. На этих же образцах исследованы ВАХ. Кроме того, ВАХ исследованы в условиях засветки образца монохроматическим излучением с длиной волны 480 нм через покрытые золотом грани образца. Установлено, что освещение областей вблизи контактов приводит к заметному (на два—три порядка) уменьшению сопротивления образца–двухполюсника. Обнаружено, что наблюдаемые ВАХ были линейными и в большинстве случаев проходили через начало координат, что свидетельствует об отсутствии фото–ЭДС. При увеличении интенсивности подсветки угол наклона ВАХ к оси абсцисс заметно увеличивался. Аналогичные результаты получены при засветке через золотое покрытие.
Показано, что подсветка приконтактных областей образца позволяет измерить удельное электрическое сопротивление и коэффициент Холла, что невозможно сделать в отсутствие подсветки.

Ключевые слова: теллурид кадмия, подсветка приконтактных областей, удельное электрическое сопротивление, коэффициент Холла, вольт–амперные характеристики.

Введение

Теллурид кадмия **(КТ)** и твердые растворы на основе теллурида кадмия–цинка **(КЦТ)** являются перспективными материалами для создания детекторов ионизирующих излучений, а также для использования в качестве материала подложек для получения эпитаксиальных гетероструктур $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_{1-y}Zn_yTe$ **(КРТ/КЦТ).**

Материалы КТ и КЦТ давно и широко исследуют. Однако некоторые проблемы еще далеки от разрешения. В частности, остро стоит вопрос о создании линейных контактов к образцам КТ и КЦТ p–типа электропроводности, в особенности при проведении электрофизических измерений на малых токах [1—10]. Процессы, происходящие на границе раздела металл—полупроводник, рассматривали в работе [8], а механизмы протекания тока через контакт — в обзоре [9]. Считают, что наиболее подходящим материалом для создания омических контактов к КЦТ n–типа электропроводности является индий, который наносят либо простой пайкой, либо напылением в вакууме, а к p–КЦТ — золото или платина [2, 11—13]. В работе [14] на основе компьютерного моделирования предпринята попытка построить зонную диаграмму материала КТ с различными типами контактов; с полученными результатами полемизируют авторы работы [15], которые считают предложенную модель не вполне адекватной.

В упомянутых выше работах описаны различные способы изготовления контактов (пайка, напыление, создание инверсных слоев и др.), но всем этим методам присущи определенные недостатки. Во–первых, перечисленные методы достаточно трудоемки и требуют применения специальных технологий. Во–вторых, далеко не всегда контакты получаются линейными. Встречаются и случаи, когда контакты вроде бы омические, но их сопротивление настолько велико (превышает сопротивление собственно образца на три—четыре порядка), что измерение слабых сигналов оказывается невозможным. Так например, золото хорошо «работает» на высокоомных образцах КЦТ p–типа электропроводности ($\rho > 10^7$ Ом · см) и гораздо хуже — на низкоомном «подложечном» p–КЦТ ($\rho \sim 10 \div 10^3$ Ом · см).

Ниже опробован принципиально новый подход: применяя самые простые методы получения контактов, попытаться получить линейные контакты к материалу CdTe p–типа электропроводности за счет подсвечивания приконтактных областей образца при регулировании интенсивности подсветки. В качестве контактных материалов использовали золото и индий; варьировали также режимы подсветки приконтактных областей.

Исследовали вольт–амперные характеристики **(ВАХ)** контактов, а также проводили измерения электрофизических параметров в условиях регулируемой подсветки приконтактных областей образца.

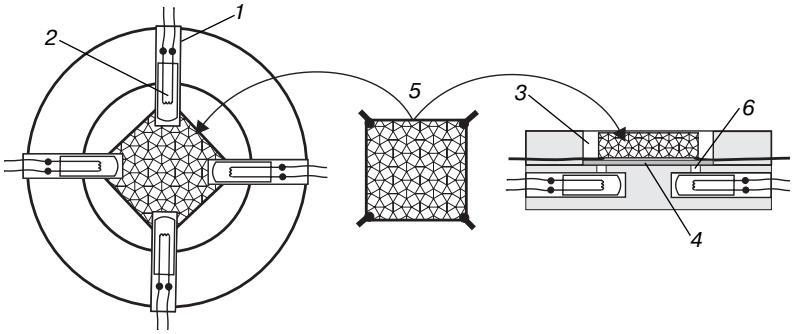

Рис. 1. Схема держателя образца:
1 — цилиндрические проточки; *2* — лампы накаливания (6,3 В); *3* — углубление; *4* — слюдяная прокладка; *5* — исследуемый образец; *6* — отверстия для подсветки приконтактной области

Образцы и методы исследования

Слитки КТ, из которых вырезали исследованные образцы, получали методом движущегося теплового поля **(ТНМ)**. Слитки легировали хлором на уровне $\approx 2 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ (в шихте). Выращенные слитки разрезали на пластины, которые для удаления нарушенного слоя подвергали химико–механической полировке с использованием травителя состава Br_2 — HBr — этиленгликоль (0,1 : 1,0 : 1,2). Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Параметры исследованных образцов CdTe

Образец	Размеры образца, мм			Материал контактов
	Длина	Ширина	Толщина	
1	10	10	2,1	Индий
2	5	5	2,5	Золото

В зависимости от способа измерения в качестве контактных материалов использовали индий (In 000) или золото. Индий с помощью микропаяльника наносили на заранее подготовленную поверхность образца в местах будущих контактов. К индиевым контактным площадкам припаивали луженые медные проволочки или присоединяли пружинные контакты.

Золотые контактные площадки изготавливали путем химического осаждения золота из 5%–ного водного раствора золотохлористо–водородной кислоты. К золотым площадкам присоединяли прижимные контакты. Измерения параметров образцов проводили при комнатной температуре.

Для исследования ВАХ применяли специально изготовленный прибор (вахограф), используемый в комплексе с осциллографом TEKTRONIX TDS 510 4B. Такой комплекс позволял исследовать участки ВАХ с дифференциальным сопротивлением от 10^{-2} до 10^{13} Ом. Специальное коммутирующее устройство позволяло подключать к вахографу любую пару контактов (при использовании четырехконтактной схемы измерения).

Измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла проводили на стенде «Холл» (ОАО «Гиредмет») по методу Ван–дер–Пау в диапазоне магнитных полей 0—1,5 Тл. Для исследований ВАХ использовали две различные методики измерений.

Методика 1: гальваномагнитные измерения в условиях регулируемой подсветки приконтактных областей образца. Образец 1 (см. таблицу) с припаянными по углам индиевыми контактными площадками помещали в специальный держатель (рис. 1).

Во вставке сделаны четыре цилиндрические проточки *1*, в которые вставляли миниатюрные лампы накаливания *2*. В углубление *3* установлена изолирующая слюдяная прокладка *4*, на которую контактами вниз укладывали исследуемый образец *5*. Напротив каждого контакта просверлено отверстие *6*, ведущее в проточку, в которую устанавливали лампу, таким образом, чтобы отверстие, с одной стороны, находилось напротив нити лампы, а с другой — напротив области контакта.

Через отверстия и слюдяную прокладку на приконтактные области образца падал световой поток, создаваемый лампами накаливания (белый свет). Конструкция вставки обеспечивала засветку только приконтактных областей (основная часть образца закрыта светонепроницаемым экраном). Интенсивность свечения четырех последовательно соединенных ламп можно регулировать, изменяя подводимую мощность. Такое устройство позволяло проводить гальваномагнитные измерения и исследовать ВАХ любых пар контактов в условиях регулируемой подсветки приконтактных областей (освещалось не более 5 % общей площади образца).

Методика 2: подсветка рабочих граней образца монохроматическим светом (480 нм) через золотые площадки. Измерительное устройство (рис. 2) со-

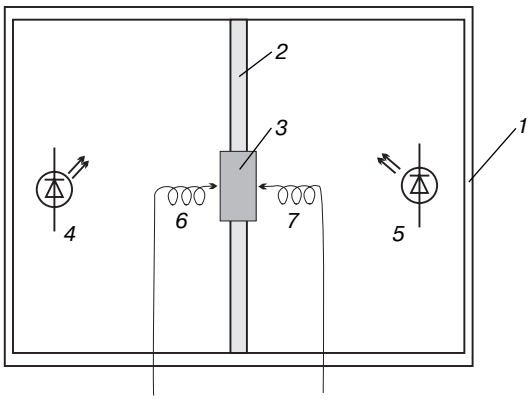

Рис. 2. Схема держателя образца по методике 2 (вид сверху):
1 — металлический корпус; *2* — текстолитовая перегородка; *3* — исследуемый образец; *4*, *5* — светодиоды; *6*, *7* — прижимные контакты

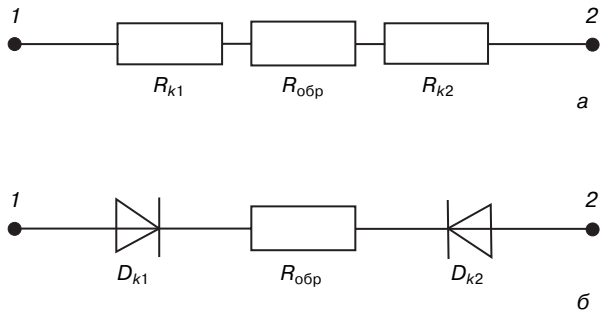

Рис. 3. Эквивалентная схема образца–двухполюсника: *а* — контакты омические; б) контакты выпрямляющие (R_{k1}, R_{k2} — сопротивления контактов 1 и 2 соответственно; D_{k1}, D_{k2} — эквивалентные выпрямляющим контактам диоды (включены навстречу друг другу); $R_{обр}$ — сопротивление толщи образца)

стояло из металлического корпуса *1*, разделенного на две равные части текстолитовой перегородкой *2*. Исследуемый образец *3* (образец 2, см. таблицу) с покрытыми золотом рабочими (5 × 5 мм^2) гранями вертикально устанавливали внутрь отверстия в перегородке *2*. С двух сторон позолоченные грани образца освещались светодиодами *4* и *5*; прижимные контакты *6* и *7* также были расположены с двух сторон. Яркость светодиодов можно было регулировать независимо.

Результаты и их обсуждение

Эквивалентная схема образца–двухполюсника с контактами представлена на рис. 3. Поскольку освещаются лишь приконтактные области, можно считать, что $R_{обр}$ не будет зависеть от интенсивности излучения. Наоборот, R_{k1} и R_{k2} (или эквивалентные сопротивления диодов D_{k1} и D_{k2}, включенных навстречу друг другу) должны зависеть от условий освещения. Если изменением интенсивности освещения удастся добиться выполнения условия R_{k1}, $R_{k2} << R_{обр}$, то влиянием контактов можно пренебречь. Тогда сопротивление двухполюсника определяется значением $R_{обр}$, т. е. свойствами материала образца, а не контактов. Экспериментально это должно выражаться в выходе зависимости сопротивления двухполюсника от интенсивности излучения «на насыщение». Также можно ожидать, что и вид ВАХ претерпит изменения.

На рис. 4 приведены ВАХ одной пары контактов (*1*—*2*), снятых на образце 1 по методике 1 в отсутствие подсветки (*а*) и при максимальном уровне подсветки (*б*); на других парах контактов получены похожие результаты.

Определяя сопротивление двухполюсника по наклону ВАХ, получим, что в отсутствие подсветки сопротивление $R_{темн} \approx 1 \cdot 10^9$ Ом, а при максимальной интенсивности подсветки $R_{осв} \approx 1{,}2 \cdot 10^6$ Ом. Иначе говоря, подсветка 5 % площади образца вблизи контактов приводит к уменьшению сопротивления почти на три порядка.

При подсветке двух контактов ВАХ образцов, оставаясь линейной и меняя наклон, проходила через начало координат. Это означает, что при подсветке контактов фото–ЭДС либо не возникает, либо фото–ЭДС, возникающая в области каждого контакта, одинакова и противонаправлена. Однако при подсветке контактов светом разной интенсивности фото–ЭДС также не наблюдалась. Такое поведение возможно в том случае, если неравновесные носители заряда генерируются в области, в которой область пространственного заряда **(ОПЗ)** отсутствует.

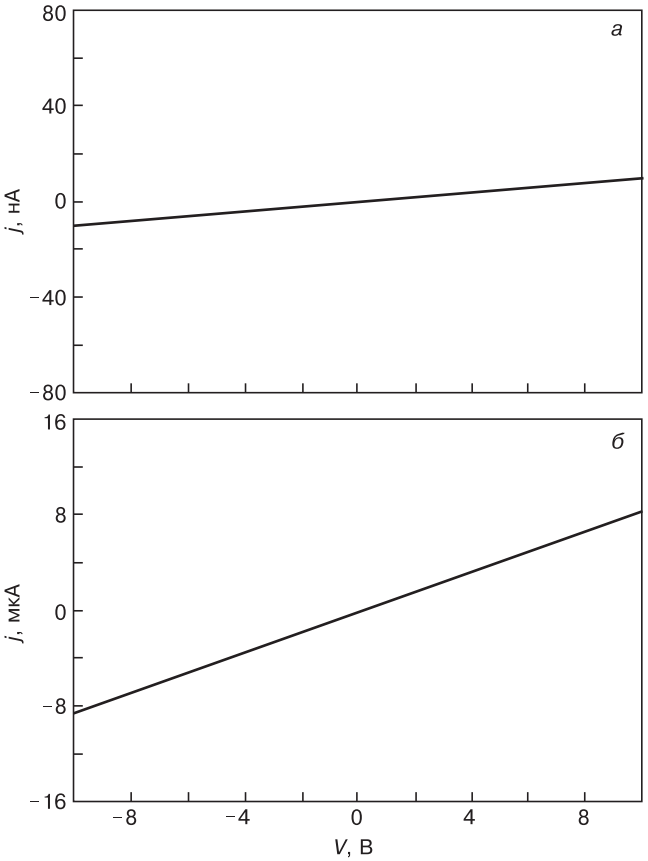

Рис. 4. ВАХ образца 1 в отсутствие подсветки (*а*) и при максимальном уровне подсветки приконтактных областей (*б*), измеренные по методике 1

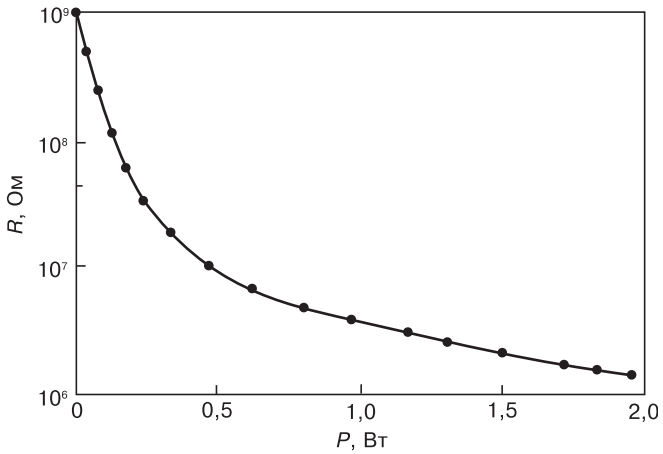

Рис. 5. Зависимость сопротивления образца от потребляемой мощности (в расчете на 1 лампу)

На рис. 5 представлена зависимость сопротивления образца 1 (контакты *1—2*) от мощности, потребляемой лампами.

Как видно из рис. 5, при увеличении мощности кривая вначале убывает довольно быстро, а затем это убывание замедляется. Однако на насыщение кривая так и не выходит.

Параллельно с исследованиями ВАХ на образце 1 выполняли измерения электрофизических параметров по методу Ван–дер–Пау (методика 1) при максимальной подсветке приконтактных областей. Полученные данные представлены ниже.

Мощность, потребляемая 4 лампочками, Вт	8,0
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	$4{,}7 \cdot 10^5$
Коэффициент Холла, см^3/Кл	$+1{,}5 \cdot 10^7$
Холловская концентрация свободных носителей заряда, см$^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{11}$
Холловская подвижность свободных носителей заряда, см^2/В · с	30

Знак коэффициента Холла положителен, что соответствует электропроводности *p*–типа.

В отсутствие подсветки приконтактных областей измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла выполнить не удалось.

Следует отметить, что в КТ *p*–типа электропроводности присутствуют дырки двух типов: легкие и тяжелые. Поэтому под «холловской концентрацией» и «холловской подвижностью» свободных носителей заряда (см. выше) следует понимать некие эффективные значения.

Результаты исследований ВАХ в условиях подсветки через золотое покрытие (методика 2) согласуются с данными, приведенными выше.

Излучение светодиода (480 нм; 2,58 эВ) по энергии заметно превосходит ширину запрещенной зоны CdTe (≈1,5 эВ), т. е. такое излучение, пройдя через тонкий слой золота, должно поглощаться в узких приповерхностных областях образца вблизи золотых контактов. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что в рассмотренных экспериментах решающую роль играют именно приконтактные области.

Заключение

Исследованы ВАХ образцов КТ в условиях регулируемой подсветки приконтактных областей как при непосредственном освещении белым светом (методика 1), так и при подсветке монохроматическим излучением (480 нм) через тонкий слой золота (методика 2).

Показано, что ВАХ образцов–двухполюсников (как в темноте, так и при наличии подсветки) представляют прямую линию, проходящую через начало координат.

Установлено, что освещение приконтактных областей образца приводит к уменьшению сопротивления на два—три порядка по сравнению с темновыми значениями.

Проведены измерения электрофизических параметров образца КТ по методу Ван–дер–Пау в условиях одновременной подсветки четырех приконтактных областей. Показано, что при наличии освещения удается провести измерения значения удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла, чего нельзя было сделать в отсутствие подсветки.

Библиографический список

1. **Jaeger, H.** Transition resistances of ohmic contacts to *p*–type CdTe and their time–dependent variation / H. Jaeger, E. Seipp // J. Electron. Mater. – 1981. – V. 10, N 3. – P. 605—618.
2. **Brinkman, A. W.** Contacts to Cd/Zn/Te/Se compounds / A. W. Brinkman // Properties of Narrow Gap Cadmium–Based Compounds. – London (UK) : INSPEC, 1994. – P. 575—581.
3. **Brun, D.** Low resistance ohmic contact on *n*–CdTe / D. Brun, B. Daudin, E. Ligeon // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65, N 4. – P. 475—477.
4. **Klevkov, Yu. V.** Vliyanie passivacii poverhnosti *p*–CdTe v $(NH_4)_2S_x$ na vol't–ampernye harakteristiki kontaktov / Yu. V. Klevkov, S. A. Kolosov, A. F. Plotnikov // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2006. – T. 40, N 9. – P. 1074—1078.
5. **Klevkov, Yu. V.** Elektrofizicheskie svoistva nelegirovannyh vysokoomnyh polikristallov *n*–CdTe / Yu. V. Klevkov, S. A. Kolosov, A. F. Plotnikov // Tam zhe. – 2007. – T. 41, N 6. – P. 670—673.
6. **Kolosov, S. A.** Izmenenie spektra elektronnyh sostoyanii v polikristallicheskom *p*–CdTe v rezul'tate otzhiga v Cd i estestvennogo stareniya / S. A. Kolosov, Yu. V. Klevkov, A. Yu. Klokov, V. S. Krivobok, A. I. Sharkov // Tam zhe. – 2009. – T. 43, N 11. – P. 1526—1532.
7. **Kosyachenko, L. A.** Osobennosti mehanizma elektroprovodnosti poluizoliruyushih monokristallov CdTe / L. A. Kosyachenko, O. L. Maslyanchuk, S. V. Mel'nichuk, V. M. Sklyarchuk, O. V. Sklyarchuk, T. Aoki // Tam zhe. – 2010. – T. 44, N 6. – P. 729—734.
8. **Stafeev, V. I.** Struktura i svoistva kontaktov $Cd_xHg_{1-x}Te$–metall / V. I. Stafeev // Tam zhe. – 2009. – T. 43, N 5. – P. 636—639.
9. **Blank, T. V.** Mehanizmy protekaniya toka v omicheskih kontaktah metall–poluprovodnik / T. V. Blank, Yu. A. Gol'dberg // Tam zhe. – 2007. – T. 41, N 11. – P. 1281—1308.
10. **Belyaev, A. P.** Vliyanie metoda sinteza na svoistva plenok tellurida kadmiya, sintezirovannyh v rezko neravnovesnyh usloviyah / A. P. Belyaev, V. P. Rubec, V. V. Antipov, E. O. Eremina // Tam zhe. – 2010. – T. 44, N 7. – P. 978—980.
11. **Meriuc, A. V.** Osobennosti svetovoi vol't–ampernoi harakteristiki dvustoronne chuvstvitel'nyh solnechnyh elementov na osnove tonkih bazovyh sloev CdTe / A. V. Meriuc, G. S. Hripunov, T. N. Shelest, N. V. Deineko // Tam zhe. – 2010. – T. 44, N 6. – P. 829—832.
12. **Kolosov, S. A.** Povedenie Bi v reshetke CdTe i effekt kompensacii v CdTe : Bi / S. A. Kolosov, V. S. Krivobok, Yu. V. Klevkov, A. F. Adiyatullin // Tam zhe. – 2013. – T. 47, N 4. – P. 538—545.
13. **Kosyachenko, L. A.** Self–compensation limited conductivity in semi–insulating indium–doped $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ crystals / L. A. Kosyachenko, S. V. Melnychuk, O. L. Maslyanchuk, V. M. Sklyarchuk, O. F. Sklyarchuk, M. Fiederle, C. P. Lambropoulos //J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – P. 013705.
14. **Ruzin, A.** Simulation of Schottky and ohmic contacts on CdTe/ A. Ruzin // Ibid. – 2011. – V. 109. – P. 014509.
15. **Dubecky, F.** Simulation of Schottky and ohmic contacts on CdTe / F. Dubecky, M. Dubecky // Ibid. – 2012. – V. 111. – P. 026102.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ОАО «Гиредмет» В. Н. Меринову, Н. И. Шматову и Н. А. Смирновой за предоставленные образцы.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© *2013 г.* **В. Г. Костишин[1], Б. К. Остафийчук[2], В. В. Мокляк[3], А. В. Нуриев[1]**

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
[2] Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Украина,
[3] Институт металлофизики НАН Украины им. Г. В. Курдюмова, Украина

Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы образцы нанокомпозита на основе наночастиц Fe_3O_4 и поливинилового спирта (ПВС), полученных методом химического соосаждения в присутствии полимера. Всего получено и исследовано 7 образцов с концентрацией полимера в растворе 3, 5, 7 и 10 % и содержанием Fe_3O_4 30, 45, 60 и 90 %. Мессбауэровские спектры объектов измерены по стандартной методике «на прохождение» при температуре 90 и 300 К. Наилучшими вариантами разложения спектров, измеренных при 300 К, были варианты, когда линии сверхтонкой структуры раскладывались на 5 и 6 секстетов и два дублета, а при 90 К — на 9 секстетов и два дублета.
Установлено, что полученные материалы представляют собой отдельные фазы из магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита с небольшим суперпарамагнитым вкладом, суперпарамагнитной нестехиометрической компоненты и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной компоненты. Обнаружено, что парамагнитная компонента исследованных образцов представляет собой члены магнетит–маггемитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей компоненты определить не представляется возможным. Можно только говорить о суперпарамагнетизме данной фазы.

Ключевые слова: магнетит, полимерный нанокомпозит, суперпарамагнетизм, нестехиометрия, мессбауэровские спектры, магнитная фаза, парамагнитная фаза, поливиниловый спирт.

Введение

Магнитные полимерные нанокомпозиты представляют собой материалы на основе полимерной матрицы и включенных в нее неорганических магнитных частиц, волокон или слоистых частиц с нанометровыми (1—100 нм) размерами хотя бы в одном измерении [1]. Среди многообразия известных на сегодняшний день магнитных нанокомпозитов особый интерес вызывают нанокомпозиты в виде наночастиц магнетита и полимерной матрицы [2, 3]. Такие материалы уже нашли применение в медицине.

Особенности магнитной микроструктуры магнетита

Известно, что магнетит имеет структуру обращенной шпинели, в которой при комнатной температуре ионы Fe^{3+} локализуются в тетраэдрических позициях, а в октаэдрической позиции ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} связаны электронным обменом. Кристаллохимическая формула при этом имеет вид $Fe^{3+}[Fe^{3+}, Fe^{2+}]O_4$. Распределение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} при этом имеет статистический характер, а ниже температуры Вервея (T_V = 120 К) в магнетите происходит упорядочение ионов, и симметрия его кристаллической решетки понижается до моноклинной. Если при комнатной температуре магнетит обладает электрической проводимостью металлического типа, отражающей высокую подвижность электронов, то ниже температуры Вервея он становится изолятором. При температурах ниже точки Вервея каждый катион Fe^{2+} удерживает принадлежащий ему шестой $3d$–электрон, вследствие чего в B–позициях вдоль кристаллографических направлений [110] наблюдается чередование катионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. При температуре T_V шестой $3d$–электрон переходит в делокализованное состояние, т. е. перестает принадлежать какому–то

конкретному иону железа в B–подрешетке. Этот процесс отчетливо проявляется в мессбауэровских спектрах ^{57}Fe. На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры стехиометрического магнетита, снятые при температурах 87 и 300 К.

Интерпретация мессбауэровского спектра при комнатной температуре не вызывает трудностей (см. рис. 1, *а*). Здесь выделяется секстет от ионов Fe^{3+} тетраэдрических позиций с изомерным (химическим) сдвигом δ^* (0,28 мм/с) и магнитным полем на ядрах Fe^{57} (H = 489 кЭ), а также от ионов октаэдрических позиций Fe^{3+} и Fe^{2+}, связанных электронным обменом (δ = 0,68 мм/с, H = 459 кЭ). Квадрупольное расщепление Δ для обеих позиций имеет близкие к нулю значения. С интерпретацией мессбауэровского спектра при 87 К ситуация сложнее, поскольку разрешение его линий гораздо хуже. Поэтому в литературе имеются противоречивые мнения относительно разложения его на компоненты от Fe^{3+} и Fe^{2+}. Наибольший интерес представляют модели разложения П. Рубинштейна [4] и В. Кюндига [5]. Модели их разложения спектра показаны на рис. 1, *б*. При проверке достоверности этих моделей исходили из следующих соображений. Экспериментально полученное соотношение суммарных площадей пиков в магнетите составляет 3 : 2,2 : 1,1. Если принять приведенные соотношения с учетом числа атомов кристаллохимической формулы магнетита и модель Рубинштейна, в которой первые пики секстета от Fe^{2+} накладываются на вторые пики от Fe^{3+}, то отношение площадей соответствующих пиков S_2/S_1 можно представить в виде

$$\frac{S_1}{S_2}=\frac{5{,}2\left[Fe^{2+}\right]+4{,}4\left[Fe^{3+}\right]}{6\left[Fe^{3+}\right]}. \qquad (1)$$

Подставляя реальное соотношение S_2/S_1 из спектра (см. рис. 1, *б*), равное 0,99, получим отношение

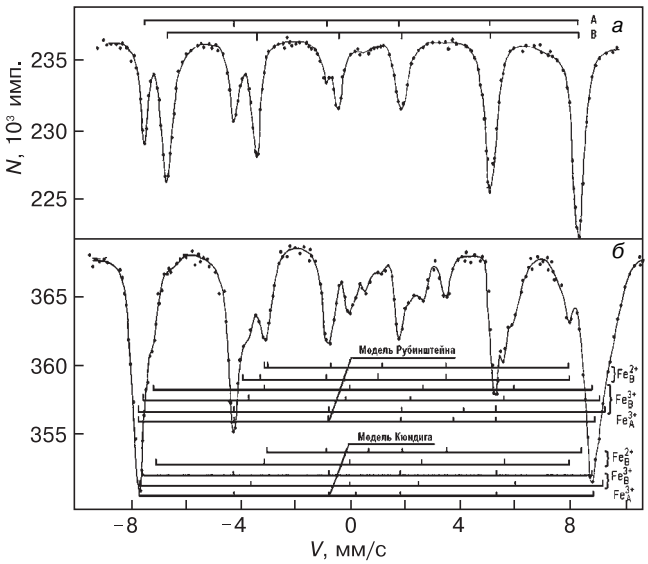

Рис. 1. Мессбауэровские спектры стехиометрического магнетита при 300 (*а*) и при 87 (*б*) К

* Относительно α–Fe.

$[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, равное 0,3 вместо 0,5. Следовательно, эта модель разложения нефизична.

Обратимся к модели Кюндига, согласно которой только некоторая доля ионов Fe^{2+} дает вклад в S_2. Принимая, что вклад в S_1 составит x, вклад в S_2 будет составлять $(1 - x)$. Тогда соотношение S_2/S_1 будет иметь вид

$$\frac{S_1}{S_2}=\frac{2{,}2(1-x)\left[Fe^{2+}\right]+3(1-x)\left[Fe^{2+}\right]+4{,}4\left[Fe^{3+}\right]}{6\left[Fe^{3+}\right]+3x\left[Fe^{2+}\right]}. \qquad (2)$$

Преобразуя выражение (2), получим

$$\frac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]}=\frac{6S_2-4{,}4S_1}{5{,}2S_1-5{,}2xS_1-3xS_2}. \qquad (3)$$

Подставляя в формулу реальные значения S_1 и S_2, как и в модели Рубинштейна для стехиометрического магнетита, и соотношение $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, равное 0,5, получим $x = 0{,}26$. Следовательно, модель Кюндига для стехиометрического магнетита при температуре 87 К будет реализовываться при условии, что доля от ионов Fe^{2+} в S_1 составляет 0,26, а в S_2 — 0,74. Это соотношение может быть нарушено, если в магнетите будут иметь место изоморфные замещения или будет наблюдаться нестехиометрия.

Для стехиометрических магнетитов этот вопрос решается путем анализа мессбауэровских спектров на основе приведенных выше методических подходов. В случае, когда в образцах присутствуют фракция из массивных зерен, характеризующихся сверхтонкой структурой, а также тонкодисперсная фракция, характеризующаяся дублетом, и промежуточная между этими двумя, анализ мессбауэровских спектров существенно усложняется. К таким образцам относятся исследованные авторами образцы магнетитов, где возможны проявления как нестехиометрии магнетита, так и суперпарамагнетизма.

Явление суперпарамагнетизма возникает при уменьшении размера частиц ферро– или ферримагнитных материалов и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности (если температура остается ниже точки Кюри), когда средняя тепловая энергия $k_БT$ делается сравнимой или больше энергии магнитной анизотропии $k_{эф}$ ($k_БT \geq k_{эф}V$, где $k_Б$ — постоянная Больцмана; T — температура; $k_{эф}$ — константа суммарной анизотропии; V — объем частицы). В этом случае возникают тепловые флуктуации магнитного момента частицы относительно оси легкого намагничивания. Для того, чтобы частица вела себя как суперпарамагнитная, необходимо, чтобы время наблюдения $\tau_н$ было больше времени релаксации магнитного момента частицы $\tau_р$ ($\tau_н > \tau_р$).

Как известно, магнитная сверхтонкая структура **(СТС)** в мессбауэровских спектрах возникает вследствие взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем на ядре. При этом картина СТС будет наблюдаться только в том случае, если частота ларморовской прецессии спина ядра ν в магнитном

поле H будет больше частоты релаксации магнитного момента частицы. Таким образом, в мессбауэровских экспериментах $\tau_н = 1/\nu_I$. Для ядра ^{57}Fe и типичного поля на ядре 500 кЭ ларморовская частота $\nu_I = 4 \times \times 10^7$ с$^{-1}$, а $\tau_н = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ [6]. При $\tau_р >> 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ с в мессбауэровских спектрах будет наблюдаться сверхтонкое расщепление, а при $\tau_р << 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ с частицы будут вести себя как суперпарамагнитные, и в мессбауэровских спектрах будет появляться дублет. Если $\tau_н$ зависит от метода исследования, то $\tau_р$ обусловлен объемом, температурой и константой анизотропии частицы. Следовательно, для каждого времени измерения и температуры частицы существует критический объем ее перехода в суперпарамагнитное состояние. Критический размер зерен, при котором магнетит переходит в суперпарамагнитное состояние, согласно работам [7, 8], составляет ~20 нм.

Образцы и методы исследования

Синтез полимерного нанокомпозита на основе Fe_3O_4 и поливинилового спирта **(ПВС)** проводили методом химического соосаждения. В качестве носителя металла выступали хлориды железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, взятые в стехиометрическом соотношении 2 : 1. Прекурсоры получали добавлением солей металла к раствору ПВС в деионизованной воде. Отношение массы чистого железа в смеси к массе полимера варьировали от 30 до 60 %, а массы ПВС к массе воды — от 3 до 10 %. Восстановительной средой при синтезе служили водные растворы аммиака или едкого натра (взятые по отношению к воде в пропорции 1 : 4). Приготовление композита осуществляли двумя путями, отличающимися исходным состоянием прекурсора. В первом случае длительным высушиванием при температуре 50—343 К из раствора удаляли растворитель до получения твердого остатка прекурсора, который затем заливали в избытке водным раствором NH_4OH или NaOH и выдерживали так от 1 до 48 ч. Во втором случае в эксикатор с водным раствором аммиака помещали емкость с раствором прекурсора. Пары аммиака активно поглощаются раствором, образуя во всем объеме восстановительную среду, реагирующую с прекурсором. Фазовый состав анализируемых образцов Fe_3O_4/ПВС и условия их синтеза в течении 24 ч в 25%–ном растворе NaOH представлены в табл. 1. Средний размер частиц, по данным РФА, для полученных композитов варьировался от 15 до 45 нм.

Таблица 1

Фазовый состав анализируемых образцов Fe_3O_4/ПВС и условия их синтеза

Образец	Содержание Fe_3O_4, %	Концентрация полимера в растворе, %
1	30	5
2	45	
3	60	
4	90	
5	45	3
6		7
7		10

Мессбауэровские спектры измеряли при 90 и 300 К с последующей обработкой по программе Univem Ms прямым и градиентным методами. При разложении спектров на составляющие компоненты принимали соотношения интенсивностей пиков $I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2{,}2 : 1{,}1$, как заложено в программе, и равенство по ширине каждого из секстетов. Интерпретацию валентных состояний ионов железа и координационных состояний проводили в соответствии с работой [9]. Наилучшими вариантами разложения спектров, измеренных при 300 К и обеспечивающих минимум χ^2, были варианты, когда линии сверхтонкой структуры раскладывались на 5 и 6 секстетов и два дублета, а при 90 К — на 9 секстетов и два дублета. Такое количество секстетов обусловлено тем, что в спектрах проявляются не только магнитные фазы, но и слабомагнитные с меньшими магнитными полями на ядрах ^{57}Fe [10, 11].

Результаты и их обсуждение

Для наглядности и сравнения особенностей на рис. 2—5 представлены экспериментальные спектры при 90 и 300 К, а в табл. 2—5 — параметры данных образцов при этих температурах (где δ — изомерный сдвиг; Δ — квадрупольное расщепление; H — внутреннее поле; S — площадь компонент спектра; Г — ширина линии).

Анализ мессбауэровских спектров и их параметров показал, что в образцах присутствуют магнитные, слабомагнитные и парамагнитные фазы. Следует отметить, что магнитные фазы образцов при 300 К характеризуются меньшими значениями магнитных полей на ядрах, что наблюдается как для тетраэдрических, так и для октаэдрических позиций ионов железа и может быть связано с меньшими размерами частиц. При этом при концентрациях полимера в растворе 7 и 10 % магнитные поля несколько выше, а наименьшие магнитные поля отмечены для образца 1. Уменьшение площадей в спектрах от дублетов при 90 К по сравнению со значениями при 300 К в 2,2—3,4 раза свидетельствует о том, что их следует относить к наличию суперпарамагнитных частиц с различными размерами. Наличие слабомагнитных фаз указывает, что в образцах распределение частиц по размерам находится в широком интервале. При этом в спектрах при 90 К изомерный сдвиг некоторых секстетов и дублетов имеет промежуточные значения между Fe^{3+} и Fe^{2+}, что можно интерпретировать как сохранение электронного обмена в некоторых частицах.

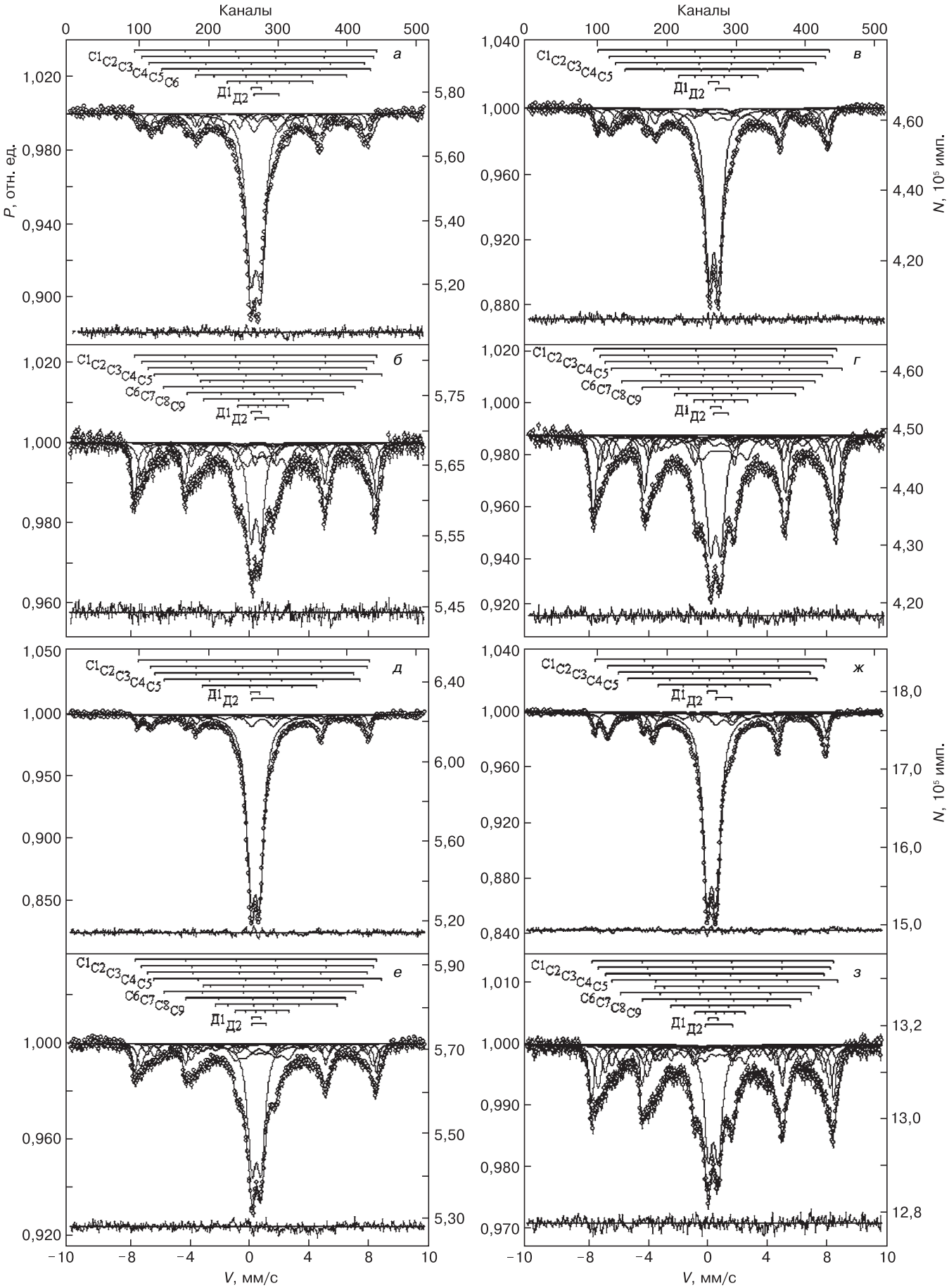

Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов 1 (*а*, *б*), 2 (*в*, *г*), 3 (*д*, *е*) и 4 (*ж*, *з*) измеренные при различных температурах *T*, К: *а*, *в*, *д*, *ж* — 300; *б*, *г*, *е*, *з* — 90

Таблица 2

Мессбауэровские параметры спектров образца 1, измеренного при температурах 300 и 90 К

T, К	Компоненты спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	*H*, кЭ	*S*, %	Г, мм/с
300	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,29	0,04	476	6,2	0,37
	C2 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,63	–0,13	440	12,6	0,58
	C3 (Fe^{3+})$_{IV}$	0,27	–0,24	367	3,5	0,52
	C4 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,83	0,29	360	5,2	0,58
	C5 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,50	–0,16	256	7,9	0,51
	C6 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,34	–0,06	69	15,3	0,58
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,36	0,58	0	43,6	0,58
	Д2(Fe^{2+})$_{VI}$	1,28	1,74	0	5,7	0,58
90	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,38	0,05	504	19,0	0,46
	C2 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,58	–0,07	482	18,4	0,73
	C3 (Fe^{3})$_{VI}$	0,49	0,06	455	3,1	0,26
	C4 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,11	0,26	475	3,7	0,34
	C5 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,33	1,67	337	3,1	0,51
	C6 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,63	0,04	399	7,9	0,74
	C7(Fe^{2+})$_{VI}$	1,11	–0,09	327	3,0	0,41
	C8(Fe^{2+})$_{VI}$	1,27	–0,66	250	6,5	0,73
	C9 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,88	0,07	104	13,1	0,78
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,44	0,66	0	18,8	0,58
	Д2(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,84	0,89	0	3,4	0,47

Таблица 3

Мессбауэровские параметры спектров образца 2, измеренного при температурах 300 и 90 К

T, К	Компоненты спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	*H*, кЭ	*S*, %	Г, мм/с
300	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,29	0,01	480	10,2	0,38
	C2 (Fe^{3+})$_{IV}$	0,56	–0,04	449	13,8	0,60
	C3 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,45	0,07	416	6,8	0,59
	C4 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,39	–0,08	371	7,2	0,77
	C5 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,61	0,02	165	9,2	0,77
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,33	0,65	0	48,5	0,64
	Д2(Fe^{2+})$_{VI}$	0,90	0,87	0	4,4	0,77
90	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,41	0,00	505	23,2	0,47
	C2 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,49	–0,02	484	9,6	0,44
	C3 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,47	0,05	463	7,7	0,48
	C4 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,06	0,28	479	5,5	0,38
	C5 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,33	1,73	336	4,5	0,55
	C6(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,58	0,14	401	7,7	0,78
	C7(Fe^{2+})$_{VI}$	1,01	–0,13	333	4,7	0,77
	C8(Fe^{2+})$_{VI}$	1,35	0,94	254	3,8	0,78
	C9(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,74	0,11	111	10,3	0,78
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,44	0,69	0	20,8	0,67
	Д2(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,81	0,92	0	2,2	0,77

Таблица 4

Мессбауэровские параметры спектров образца 3, измеренного при температурах 300 и 90 К

T, К	Компоненты спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	*H*, кЭ	*S*, %	Г, мм/с
300	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,26	0,00	481	5,6	0,33
	C2 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,59	–0,04	451	9,0	0,53
	C3 (Fe^{3+})$_{IV}$	0,28	0,03	413	2,8	0,77
	C4 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,94	–0,29	407	2,9	0,77
	C5 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,60	0,10	239	6,1	0,77
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,36	0,58	0	68,0	0,71
	Д2(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,82	1,48	0	5,6	0,77
90	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,39	–0,01	503	10,6	0,39
	C2 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,53	–0,10	483	13,1	0,59
	C3 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,47	0,04	458	4,9	0,48
	C4 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,07	0,29	474	6,7	0,50
	C5 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,32	1,78	333	2,6	0,36
	C6(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,60	0,11	399	7,9	0,78
	C7(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	1,04	0,05	333	3,1	0,55
	C8(Fe^{2+})$_{VI}$	1,35	0,88	254	4,0	0,66
	C9(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,74	0,08	111	11,2	0,78
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,43	0,61	0	31,3	0,61
	Д2(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,76	0,98	0	4,6	0,74

Таблица 5

Мессбауэровские параметры спектров образца 4, измеренного при температурах 300 и 90 К

T, К	Компоненты спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	*H*, кЭ	*S*, %	Г, мм/с
300	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,27	–0,11	481	7,9	0,31
	C2 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,61	0,11	449	15,7	0,58
	C3 (Fe^{3+})$_{IV}$	0,30	0,38	401	1,5	0,31
	C4 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,11	–0,18	393	2,5	0,53
	C5 (Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,57	–0,12	234	6,7	0,69
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,34	0,61	0	60,8	0,69
	Д2(Fe^{2+})$_{VI}$	1,15	1,09	0	4,9	0,78
90	C1(Fe^{3+})$_{IV}$	0,38	0,02	503	14,9	0,39
	C2 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,50	–0,03	482	17,1	0,58
	C3 (Fe^{3+})$_{VI}$	0,48	0,09	455	9,1	0,48
	C4 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,11	0,24	470	6,7	0,46
	C5 (Fe^{2+})$_{VI}$	1,18	1,68	340	4,4	0,43
	C6(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,59	0,08	398	8,3	0,58
	C7(Fe^{2+})$_{VI}$	0,99	0,01	331	5,4	0,58
	C8(Fe^{2+})$_{VI}$	1,22	0,76	249	5,7	0,58
	C9(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,89	0,03	105	6,7	0,77
	Д1(Fe^{3+})$_{VI}$	0,44	0,65	0	20,9	0,57
	Д2(Fe^{3+}, Fe^{2+})$_{VI}$	0,81	1,85	0	0,8	0,77

Зависимость распределения железа в образцах по магнитной, слабомагнитной и парамагнитной фазам при 300 К от содержания магнетита в композите (рис. 3, *а*) показывает тенденцию увеличения парамагнитной фазы с ростом содержания Fe_3O_4 в композите при уменьшении слабомагнитной фазы и некоторых вариациях магнитной. При 90 К тенденция изменения фаз сохраняется и более резко выражена (рис. 3, *б*).

Зависимости распределения Fe в образцах 5—7 при 90 и 300 К (45 % Fe_3O_4) по магнитным и парамагнитной фазам от концентрации полимера в растворе представлены на рис. 4. Данные зависимости имеют идентичный характер, заключающийся в увеличении магнитной составляющей и уменьшении парамагнитной при небольших изменениях слабомагнитной составляющей. При этом при 300 К содержание парамагнитной фазы максимально, а слабомагнитной минимально, в то время как при 90 К наибольшее содержание имеет магнитная фракция, а наименьшее — парамагнитная, что подтверждает суперпарамагнитное состояние образцов.

Для выяснения нестехиометрического характера магнитной составляющей образцов была использована зависимость формульного коэффициента вакансий (□) в нестехиометрическом магнетите $Fe_{3-x}\square_xO_4$ от отношения площадей А– и В–позиций в мессбауэровском спектре магнетита при 300 К (рис. 5). С учетом различия в значениях вероятности резонансного эффекта f' для А– и В–позиций магнетита при 300 К ($f'_B = 0{,}94f'_A$ [12]), общего вида кристаллохимической формулы нестехиометрического магнетита $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}\square_x]O_4$ и особенностей разложения его мессбауэровского спектра соотношение S_A/S_B будет иметь вид [13]

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{1+4{,}7x}{0{,}94(2-6x)}. \quad (4)$$

Особенностью нестехиометрических спектров магнетита является то обстоятельство, что при наличии вакансий нарушается электронный обмен между Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрической позиции, при котором доля Fe^{3+}, не участвующая в электронном обмене, за счет дефицита ионов Fe^{2+} вносит вклад в тетраэдрический пик мессбауэровского спектра. Определяя соотношение S_A/S_B по приведенной выше зависимости, были рассчитаны кристаллохимические формулы исследованных образцов (табл. 6).

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что лишь для образцов 1 и 4 магнитная компонента удовлетворяет условиям стехиометрии, в то время как в остальных образцах обнаружена небольшая стехиометрия.

Для расчета кристаллохимических формул парамагнитной составляющей образцов были использованы полученные данные об относительном

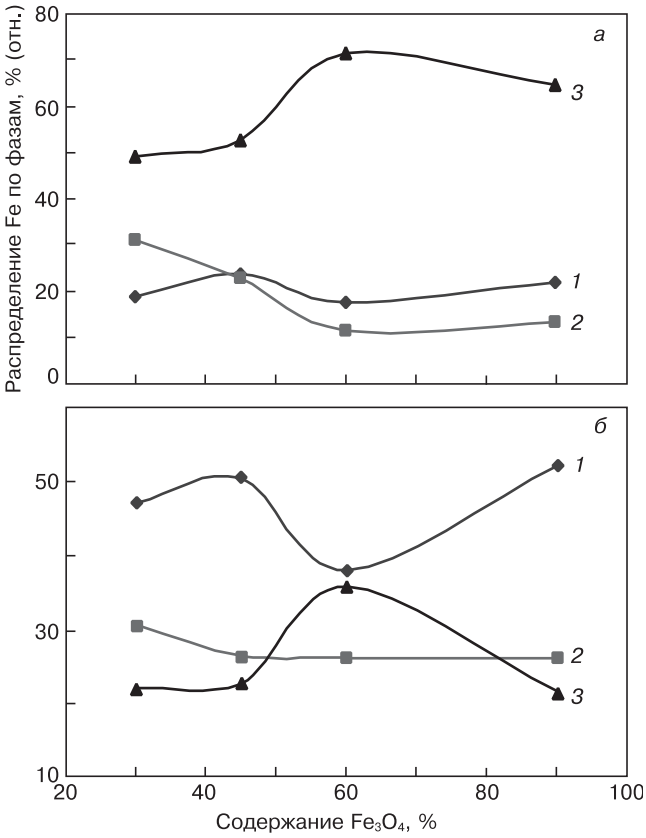

Рис. 3. Распределение Fe в образцах 1—4 при 300 (*а*) и 90 (*б*) К (ПВС = 5 %) по магнитным и парамагнитной фазам от содержания магнетита в композите:
1 – магнитная фаза; *2* — слабомагнитная; *3* — парамагнитная

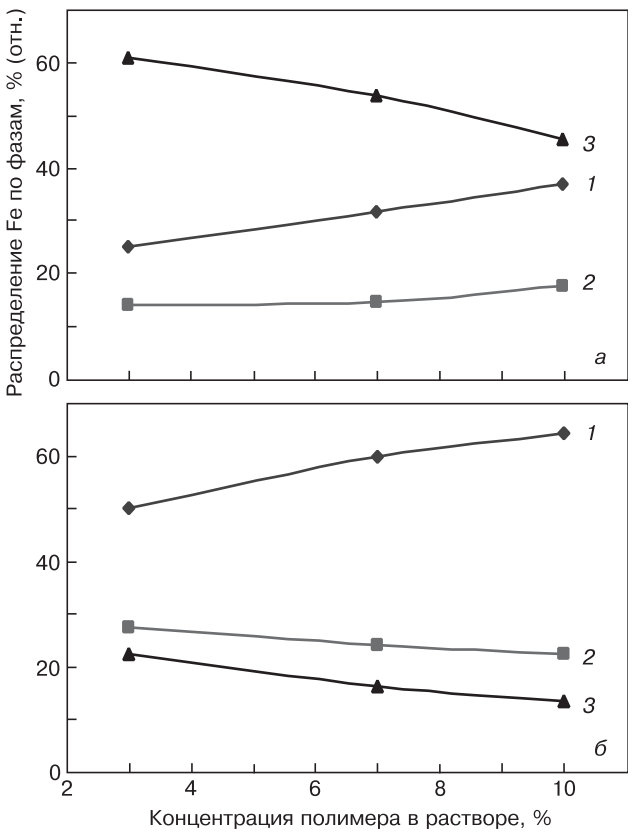

Рис. 4. Распределение Fe в образцах 5—7 при 300 (*а*) и 90 (*б*) К (45 % Fe_3O_4) по магнитным и парамагнитной фазам от концентрации полимера в растворе:
1 – магнитная фаза; *2* — слабомагнитная; *3* — парамагнитная

Таблица 6

Результаты расчета кристаллохимических формул магнитной составляющей образцов магнетита ($T = 300$ К)

Образец	S_A/S_B	x, мол. доли	Кристаллохимическая формула магнитной составляющей магнетита
1	0,49	0	$Fe^{3+}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4$
2	0,74	0,04	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,88}, Fe^{3+}_{1,08}\square_{0,04}]O_4$
3	0,62	0,02	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,94}, Fe^{3+}_{1,04}\square_{0,02}]O_4$
4	0,50	0	$Fe^{3+}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]O_4$
5	0,58	0,01	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,97}, Fe^{3+}_{1,02}\square_{0,01}]O_4$
6	0,54	0,002	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,994}, Fe^{3+}_{1,004}\square_{0,002}]O_4$
7	0,54	0,002	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,994}, Fe^{3+}_{1,004}\square_{0,002}]O_4$

содержании Fe^{3+} и Fe^{2+} в мессбауэровских спектрах, соответствующих парамагнитной компоненте. Из кристаллохимической формулы общего вида нестехиометрического магнетита $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}\square_x]O_4$ отношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = (1 - 3x)/(1 + 2x)$. Поскольку из мессбауэровского спектра определяется суммарное содержание Fe^{3+}, то с учетом Fe^{3+} тетраэдрических позиций отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} будет равно $(1 - 3x)/(2 + 2x)$. Формульные коэффициенты вакансий и кристаллохимические формулы парамагнитной составляющей образцов, рассчитанные таким образом, приведены в табл. 7, из которой следует, что парамагнитная компонента образца представляет собой члены магнетит–маггемитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей композита Fe_3O_4/ПВС определить не представляется возможным ввиду малой интенсивности соответствующих пиков и невозможности разделить при уменьшении магнитного поля пики от А– и В–ионов Fe. Можно лишь говорить о суперпарамагнетизме этой фазы.

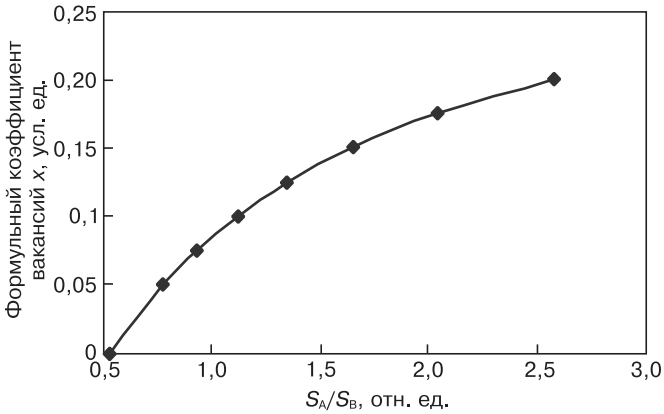

Рис. 5. Зависимость формульного коэффициента вакансий в нестехиометрическом магнетите от соотношения площадей А– и В–позиций в мессбауэровском спектре магнетита при $f'_B = 0,94f'_A$

Заключение

Показано, что магнитные полимерные нанокомпозиты на основе магнетита и ПВС представляют собой отдельные фазы из магнитной составляющей, близкой к стехиометрическому составу магнетита с небольшим суперпарамагнитым вкладом, суперпарамагнитной нестехиометрической компоненты и промежуточной слабомагнитной суперпозиционной компоненты. Магнитные фазы образцов при 300 К характеризуются меньшими значениями магнитных полей на ядрах, что является атрибутом наноразмерных частиц.

Парамагнитная компонента исследованных образцов представляет собой члены магнетит–

Таблица 7

Результаты расчета кристаллохимических формул парамагнитной составляющей образцов магнетита ($T = 300$ К)

Образец	Fe^{2+}/Fe^{3+}	x, мол. доли	Кристаллохимическая формула магнитной составляющей магнетита
1	0,13	0,23	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,31}Fe^{3+}_{1,46}\square_{0,23}]O_4$
2	0,09	0,26	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,22}Fe^{3+}_{1,52}\square_{0,26}]O_4$
3	0,08	0,27	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,19}Fe^{3+}_{1,54}\square_{0,27}]O_4$
4	0,08	0,27	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,19}Fe^{3+}_{1,54}\square_{0,27}]O_4$
5	0,1	0,25	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,25}Fe^{3+}_{1,5}\square_{0,25}]O_4$
6	0,1	0,25	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,25}Fe^{3+}_{1,5}\square_{0,25}]O_4$
7	0,18	0,22	$Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,34}Fe^{3+}_{1,44}\square_{0,22}]O_4$

маггемитового ряда. Степень нестехиометрии слабомагнитной составляющей компоненты определить не представляется возможным. Можно только говорить о суперпарамагнетизме данной фазы обусловленной размером наночастиц магнетита.

В спектрах при 90 К изомерный сдвиг некоторых секстетов и дублетов имеет промежуточные значения между Fe^{3+} и Fe^{2+}, что можно интерпретировать как сохранение электронного обмена в некоторых частицах.

Сложная форма спектров полученных образцов связана как с суперпарамагнетизмом фаз, так и с комбинацией стехиометрической и нестехиометрической составляющих фазы.

Библиографический список

1. **Yu–Ving Mai.** Polimernye nanokompozity / Yu–Ving Mai, Zhong–Zhen Yu. – M. : Tehnosfera, 2011. – 688 s.
2. **Kayal, S.** Doxorubicin loaded PVA coated iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery / S. Kayal, R. V. Ramanujan // Mater. Sci. and Eng.: C. – 2010. – V. 30, Iss. 3. – P. 484—490.
3. **Kozhitov, L. V.** The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal–polymer nanocomposites / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. G. Kostishyn, A. T. Morchenko, D. G. Muratov // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. – 2009. – N 5. – P. 012021.
4. **Rubinstein, M.** Investigation of the insulating phase of magnetite by NMR and Mossbauer effect / M. Rubinstein, D. W. Forester // Solid State Commun. – 1971. – V. 9. – P. 1675—1679.
5. **Hargrove, R. S.** Mossbauer measurements of magnetite below the Verwey transition / R. S. Hargrove, W. Kundig // Ibid. – 1970. – V. 8. – P. 303—308.
6. **Kyundig, V.** Issledovanie nekotoryh svoistv melkih chastic α–Fe_2O_3 c pomosh'yu effekta Messbauera / V. Kyundig, G. Bemmel', D. Konstabaris, R. H. Dinndkvist – M. : Atomizdat, 1969. – S. 222—238.
7. **Krupyanskii, Yu. F.** Razmernye effekty v malyh chasticah Fe_3O_4 / Yu. F. Krupyanskii, I. P. Suzdalev // ZhETF. – 1974. – T. 67, vyp. 2(8). – S. 736—743.
8. **Roggwiller, P.** Mössbauer spectra of superparamagnetic Fe_3O_4 / P. Roggwiller, W. Kundig // Solid State Communication. – 1973. – V. 12. – P. 901—903.
9. **Menil, F.** Systematic trends of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond *T*—*X*(–Fe) (where X is O or F and T element with a formal positive charge) / Menil F. // J. Phys. and Chem. of Solids. – 1985. – V. 46. – P. 763—789.
10. **Huang, H.** Mössbauer spectroscopy of protein–passivated iron oxide nanoparticles / H. Huang, R. Christmann, R. Ulber, V. Schunemann // Hyperfine Interactions. – 2012. – V. 205, Iss. 1–3. – P. 121—124.
11. **Oshtrakh, M. I.** Magnetite nanoparticles as–prepared and dispersed in Copaiba oil: study using magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy / M. I. Oshtrakh, M. V. Ushakov, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. Sepelak, A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin, P. C. Morais // Hyperfine Interactions. – 2013. – V. 219, Iss. 1–3. – P. 19—24.
12. **Sawatzky, G. A.** Recoilless–Fraction ratios for Fe^{57} in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet / G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish // Phys. Rev. – 1969. – V. 183. – P. 383—386.
13. **Volenic, K.** A Mössbauer and X–ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite / K. Volenic, M. Seberini, J. Neid // Czechoslovak J. Phys. – 1975.– V. 25. – P. 1063—1071.

УДК 621.318.1:621.315.592

УСИЛЕННЫЙ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МАССИВАХ НАНОСТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

© *2013 г.* Ю. А. Федотова[1], Д. К. Иванов[2], Ю. А. Иванова[2], А. Саад[3], А. В. Мазаник[2], И. А. Свито[2], Е. А. Стрельцов[2], А. К. Федотов[2], С. И. Тютюнников[4], П. Ю. Апель[4]

[1] Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ, Республика Беларусь,
[2] Белорусский государственный университет, Республика Беларусь,
[3] Al–Balqa Applied University, Jordan,
[4] Объединенный институт ядерных исследований

Показано, что магниторезистивные свойства наноструктур *n*–Si/SiO_2/Ni, содержащих наногранулированные никелевые стержни в вертикальных порах в слое SiO_2, существенно отличаются от аналогичных свойств в ранее исследованных наногранулированных пленках Ni, электроосажденных на пластины *n*–Si. С точки зрения электрофизических свойств изученные наноструктуры аналогичны системе двух диодов Шотки Si/Ni, включенных навстречу друг другу.

В интервале температур 2—300 К и магнитных полей до 8 Тл исследовано магнитосопротивление таких структур. Установлено, что при температурах 17—27 К структуры обладают положительным магниторезистивным эффектом, величина которого зависит от приложенного к структуре поперечного напряжения и возрастает по мере уменьшения силы продольного (вдоль столбиков) тока. При токе 100 нА относительное магнитосопротивление в поле 8 Тл возрастает от 500 до 35000 % при изменении поперечного напряжения от 0 до –2 В. Наблюдаемый магниторезистивный эффект, по–видимому, связан с влиянием магнитного поля на процессы ударной ионизации примесей, приводящие к лавинному пробою барьера Шотки Ni/Si. Доказана возможность управления магниторезистивным эффектом в темплатных структурах *n*–Si/SiO_2/Ni, прикладывая к наноструктуре дополнительное (поперечное) электрическое поле между кремниевой подложкой (как третьим электродом) и никелевыми столбиками.

Ключевые слова: барьеры Шотки, кремний, магнитосопротивление, магниторезистивный эффект, наноструктуры, никель.

Введение

Существующие в настоящее время магнитные наносенсоры и ячейки памяти имеют ряд недостатков, связанных с сильной чувствительностью к температуре, высокой стоимостью, ухудшением характеристик на высоких частотах. В связи с этим вызывает интерес разработка методов синтеза наноструктур и их массивов, использующих эффекты гигантского или туннельного магнитосопротивления [1]. Указанные эффекты реализуются в слоистых системах, содержащих большое количество формирующих сверхрешетки магнитных и немагнитных слоев [2], в мультислойных структурах в конфигурации спиновых вентилей [3], в контактах между двумя ферромагнитными материалами [4, 5] и т. д.

Другой подход к созданию массивов магнитных сенсоров основан на использовании пористых матриц–темплатов (SiO_2, Al_2O_3, полимеры и т. д.), в которых упорядоченные или случайно распределенные меза– или нанопоры могут быть заполнены различными материалами [6]. В настоящее время темплатный синтез стал доступной и надежной методикой для создания массивов наночастиц различных металлических и полупроводниковых материалов (см., например, работы [1, 7, 8]). Один из методов темплатного синтеза основан на использовании ионных треков. Известно, что облучение тяжелыми высокоэнергетичными ионами может существенно изменять свойства материала в цилиндрической области диаметром до 10 нм. Селективное травление этих латентных ионных треков, приводящее к созданию каналов (пор) с большим аспектным отношением длина/диаметр, позволяет формировать пористые темплаты для последующего синтеза массива наностержней.

Особый интерес представляет использование метода темплатного синтеза для создания устройств микро– и наноэлектроники в сочетании с электрохимическим осаждением, позволяющим контролировать процессы роста на атомарном уровне. Преимуществами электрохимического осаждения являются эффективный контроль толщины, состава и размера зерен осадков. Изменение параметров синтеза (потенциала осаждения, состава электролита, температуры, времени) позволяет создавать как однородные материалы, так и гетерогенные структуры [9].

Рассмотренный метод синтеза на кремниевых подложках массивов наночастиц, проявляющих магниторезистивные свойства, является перспективным для создания магниточувствительных электронных устройств, совместимых с планарной кремниевой технологией. Кроме того, при создании массивов наночастиц на полупроводниковой подложке последняя может быть использована как дополнительный электрод. В результате появляется возможность управлять параметрами полученных структур, изменяя приложенное электрическое напряжение [10, 11].

Цель работы — изучение магниторезистивных свойств наноструктур n–$Si/SiO_2/Ni$, в которых никель электрохимически осажден в нанопоры, созданные посредством селективного травления треков тяжелых ионов в слое SiO_2, термически выращенном на кремниевой подложке.

Образцы и методы исследования

Слой SiO_2 толщиной 700 нм был получен посредством термического окисления (1100 °C, 10 ч, чистый кислород) пластин кремния марки КЭФ 4,5 (ориентация поверхности (100)). Далее пластины облучали ионами $^{197}Au^{26+}$ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^8$ см$^{-2}$. Поры были получены посредством селективного химического травления латентных ионных треков в слабом растворе плавиковой кислоты. Травление приводило к формированию системы случайно расположенных сквозных нанопор по всей толщине оксида кремния. Поры имели форму усеченного конуса с нижним и верхним диаметрами порядка 100 и 250 нм соответственно. Заполнение нанопор никелем проводили путем электрохимического осаждения в подпотенциальном режиме. Режимы осаждения и электрохимические свойства полученных наноструктур описаны в работе [12].

Полученные наноструктуры n–$Si/SiO_2/Ni$ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Согласно работе [12], электроосажденный никель имеет гранецентрированную кубическую решетку ($a \approx 0{,}352$ нм) и гранулярную структуру с размером гранул порядка 30—70 нм.

Измерения электрофизических свойств выполняли в интервале температур от 2 до 310 К в магнитных полях до 8 Тл с использованием системы CFM (Cryogenic Ltd., Великобритания) на основе рефрижератора замкнутого цикла. Использованный температурный контроллер (Lakeshore, model 331) позволял осуществлять непрерывную развертку температуры со скоростью 0,1—1 К/мин либо стабилизировать температуру с точностью 0,005 К в процессе развертки магнитного поля или измерения вольт–амперных характеристик [12].

Вольт–амперные характеристики исследованных наноструктур n–$Si/SiO_2/Ni$ (рис. 1, *а*) измеряли с использованием трех контактов (рис. 1, *б*). Контакты *1* и *2* формировали на лицевой поверхности образца ультразвуковой пайкой индия. Тыльный контакт *3* формировали на обратной стороне кремниевой подложки с помощью индий–галлиевой эвтектики. Наличие тыльного контакта позволяло прикладывать к структуре поперечное напряжение V_{tr} (между парой контактов *1* и *3* или *2* и *3*).

Сопротивление между контактами *1* и *2* определяли как отношение напряжения между этими

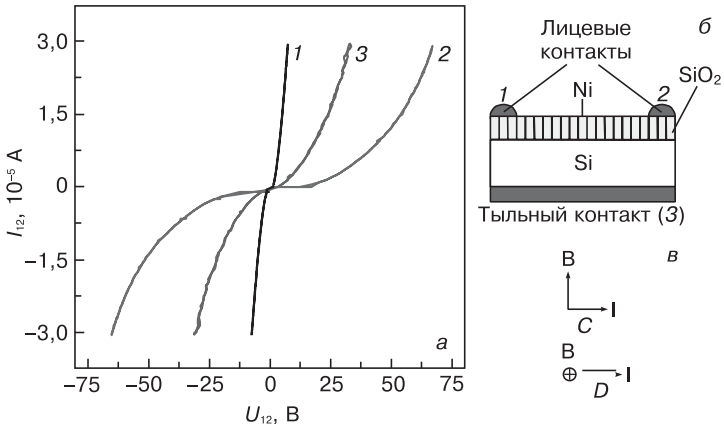

Рис. 1. Вольт–амперные характеристики наноструктур n–Si/SiO$_2$/Ni при V_{tr} = 0 и T = 25 K (*а*), расположение контактов (*б*) и относительные направления магнитного поля и тока для конфигураций *C* и *D* (*в*):
а: *1* — B = 0; *2* — B = 8 Тл, конфигурация *C*; *3* — B = 8 Тл, конфигурация *D*

контактами V_{12} к току I_{12}. При измерении температурной зависимости R_{12} температуру уменьшали от комнатной до 2 К со скоростью 0,5 К/мин, а ток I_{12} поддерживали постоянным. Как видно из рис. 1, *б*, при такой схеме измерений ток I_{12} всегда проходил через связки никелевых столбиков под контактами *1* и *2* и затем протекал по подложке параллельно поверхности образца.

Относительное магнитосопротивление определяли из соотношения

$$MR_{12}(B) = \frac{R_{12}(B) - R_{12}(0)}{R_{12}(0)} = \frac{V_{12}(B) - V_{12}(0)}{V_{12}(0)}, \quad (1)$$

где $R_{12}(B)$, $R_{12}(0)$ — сопротивления наноструктуры в магнитном поле B и в его отсутствии соответственно. Величину MR_{12} рассчитывали вычитанием друг из друга температурных зависимостей $R_{12}(T)$, измеренных при B = 0 и B = 8 Тл.

Магнитосопротивление измеряли при двух различных взаимных ориентациях магнитного поля и тока I_{12} через образец (конфигурации *C* и *D*, рис. 1, *в*. Как видно из рис. 1, *в*, в конфигурации *C* вектор **B** направлен вдоль оси никелевых наностолбиков, а в конфигурации **D** перпендикулярен как направлению наностолбиков, так и направлению тока.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен пример вольт–амперных характеристик исследованных наноструктур, измеренных при 25 К в отсутствие поперечного напряжения смещения. Симметрия ветвей ВАХ, соответствующих разным полярностям продольного напряжения V_{12}, указывает на то, что связки никелевых наностержней, расположенных под контактами *1* и *2* (см. рис. 1, вставка (i)), формируют две системы последовательно соединенных через подложку и включенных навстречу друг другу диодов Шотки Si/Ni. Как видно из рис. 1, включение магнитного поля приводит к уменьшению тока, причем величина эффекта зависит от ориентации вектора **B** относительно плоскости подложки и никелевых наностержней. Это находится в согласии с предыдущей работой [12], где впервые было обнаружено наличие существенного положительного магниторезистивного эффекта в области температур 17—27 К в наноструктурах n–Si/SiO$_2$/Ni.

Представленные на рис. 2 результаты (полученные при V_{tr} = 0 и B = 8 Тл) показывают, что магнитосопротивление MR_{12} исследованных наноструктур зависит не только от температуры, но и от величины измерительного тока. В частности, можно видеть, что при температурах ниже 35 К величина MR_{12} существенно увеличивается с уменьшением измерительного тока (см. кривые *1* и *2* на рис. 2, *б*). Кроме того, в отсутствие поперечного напряжения наблюдается существенный магниторезистивный эффект, достигающий 198—548 % при токах 10 < I_{12} < 1000 нА. При этом температура, соответствующая максимальному значению MR_{12}, уменьшается от 25,8 до 21,1 К при уменьшении тока I_{12} (см. вставку на рис. 3, *а*).

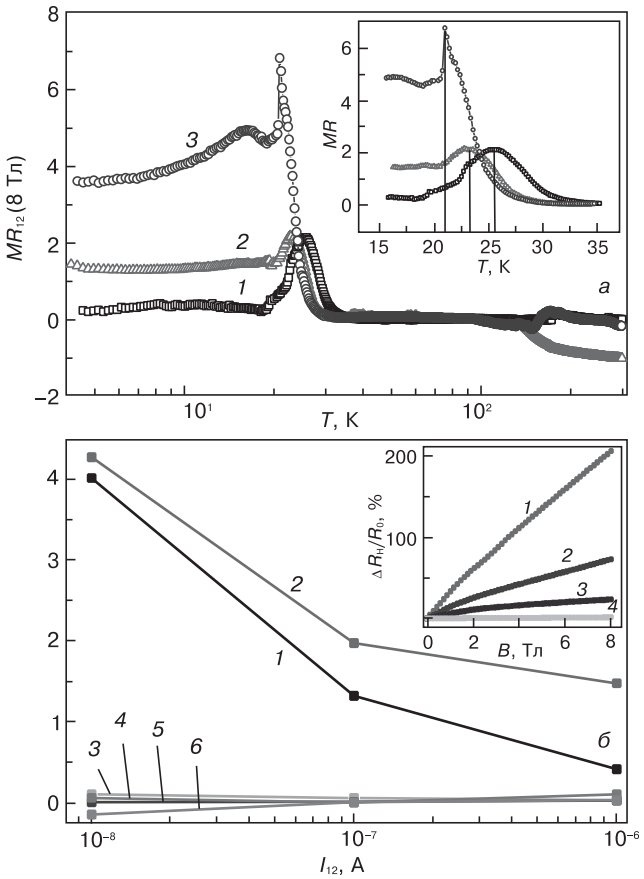

Рис. 2. Зависимости магнитосопротивления MR_{12} для геометрии измерения *C* от температуры T (*а*) и силы тока I_{12} (*б*) при V_{tr} = 0 и B = 8 Тл:
а: *1—3* — для тока I_{12} 1000, 100 и 10 нА соответственно;
б: *1—6* — при температуре 10, 23, 50, 100, 160, 300 K.
Вставка на рис. 2, *а* — смещение максимума магнитосопротивления с уменьшением тока I_{12}; вставка на рис. 2, *б* — магнитополевые зависимости $MR_{12}(B)$, измеренные при I_{12} = 100 нА в конфигурации *C* при T = 23 (*1*), 25 (*2*), 30 (*3*) и 50 (*4*) K

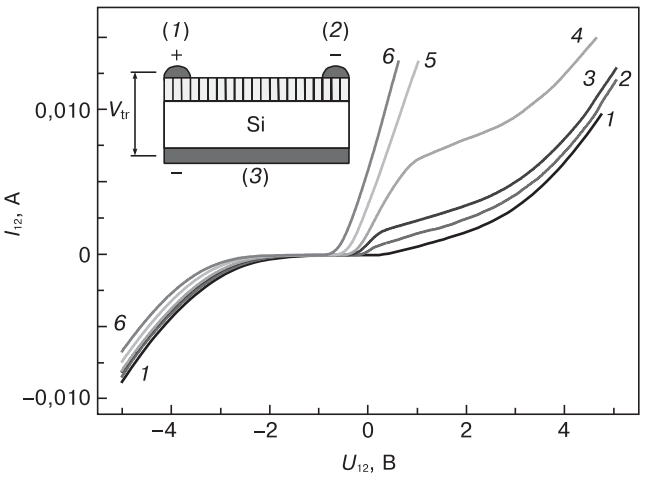

Рис. 3. Вольт–амперные характеристики (B = 0, T = 300 K) при различных напряжениях V_{tr}, В:
1 — 0; *2* — 0,5; *3* — 0,8; *4* — 1; *5* — 1,5; *6* — 2

При температуре более 35 К магнитосопротивление MR_{12} уменьшается с ростом температуры; при этом на зависимостях $MR_{12}(T)$ наблюдается локальный максимум, который уменьшается по величине, смещаясь в область более высоких температур с увеличением тока I_{12}. Кроме того, для обеих использованных ориентаций векторов **B** и **I** при токах I_{12} = = 10÷100 нА знак MR_{12} сменяется с положительного

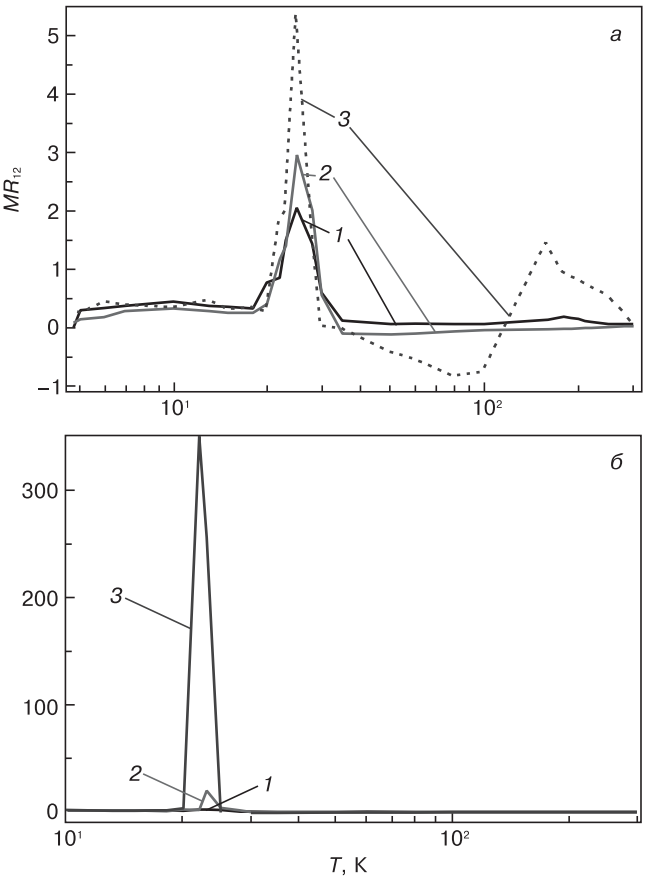

Рис. 4. Температурные зависимости магнитосопротивления MR_{12} (B = 8 Тл), полученные при измерительных токах I_{12} = 1000 (*а*) и 100 (*б*) нА при различных значениях поперечного напряжения V_{tr}, В:
1 — 0; *2* — +2; *3* — –2

на отрицательный при T > 180 К (рис. 2, *б*). Это может быть связано с анизотропным магнитосопротивлением в никелевых наностержнях (их вклад в общее сопротивление структуры n–Si/SiO_2/Ni повышается с ростом температуры вследствие быстрого уменьшения сопротивления кремниевой подложки), как наблюдалось в специально проведенных экспериментах с использованием гранулярных пленок никеля, осажденных на подложки n–Si при тех же режимах [12, 13].

Сопротивление структуры при пропускании тока через контакты *1—2* определяется в первую очередь обратносмещенным барьером Шотки. Поэтому, вероятнее всего, влияние магнитного поля на величину R_{12} связано главным образом с процессами, происходящими в обедненной области этого барьера. С учетом формы вольт–амперной характеристики на рис. 1 можно предположить, что в отсутствие магнитного поля в обедненной области происходят процессы ударной ионизации, в результате чего высота барьера уменьшается вследствие захвата неосновных носителей заряда. Это находится в согласии с отсутствием эффекта положительного магнитосопротивления при высоких температурах, когда подвижность носителей заряда мала. В соответствии с работами [14—17], магнитное поле препятствует ударной ионизации, что и приводит к увеличению сопротивления наноструктуры n–Si/SiO_2/Ni.

В рамках подхода, предложенного в работах [10, 11], можно управлять электрофизическими свойствами темплатных структур, используя кремниевую подложку как третий электрод и прикладывая к наноструктуре дополнительное (поперечное) электрическое поле. С этой целью была проведена серия экспериментов, в которых дополнительно подавали некоторое напряжение V_{tr} (от –2 до +2 В) между тыльным и одним из лицевых электродов (см. вставку на рис. 3). Такое напряжение будет приводить к перераспределению электрического потенциала в наноструктуре n–Si/SiO_2/Ni и, в частности, влиять на электрофизические свойства внутренних границ раздела n–Si/SiO_2 и n–Si/Ni (изменяя ширину областей объемного заряда и напряженность электрического поля в них). Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3 и 4.

Как видно из рис. 3, зависимость тока I_{12} от напряжения V_{12} существенно изменяется при подаче к структуре поперечного напряжения V_{tr}. Очевидно, что изменение напряжения V_{tr} позволяет уменьшить напряжение V_{12}, соответствующее заданному измерительному току I_{12}. В этом случае даже незначительное увеличение сопротивления под действием магнитного поля в соответствии с соотношением (1) будет приводить к существенному росту значения относительного магнитосопротивления MR_{12} даже при незначительном изменении абсолютной величины изменения электросопротивления в магнитном поле.

Как показали эксперименты, приложение поперечного напряжения V_{tr} существенно изменяет ход температурной зависимости относительного магнитосопротивления MR_{12}. Как видно из рис. 4, при подаче напряжения V_{tr} существенно растет значение MR_{12} в области температур 20—30 К, максимум на зависимости $MR_{12}(T)$ увеличивается и становится более выраженным, причем эффект усиливается по мере снижения силы тока I_{12} и увеличения V_{tr}. Наибольший рост MR_{12}, достигавший 34000 % в магнитном поле 8 Тл, наблюдали при $V_{tr} = -2$ В и $I_{12} = 100$ нА (рис. 4, *б*). При температурах $T > 35$ К значение MR_{12} также зависит от значения и знака напряжения смещения V_{tr}, хотя и в меньшей степени. В частности, при $V_{tr} = +2$ В (см. рис. 4, *а*, кривая *2*) магнитосопротивление становится отрицательным во всей области температур свыше 35 К. В то же время при $V_{tr} = -2$ В (см. рис. 4, *а*, кривая 3), величина MR_{12} при увеличении температуры дважды меняет знак: при T ~35 К — с положительного на отрицательный и при ~120 К — наоборот, с отрицательного на положительный. Минимальное значение MR_{12} (обусловленное, вероятно, анизотропным магнитосопротивлением никеля [18]) достигает –86,3 % при 80 К, в то время как максимальное «высокотемпературное» положительное магнитосопротивление достигает 143,6 % при 161,4 К.

Заключение

Показано, что магниторезистивные свойства наноструктур n–Si/SiO_2/Ni, содержащих наногранулированные никелевые стержни в порах в слое SiO_2, существенно отличаются от аналогичных свойств в ранее исследованных наногранулированных пленках Ni, электроосажденных на пластины n–Si. С точки зрения электрофизических свойств изученные наноструктуры n–Si/SiO_2/Ni аналогичны системе двух диодов Шотки Si/Ni, включенных навстречу друг другу.

Установлено, что наноструктуры n–Si/SiO_2/Ni обладают значительным положительным относительным магнитосопротивлением в области температур 17—27 К, которое зависит от силы тока через образец и может эффективно управляться поперечным электрическим напряжением смещения, достигая 34000 % в магнитном поле 8 Тл. Наблюдаемый магниторезистивный эффект связан с влиянием магнитного поля на процессы ударной ионизации, приводящие к лавинному пробою барьера Шотки.

Библиографический список

1. **Imry, Y.** Nanostructures and mesoscopic systems / Y. Imry. – New York Academic : 1992. – P. 11.

2. **Baibich, M. N.** Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – P. 2472—2475.

3. **Garcia, N.** Magnetoresistance in excess of 200% in ballistic Ni nanocontacts at room temperature and 100 Oe / N. Garcia, M. Munoz, Y.–W. Zhao // Ibid. – 1999. – V. 82. – P. 2923—2926.

4. **Schmidt, G.** Spintronics in semiconductor nanostructures / G. Schmidt, C. Gould, L. W. Molenkamp // Physica E. – 2004. – V. 25. – P. 150—159.

5. Template–based synthesis of nanorod or nanowire arrays // Springer Handbook of nanotechnology / Ed. by Bharat Brushan – Heidelberg; Dordrecht; London; New York : Springer, 2007. – P. 161—178.

6. Nanofunctional materials, nanostructures and novel devices for biological and chemical detection / Ed. by C. Li, A. Zribi, L. Nagahara, M. Willander. – Warrendale (PA), 2007.

7. Magnetic ultrathin films: multilayers and surfaces/interfaces and characterization / Ed. by B. T. Jonker et al. – Warrendale (PA), 1990.

8. **Fink, D.** Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures / D. Fink, A. V. Petrov, K. Hoppe, W. R. Fahrner, R. M. Papaleo, A. S. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L. T. Chadderton // Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. – 2004. – V. 218. – P. 355—361.

9. **Streltsov, E. A.** Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe / E. A. Streltsov, N. P. Osipovich, L. S. Ivashkevich, A. S. Lyakhov // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 44. – P. 2645—2652.

10. **Fink, D.** Nanotechnology with ion track — tailored media / D. Fink, D. Sinha, J. Opitz–Coutureau, A. V. Petrov, S. E. Demyanov, W. R. Fahrner, K. Hoppe, A. K. Fedotov, L. T. Chadderton, A. S. Berdinsky // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Mater. of the «Nanomeeting–2005». – Minsk (Belarus), 2005. – P. 474.

11. **Ivanova, Yu. A.** Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n–Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template / Yu. A. Ivanova, D. K. Ivanou, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, E. Yu. Kaniukov, D. Fink // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 9163—9165.

12. **Fedotova, J.** Magnetoresistance in n–Si/SiO_2/Ni nanostructures manufactured by swift heavy ion–induced modification technology / J. Fedotova, D. Ivanou, Yu. Ivanova, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, E. Streltsov, A. Saad, S. Tyutyunnikov, T. N. Koltunowicz, S. Demyanov, V. Fedotova // Acta Physica Polonica A. – 2011. – V. 120. – P. 133—135.

13. **Fedotova, J.** Gigantic magnetoresistive effect in n–Si/SiO_2/Ni nanostructures fabricated by the template–assisted electrochemical deposition / J. Fedotova, A. Saad, D. Ivanou, Yu. Ivanova, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, E. Streltsov, S. Tyutyunnikov, T. N. Koltunowicz // Electrical Rev. – 2012. – V. 88. – P. 305—308.

14. **Delmo, M. P.** Large positive magnetoresistive effect in silicon induced by the space–charge effect / M. P. Delmo, Sh. Yamamoto, Sh. Kasai, T. Ono, K. Kobayashi // Nature. – 2009. – V. 457. – P. 1112—1115.

15. **Lanyon, H. P. D.** Magnetoresistance of silicon diodes reverse biased into breakdown / H. P. D. Lanyon, W. S. Neal // Phys. status solidi (a). – 1974. – V. 21. – P. 605—616.

16. **Lanyon, H. P. D.** Magnetoresistance of avalanching semiconductor diodes / H. P. D. Lanyon // Ibid. – 1974. – V. 21. – P. 197—207.

17. **Lutsev, L. V.** Giant magnetoresistance in semiconductor / granular film heterostructures with cobalt nanoparticles / L. V. Lutsev, A. I. Stognij, N. N. Novitskii // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 184423.

18. **Fedotova, J.** Magnetotransport in nanostructured Ni films electrodeposited on Si substrate / J. Fedotova, A. Saad, D. Ivanou, Yu. Ivanova, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, E. Streltsov, S. Tyutyunnikov, T. N. Koltunowicz // Electrical Rev. – 2012. – V. 88. – P. 90—92.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» Республики Беларусь (задание 2.4.08).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592:548.4

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕИДЕАЛЬНОМ 1D ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

© *2013 г.* **В. В. Румянцев, С. А. Федоров**
Донецкий физико–технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина

Показано, что оптические характеристики несовершенного фотонного кристалла могут значительно меняться за счет трансформации спектра фотонных мод, вызванной присутствием примесных слоев. Изучен спектр фотонных мод в модели неидеальной сверхрешетки — «одномерного кристалла» с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке: первый слой — кремний, а второй — жидкий кристалл. Исследованы особенности зависимости ширины нижайшей запрещенной зоны от концентрации хаотически внедренных примесных слоев (в том числе плазмы) в такой системе. Показано, что развитая на основе приближения виртуального кристалла теория позволяет выполнять численный расчет концентрационной зависимости соответствующих оптических характеристик. Последнее обстоятельство значительно расширяет возможности моделирования подобных композитных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: фотонный кристалл, кремний, жидкий кристалл, плазма, дефектный слой, ширина запрещенной зоны, приближение виртуального кристалла.

Введение

В настоящее время достаточно интенсивно исследуют распространение электромагнитных волн в тонких пленках и слоистых кристаллических средах, в частности в магнитных фотонных кристаллах [1], композитных слоистых материалах на основе кремния и жидкого кристалла **(ЖК)** [2], а также в сверхрешетках, содержащих плазменные слои [3]. Интерес к изучению подобных объектов обусловлен, с одной стороны, потребностью электроники в различных слоистых структурах с заданными свойствами, а с другой — достижениями технологии, позволяющими создавать тонкие пленки и периодические структуры с контролируемыми характеристиками.

Большое число работ посвящено теоретическому и экспериментальному исследованию экситонных возбуждений в диэлектрических идеальных сверхрешетках [4]. Логика дальнейшего развития теории слоистых структур требует рассмотрения более сложных систем — сверхрешеток с инородными (примесными) слоями, слоями с переменным составом и/или толщиной. Значительный интерес представляет исследование неидеальных сверхрешеток с произвольным числом примесных слоев. Изучение зависимости поляритонного спектра от концентрации соответствующих дефектов, позволяющее лучше понять, как оптические свойства таких систем зависят от концентрации примесных слоев, расширяет возможности моделирования свойств неидеальных сверхрешеток, новых слоистых материалов с заданными характеристиками.

Метод, используемый для расчета спектра поляритонных возбуждений, весьма схож с теми, которые используют в аналогичных расчетах других квазичастичных состояний (электронных, фононных и т. д.). Ниже использовано приближение виртуального кристалла **(ПВК)** [5, 6]. Предложенное первоначально в работе [5] ПВК состояло в замене точного одноэлектронного потенциала (соответствующего заданной конфигурации атомов сплава) его средним значением, взятым по всевозможным случайным конфигурациям. По схеме ПВК на основе теории псевдопотенциала изучали [7], напри-

мер, влияние композиционного беспорядка на оптоэлектронные свойства $GaAs_xSb_{1-x}$. До сих пор применение ПВК было ограничено микроскопическими расчетами спектров квазичастичных возбуждений в неупорядоченных системах [8]. Ниже оно использовано для описания фотонных мод в макроскопически неоднородной среде. Математическая постановка задачи в обоих случаях сходна. В рамках этого приближения конфигурационно зависимые параметры гамильтониана задачи заменяют их конфигурационно усредненными значениями. Использование метода ПВК для описания трансформации спектра фотонных мод в достаточно простой неидеальной сверхрешетке — первый шаг на пути исследования несовершенных систем. Изучение свойств спектра фотонных мод и связанных с ним физических величин (плотности элементарных состояний возбуждения, характеристик нормальных электромагнитных волн и т. д.) более сложных систем требует применения и более сложных методов, таких, например, как метод когерентного потенциала [8] или метод усредненной Т–матрицы [9], и их многочисленных модификаций при решении конкретных проблем.

Цель работы — изучение спектра фотонных мод в модели неидеальной сверхрешетки — «одномерного кристалла» с двумя элементами (слоями) в элементарной ячейке: первый слой — кремний, а второй — жидкий кристалл; а также исследование особенностей зависимости ширины нижайшей запрещенной зоны от концентрации хаотически внедренных примесных слоев в такой системе.

Модель

Материальные тензоры, такие как диэлектрическая $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ и магнитная $\hat{\mu}(\mathbf{r})$ проницаемости, которые определяют оптические характеристики вещества, в условиях периодической среды должны удовлетворять периодическим граничным условиям:

$$\hat{\varepsilon}(x,y,z)=\hat{\varepsilon}(x,y,z+d);$$
$$\hat{\mu}(x,y,z)=\hat{\mu}(x,y,z+d), \qquad (1)$$

где $d=\sum_{j=1}^{\sigma} a_j$ — период сверхрешетки; σ — число слоев в элементарной ячейке; a_j — толщина слоев, перпендикулярных к оси z. В координатном представлении тензоры $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\mu}$ кристаллической сверхрешетки с произвольным числом слоев σ имеют следующий вид:

$$\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}(z)\\ \hat{\mu}(z)\end{pmatrix}=\sum_{n,\alpha}\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\\ \hat{\mu}_{n\alpha}\end{pmatrix}\left\{\theta\left[z-(n-1)d-\left(\sum_{j=1}^{\alpha}a_{nj}-a_{n\alpha}\right)\right]-\right.$$
$$\left.-\theta\left[z-(n-1)d-\sum_{j=1}^{\alpha}a_{nj}\right]\right\}. \qquad (2)$$

Здесь $\theta(z)$ — функция Хевисайда; $n=\pm1, \pm2, ..., \pm n$ — номер ячейки одномерного кристалла; индекс $\alpha = 1, 2, ..., \sigma$ — номер элемента ячейки. Если в рассматриваемой неидеальной системе разупорядочение связано с вариацией состава (а не толщины) примесных слоев, то конфигурационно зависимыми величинами являются тензоры $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}$ и $\hat{\mu}_{n\alpha}$, а в случае вариации по толщине — конфигурационно зависимые $a_{n\alpha}$. Представим конфигурационно зависимые величины через случайные величины $\eta^{\nu}_{n\alpha}$ ($\eta^{\nu}_{n\alpha}=1$, если в узле $(n\alpha)$ кристаллической цепочки находится слой $\nu(\alpha)$–го сорта, $\eta^{\nu}_{n\alpha}=0$ в ином случае):

$$\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\\ \hat{\mu}_{n\alpha}\end{pmatrix}=\sum_{\nu(\alpha)}\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\\ \hat{\mu}^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\end{pmatrix}\eta^{\nu(\alpha)}_{n\alpha};$$
$$a_{n\alpha}=\sum_{\nu(\alpha)=1}^{r(\alpha)}a^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\eta^{\nu(\alpha)}_{n\alpha}. \qquad (3)$$

В рамках ПВК расчет спектра фотонных мод неидеальной сверхрешетки по аналогии с квазичастичным подходом осуществляют путем следующей замены: $\hat{\varepsilon}\to\langle\hat{\varepsilon}\rangle$, $\hat{\mu}\to\langle\hat{\mu}\rangle$ или $a_{n\alpha}\to\langle a_{\alpha}\rangle$ (угловые скобки обозначают процедуру конфигурационного усреднения).

При этом из уравнения (3) и работы [8] следует, что

$$\begin{pmatrix}\langle\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\rangle\\ \langle\hat{\mu}_{n\alpha}\rangle\end{pmatrix}=\sum_{\alpha,\nu(\alpha)}\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\\ \hat{\mu}^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\end{pmatrix}C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}$$

или

$$\langle a_{n\alpha}\rangle=\sum_{\nu(\alpha)=1}^{r(\alpha)}a^{\nu(\alpha)}_{\alpha}C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}, \qquad (4)$$

где $C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}$ — концентрация примесного слоя $\nu(\alpha)$–го сорта в α–й подрешетке $\sum_{\nu(\alpha)}C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}=1$.

Из равенства (2) следует, что Фурье–амплитуды $\hat{\varepsilon}_l$, $\hat{\mu}_l$ и усредненные диэлектрическая $\langle\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\rangle$ и магнитная $\langle\hat{\mu}_{n\alpha}\rangle$ проницаемости слоев в уравнениях (4) связаны соотношением

$$\begin{pmatrix}\hat{\varepsilon}_l\\ \hat{\mu}_l\end{pmatrix}=-\frac{i}{2\pi l}\sum_{\alpha}\begin{pmatrix}\langle\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\rangle\\ \langle\hat{\mu}_{n\alpha}\rangle\end{pmatrix}\left\{\exp\left(i\frac{2\pi}{d}l\sum_{j=1}^{\alpha}a_j\right)-\right.$$
$$\left.-\exp\left[i\frac{2\pi}{d}l\left(\sum_{j=1}^{\alpha}a_j-a_{\alpha}\right)\right]\right\}. \qquad (5)$$

Если разупорядочение в неидеальной сверхрешетке связано с вариацией толщины слоев (а не состава), то используют следующую процедуру конфигурационного усреднения: $a_{n\alpha}\to a_{\alpha}\{C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\}$; $d\to d\{C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}\}$ (здесь $C^{\nu(\alpha)}_{\alpha}$ — концентрация слоев с толщиной $\nu(\alpha)$–го сорта в α–й подрешетке), причем $\hat{\varepsilon}_{n\alpha}\equiv\hat{\varepsilon}_{\alpha}$, $\hat{\mu}_{n\alpha}\equiv\hat{\mu}_{\alpha}$.

Конфигурационное усреднение «восстанавливает» трансляционную симметрию кристаллической системы. «Приобретенная» трансляционная инвариантность одномерной цепочки позволяет в рассматриваемом случае неидеальной сверхрешетки представить уравнения Максвелла в предположе-

нии гармонической зависимости напряженностей (**E**, **H**) электромагнитного поля от времени. Следовательно, согласно теореме Флоке, Фурье–амплитуды $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$ напряженностей электрического и магнитного полей для периодической среды удовлетворяют соотношению

$$\left[\boldsymbol{\beta}+\left(K+p\frac{2\pi}{d}\right)\mathbf{e}_z\right]\times\begin{pmatrix}\mathbf{f}_{K,p}^{(H)}\\ \mathbf{f}_{K,p}^{(E)}\end{pmatrix}=\frac{\omega}{c}\begin{bmatrix}-\sum\limits_l\hat{\varepsilon}_l\mathbf{f}_{K,p-l}^{(E)}\\ \sum\limits_l\hat{\mu}_l\mathbf{f}_{K,p-l}^{(H)}\end{bmatrix}, \qquad (6)$$

где $\boldsymbol{\beta}$ — произвольный планарный (в плоскости $X0Y$) волновой вектор; $\mathbf{e}_z$ — орт оси z; $\mathbf{K} = (0,0,K)$ — блоховский вектор.

Система уравнений (6) определяет нормальные моды электромагнитных волн, распространяющихся в рассматриваемой «периодической» среде. В дальнейшем, подобно ранее рассмотренному в работах [10, 11] случаю, полагаем, что значения K близки к значениям, определяемым условием Брэгга: $\left|K-\frac{2\pi}{d}\right|\approx K$, $c^2K^2 \approx \omega^2\varepsilon_0$. Этот случай соответствует резонансу между составляющими плоских волн $\mathbf{f}_{K,p}^{(E,H)}$ при $p = 0, -1$ в системе уравнений (6). После исключения переменных $\mathbf{f}^{(H)}$ система (6) относительно $\mathbf{f}^{(E)}$ имеет вид

$$\begin{bmatrix}K^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^{(0)} & -\frac{\omega^2\varepsilon^{(1)}}{c^2}\\ -\frac{\omega^2\varepsilon^{(-1)}}{c^2} & \left(K-\frac{2\pi}{d}\right)^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^{(0)}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}f_{K,0}^{(E)}\\ f_{K,-1}^{(E)}\end{pmatrix}=0, \qquad (7)$$

где $\varepsilon_{l=0} \equiv \varepsilon^{(0)}$, $\varepsilon_{l=-1} \equiv \varepsilon^{(-1)}$. Полагая определитель системы (7) равным нулю, получим дисперсионное соотношение $\omega_\pm = \omega(K)$. Два корня $\omega_\pm$ этого уравнения определяют границы спектральной зоны: при частотах $\omega_-(K) < \omega < \omega_+(K)$ (запрещенная зона) корни — комплексные, электромагнитные волны — затухающие (брэгговское отражение), а частоты $\omega < \omega_-$, $\omega > \omega_+$ соответствуют распространяющимся волнам.

Результаты и их обсуждение

Для конкретизации результатов рассмотрим распространение электромагнитного излучения в несовершенной сверхрешетке: первый слой — кремний ($\varepsilon_1 = 11{,}7$), а второй — жидкокристаллический ($\varepsilon_2 = 5{,}5$), который считаем одноосным, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{xx}\delta_{xi}\delta_{jx} + \varepsilon_{yy}\delta_{yi}\delta_{jy} + \varepsilon_{zz}\delta_{zi}\delta_{jz}$ (очевидно, что для $\mathbf{K} \parallel z$ zz–компоненты тензора $\hat{\varepsilon}$ в конечных формулах не фигурируют, а $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon$). Концентрацию, толщину слоя и диэлектрическую проницаемость основного вещества (матрицы) в первой и второй подрешетках обозначим $C_1^{(1)}, a_1^{(1)}, \varepsilon_1^{(1)}$ и $C_2^{(1)}, a_2^{(1)}, \varepsilon_2^{(1)}$ соответственно, а примеси — $C_1^{(2)}, a_1^{(2)}, \varepsilon_1^{(2)}$ и $C_2^{(2)}, a_2^{(2)}, \varepsilon_2^{(2)}$.

Далее рассмотрим два случая.

1. *Случайная замена слоев первой и второй подрешеток примесными слоями другого состава* (и, следовательно, иной диэлектрической проницаемости). Несложные преобразования (с учетом $|\varepsilon^{(-1)}| = |\varepsilon^{(1)}|$) позволяют получить соотношения для показателя преломления $n_\pm \equiv cK/\omega_\pm$ исследуемой системы:

$$n_\pm^2\left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}\right)=\varepsilon^{(0)}\left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}\right) \pm \left|\varepsilon^{(1)}\left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}\right)\right| \cong$$
$$\cong \varepsilon^{(0)}\left[1 \pm \frac{\Delta\omega_1\left(C_1^{(2)}, C_2^{(2)}\right)}{\omega}\right], \qquad (8)$$

и соответствующие концентрационные зависимости $n_\pm(C_1^{(2)}, C_2^{(2)})$ (рис. 1) и $\Delta\omega_1/\omega$ (рис. 2), где $\Delta\omega_1 = |\omega_+ - \omega_-|$ — нижайшая фотонная запрещенная зона, которая определяется соответствующими членами $\varepsilon^{(0)}$, $|\varepsilon^{(1)}|$ Фурье–разложения (5):

$$\varepsilon^{(0)} = \left(\varepsilon_1^{(1)} f_1 a_1 + \varepsilon_2^{(1)} f_2 a_2\right)/d;$$
$$|\varepsilon^{(1)}| = \frac{1}{\pi}\left|\varepsilon_2^{(1)} f_2 - \varepsilon_1^{(1)} f_1\right| \sin \pi a_1/d. \qquad (9)$$

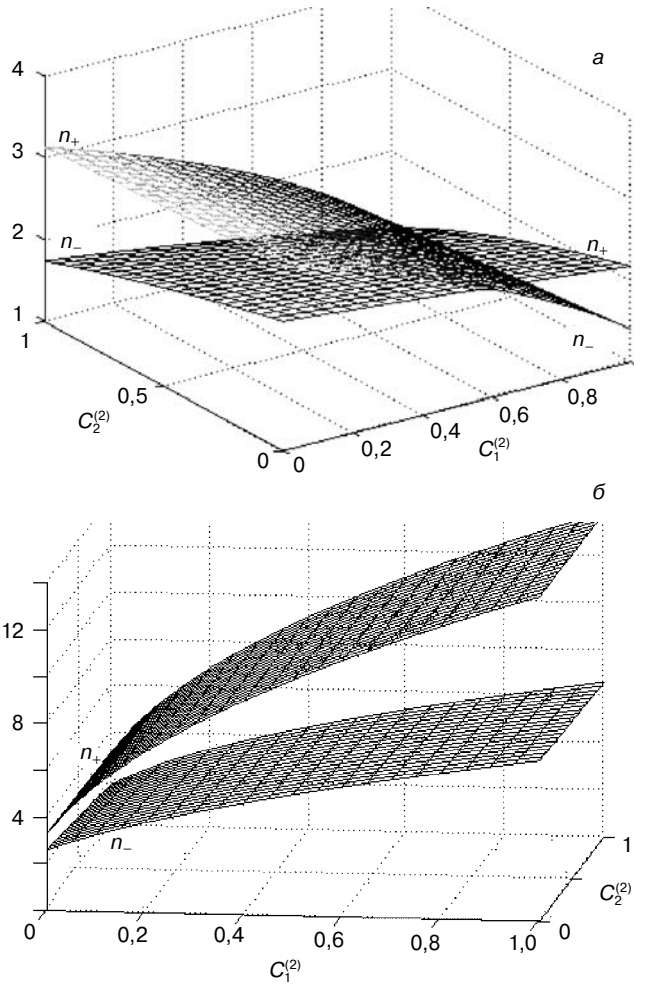

Рис. 1. Зависимости показателя преломления $n_\pm \equiv cK/\omega_\pm$ композитной сверхрешетки с чередующимися слоями кремния и жидкого кристалла от концентрации примесных слоев:
а — $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = 0{,}1$, $\varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)} = 0{,}2$; *б* — $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = 20$, $\varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)} = 0{,}2$; $a_1/a_2 = 1$

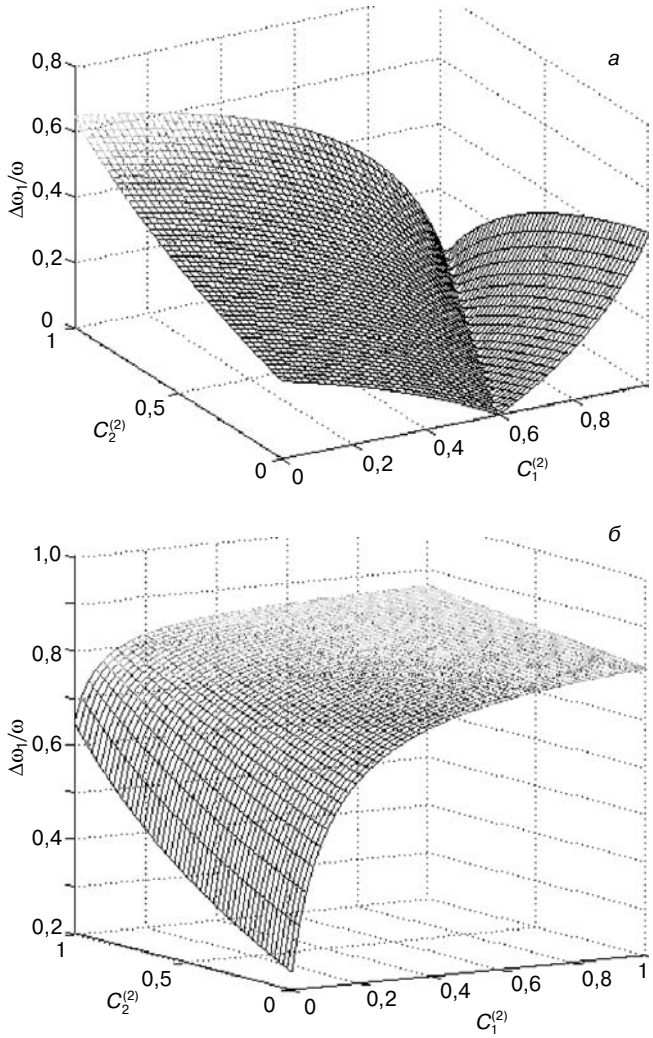

Рис. 2. Зависимости относительной ширины нижайшей запрещенной фотонной зоны $\Delta\omega_1/\omega$ исследуемой сверхрешетки от концентрации примесных слоев: *а* — $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = 0{,}1$, $\varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)} = 0{,}2$; *б* — $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = 20$, $\varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)} = 0{,}2$; $a_1/a_2 = 1$

Функции f_1, f_2 зависят от концентрации примесных слоев и относительной диэлектрической проницаемости:

$$f_1\left(C_1^{(2)}, \frac{\varepsilon_1^{(2)}}{\varepsilon_1^{(1)}}\right) = 1 - C_1^{(2)}\left(1 - \frac{\varepsilon_1^{(2)}}{\varepsilon_1^{(1)}}\right);$$

$$f_2\left(C_2^{(2)}, \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{\varepsilon_2^{(1)}}\right) = 1 - C_2^{(2)}\left(1 - \frac{\varepsilon_2^{(2)}}{\varepsilon_2^{(1)}}\right). \qquad (10)$$

Из рис. 2 видно, что при некоторых значениях параметров (в данном случае $\varepsilon_1^{(2)}/\varepsilon_1^{(1)} = 0{,}1$, $\varepsilon_2^{(2)}/\varepsilon_2^{(1)} = 0{,}2$) энергетическая щель $\Delta\omega_1$ для определенных значений концентрации примесных слоев (при выполнении соотношения $\varepsilon_1^{(1)} f_1 = \varepsilon_2^{(1)} f_2$) в исследуемой кремний/жидкокристаллической **(Si/ЖК)** сверхрешетке обращается в нуль.

2. *Исследование распространения электромагнитного возбуждения в фотонном кристалле с примесными слоями плазмы* [3]. Для того, чтобы подробнее изучить этот случай, рассмотрим исследуемую 1D Si/ЖК–сверхрешетку с случайной вариацией первой (Si) подрешетки по толщине, а второй (ЖК) по составу — в качестве примесных она содержит плазменные слои. Таким образом, в этом случае переменные имеют следующий вид: $C_1^{(1)}$, $a_1^{(1)} \equiv a_1$, $\varepsilon_1^{(1)} \equiv \varepsilon_1$ и $C_2^{(1)}$, $a_2^{(1)} \equiv a_2$, $\varepsilon_2^{(1)} \equiv \varepsilon_2$, а примеси $C_1^{(2)} \equiv C_T$, $a_1^{(2)}$, $\varepsilon_1^{(2)} = 0$ и $C_2^{(2)} \equiv C_C$, $a_2^{(2)} = 0$, $\varepsilon_2^{(2)}$. Причем $\varepsilon_2^{(2)}(z) = 1 - \omega_e^2(z)/\omega^2$. В рассматриваемой модели плазменная частота ω_e удовлетворяет неравенству $\omega_e << \omega$ (столкновениями в плазме в этом случае можно пренебречь), плотность плазмы в $a_{n\alpha}$–м слое изменяется экспоненциально:

$$n(z) = \frac{n_{cr}}{2}\exp\left\{-p\left[\frac{z-(n-1)d-\sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj} + a_{n\alpha}}{a_{n\alpha}}\right]\right\} +$$

$$+\frac{n_{cr}}{2} n_{cr}\exp\left\{-p\left[-\frac{z+(n-1)d+\sum_{j=1}^{\alpha} a_{nj}}{a_{n\alpha}}\right]\right\}. \qquad (11)$$

Расчет, аналогичный приведенному выше, дает следующее соотношение:

$$\frac{\Delta\omega_1}{\omega} = \frac{\sqrt{f_{1C}^2 f_{1T} + f_{2C} f_{2T} + f_{3C} f_{3T}}}{\varepsilon_1 - f_d f_{1C}}, \qquad (12)$$

где

$$f_d = a_2\left[a_1 + a_2 + C_T\left(a_1^{(2)} - a_1\right)\right]^{-1};$$

$$f_{1T} = \pi^{-2}\sin^2\pi f_d;$$

$$f_{2T} = f_d\frac{\pi^{-1} p\sin 2\pi f_d + 4 f_d^2 \sin\ \pi f_d}{p^2 + \left(2\pi f_d\right)^2};$$

$$f_{3T} = f_d^2\frac{\sin^2\pi f_d}{p^2 + \left(2\pi f_d\right)^2};$$

$$f_{1C}^2 = \left[C_C\left(\varepsilon_2 - 1\right) + \varepsilon_1 - \varepsilon_2\right]^2;$$

$$f_{2C} = C_C f_{1C};$$

$$f_{3C} \equiv C_C.$$

При численном моделировании параметр p соответствует средней объемной диэлектрической проницаемости плазмы $\langle\varepsilon_2^{(2)}\rangle = 0{,}9$. Соответствующие концентрационные зависимости $\Delta\omega_1/\omega$ даны на рис. 3. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что, в отличие от неидеальной Si/ЖК–сверхрешетки (без плазменных слоев), в которой $\Delta\omega_1$ обращается в нуль при $\varepsilon_1^{(1)} f_1 = \varepsilon_2^{(1)} f_2$, в случае сверхрешетки с внедренными случайным образом плазменными слоями концентрационная зависимость иная: $\Delta\omega_1$ ни при каких параметрах в нуль не обращается. Такая свехрешетка не может служит, например, фильтром.

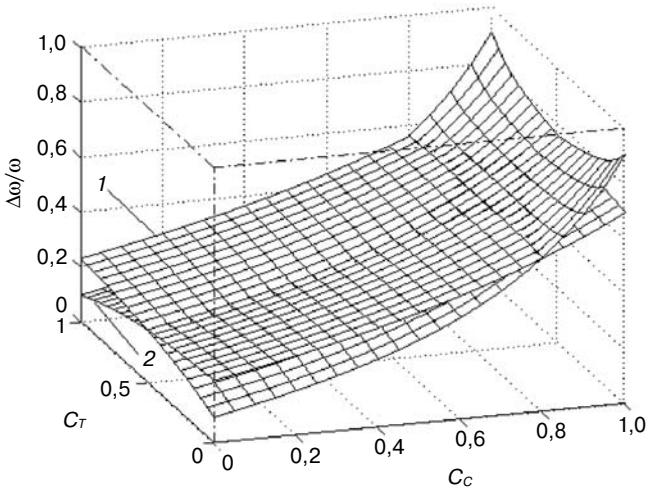

Рис. 3. Концентрационные зависимости неидеальной Si/ЖК–сверхрешетки, содержащей плазменные примесные слои в ЖК–подрешетке:
1 — поверхность для случая $a_1/a_2 = 0{,}1$ и $a_1^{(2)}/a_2 = 0{,}5$;
2 — $a_1/a_2 = 0{,}5$ и $a_1^{(2)}/a_2 = 0{,}1$

Заключение

Показано, что оптические характеристики несовершенной сверхрешетки могут быть значительно изменены за счет трансформации ее поляритонного спектра, вызванной присутствием примесных слоев. Развита теория, которая является базовой для феноменологического описания широкого класса оптических процессов в неидеальных «многослойниках». Приведены формулы, позволяющие выполнять численный расчет концентрационной зависимости соответствующих оптических характеристик. При изучении процессов распространения электромагнитных волн в рассматриваемых средах важными исследуемыми величинами являются показатели преломления, ширина фотонной щели и определяемые ими измеряемые параметры (например, коэффициент прохождения света). Установлено, что для рассмотренных бинарных систем характер концентрационной зависимости различен в различных интервалах концентраций. В случае неидеальных «многослойников» с большим числом подрешеток и компонент инородных слоев можно получить еще большее многообразие в поведении показателя преломления и величины щели. Последнее обстоятельство значительно расширяет возможности моделирования подобных композитных материалов с заданными свойствами.

Библиографический список

1. **Lyubchanskii, I. L.** One–dimensional bigyrotropic magnetic photonic crystals / I. L. Lyubchanskii, N. N. Dadoenkova, M. L. Lyubchanskii, E. A. Shapovalov, A. Lakhtakia, Th. Rasing // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 5932—5934.

2. **Tolmachev, V. A.** Electrically tunable fabry–perot resonator based on microstructured si containing liquid crystal / V. A. Tolmachev, V. A. Melnikov, A. V. Baldycheva, K. Berwick, T. S. Perova // Progress in Electromagn. Res. – 2012. – V. 122. – P. 293—309.

3. **Xiang–kun Kong.** The effect of random variations of structure parameters on photonic band gaps of one–dimensional plasms photonic crystal / Xiang–kun Kong, Shao–bin Liu, Hai–feng Zhang, He–lan Guan // Opt. Commun. – 2011. – V. 284, N 12. – P. 2915—2918.

4. **Pokatilov, E. P.** Kolebatel'nye vozbuzhdeniya, polyarony i eksitony v mnogosloinyh sistemah i sverhreshetkah / E. P. Pokatilov, V. M. Fomin, S. I. Beril – Kishinev : Shtiintsa, 1990. – 278 s.

5. **Parmenter, R. H.** Energy levels of a disordered alloy / R. H. Parmenter // Phys. Rev. – 1955. – V. 97. – P. 587—698.

6. **Dargan, T. G.** Critical analysis of the virtual crystal approximation / T. G. Dargan, R. B. Capaz, Koiler Belita // Brazilian J. Phys. – 1997. – V. 27/A. – P. 299—304.

7. **Mezrag, F.** Optoelectronic and dielectric properties of $GaAs_xSb_{1-x}$ ternary alloys / F. Mezrag, N. Y. Aouina, N. Bouarissa // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 5323—5328.

8. **Zaiman, Dzh.** Modeli besporyadka / Dzh. Zaiman. – M. : Mir, 1982. – 592 s.

9. **Los', V. F.** Projection operator method in the theory of disordered systems. 1. Spectra of quasiparticles / V. F. Los' // Theor. and Math. Phys. – 1987. – V. 73. – P. 85—102.

10. **Yariv, A.** Opticheskie volny v kristallah / A. Yariv, P. Yuh. – M. : Mir, 1987. – 616 s.

11. **Rumyantsev, V. V.** Peculiarities of band gap width dependence upon concentration of admixtures randomly included in 1D photonic crystal / V. V. Rumyantsev, S. A. Fedorov, K. V. Gumennyk // Photonic Crystals: Optical Properties, Fabrication and Applications – NY: Nova Science Publishers Inc., 2011. – P. 183—200.

Работа выполнена в рамках совместного российско–украинского проекта № 06–02–12 (У).

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

ДЕГРАДАЦИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

© *2013 г.* **В. Н. Мурашев[1], С. А. Леготин[1], А. А. Краснов[1], А. А. Дудкин[2], Д. А. Зезин[3]**

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
[2] НПП КВАНТ,
[3] Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»

Опыт эксплуатации солнечных элементов (СЭ) на основе гидрогенизированного аморфного кремния показал, что, помимо низкой эффективности, эти преобразователи значительно быстрее деградируют по сравнению с СЭ на основе монокристаллического кремния. Процессы, которые определяют деградацию СЭ на аморфных материалах, изучены недостаточно, а также известны сообщения о деградации подобных образцов без света. Проведен эксперимент по сравнению особенностей изменения во времени основных параметров преобразователя в темноте и под действием естественного освещения. Продемонстрировано снижение тока короткого замыкания в образцах, выдержанных в темноте. Показано, что изменение этого параметра у засвеченных образцов в среднем такое же, а для отдельных образцов падение тока короткого замыкания существенно больше. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не связан с эффектом Стеблера—Вронского.

Ключевые слова: деградация солнечных элементов, тонкопленочные солнечные батареи, гидрогенизированный аморфный кремний, дисперсионные кривые, эффект Стеблера—Вронского.

Введение

Опыт эксплуатации солнечных элементов **(СЭ)** на основе гидрогенизированного аморфного кремния (*a*–Si : H) показал, что, помимо низкой эффективности, эти преобразователи значительно быстрее деградируют по сравнению с СЭ на основе монокристаллического кремния.

Поскольку процессы, которые определяют деградацию СЭ на аморфных материалах, изучены недостаточно [1], а также известны сообщения о деградации подобных образцов без света [2], был проведен эксперимент по сравнению особенностей изменения во времени основных параметров преобразователя в темноте и под естественным освещением. Результаты этого эксперимента и их анализ представлены ниже.

Экспериментальная часть

Для измерений использовали тестовые образцы, изготовленные в качестве контрольных параллельно с СЭ на промышленной технологической линии фирмы ECD (Troy, USA). На рис. 1 схематично изображены основные элементы СЭ, произведенного по данной технологии.

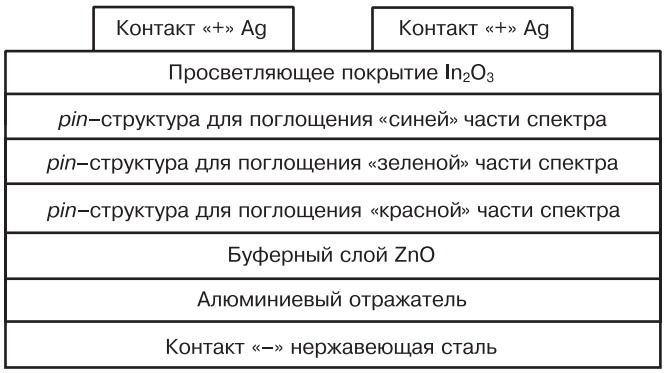

Рис. 1. Структура тестовых СЭ. Свет падает со стороны верхних серебряных контактов

В качестве подложки (отрицательный контакт) использовали тонкий лист нержавеющей стали, на который наносили: слой алюминия (отражатель и контакт), «буферный» слой из проводящего оксида цинка (контакт к слою a–Si : H n–типа проводимости), три последовательно соединенные тонкопленочные pin–структуры на основе a–Si : H, фронтальное просветляющее покрытие из In_xSn_yO **(ITO)**, служившее контактом к слою a–Si : H p–типа проводимости. На фронтальную поверхность наносили токособирающие электроды. Слои аморфного кремния наносили в тлеющем разряде из рабочей смеси газов, содержащих силан и водород.

Для создания слоев с электронным или дырочным типом проводимости в рабочую смесь добавляли фосфин или диборан. За счет изменения состава рабочей смеси и температуры подложки, изменялась кривая оптического поглощения i–области для каждого из каскадов [3]. Основное поглощение фронтального слоя приходилось на «синюю» область солнечного спектра, тыльного — на «красную» и среднего — на «зеленую». Согласование значений фототока осуществляли за счет изменения толщины слоев. Максимальную фотоЭДС генерировал верхний электрод, минимальную — нижний.

Для оценки возможной деградации СЭ на свету и в темноте партия из 40 образов была разделена на две части. Обе группы были помещены в естественные условия (широта 55°50′, долгота 37°37′). При этом группу 1 подвергали естественному солнечному освещению, группа 2 все время находилась в темноте. Кроме этих двух партий, имелась небольшая контрольная партия образцов, изготовленных по той же технологии, хранившаяся в сейфе при комнатной температуре. Для каждого из образцов периодически измеряли темновую и световую вольт–амперные характеристики, по которым рассчитывали параметры СЭ: плотность тока короткого замыкания $J_{s.c}$, напряжение холостого хода $U_{o.c}$, пиковую мощность P_{max}, коэффициент заполнения FF, последовательное и параллельное электрические сопротивление (R_s и R_{sh} соответственно). В таблице даны начальные параметры СЭ, исследованных в ходе эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Поскольку результат наблюдений являлся суммой многих случайных слабовзаимозависимых величин (считается, что образцы в ходе эксперимента друг на друга не влияли), каждая из которых вносила малый вклад относительно общей суммы (отсутствовали образцы, изменение характеристик которых сильно выделялось бы из общего количества), то при увеличении числа образцов распределение центрированного и нормированного результата стремится к нормальному, что позволяет широко использовать это распределение при анализе старения приборов электронной техники [4—7]. По этой причине результаты измере-

Начальные и конечные параметры исследованных образцов

№	$J_{s.c}$, мА/см^2		$U_{o.c}$, В		P_{max}, мВт/см^2		FF		R_s, Ом/см^2	
	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К	Н	К
1	5,32	5,01	2,23	2,20	8,07	6,66	0,67	0,60	56,1	76,2
2	5,42	5,10	2,19	2,17	7,16	6,17	0,60	0,55	64,3	95,2
3	5,27	4,94	2,21	2,20	7,40	6,38	0,63	0,58	60,4	85,3
4	5,24	5,00	2,22	2,23	7,73	6,88	0,66	0,61	62,9	65,0
5	5,31	4,92	2,23	2,22	7,93	6,61	0,66	0,60	61,6	82,0
6	5,34	5,01	2,23	2,26	7,95	7,57	0,66	0,66	63,9	67,7
7	5,30	5,16	2,22	2,24	7,68	7,40	0,65	0,63	65,7	74,5
8	5,39	5,14	2,23	2,25	7,65	7,37	0,63	0,63	90,6	89,9
9	5,41	5,07	2,21	2,22	7,40	6,60	0,61	0,58	66,3	91,5
10	5,44	5,18	2,24	2,25	7,81	7,57	0,64	0,64	77,0	75,7
11	5,24	4,88	2,22	2,24	7,36	6,41	0,63	0,58	62,0	101
12	5,23	4,83	2,22	2,23	7,29	6,46	0,62	0,59	62,4	78,1
13	5,29	4,90	2,24	2,26	8,10	7,54	0,68	0,67	58,2	66,4
14	5,28	5,03	2,24	2,26	7,90	7,34	0,66	0,64	61,9	79,1
15	5,27	4,94	2,25	2,26	8,14	7,29	0,68	0,65	58,3	81,4
16	5,08	4,83	2,24	2,27	7,53	7,38	0,65	0,67	67,2	63,2
17	5,04	4,77	2,19	2,22	6,35	6,09	0,57	0,57	65,6	80,4
18	5,11	4,85	2,23	2,24	7,25	6,60	0,63	0,60	61,2	73,3
19	5,11	4,77	2,25	2,02	7,83	3,24	0,68	0,33	60,0	115
20	5,08	4,79	2,24	2,26	7,12	6,85	0,62	0,63	82,8	77,9
21	5,11	4,77	2,23	2,25	7,32	6,86	0,64	0,63	65,0	72,8
22	5,13	4,94	2,25	2,27	7,69	7,57	0,66	0,67	73,6	59,7
23	5,11	4,95	2,26	2,28	7,91	7,77	0,68	0,68	62,0	60,7
24	5,09	4,98	2,26	2,28	7,86	7,69	0,68	0,67	61,7	65,9
25	5,08	4,85	2,26	2,27	7,70	7,54	0,66	0,68	70,3	66,4
26	4,97	4,74	2,20	2,21	6,17	5,89	0,56	0,56	66,0	70,2
27	5,08	4,75	2,26	2,27	7,84	7,29	0,69	0,67	58,6	71,6
28	4,96	4,85	2,25	2,26	7,00	7,06	0,62	0,64	98,5	68,6
29	4,97	4,79	2,25	2,26	7,33	7,20	0,65	0,63	57,8	59,6
30	4,94	4,70	2,27	2,27	7,48	7,20	0,66	0,67	79,6	82,9
31	5,00	4,79	2,27	2,27	7,56	7,56	0,66	0,69	75,0	60,1

Обозначения: «Н», «К» — начальные и конечные параметры соответственно.

ний для каждой из групп усредняли по среднему значению, а затем аппроксимировали нормальным (гауссовым) распределением плотности вероятности по формуле

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (1)$$

где μ — среднее значение; σ^2 — дисперсия результатов выборки.

На всех экспериментальных графиках по оси абсцисс отложены приведенные к среднему значению измеренные величины, обработанные по формуле (1).

На рис. 2 приведены дисперсионные кривые для плотности тока короткого замыкания. Нормирование характеристик образцов, засвеченных в ходе эксперимента, осуществляли на 5,33 мА/см^2. Среднее значение плотности тока после эксперимента составило 4,99 мА/см^2, а для образцов, не подвергавшихся засветке, — 5,17/4,90 мА/см^2 (Здесь и далее: первым числом является среднее значение характеристики до эксперимента, вторым — после эксперимента). Из рис. 2 видно, что для освещенных и неосвещенных образцов средние значения плотности тока короткого замыкания изменились на близкие по абсолютному значению величины, при этом образцы, хранившиеся в темноте, показали большее снижение параметра.

Аналогичные расчеты проведены для напряжения холостого хода. Средние значения для образцов, засвеченных в ходе эксперимента, составили

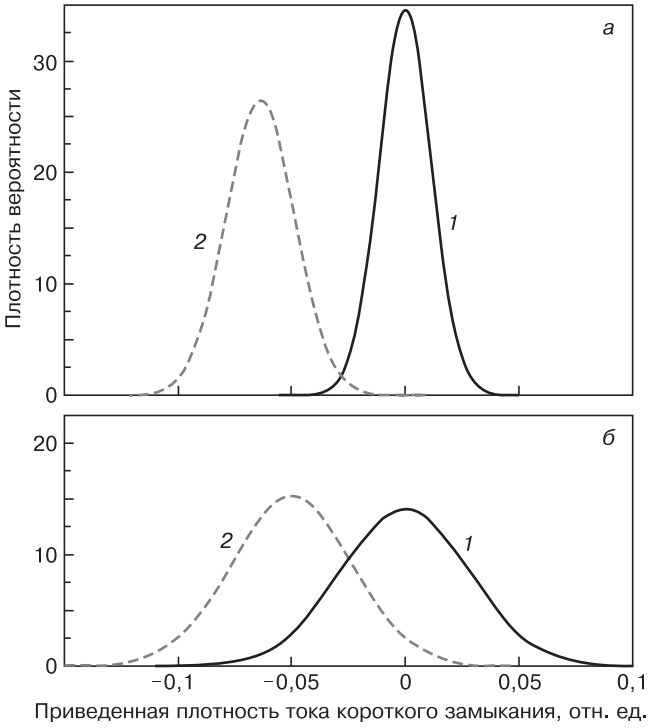

Рис. 2. Плотности тока короткого замыкания для засвеченных (*а*) и незасвеченных (*б*) образцов:
а: *1* — до эксперимента σ = 0,011541; *2* — после эксперимента σ = 0,015126;
б: *1* — до эксперимента σ = 0,028491; *2* — после эксперимента σ = 0,026393

2,22/2,20 В, для образцов, не подвергавшихся засветке, — 2,24/2,26 В.

Следует отметить, что все образцы, выставленные под естественное освещение, показали снижение напряжения холостого хода, в то время как образцы, находившиеся в темноте, повысили этот параметр.

Далее были рассчитаны зависимости для последовательного сопротивления СЭ. Средние значения для образцов, засвеченных в ходе эксперимента, составили 60,60/84,68 Ом/см^2, для образцов, не подвергавшихся засветке, — 68,23/73,21 Ом/см^2.

Незасвеченные образцы показали низкое изменение параметра, в то время как засвеченные образцы демонстрируют самое высокое изменение среднего значения.

Похожие кривые получены для шунтирующего сопротивления. Средние значения для образцов, засвеченных в ходе эксперимента, составили 3975/4375 Ом/см^2, для образцов, не подвергавшихся засветке, — 5612/5850 Ом/см^2.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Ток короткого замыкания солнечной батареи приблизительно равен фототоку, поэтому можно предположить, что облучение батареи естественным светом не влияет на деградацию фоточувствительности данных преобразователей.

В диодной модели солнечного элемента [8] деградация напряжения холостого хода означает деградацию обратного тока насыщения диодной структуры:

$$U_{\text{о.с}}=kT\ln\left(\frac{I_{\text{ф}}}{I_0}+1\right), \qquad (2)$$

где $I_{\text{ф}}$ — фототок; I_0 — обратный ток насыщения диода; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Изменение максимальной мощности, коэффициента заполнения и последовательного сопротивления весьма существенны как для освещенных, так и для неосвещенных образцов.

Следует отметить, что изменения параметров образцов незасвеченной группы примерно соответствовали изменениям параметров засвеченных образцов. Это свидетельствует о том, что колебания температуры и влажности не оказывали решающего влияния на изменения параметров СЭ.

Заключение

Установлено, что со временем как для экспонированных на свету, так и неэкспонированных СЭ происходит уменьшение плотности тока короткого замыкания. Обнаружено, что напряжение холостого хода падает для засвеченных образцов и растет для незасвеченных. При этом дисперсия распределения параметров изменяется очень слабо. Это может свидетельствовать о том, что приводящие к таким изменениям процессы примерно одинаково воздействуют на все образцы, т. е. не связаны с их возможными первоначальными различиями. Выявлено, что

очень слабо со временем изменяется шунтирующее сопротивление, несмотря на значительные изменения фототока и напряжения холостого хода. Это свидетельствует о том, что основная часть этого сопротивления связана с пассивными шунтами, скорее всего образованными сквозными микропорами в пленке. В то же время обнаружено значительное возрастание последовательного сопротивления для экспонированных образцов, при сравнительно слабом изменении этого параметра у образцов неэкспонированных. Одним из наиболее интересных результатов работы следует считать демонстрацию изменения тока короткого замыкания в образцах, выдержанных в темноте. Причем любопытно, что эти изменения примерно совпадают с изменениями этого параметра на свету. Это свидетельствует в пользу того, что этот эффект не связан с эффектом Стеблера—Вронского.

Библиографический список

1. **Yang, Jeffrey.** Metastability of amorphous silicon / Jeffrey Yang, Subhendu Guha // PV Module Reliability Workshop. – Golden (CO), 2010. (http://www1.eere.energy.gov/solar/sunshot/pvmrw_2010.html).
2. **Zezin, D. A.** Ocenka nekotoryh faktorov, vliyayushih na degradaciyu solnechnyh elementov na osnove a–Si : H / D. A. Zezin, D. V. Latohin // Amorfnye i mikrokristallicheskie poluprovodniki: sbornik trudov VIII Mezhdunarodnoi konferencii. – SPb.: Izd–vo Politehn. un–ta, 2012. – 452 s.
3. **Meden, A.** Fizika i primenenie amorfnyh poluprovodnikov / A. Meden, M. Sho. – M. : Mir, 1991. – 670 s.
4. **Belyaev, Yu. K.** Nadezhnost' tehnicheskih sistem: Spravochnik / Yu. K. Belyaev, V. A. Bogatyrev, V. V. Bolotin i dr. – M. : Radio i svyaz', 1985. – 608 s.
5. **Zenova, E. V.** Osnovy teorii i rascheta nadezhnosti izdelii elektronnoi tehniki / E. V. Zenova. – M. : Izd–vo MEI, 2005. – 68 s.
6. **Voronkov, E. N.** Nadezhnost' poluprovodnikovyh priborov i mikroshem / E. N. Voronkov. – M. : Izd–vo MEI, 1986 . – 47 s.
7. **Kapur, K. C.** Reliability in engineering design / K. C. Kapur, L. R. Lamberson. – N. Y. : John Wiley and Sons, 1977.
8. **Raushenbah, G.** Spravochnik po proektirovaniyu solnechnyh elementov / G. Raushenbah. – M. : Energoatomizdat, 1983.

Авторы выражают благодарность Э. Н. Воронкову за полезное обсуждение результатов работы.

УДК 621.315.592

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ Ge НА РАДИАЦИОННУЮ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИБОРНЫХ *n—p—n—p*–СТРУКТУР НА ОСНОВЕ CZ–Si<P, Ge>

© *2013 г.* С. В. Быткин[1], Т. В. Критская[2], С. П. Кобелева[3]
[1] ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина
[2] Запорожская государственная инженерная академия, Украина,
[3] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Исследованы характеристики маломощных и силовых тиристоров на основе бездислокационных монокристаллов кремния, легированных германием в диапазоне концентраций N_{Ge} ~ (0,05÷1,5) · 10^{20} см$^{-3}$. С использованием методов обработки экспериментальных данных в среде STATISTICA и MathCAD оценены критериальные параметры тиристоров при действии облучения и высоких температурных градиентов. Показана целесообразность использования кремния, легированного германием, для повышения термической стабильности и радиационной стойкости приборов, подвергнутых действию γ–облучения в диапазоне доз до 2,94 · 10^6 мЗв.

Ключевые слова: монокристалл, кремний, легирование германием, тиристор, γ–облучение, критериальные параметры.

Введение

Отсутствие силовых полупроводниковых приборов с высокой радиационной стойкостью является основным риском при создании электрооборудования космической техники, предназначенной для эксплуатации в условиях облучения [1].

Более того, в настоящее время проблема устойчивости к космическому излучению актуальна для диодов, тиристоров, запираемых тиристоров (**GTO**, *gate turn off*), запираемых тиристоров с жестким выключением (**IGCT**, *integrated gate–comutatet thyristor*), биполярных транзисторов с изолированным затвором (**IGBT**, *insulated–gate bipolar transistor*), используемых в различных отраслях техники. Для доказательства подтверждения стойкости к этим воздействиям проводят испытания изделий в зонах с высоким уровнем космического излучения (вершины в Альпах), а также в специализированных лабораториях. Примером может служить накопленный опыт внедрения технологии GTO [2]. В процессе приемки тягового электропривода поездов нередко имели место отказы полупроводниковых элементов, выход из строя не только GTO–тиристоров,

но и включенных встречно–параллельно силовых диодов. Несмотря на контроль рабочих процессов с помощью магнитной записи и дорогостоящего измерительного оборудования, не удалось найти корреляции частоты отказов с какими–либо эксплуатационными режимами. Специалисты фирмы Siemens, работающие в области силовых полупроводниковых приборов, в ходе исследований пришли к выводу, что причиной отказов этих элементов является космическое излучение. Данный вывод подтвердили и дорогостоящие эксперименты, проводившиеся компанией в различных условиях, в том числе и в шахтах, расположенных глубоко под землей.

Причина того, что влияние космического излучения на полупроводниковые вентили, предназначенные для эксплуатации в наземных условиях, установлено лишь с появлением тиристоров GTO, заключается в продолжительности воздействия на них высокого напряжения. В преобразователях, использующих обычные тиристоры, обратное амплитудное напряжение прикладывается к вентилю кратковременно, например, под действием коммутирующей цепочки. В результате время воздействия высокого напряжения и космического излучения на вентиль, находящийся в критическом режиме, оказывается небольшим. В тиристорах GTO длительность воздействия высокого напряжения составляет 50 % всего времени переключения, вследствие чего показатель частоты отказов значительно повышается. Аналогичная проблема наблюдается при воздействии космического излучения на IGCT, особенно при перенапряжениях, вызванных коммутацией приборов, их использованием при предельно допустимых напряжениях, пониженных температурах или на значительных высотах [1]. Нелинейно возрастающая интенсивность отказов [3] объясняет причину малого использования в настоящее время тиристоров и других силовых полупроводниковых приборов в электронных системах, эксплуатируемых в условиях воздействия радиационного фона, пониженных температур, значительных высот, т. е. в бортовой аппаратуре. Фирмы–производители приборов с повышенной радиационной стойкостью, в частности транснациональная компания ABB, никаких деталей, касающихся особенностей технологии таких приборов, не сообщают.

Следовательно, разработка методов повышения радиационной и термической стойкости многослойных полупроводниковых структур для стран СНГ по–прежнему является актуальной задачей, что подтверждено, в том числе, принятием Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база» на 2007—2011 годы [4]. Документом предусмотрена разработка базовых технологий производства наиболее востребованных приборов для современной электропреобразовательной техники, включая IGBT–модули (в том числе на ток до 3000 А и напряжение до 6500 В), IGCT (на ток до 6000 А, напряжение до 8000 В) и другие приборы. Интересен определенный скептицизм авторов Программы по отношению к возможности создания изделий со специальными свойствами. В частности, наряду с силовыми полупроводниковыми приборами, планируется разработать технологии вакуумных ключевых приборов, имеющих большую, по сравнению с силовыми полупроводниковыми приборами, электрическую прочность, быстродействие, стойкость к пробоям и воздействию электромагнитного и ионизирующего излучений.

Известно применение монокристаллов кремния [5], выращенных по методу Чохральского, легированных германием и фосфором (CZ–Si<P, Ge>), для создания интегральных микросхем и маломощных тиристоров с повышенной радиационной стойкостью [5—8]. Вместе с тем вопрос об особенностях использования таких монокристаллов в технологии дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в настоящее время требует дополнительного изучения [9]. Кроме того, следует отметить, что использование изовалентно легированного кремния рассматривается как принципиально важная задача при разработке специальных технологий [10].

Цель работы — исследование влияния легирования германием монокристаллов кремния, используемых при изготовлении маломощных тиристоров, на деградацию основных электрофизических характеристик n—p—n—p–структур, эксплуатируемых в условиях радиационного воздействия, и оценка термической стабильности силовых тиристоров, изготовленных на CZ–Si<P, Ge> с различной концентрацией германия при действии высоких температурных градиентов.

Экспериментальная часть

При изготовлении маломощных тиристоров (обратное приложенное напряжение до 100 В) использовали монокристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского, с концентрацией фосфора ~$3 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ и германия ~$5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (CZ–Si<P, Ge>), а также контрольные монокристаллы, не содержащие германий, с такой же концентрацией фосфора (CZ–Si<P>). Концентрации кислорода и углерода в монокристаллах составляли:

– $N_O = 7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ и $N_C = 2 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ (верхний торец);

– $N_O = 5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ и $N_C = 6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ (нижний торец).

Тиристоры изготавливали по диффузионной планарной технологии. Облучение гамма–квантами (энергия не менее 660 кэВ) проводили в диапазоне доз от 0 до $2{,}94 \cdot 10^6$ мЗв на установке «Цезий–137». Изготовленная тиристорная n—p—n—p–структура является удобной физической моделью для проведения такого анализа, поскольку большинство характеристик тиристора определяется качеством

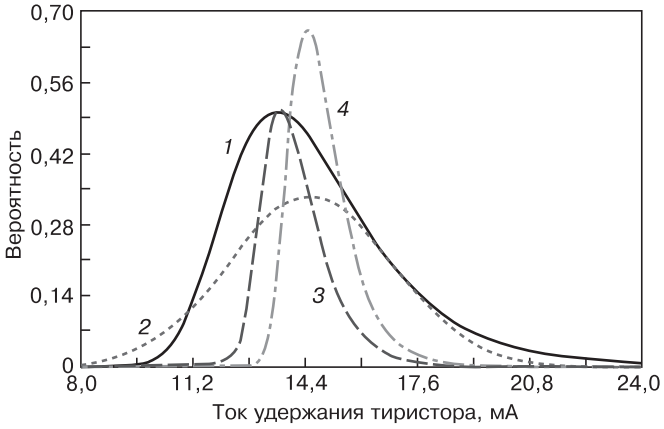

Рис. 1. Распределение тока удержания маломощных тиристоров на CZ–Si<P> (*1*, *2*) и CZ–Si<P, Ge> (*3*, *4*):
1, *3* — до облучения, *2*, *4* — после облучения

его широкой базовой области (~150 мкм при толщине пластины ~200 мкм).

Для обработки полученных результатов использованы возможности среды STATISTICA6.0 и MathCAD11 [11, 12]. Оценивали плотность вероятности распределения токов удержания I_h, токов утечки, токов управления и прямого падения напряжений в партиях из 5 ед. Характеристики тиристора выбраны, исходя из физики работы n—p—n—p–структуры [13]. Например, ток удержания — параметр, оцениваемый по вольт–амперной характеристике. Он определяет работоспособность тиристора: при облучении увеличивается, и тиристор закрывается. Распределение тока удержания I_h маломощных тиристоров на Si и Si<Ge> приведено на рис. 1.

Наиболее вероятные значения величин токов удержания тиристоров на Si и Si<Ge> до и после облучения практически одинаковы, однако ширина пика для тиристоров на Si<Ge> намного меньше (табл. 1). Помимо того, наличие «хвостов» в правой части кривой распределения для тиристоров на Si свидетельствует о том, что имеется достаточно высокая вероятность их отказов как до, так и после облучения. Малая ширина пика распределения тока удержания тиристоров на основе Si<Ge> ($b_{n\mathrm{Si}}/b_{n\mathrm{SiGe}}$ = = 2,5 до облучения и $\sigma_{n\mathrm{Si}}/b_{n\mathrm{SiGe}}$ = 3,4 после облучения) может свидетельствовать о повышенной (в 2—3 раза) воспроизводимости характеристик исследуемых структур по сравнению с тиристорами на основе Si. Следовательно, можно говорить и о технологичности кремния, легированного германием. При его использовании нет необходимости корректировать серийный технологический маршрут изготовления тиристоров, имеющийся для нелегированного германием кремния. Сохранение формы кривой распределения может свидетельствовать, в том числе, и о хорошей термической стабильности кремния, легированного германием, при технологических термообработках процессов диффузии бора, фосфора (T ~ 1000 °C), окисления (~1250 °C) и др., в отличие от нелегированного германием кремния.

Распределение токов утечки I_l маломощных тиристоров на Si и Si<Ge> приведено на рис. 2.

Следует отметить существенное влияние γ–облучения на изменение формы кривой распределения токов утечки как для контрольных, так и для исследуемых тиристоров (табл. 2). Наиболее вероятное значение I_l для контрольных образцов уменьшается примерно на 30 % после воздействия облучения, однако его численное значение практически в 2 раза выше, чем у исследуемых тиристоров.

Распределение тока управления I_b маломощных тиристоров на Si и Si<Ge> приведено на рис. 3, а характеристики модели эмпирического распределения I_b — в табл. 3. Ярко выражена высокая воспроизво-

Таблица 1

Характеристики модели эмпирического распределения I_h

Тип исследуемого материала	Функция плотности распределения вероятности	
	до облучения	после облучения
Контрольный CZ–Si<P>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{Si}}$ = 13,6, $b_{n\mathrm{Si}}$ = 1,8719	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{n\mathrm{Si}}} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{(x-\mu_{n\mathrm{Si}})}{\sigma_{n\mathrm{Si}}}\right]^2}$ (нормальное распределение) $\mu_{n\mathrm{Si}}$ = 14,5, $\sigma_{n\mathrm{Si}}$ = 2,3238
Исследуемый CZ–Si<P, Ge>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}}$ = 13,7, $b_{n\mathrm{SiGe}}$ = 0,7549	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}}$ = 14,45, $b_{n\mathrm{SiGe}}$ = 0,6952

Здесь и далее: $a_{n\mathrm{Si}}$, $b_{n\mathrm{Si}}$, $a_{n\mathrm{SiGe}}$, $b_{n\mathrm{SiGe}}$ — численные значения параметров функций распределения плотности вероятности для тиристоров на контрольном CZ–Si<P> и исследуемом CZ–Si<P,Ge>, соответственно; $\mu_{n\mathrm{Si}}$ и $\sigma_{n\mathrm{Si}}$ — среднее значение и дисперсия функции распределения для приборов на контрольном CZ–Si<P> после облучения; x — текущее значение измеряемой электрофизической величины.

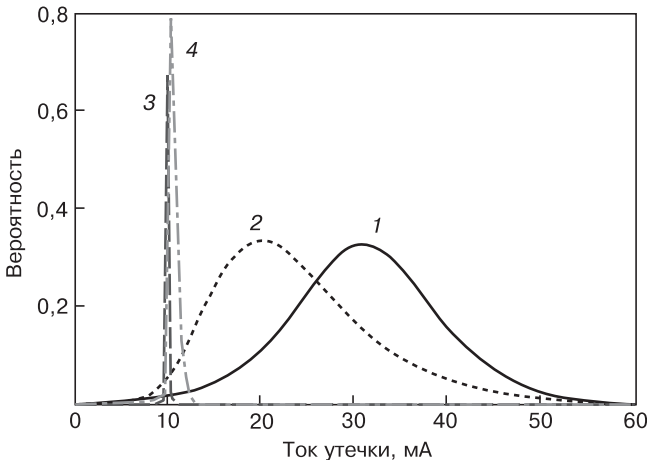

Рис. 2. Распределение токов утечки маломощных тиристоров на CZ–Si<P> (*1*, *2*) и CZ–Si<P, Ge> (*3*, *4*): *1*, *3* — до облучения, *2*, *4* — после облучения

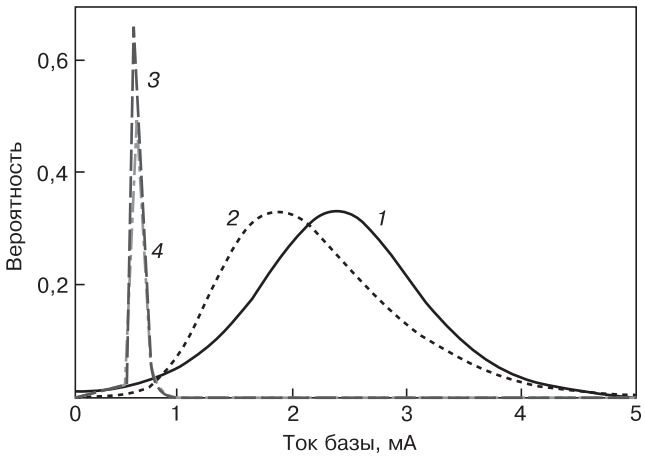

Рис. 3. Распределение токов управления базы маломощных тиристоров на основе CZ–Si<P> (*1*, *2*) и CZ–Si<P, Ge> (*3*, *4*): *1*, *3* — до облучения, *2*, *4* — после облучения

димость этой характеристики для приборов, изготовленных на основе CZ–Si<P, Ge>, а также практически полное отсутствие ее изменения в исследуемом диапазоне доз облучения.

Таблица 2

Характеристики модели эмпирического распределения I_l

Тип исследуемого материала	Функция плотности распределения вероятности	
	до облучения	после облучения
Контрольный CZ–Si<P>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} \left[1+e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}}\right]^{-2}$ (логистическое распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 31$, $b_{n\mathrm{Si}} = 4{,}8567$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 19{,}9602$, $b_{n\mathrm{Si}} = 6{,}9844$
Исследуемый CZ–Si<P, Ge>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}}$ (распределение Лапласа) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 10$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}0447$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 10{,}4$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}4$

Таблица 3

Характеристики модели эмпирического распределения I_b

Тип исследуемого материала	Функция плотности распределения вероятности	
	до облучения	после облучения
Контрольный CZ–Si<P>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} \left[1+e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}}\right]^{-2}$ (логистическое распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 2{,}38$, $b_{n\mathrm{Si}} = 0{,}4426$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 1{,}8535$, $b_{n\mathrm{Si}} = 0{,}6417$
Исследуемый CZ–Si<P, Ge>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}6153$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}0416$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}62$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}0462$

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность применения Si<Ge> с концентрацией германия ~$5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ для изготовления маломощных тиристоров с низкими токами утечки как до, так и после облучения. Для высоковольтных приборов оптимальная концентрация германия, обеспечивающая надежность изделий в экстремальных условиях эксплуатации, должна достигать $\approx 10^{20}$ см$^{-3}$.

Для оценки термической стабильности силовых тиристоров Т122 (рабочее напряжение до 1200 В, ток 20—25 А) проводили опробование монокристаллов кремния марок Б45/45,5; Б45/47,5 (ТУ 48–4–294–87) в их серийном производстве. Использовали монокристаллы кремния ориентации <111> с концентрацией $N_P \approx 1{,}2 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$, $N_O = (9 \div 6) \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, $N_C < 5 \times 10^{16}$ см$^{-3}$, легированные и не легированные Ge. Монокристаллы выращивали в идентичных условиях из загрузки поликристаллического Si с $N_P = 1 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$, $N_B = 3{,}5 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$, $N_C < 3 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ в потоке Ar. Легирование германием проводили до концентраций, представленных в табл. 4. Процессы резки и подготовки пластин из монокристаллов Si и Si<Ge> выполняли параллельно. Высокотемпературные операции пластины проходили одновременно. Отбор контрольных пластин для оценки пооперационного выхода годного проводили по стандарту предприятия–изготовителя приборов.

В табл. 4 представлен процент выхода годных **(ПВГ)** приборов классов 10, 11, 12 (значение повторяющегося импульсного напряжения в закрытом состоянии 1000, 1100 и 1200 В соответственно). При использовании монокристаллов Si<Ge> для изготовления силовых тиристоров типа Т122 наиболее оптимальной оказалась концентрация N_{Ge} ~ $(0{,}6 \div 1) \times 10^{20}$ см$^{-3}$. При такой N_{Ge} наблюдали высокий ПВГ приборов 12–го класса (больший, чем в серийной технологии, использующей кремний, не легированный германием) и устойчивость динамических характеристик тиристоров в процессе термоциклирования (–60, +125 °С), оцениваемую по выходу приборов с токами утечки, не превышающими норму, равную 3 мА. При N_{Ge} ~ $(1{,}6 \pm 0{,}5) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ наблюдали существенное снижение ПВГ приборов 12–го класса [5].

Причиной наблюдаемых явлений может быть повышение термической стабильности твердого раствора кислорода, обусловленное присутствием германия в решетке кремния. Скорее всего это может быть связано с тем, что германий в концентрации N_{Ge} ~ $(0{,}6 \div 1) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ приводит к существенному уменьшению скорости генерации термодонорных центров, характерных для нелегированного кремния, что повышает термическую стабильность CZ–Si<Ge> [14]. Причиной существенного уменьшения скорости термической деградации физических свойств монокристаллов CZ–Si<Ge> является, по мнению авторов, установленное коррелированное распределение связанных атомов германия и кислорода (без формирования химических связей O и Ge), возможное при $N_{Ge} = (1 \div 9) \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. Эффект обусловлен тем, что введение германия приводит к блокированию внутренних упругих напряжений, связанных, как было показано с помощью метода электронного парамагнитного резонанса, с наличием кислорода [15, 16]. Дополнительным аргументом в пользу связи наблюдаемых эффектов с взаимодействием германия и межузельного кислорода является то, что спектр поглощения кислорода в кремнии, легированном германием до концентраций, больших 10^{20} см$^{-3}$, полностью изменяется по сравнению со спектром для нелегированного германием кремния [17]. Более того, достигнутый положительный эффект по уменьшению токов утечки сохраняется и при облучении n—p—n—p–структур. В то же время достижение высокой термической стабильности тиристоров за счет подавления германием генерации термодоноров имеет и отрицательную сторону, а именно: рост падения напряжения на открытой структуре (рис. 4) как до, так и после облучения. Однако определенное улучшение радиационной стойкости, выраженное в отсутствии роста падения напряжения и сужении кривой распределения прямого падения напряжения, наблюдается для CZ–Si<P, Ge> и в этом эксперименте, что наглядно отражено в изменении параметров

Таблица 4

Выход годных тиристоров типа Т122, изготовленных по идентичной технологии из Si и Si<Ge>

№ монокристалла	N_{Ge}, см$^{-3}$	Объем партии, ед.	ПВГ после термоциклирования (–60, +125 °С), %	Распределение по классам, %		
				10	11	12
014	0	421	1,5	30	22	15
936	$(5{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{18}$	249	7,5	3,2	22,2	66,7
052	$(6{,}3 \pm 0{,}2) \cdot 10^{19}$	617	11	6,0	13,0	77,0
963	$(1{,}1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{20}$	473	10	0,8	8,3	79,5
956	$(1{,}6 \pm 0{,}5) \cdot 10^{20}$	452	0	8,2	14,8	45,9

Таблица 5

Характеристики модели эмпирического распределения падения напряжения на тиристоре в открытом состоянии ($V_{v.d}$)

Тип исследуемого материала	Функция плотности распределения вероятности	
	до облучения	после облучения
Контрольный CZ–Si<P>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 1{,}2$, $b_{n\mathrm{Si}} = 0{,}4$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{Si}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{Si}})}{b_{n\mathrm{Si}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{Si}} = 1{,}4$, $b_{n\mathrm{Si}} = 0{,}5$
Исследуемый CZ–Si<P, Ge>	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 3{,}95$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}8$	$\frac{1}{b_{n\mathrm{SiGe}}} e^{\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}} e^{-e^{\left[\frac{-(x-a_{n\mathrm{SiGe}})}{b_{n\mathrm{SiGe}}}\right]}}$ (экстремальное распределение) $a_{n\mathrm{SiGe}} = 3{,}9$, $b_{n\mathrm{SiGe}} = 0{,}7$

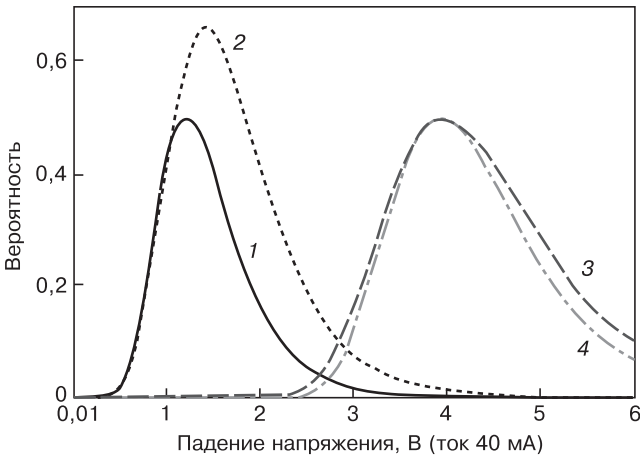

Рис. 4. Распределение падения напряжения на маломощных тиристорах, изготовленных на CZ–Si<P> (*1*, *2*) и CZ–Si<P, Ge> (*3*, *4*):
1, *3* — до облучения, *2*, *4* — после облучения

распределения падения напряжения на тиристоре в открытом состоянии $V_{v.d}$, приведенных в табл. 5.

Заключение

Подтверждена целесообразность использования монокристаллов CZ–Si<Ge> с $N_{\mathrm{Ge}} \sim 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ при изготовлении маломощных планарных тиристоров (прямой ток 20—50 мА), что позволяет улучшить рабочие характеристики, а также уменьшить их деградацию при действии γ–облучения в диапазоне доз до $2{,}94 \cdot 10^6$ мЗв. Анализ распределения токов удержания тиристоров из кремния показал, что имеется достаточно высокая вероятность их отказов как до, так и после облучения. Существенно меньшая (в 2—3 раза) полуширина кривой распределения этого параметра в тиристорах из кремния, легированного германием, свидетельствует о большей воспроизводимости характеристик исследуемых структур по сравнению с тиристорами на основе Si.

Сделано предположение, что сохранение низких токов утечки маломощных тиристорных структур после облучения свидетельствует о повышенной радиационной стойкости силовых приборов, изготовленных на кремнии, легированном германием.

Показана целесообразность использования монокристаллов кремния, легированных германием до концентрации $N_{\mathrm{Ge}} \sim (0{,}6 \div 1) \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, для повышения термической стабильности (оцениваемой по токам утечки структур) силовых тиристоров с рабочим напряжением до 1200 В на токи 20—25 А.

Библиографический список

1. Catrene scientific committee eorking group: Integrated power & energy efficiency [Elektronnyi document] (http://www.catrene.org/web/downloads/IPEE_Report_by_Catrene%20Sci._Comm.pdf).

2. **Weigel, W.–D.** Moderne drehstromantriebstechnik — stand und perspektiven / W.–D. Weigel // ZEVrail Glasers Annalen (Tagungsband SFT Graz). – 2002. – P. 112—125.

3. **Kaminski, N.** Vozdeistvie kosmicheskogo izlucheniya na intensivnost‘ otkazov IGCT [Elektronnyi document] / N. Kaminski, A. Chekmarev, I. Korzina, T. Styasni // Silovaya elektronika. – 2008. – N 1. – P. 30—32 (http://www.power–e.ru/2008_1_30.php).

4. O Federal‘noi celevoi programme «Nacional‘naya tehnologicheskaya baza» na 2007—2011 gody (v red. Postanovleniya Pravitel‘stva RF ot 26.11.2007 N 809). [Elektronnyi document] (http://www.intpark.noolab.ru/uploads/1245030251.doc).

5. **Kritskaya, T. V.** Upravlenie svoistvami i razrabotka promyshlennoi tehnologii monokristallicheskogo kremniya dlya elektroniki i solnechnoi energetiki: Diss. d–ra. tehn. n. – Zaporozh’e, 2006. – 375 p.

6. **Bytkin, S. V.** Silicon doped with germanium (*n*–Si<Ge>) usage for manufacturing of radiation hardened devices and integrated circuits. / S. V. Bytkin // Fourth Europ. Conf. on Radiation and Its Effects on Components and Systems Proceedings. – Cannes (France), 1997. – P. 141—146.

7. **Bytkin, S. V.** Materialy i processy v tehnologii kremnievyh priborov, ustoichivyh k deistviyu ioniziruyushih izluchenii: analiz effektivnosti primeneniya / S. V. Bytkin, O. V. Bytkina – Zaporozh’e : Izd–vo ZGIA, 1997. – 84 p.

8. **Bytkin, S. V.** Radiacionnaya stoikost’ planarnyh *n*—*p*—*n*–struktur, izgotovlennyh iz monokristallov kremniya s razlichnoi koncentraciei germaniya / S. V. Bytkin, T. V. Kritskaya // Skladni sistemi i procesi – 2003. – N 2. – P. 90—96.

9. **Barabash L. I.** Сучасні методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів / L. I. Barabash, I. M. Vishnevs'kii, A. A. Groza, A. Ya. Karpenko, P. G. Litovchenko, M. I. Starchik // Voprosy atomnoi nauki i tehniki. Ser. 90: Fizika radiacionnyh povrezhdenii i radiacionnoe materialovedenie. – 2007. – N 2. – P. 182—189.

10. Defense technology strategy for the demands of the 21st century [Elektronnyi document] (http://www.science.mod.uk/modwww/content/dts_complete.pdf).

11. **Borovikov, V.** STATISTICA. Iskusstvo analiza dannyh na komp'yutere. Dlya professionalov / V. Borovikov. – SPb. : Piter, 2003. – 688 p.

12. **Kudryavcev, V. M.** Mathcad 11: Polnoe rukovodstvo po russkoi versii. / V. M. Kudryavcev –M. : DMK Press, 2005. – 592 p.

13. **Gerlah, V.** Tiristory / V. Gerlah – M. : Energoatomizdat, 1985. – 345 p.

14. **Kritskaya, T. V.** Uprugie napryazheniya v kremnii s vnutrennimi getterami / T. V. Kritskaya, V. E. Kustov, N. A. Tripachko, V. I. Shahovcov // Elektronnaya tehnika. Ser. Materialy. – 1989. – Iss. 4 (241). – P. 41—43.

15. **Kritskaya, T. V.** Osobennosti spektrov IK–poglosheniya termodonorov v kristallah Si : Ge / T. V. Kritskaya, L. I. Hirunenko, V. I. Shahovcov, V. I. Yashnik // FTP. – 1990. – T. 24, Iss. 6. – P. 1129—1132.

16. **Kustov, V. E.** Vnutrennie uprugie deformacii v kremnii / V. E.Kustov, T. V. Kritskaya, N. A. Tripachko, L. I. Hirunenko, V. I. Shahovcov, V. I. Yashnik // Neorgan. materialy. – 1991. – N 6. – P. 1116—1118.

17. **Khirunenko, L. I.** Oxygen in silicon doped with isovalent impurities. / L. I. Khirunenko, Yu. V. Pomozov, M. G. Sosnin, V. K. Shinkarenko // Physica B. – 1999. – V. 273–274. – P. 317—321.

Статья написана по материалам доклада, представленного на Седьмой Международной конференции «Кремний–2010».

УДК 539.26:621.315.592

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЕНОК GaAs НА ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОДЛОЖКАХ Si(001) ОТ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВЫХ МОНОСЛОЕВ ПРОСЛОЙКИ GaP

© *2013 г.* И. Д. Лошкарев, А. П. Василенко, Е. М. Труханов, А. В. Колесников, А. С. Ильин, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН

Выявлена существенная зависимость деформационного состояния кристаллической решетки пленок GaAs, выращенных методом молекулярно–лучевой эпитаксии от способа зарождения первых слоев прослойки GaP (50 нм) на вицинальной подложке Si(001) 4° вокруг оси <011>. Рост GaP начинался послойно с галлиевого или фосфорного подслоя. Установлено, что в случае зарождения GaP с галлия, пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки вокруг направления <011>. При формировании прослойки с фосфорного подслоя заметен поворот пленки GaAs вокруг <001>. Степень релаксации пленки составляет более 100 %, она находится в латерально растянутом состоянии. Анализ проведен с использованием модели триклинных искажений. Представлена карта рассеяния в обратном пространстве, полученная с помощью рентгеновской дифрактометрии в трехосевой схеме малого разрешения. На карте явно виден факт поворота кристаллической решетки пленки GaAs.

Ключевые слова: релаксация, гетеросистемы, вицинальные границы раздела.

Введение

Выращивание методом молекулярно–лучевой эпитаксии **(МЛЭ)** пленок соединений $A^{III}B^{V}$ на недорогих и прочных подложках Si(001) имеет большое значение для реализации оптико–электронных интегральных схем и высокоэффективных солнечных элементов. Различие в постоянных решетки между соединениями $A^{III}B^{V}$ и кремнием является одной из серьезных проблем для гетероэпитаксиального роста соединений $A^{III}B^{V}$ на Si. Также представляет сложность переход от неполярного полупроводника Si к полярному, поэтому используют эпитаксиальные слои GaP [1]. Привлекательность применения фосфида галлия обусловлена тем, что параметр его кристаллической решетки близок к параметру решетки кремния. Использование его в качестве прослойки между Si и GaAs позволяет решать задачи по зарождению эпитаксиального слоя полярного полупроводника на неполярном и переходу к другому параметру решетки слоя отдельно. При этом все кристаллические несовершенства, обусловленные разницей параметров решеток и коэффициентов термического расширения сопрягаемых материалов, будут сосредоточены в границе раздела между слоями $A^{III}B^{V}$. Для анализа таких гетеросистем хорошо подходит метод рентгеновской дифрактометрии, обладающий высокой чувствительностью к деформациям кристаллической решетки.

Настоящая работа посвящена исследованию деформационного состояния пленок GaAs на вицинальных подложках Si(001) в зависимости от способа зарождения

первых монослоев. Для исследования применяли метод рентгеновской дифрактометрии: двухосевая схема, трехосевая схема, построение карт рассеяния в обратном пространстве.

Теоретическая часть

Традиционно деформационное состояние пленки, выращенной на сингулярной границе раздела, описывают в рамках тетрагональной модели искажений [2]: двумя нормальными компонентами рентгеновских деформаций $\varepsilon_\perp$ и $\varepsilon_\parallel$ (перпендикулярно и параллельно границе раздела соответственно). Чаще всего процесс релаксации на сингулярной границе раздела протекает изотропно, поэтому для характеризации гетеросистемы достаточно двух компонент деформации, которые рассчитывают на основе двух кривых дифракционного отражения, записанных от одного семейства отражающих плоскостей.

Вицинальные границы раздела в полупроводниковом материаловедении используют, чтобы избежать формирования антифазных границ в пленке при росте соединений $A^{III}B^{V}$. Вицинальными называют высокоиндексные срезы, отклоненные на небольшой угол относительно сингулярных. При этом граница раздела представляет собой чередование ступеней и террас, а в кристаллической решетке пленки появляются сдвиговые деформации, происходит понижение симметрии кристалла. Впервые это явление было описано в работе Нагаи [3]. Развороты и изменения углов в элементарной ячейке пленки усложняют дифрактометрические измерения технологически важных параметров пленки.

Для описания деформационного состояния кристалла пленки на вицинальной границе раздела двух компонент деформации становится недостаточно. Авторами была разработана дифрактометрическая методика характеризации деформационного состояния эпитаксиальных гетеросистем на вицинальных подложках [4]. Деформации пленки рассматривают независимо в двух взаимно перпендикулярных сечениях. Схематичное изображение одного из сечений показано на рис. 1.

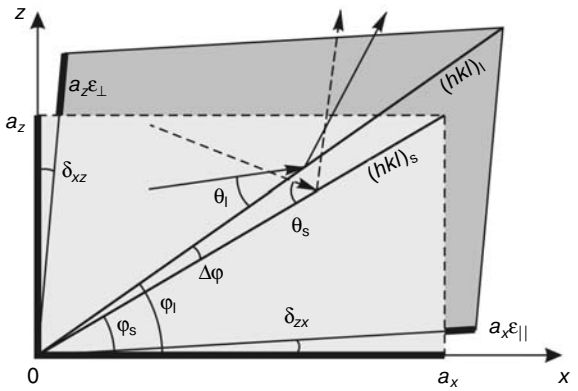

Рис. 1. Схема деформаций кристаллической решетки пленки на вицинальной границе раздела

На рис. 1 сопоставлены два выделенных объема: не искаженный в подложке (прямоугольник) и эквивалентный ему искаженный в пленке (параллелограмм). В дополнение к существующим в тетрагональной модели рентгеновским деформациям решетки пленки $\varepsilon_\perp$ и $\varepsilon_\parallel$ для описания сдвиговых деформаций вводят два угла (δ_{zx}, δ_{xz}). Угол δ_{zx} соответствует той деформации, которую создает сдвиговое напряжение, направленное перпендикулярно к границе раздела, а угол δ_{xz} — сдвигу, параллельному границе раздела. Для измерения $\varepsilon_\perp$, $\varepsilon_\parallel$, δ_{zx} и δ_{xz} в каждом сечении записывают четыре кривых дифракционного отражения: по две в двух асимметричных рефлексах. Затем решают систему уравнений [4]:

$$\varepsilon_\parallel = \frac{\sin\theta_s^{(1)} \cdot \sin\varphi_s^{(1)}}{\sin\theta_l^{(1)} \cdot \sin(\varphi_l^{(1)} - \delta_{zx})} - 1;$$

$$\varepsilon_\parallel = \frac{\sin\theta_s^{(2)} \cdot \sin\varphi_s^{(2)}}{\sin\theta_l^{(2)} \cdot \sin(\varphi_l^{(2)} - \delta_{zx})} - 1;$$

$$\varepsilon_\perp = \frac{\sin\theta_s^{(1)} \cdot \sin\varphi_s^{(1)}}{\sin\theta_l^{(1)} \cdot \sin(\varphi_l^{(1)} + \delta_{xz})} - 1;$$

$$\varepsilon_\perp = \frac{\sin\theta_s^{(2)} \cdot \sin\varphi_s^{(2)}}{\sin\theta_l^{(2)} \cdot \sin(\varphi_l^{(2)} + \delta_{xz})} - 1,$$

где θ_l, φ_l — измеренные значения угла Брэгга и угла залегания отражающих плоскостей в пленке; θ_s, φ_s — углы Брэгга и залегания в подложке (см. рис. 1). Индексы «1» и «2» указывают на пакет отражающих плоскостей (рефлекс).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На вицинальной подложке Si(001) 4° вокруг направления <011> выращивали прослойку GaP толщиной 50 нм, на которой формировали пленку GaAs толщиной 1000 нм. Анализировали 3 пары образцов, первая из которых была впоследствии подвергнута отжигу и измерена еще раз. Разница между парами заключалась в наличии или отсутствии потока атомарного водорода во время роста, а также термоциклирования. Зарождение слоя GaP и наращивание его по толщине проводили методом послойной МЛЭ. Послойная эпитаксия начиналась в одном случае с осаждения 1 атомного слоя Ga (образцы под номерами 1.1, 2.1, 3.1), в другом с экспозиции в потоке молекул P_2 (1.2, 2.2, 3.2).

Запись кривых дифракционного отражения и съемка карт обратного пространства проводили на двухкристальном рентгеновском дифрактометре с использованием кристалла–монохроматора Ge(004). Излучение — Cu$K_{\alpha 1}$. Все наборы кривых снимали в рефлексе (115). Результаты измерений по всем образцам сведены в таблицу; для каждого из образцов приведены данные в двух сечениях (поперек и вдоль

Данные дифрактометрических измерений

Образец	Сечение	$\varepsilon_\perp$, %	$\varepsilon_\parallel$, %	ε_{ij}, угл. с	ψ, угл. с
1,1	Поперек	3,95	4,25	22	–656
	Вдоль	3,97	4,00	–31	–27
1,2	Поперек	3,95	4,25	10	35
	Вдоль	3,95	4,27	–8	–29
2,1	Поперек	3,95	4,26	22	277
	Вдоль	3,95	4,36	–21	–27
2,2	Поперек	3,98	4,25	16	–39
	Вдоль	3,96	4,21	1	–69
3,1	Поперек	3,95	4,27	18	–17
	Вдоль	3,95	4,25	–4	2
3,2	Поперек	3,95	4,27	26	–157
	Вдоль	3,95	4,20	6	–112
1,1a	Поперек	3,96	4,27	17	–643
	Вдоль	3,97	3,99	–21	–33
1,2a	Поперек	3,95	4,26	20	–17
	Вдоль	3,95	4,25	9	–10

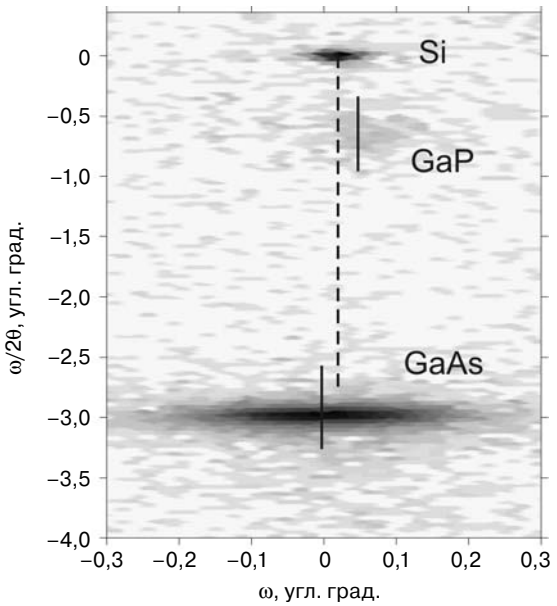

Рис. 2. Карта рассеяния отраженного излучения в обратном пространстве вокруг узла Si(004).
Вертикальными прямыми линиями отмечены угловые положения пиков подложки и слоев

ступеней границы раздела). В случае сечения поперек (вдоль) линия пересечения плоскости дифракции и границы раздела перпендикулярна (параллельна) направлению ступеней. Измерения поперек и вдоль — это измерения при разных азимутальных углах (0 и 90°). Сдвиговую деформацию и поворот кристаллической решетки пленки вычисляли как $\varepsilon_{ij} = (\delta_{xz} + \delta_{zx})/2$ и $\psi = (\delta_{xz} - \delta_{zx})/2$ соответственно.

Карты распределения интенсивности в обратном пространстве снимали вокруг узла обратной решетки (004). В качестве анализатора использовали щель перед детектором с угловой апертурой 100″. На рис. 2 представлена карта обратного пространства для образца 2.1, которая снята в сечении поперек ступеней. Вертикальная ось соответствует сканированию ω/2θ, горизонтальная ось ω эквивалентна изменению углового положения образца.

На карте рассеяния отмечены пики (темные области) от подложки, прослойки и пленки (см. рис. 2). Смещение в вертикальном направлении означает различие параметров решеток, в горизонтальном — разворот [5]. Явно виден факт разориентации слоя GaAs относительно прослойки GaP и подложки. Вытянутость пика слоя GaAs по горизонтали (с учетом масштаба) показывает, что в большей мере присутствует разброс по ориентациям в пленке, чем по деформациям (по параметру решетки).

Рентгеновские деформации характеризуют несоответствие параметров решеток подложки и пленки в сопряженном состоянии. При стопроцентной пластической релаксации пленки $\varepsilon_\perp$ и $\varepsilon_\parallel$ равны между собой и равны несоответствию параметров решеток материала подложки и пленки. Для Si и GaAs несоответствие составляет 4,15 %. Из данных таблицы видно, что во всех образцах $\varepsilon_\parallel > 4{,}15$ %, что свидетельствует о растяжении пленки в латеральных направлениях, т. е. параллельно границе раздела параметр решетки больше, чем по нормали к границе раздела. Соответственно и степень релаксации пленки больше 100 % (≈ 103 %).

Причина избыточной релаксации объясняется различием температурных коэффициентов расширения пленки и подложки. Температурные коэффициенты расширения для Si и GaAs составляют $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ и $5{,}73 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} соответственно. Таким образом, несоответствие параметров решеток возрастает от 4,15 % при комнатной температуре до 4,32 % при температуре роста 560 °С.

В процессе роста пленки в границе раздела вводятся дислокации несоответствия, которые снимают сжимающие напряжения. Толщина пленки GaAs (1000 нм) много больше критической, поэтому дисклокации вводятся до тех пор, пока релаксация пленки не достигнет 100 %. При охлаждении возникают растягивающие напряжения в пленке из–за разницы температурных коэффициентов расширения. Для снятия растягивающих напряжений необходимо введение дислокаций другого семейства, что при низких температурах маловероятно. Поэтому после охлаждения до комнатной температуры пленка GaAs находится в растянутом состоянии вдоль границы раздела.

Анализируя данные по ε_{ij} и ψ (см. таблицу) можно видеть, что в большинстве случаев поворот решетки пленки больше, чем ее сдвиговая деформация. Это характерно для пленок с релаксацией ~100 %. Кроме того, при зарождении прослойки с Ga (первые образцы каждой пары), значение сдвиговой компоненты деформации решетки GaAs в среднем больше чем при зарождении с P.

Самое яркое различие между образцами внутри каждой пары заключается в том, что ось преимущественного поворота решетки пленки GaAs меняет направление на 45°. В образцах с номерами 1.1, 2.1, 3.1 (Ga–полярность) углы поворота ψ в сечении поперек ступеней в несколько раз больше соответствующих углов в сечении вдоль ступеней. Таким образом, преимущественный поворот в этих образцах наблюдается вокруг направления ступеней <110>. В свою очередь, образцы с номерами 1.2, 2.2, 3.2 (P–полярность) демонстрируют одинаковые по порядку величины углы поворота ψ в обоих сечениях. Это означает поворот вокруг одного из направлений <100>, лежащих в границе раздела. В образце 2.1 ось поворота лежит в направлении [100], а в образцах 2.2 и 3.2 — в направлении $[0\bar{1}0]$.

Причины такой явной зависимости деформационного состояния пленки GaAs от способа зарождения прослойки GaP, по–видимому, следует искать в конфигурации поверхностной структуры **(ПС)** и ее влиянии на процесс зарождения дислокаций несоответствия на начальной стадии релаксации.

На вицинальных подложках Si при отжиге одноатомные ступени объединяются в двухатомные (террасы высотой в два атомных слоя). В этом случае на всех террасах ориентация димеров Si относительно их краев одинаковая: вдоль ступеней [6]. Димеры осаждаемого монослоя материала ориентируются перпендикулярно к димерам нижнего слоя. Поскольку слои Ga и P чередуются между собой, то димеры фосфора будут ориентированы одинаково на всей поверхности пленки. В зависимости от того, с какого материала (Ga или P) начинается рост, получается разная ориентация димеров As на поверхности, и ячейка поверхностной структуры (2 × 4) будет ориентирована или перпендикулярно, или вдоль ступеней [7]. Ориентацию ячейки ПС(2 × 4) относительно краев террас определяли методом дифракции быстрых электронов в процессе роста.

Прослеживается явная зависимость деформационного состояния пленки GaAs от способа зарождения прослойки GaP. Если слой GaP начинается со слоя атомов галлия, то ячейка ПС(2 × 4) расположена перпендикулярно к ступеням. Пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки (см. таблицу). При формировании пленки GaP с фосфорного подслоя ячейка ПС (2 × 4) ориентируется параллельно краям террас, и в обоих сечениях заметен поворот кристаллической решетки пленки GaAs. Деформационное состояние пленок на отожженных образцах не претерпело существенных изменений.

Заключение

Зафиксирована зависимость деформационного состояния пленки GaAs на вицинальных подложках Si(001) от способа зарождения прослойки GaP. Показано, что если прослойка начинает формироваться со слоя атомов галлия, то пленка GaAs имеет значительный поворот кристаллической решетки вокруг направления <011>; при формировании прослойки с фосфорного подслоя имеет место поворот решетки пленки GaAs вокруг направления <100>. Поворот решетки GaAs в случае зарождения прослойки с галлия заметно больше поворота в случае зарождения с фосфора.

Обнаружено, что в большинстве случаев поворот решетки пленки больше, чем ее сдвиговая деформация, а первые образцы (рост с галлия) имеют бóльшую сдвиговую компоненту, чем вторые (рост с фосфора). Вероятно, это связано с особенностями осаждения на четырехвалентный кремний трехвалентного галлия либо пятивалентного фосфора.

Показано, что степень релаксации пленок GaAs составляет более 100 %, так как температурный коэффициент расширения для GaAs больше, чем для подложки Si. Поэтому после охлаждения до комнатной температуры пленка GaAs находится в латерально растянутом состоянии. Следовательно, и степень релаксации пленки больше 100 %.

С помощью карт рассеяния, полученных вокруг узла обратной решетки Si(004), наглядно продемонстрировано наличие кристаллографического разворота пленки GaAs.

Библиографический список

1. **Bolhovityanov, Yu. B.** Epitaksiya GaAs na kremnievyh podlozhkah: sovremennoe sostoyanie issledovanii i razrabotok / Yu. B. Bolhovityanov, O. P. Pchelyakov // UFN. – 2008. – T. 178, N 5. – P. 459—480

2. **Fewster, P. F.** X–ray scattering from semiconductors / P. F. Fewster. – L. : Imperial College Press, 2003. – 299 p.

3. **Nagai, H.** Structure of vapor–deposited $Ga_xIn_{1-x}As$ crystals / H. Nagai // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45. – P. 3789.

4. **Kolesnikov, A. V.** Rentgenodifrakcionnyi analiz iskazhenii epitaksial'noi plenki na otklonennyh podlozhkah / A. V. Kolesnikov, A. S. Il'in, E. M. Truhanov, A. P. Vasilenko, I. D. Loshkarev, A. S. Deryabin // Izv. RAN. ser. fiz. – 2011. – T. 75, N 5. – P. 652—655.

5. **Bouen, D. K.** Vysokorazreshayushaya rentgenovskaya difraktometriya i topografiya / D. K. Bouen, B. K. Tanner. – Sb.P. : Nauka, 2002. – 276 p.

6. **Bringans, R. D.** Surface bands for single–domain 2 × 1 reconstructed Si(100) and Si(100) : As. Photoemission results for off-axis crystals / R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, M. A. Olmstead, R. Z. Bachrach // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34, N 10. – P. 7447—7450.

7. **Bringans, R. D.** Atomic–step rearrangement on Si(100) by interaction with arsenic and the implication for GaAs–on–Si epitaxy / R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L.–E. Swartz // Phys. Rev. B. – 1991. – T. 44, N 7. – P. 3054—3063.

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.315.592:548.4

СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР Si–КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ/SiO_x, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ФТОРОВОДОРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© *2013 г.* **В. А. Данько[1], С. А. Злобин[1], И. З. Индутный[1], И. П. Лисовский[1], В. Г. Литовченко[1], Е. В. Михайловская[1], П. Е. Шепелявый, Е. Бегун[1, 2]**

[1] Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина,
[2] Physikalisches Institut, Goethe–Universitaet, Frankfurt am Main, Germany

Проведено детальное исследование пленочных структур Si–квантовые точки/SiO_x, полученных по новой фтороводородной технологии формирования наночастиц кремния в пористой матрице оксида кремния. Предложен физический механизм влияния химической обработки в парах HF на воздухе на структурные и светоизлучающие свойства пленочных пористых систем с наноразмерным кремнием. Показано, что пассивация оборванных связей на поверхности Si–нановключений в результате обработки происходит при участии атомов кислорода, фтора и водорода, что на два порядка величины ослабляет безызлучательный канал рекомбинации. Предложена модель, объясняющая сдвиг спектра фотолюминесценции в область голубого свечения в результате обработки вследствие уменьшения размеров Si–квантовых точек при окислении их поверхностного слоя.

Ключевые слова: квантовые точки кремния, оксидная матрица, химическая обработка, ИК–спектроскопия, фотолюминесценция.

Введение

Тонкопленочные структуры, содержащие нанокластеры кремния в аморфной матрице SiO_x, привлекают внимание многих исследователей ввиду перспективности их применения в будущих электронных и оптоэлектронных приборах. Интенсивность и спектральный диапазон фотолюминесценции таких структур определяется главным образом размерами и структурным состоянием (аморфный или кристаллический) квантовых точек кремния **(Si–КТ)**, что, в свою очередь, зависит от индекса стехиометрии оксидной матрицы и температуры формирующего отжига. Интенсивность свечения определяется общим количеством Si–КТ, а также высотой потенциального барьера границы раздела Si–КТ—оксид, диэлектрической проницаемостью оксида и плотностью центров безызлучательной рекомбинации на границе раздела Si–КТ—оксид [1]. Таким образом, подвергая кремниевые нанокомпозиты определенным технологическим обработкам, которые могут изменять указанные свойства нановключений кремния или окружающей оксидной матрицы, можно контролировать характеристики излучаемого света.

В последние годы основными технологическими обработками, которым подвергали пленочные системы с Si–КТ, были сравнительно низкотемпературные термические отжиги в активных газовых средах (водород, азот, кислород и их смеси). Было показано [2—4], что при таких обработках происходит пассивация центров безызлучательной рекомбинации на границе раздела Si–КТ—оксид, которая ведет к существенному (до порядка величины) повышению интенсивности излучаемого света. Обработка ионной плазмой [5], имплантация некоторых ионов (особенно фосфора) [6], облучение малыми дозами γ–радиации [7] также приводили к заметному росту интенсивности фотолюминесценции **(ФЛ)**.

Недавно было показано, что при химической обработке в растворе плавиковой кислоты (HF) сплошных пленок SiO_2, которые содержали нанокластеры Si (**nc–Si**), наблюдали значительное повышение интенсивности «красной» ФЛ, которая на протяжении года

не изменялась [8]. Этот эффект объясняют селективным растворением в HF фазы SiO_2 вокруг наночастиц кремния и последующей реакцией атомов водорода и кислорода травителя с оборванными связями кремния, что приводит к образованию связей $Si{=}H_2$ и $Si{=}O_2$, пассивируя таким образом поверхность nc–Si. Естественно, что такая обработка будет еще более эффективной в случае кремниевых нанокомпозитных систем с пористой оксидной матрицей, благодаря ее высокой эффективной поверхности. В работе [9] впервые было показано, что обработка пористых нанокомпозитных систем в парах HF существенно (до двух порядков величины) повышает интенсивность ФЛ и приводит к значительному «голубому» сдвигу полосы ФЛ. Цель работы — детальное исследование упомянутого эффекта и анализ возможных физических механизмов наблюдаемых изменений.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы в виде тонких пористых пленок SiO_x получали термическим осаждением в вакууме ($(1\div2)\cdot10^{-3}$ Па) монооксида кремния SiO производства фирмы Cerac. Inc. чистотой 99,9 % на полированные подложки c–Si (111), которые размещали под углами 60° и 75° между нормалью к их поверхности и направлением на испаритель. Толщина пленок, измеренная после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ–4, составляла 400—800 нм. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами в вакуумной камере осаждалась пленка SiO_x нестехиометрического состава с $x > 1$. Полученные пленки отжигали в вакууме в течение 15 мин при температуре 975 °С. Такой высокотемпературный отжиг приводит к разложению SiO_x на Si и SiO_2 и формированию нановключений кремния в матрице оксида. Условия осаждения, а именно скорость осаждения и давление остаточных газов, поддерживали постоянными для всех образцов. Методика детально описана ранее в работе [9].

Обработку отожженных образцов Si–КТ/SiO_x проводили в герметичном боксе, в котором пары HF находились при температуре 30 °С. Пары плавиковой кислоты имели селективный характер действия на исследуемую пленку (т. е. травили лишь оксид кремния, образуя летучие газообразные радикалы типа SiF_4) и не взаимодействовали с кремнием.

Изменение структуры и состава пленки SiO_x с образовавшимися наночастицами Si на различных стадиях обработки исследовали с использованием ИК–спектроскопии (FTIR Spectrum BXII, Perkin Elmer). Спектры ФЛ измеряли в диапазоне длин волн от 500 до 1000 нм. Возбуждение ФЛ осуществляли излучением азотного лазера с длиной волны 337 нм. Полученные спектры ФЛ корректировали с учетом спектральной чувствительности измерительной установки. Дефектное состояние образцов определяли по помощи методики электронного парамагнитного резонанса **(ЭПР)**. Спектроскопию комбинационного рассеяния света **(КРС)** использовали для определения структурного и элементного состава исследуемых образцов, сканирующую электронную микроскопию **(СЭМ)** — для выявления особенностей строения кремний–оксидной матрицы с модифицированной структурой. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Результаты измерений образцов SiO_x с использованием высокоразрешающего электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP показали [10], что пленки имеют пористую (в виде наклонных столбиков) структуру с диаметром столбиков, варьирующимся в диапазоне 10—100 нм. По данным КРС [11], такая пористая матрица содержит нановключения кремния, которые имеют в основном аморфную структуру.

Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ отожженного, но не обработанного в HF образца описывается одной широкой полосой в близкой инфракрасной области спектра с максимумом вблизи 820 нм [9—11]. Эта полоса имеет небольшую интенсивность, что, вероятно, обусловлено большим числом дефектов — оборванных связей кремния на поверхности нановключений Si, которые, как известно, служат центрами безызлучательной рекомбинации. В литературе эту полосу приписывают излучательной рекомбинации электронно–дырочных пар, связанных в экситоны, которые возбуждаются на отдельных наночастицах кремния, окруженных оксидной матрицей [12].

Обработка образцов в парах HF приводит к существенным изменениям характеристик спектра излучения. Во–первых, по мере обработки наблюдается постепенный сдвиг максимума излучения в коротковолновую область (рис. 1). Во–вторых, изменение интенсивности ФЛ со временем обработки имеет немонотонный характер. Она возрастает в результате кратковременного травления: уже после обработки в течение 10 мин максимум полосы ФЛ располагался

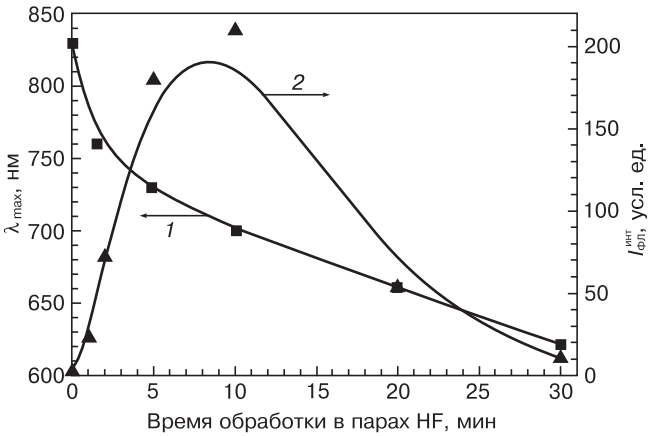

Рис. 1. Зависимости положения максимума λ_{max}(*1*) и интегральной интенсивности ФЛ $I_{ФЛ}^{инт}$ (*2*) Si–КТ в пористых нанокомпозитных Si–КТ/SiO_x–пленках, нанесенных под углом 60°, от времени обработки в парах HF

на ~700 нм, а интенсивность ФЛ резко увеличилась (приблизительно в 200 раз) по сравнению с исходным отожженным образцом (см. рис. 1). Дальнейшее увеличение времени обработки образцов (t > 10 мин) сопровождается дополнительным сдвигом полосы излучения в коротковолновую область и постепенным уменьшением интенсивности излучения, по–видимому, из–за уменьшения как толщины пленки, так и количества кремния в нанокластерах.

Состав пленок SiO_x исследуемых образцов (параметр x) до и после обработки в парах HF определяли в зависимости от положения основной полосы ИК–спектров слоев SiO_x в диапазоне 1000—1100 см$^{-1}$ [13]. Основная полоса поглощения исходной (до отжига) пленки, осажденной под углом 60°, по своему положению (1062 см$^{-1}$) соответствует нестехиометрическому оксиду кремния с $x \approx 1{,}73$ [13], что отвечает условиям нанесения пленки. Разложение ее на элементарные составляющие, согласно работе [14], демонстрирует, что структура исходной пористой пленки описывается в рамках модели случайной связи как смесь молекулярных комплексов SiO_ySi_{4-y} ($1 \le y \le 4$). В результате разложения, кроме гауссианов, характерных для молекулярных кремний–кислородных комплексов, наблюдается также составляющая с положением максимума ~940 см$^{-1}$, которую связывают с гидроксильными комплексами SiOH. Кроме основной полосы поглощения, в упомянутом спектральном диапазоне присутствует также полоса ~878 см$^{-1}$ (рис. 2, *а*), которая, по–видимому, связана с поглощением на деформационных «ножничных» колебаниях водорода в Si—H–комплексах [15].

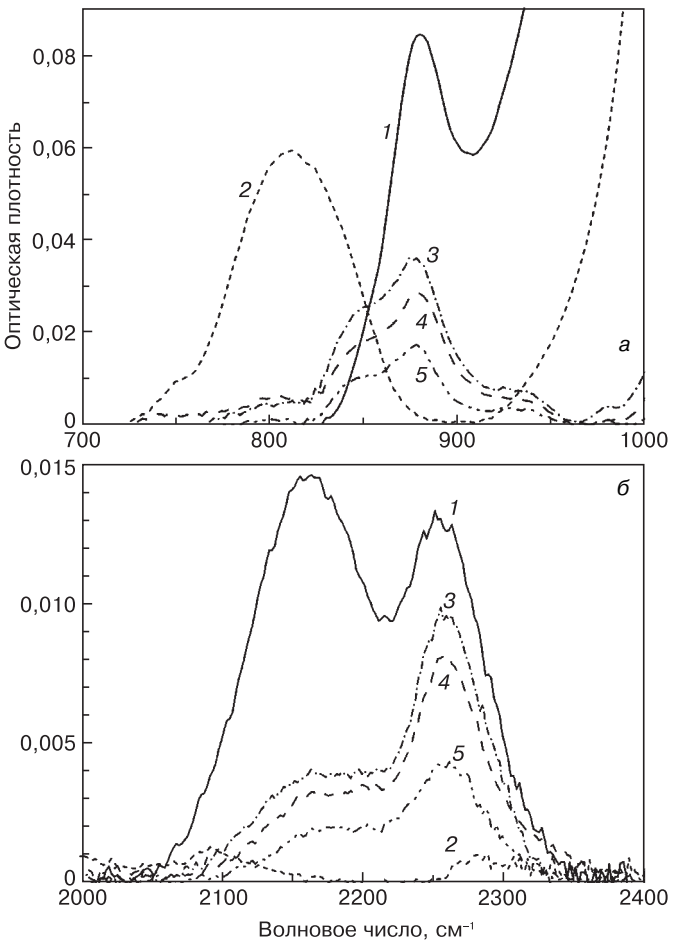

Рис. 2. Полосы ИК–поглощение в диапазоне 700—1000 см$^{-1}$ (*а*) и 2000—2400 см$^{-1}$ (*б*) пористых нанокомпозитных пленок Si–KT/SiO_x до (*1*) и после (*2*) отжига, а также обработки в парах HF в течение 1,5 (*3*), 10 (*4*) и 30 (*5*) мин

Наличие в исходной пленке кремниевых гидридов подтверждается и результатами измерений в области 2000—2400 см$^{-1}$ (рис. 2, *б*), где расположены полосы поглощения на валентных колебаниях атомов водорода в комплексах Si—H с разной локальной конфигурацией, которые находятся в оксидной матрице [16]. Здесь четко проявляется дуплет с положениями максимумов поглощения ~2160 и ~2255 см$^{-1}$. Природу первой полосы связывают с оксигидридами кремния, в состав которых входят два атома водорода [16, 17]. Хотя относительно их структурной конфигурации существуют разные гипотезы, — это или комплексы OSi_2H_2 [16], или комплексы O_2SiH_2 [17]. Природу полосы ~2255 см$^{-1}$ однозначно приписывают комплексам O_3SiH [15—17]. Причем считают, что данному структурному элементу в области деформационных колебаний отвечает также упомянутый выше пик ~878 см$^{-1}$ [16]. Таким образом, структуру исходных пористых пленок SiO_x можно описать как смесь кремний–кислородных тетраэдров SiO_ySi_{4-y} с разной степенью окисления кремния. Часть кремниевых и кислородных связей насыщена гидроксильными группами и атомами водорода, что, вероятно, связано с наличием водяных паров в атмосфере остаточных газов при нанесении пленки.

Последующий высокотемпературный отжиг приводит к существенным изменениям спектров ИК–поглощения. Во–первых, наблюдается смещение основной полосы поглощения в высокочастотную область (положение пика 1082 см$^{-1}$), некоторое увеличение (на ~8 %) площади полосы, связанной с Si—OSi–колебаниями, а также изменение формы полосы. Во–вторых, в спектрах отожженных образцов появляется довольно сильная полоса с положением максимума ~810 см$^{-1}$ (см. рис. 2). В–третьих, исчезают все полосы, связанные с гидроксилами и водородом (рис. 3).

Первые два факты свидетельствуют о том, что в результате отжига происходит термостимулированное разложение метастабильного оксида SiO_x с образованием оксидной матрицы с большим индексом стехиометрии ($x \approx 1{,}97$ [13]), уменьшается количество разорванных связей Si—O—Si, и структурное состояние кислорода в пленке существенно изменяется. Согласно данным разложения, структурная решетка отожженной пленки содержит значительную часть тетраэдров SiO_4, которые формируют взаимосвязанные 4– и 6–членные кольца и линейные фрагменты. В пленке остается также определенное количество недоокисленных кремниевых комплексов $SiOSi_3$, SiO_2Si_2 и SiO_3Si (см. рис. 3). Таким образом, струк-

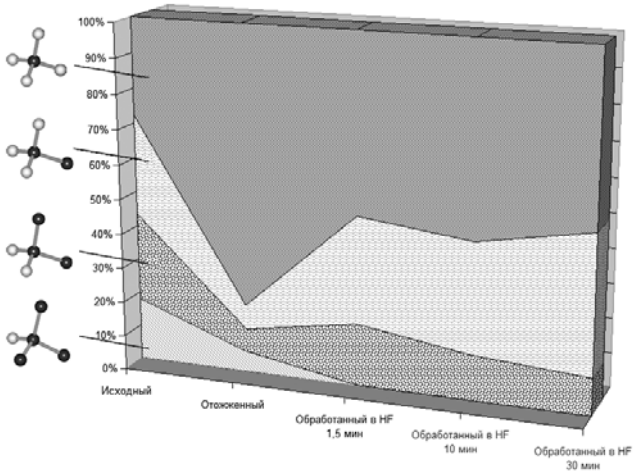

Рис. 3. Доля полос поглощения на валентных колебаниях атомов кислорода в различных структурных конфигурациях

туру отожженного оксида можно рассматривать как смесь фаз SiO_2 и SiO_x. Наличие развитой фазы SiO_2 подтверждает и появление полосы ~810 см$^{-1}$, которая присуща именно диоксиду кремния и связана с валентными симметричными колебаниями атомов кислорода [13, 18]. Исчезновение гидратных и гидридных кремниевых групп, очевидно, связано с десорбцией из пористой пленки гидроксилов и атомов водорода в результате высокотемпературной обработки в вакууме.

Дальнейшая обработка отожженных образцов в парах HF приводит к существенному ослаблению ИК–поглощения (приблизительно на порядок в сравнении с отожженным образцом), причем степень ослабления коррелирует со временем обработки в парах HF. Этот факт обусловлен уменьшением объема пористой пленки. Динамику изменения морфологии пленки со временем обработки можно проследить по данным СЭМ. Наглядно изменения морфологии вследствие обработки парами HF можно увидеть на образцах Si–КТ/SiO_x с большей пористостью (53 %) [10], полученных осаждением под углом 75° (рис. 4). Одновременно основная полоса ИК–поглощения смещается в низкочастотную область (положение пика ~1068 см$^{-1}$), приближаясь к положению ИК–пика для свеженапыленного образца, т. е. индекс стехиометрии оксида ($x \approx 1{,}8$ [13]) уменьшается (по сравнению с отожженным образцом) вследствие травления. Полосы поглощения протравленных образцов раскладываются на составляющие гауссовой формы, которые присущи поглощению фазы SiO_x [14], т. е. матрица обработанных в парах HF пленок имеет состав и структуру нестехиометрического оксида кремния. Последний факт подтверждается и исчезновением полосы ~810 см$^{-1}$ (см рис. 2, *а*). В то же время в спектрах пленок, обработанных в парах травителя, снова появляются полосы поглощения в диапазонах 800—1000 и 2000—2400 см$^{-1}$ (см рис. 2), но в несколько измененном виде по сравнению со спектрами для исходного образца. Полоса с пиком ~878 см$^{-1}$ заметно уширяется и становится асимметричной, она может быть представлена как суперпозиция трех полос: ~878 см$^{-1}$, (более слабых) ~845 и ~920 см$^{-1}$. Именно такой триплет наблюдали в системах nc–Si/SiO_x, обработанных плазмой, которая содержала SF_6 [17]. Новая для измеряемых спектров полоса ~920 см$^{-1}$ приписывается симметричным валентным колебаниям в комплексах O_2SiF_2 [17, 19], в то время как полосу вблизи ~845 см$^{-1}$ связывают как с деформационными колебаниями водорода в гидридных комплексах [17], так и с валентными колебаниями Si—F [19]. Учитывая то, что в работе [17] обозначенную триплетную полосу наблюдали в пленках аморфного кремния, легированного фтором (водород отсутствовал), можно считать наиболее вероятным, что полоса ~843 см$^{-1}$ и в исследуемых образцах связана именно с комплексами Si—F, которые локализованы на поверхности нановключений кремния. Вследствие обработки произошло перераспределение интенсивностей полос 2160 и 2255 см$^{-1}$ — последняя полоса доминирует, т. е. в пленке формируются преимущественно комплексы O_3SiH. Отметим, что упомянутые изменения происходят уже на первом этапе (1,5 мин) обработки пленок и впоследствии качественно сохраняются.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Вследствие обработки пористых пленок в парах HF области фазы SiO_2 растворяются, в пленке остается фаза SiO_x. Такое вытравливание фазы диоксида кремния уже на первом этапе обработки возможно, в частности, при

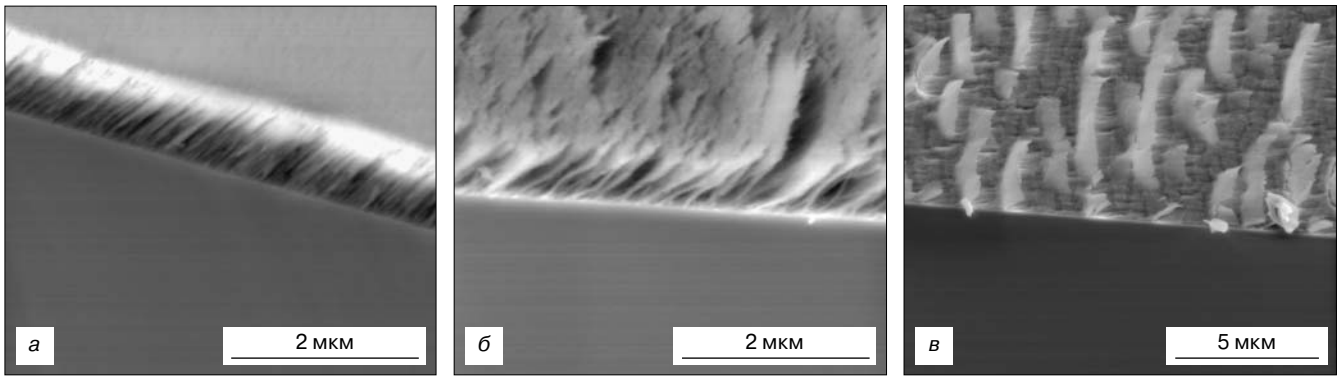

Рис. 4. СЭМ–изображение сечения пленки Si–КТ/SiO_x, полученной термическим осаждением в вакууме под углом 75°: *а* — до травления; *б*, *в* — после травления в течение 80 и 143 мин соответственно

наличии ее начального контакта с травителем. Это означает, что смесь фаз SiO_2 и SiO_x в отожженной пористой пленке нехаотична. Скорее всего фаза SiO_x составляет сердцевину колонок, которые покрыты оболочкой из фазы SiO_2, или фаза SiO_x составляет переходный слой между наночастицами Si и матрицей SiO_2 (см. рис. 3 и 5). Дальнейшая обработка в парах HF продолжает уменьшать (хотя и намного слабее) интенсивность поглощения на Si—O–связях. Этот результат можно объяснить тем, что в процессе действия паров травителя на пористую пленку, которая после первого этапа обработки состоит уже из колонок SiO_x, их поверхность под влиянием воздуха доокисляется до состояния SiO_2. Затем образованный поверхностный сверхтонкий слой диоксида кремния растворяется парами HF, происходит дальнейшее уменьшение объема кремний–кислородной фазы (см. рис. 5). Доокисление пленки в процессе обработки в парах HF подтверждается результатами измерений ИК–спектров. Из рис. 3, видно, что в процессе обработки в парах HF в пленке исчезают молекулярные комплексы $SiOSi_3$ и уменьшается содержание комплексов SiO_2Si_2, в то время как содержание комплексов SiO_3Si, наоборот, увеличивается. Другими словами, под действием кислорода воздуха происходит преобразование слабоокисленных кремний–кислородных комплексов в сильноокисленные. Появление поверхностного слоя SiO_2 (или SiO_y с y, близким к 2) подтверждается и тем фактом, что, согласно статистике модели случайной связи, комплексы O_3SiH, которые формируются на поверхности колонок вследствие взаимодействия оксида кремния с травителем, характерны для оксидов с высоким содержанием тетраэдров SiO_3Si или SiO_4, т. е. с большим индексом стехиометрии [15]. Учитывая то, что комплексы O_3SiH могут быть локализованы только в кремний–кислородной фазе, которая окружает нановключения кремния, и не могут быть приписаны поверхности нановключений Si или переходному слою нановключение–оксид (для этого необходимо наличие в комплексе хотя бы одной связи Si—Si), можно сделать вывод, что пассивация оборванных связей кремния на поверхности нановключений водородом маловероятна. Однако наличие менее интенсивной полосы, также связанной с водородом, которую различные авторы приписывают либо комплексам O_2SiH_2 [17], либо OSi_2H_2 [16], может свидетельствовать о присутствии связей Si—H на поверхности Si–КТ. Более вероятной является пассивация таких связей кислородом во время образования слоя оксида на поверхности нановключения, а также фтором. В последнем случае на поверхности нановключения образуются комплексы типа Si_3—Si—F, наличие которых в травленных образцах демонстрирует ИК–спектроскопия (рис. 2, *а*).

Таким образом, полученные изменения ИК– и ФЛ–спектров в результате обработки пористых нанокомпозитных пленок Si–КТ/SiO_x в парах HF

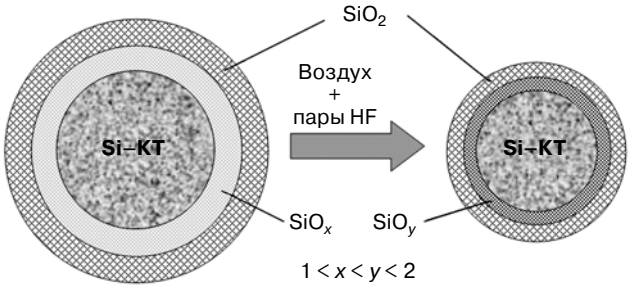

Рис. 5. Схематическое изображение изменения структуры нанокомпозита в результате обработки в парах HF

можно объяснить следующим образом. Во время травления в парах газообразные молекулы HF легко проникают в пористую, с сильно развитой поверхностью, нанокомпозитную пленку Si–КТ/SiO_x. Затем с поверхности структурных колонн начинается селективное растворение SiO_2, согласно реакции $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$. Четырехфтористый кремний (SiF_4) как газообразное вещество может удаляться через поры структуры, а оборванные связи кремния на поверхности Si–КТ пассивируются кислородом, фтором и водородом. Оксидирование кремниевых нановключений начинается прежде всего с внешних монослоев наноразмерного кремния, что уменьшает исходный размер наночастицы и, согласно квантово–размерному эффекту, проявляется в коротковолновом сдвиге спектров ФЛ образцов после их обработки. Чем больше время обработки, тем меньшим по размеру становится Si–ядро. Механизм уменьшения размеров Si–КТ вследствие обработки HF аналогичен эффекту старения на воздухе образцов, которые содержат наноразмерный кремний [20], и отличается от него лишь скоростью протекания этого процесса.

Уменьшение размеров нановключений Si и пассивация их поверхности при образовании новых химических связей типа Si—O, Si—F и Si—H происходят одновременно, что отвечает росту интенсивности излучения при уменьшении размеров Si–КТ. Пассивация центров безызлучательной рекомбинации в пористых нанокомпозитных образцах Si–КТ/SiO_x, вследствие обработки их парами HF, подтверждается также результатами исследований спектров ЭПР [21]. На наклонно напыленных и отожженных пленках была выявлена практически симметричная линия ЭПР с нулевым переходом на g–факторе вблизи 2,0049 ± 0,0002 и шириной линии от максимума к максимуму 0,74 мТ. Эта линия приписывается оборванным связям атомов кремния в структурных тетраэдрах Si—Si_3O и, возможно, в преципитатах аморфного кремния [22]. После обработки в парах HF ЭПР–сигнал не был выявлен, что свидетельствует о полной пассивации оборванных связей. Этот результат подтверждает, что большинство оборванных связей Si, существующих на поверхности Si–КТ, эффективно пассивируются атомами фтора, кислорода и водорода в процессе обработки в парах HF.

Заключение

Исследованы ФЛ– и структурные свойства пористых нанокомпозитных структур Si–КТ/SiO_x, изготовленных по новой технологии, в основе которой лежит их обработка парами HF. Показано, что в зависимости от времени указанной обработки наблюдается значительный (до 200 нм) сдвиг полосы люминесцентного излучения из инфракрасного в видимый диапазон спектра, а также гигантское (более чем на 2 порядка) увеличение интенсивности люминесценции. На поверхности нановключений кремния появляются комплексы Si_3SiF и OSi_2H_2. Эти эффекты объяснены изменением структурно–дефектного состояния границы раздела нановключений Si с окружающей кремний–оксидной матрицей SiO_x в результате высокоэффективного действия паров HF на пористую пленку в присутствии кислорода воздуха. Интенсивность светоизлучения возрастает вследствие пассивации оборванных связей кремния на поверхности нановключений кремния атомами кислорода, фтора и водорода. Оксидирование поверхности нановключений кремния уменьшает их размер, что проявляется в коротковолновом сдвиге спектров ФЛ.

Библиографический список

1. **Litovchenko, V.** Determination of the electron affinity (work function) of semiconductor nano–crystals/ V. Litovchenko, A. Grygoriev // Ukr. J. Phys. – 2007. – V. 52, N 9. – P. 897—904.
2. **Wilkinson, A. R.** Passivation of Si nanocrystals in SiO_2: atomic versus molecular hydrogen / A. R. Wilkinson, R. G. Elliman // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 5512—5514.
3. **Pellegrino, P.** Enhancement of the emission yield of silicon nanocrystals in silica due to surface passivation / P. Pellegrino, B. Garrido, C. García, R. Ferré, J. A. Moreno, J. R. Morante // Physica E. – 2003. – V. 16. – P. 424—428.
4. **Khatsevich, I.** Effect of low temperature treatments on photoluminescence enhansement of ion beam synthesezed Si nanocrystals in SiO_2 matrix / I. Khatsevich, V. Melnik, V. Popov, B. Romanyuk, V. Fedulov // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2008. – V. 11, N 4. – P. 352—355.
5. **Indutnyy, I. Z.** Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of SiO_x films / I. Z. Indutnyy, V. S. Lysenko, I. Yu. Maidanchuk, V. I. Min'ko, A. N. Nazarov, A. S. Tkachenko, P. E. Shepeliavyi, V. A. Dan'ko // Ibid. – 2006. – V. 9, N 1. – P. 9—13.
6. **Kim Joonkon.** Enhancement effect of photoluminescence in Si nanocrystals by phosphorus implantation / Joonkon Kim, H. J. Woo, H. W. Choi, G. D. Kim, W. Hong // Mater. Res. Soc. Symh. Proc. – 2004. – V. 792. P. R9.20.1—R9.20.6.
7. **Lisovskii, I. P.** Usilenie fotolyuminescencii struktur s nanokristallicheskim kremniem, stimulirovannoe nizkodozovym gamma–oblucheniem / I. P. Lisovskii, I. Z. Indutnyi, M. V. Muravskaya, V. V. Voitovich, E. G. Gule, P. E. Shepelyavyi // FTP. – 2008. – T. 42, Iss. 5. – P. 591—594.
8. **Keisuke Sato.** Improved luminiscence intensity and stability of nanocrystalline silicon due to the passivation of nonluminescent states / Keisuke Sato, Kenji Hirakuni // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97, N 1. – P. 326—330.
9. **Dan'ko, V. A.** Influence of the HF vapor treatment on the structure and luminescence properties of porous Si/SiO_x–nanocomposites / V. A. Dan'ko, S. O. Zlobin, I. Z. Indutnyi, I. P. Lisovskyy, L. G. Litovchenko, K. V. Michailovska, P. E. Shepeliavyi // Ukrain. J. Phys. – 2010. – V. 55, N 9. – P. 1042—1048.
10. **Indutnyi, I. Z.** Effect of acetone vapor treatment on photoluminescence of porous nc–Si—SiO_x nanostructures / I. Z. Indutnyi, K. V. Michailovska, V. I. Min'ko, P. E. Shepeliavyi // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2009. – V. 12, N 2. – P. 105—109.
11. **Lisovskyy, I. P.** Effect of low–temperature annealing on light–emitting properties of na–Si/SiO_x porous nanocomposite films / I. P. Lisovskyy, V. G. Litovchenko, S. O. Zlobin, M. V. Voitovych, I. M. Khatsevich, I. Z. Indutnyy, P. E. Shepeliavyi, O. F. Kolomys // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2011. – V. 14, N 1. – P. 127—129.
12. **Svechnikov, S. V.** Izluchatel'nye svoistva kremnievyh nanostruktur (obzor) / S. V. Svechnikov, E. B. Kaganovich // Optoelektronika i poluprovodnikovaya tehnika. – 2004. – Iss. 39. – P. 5—26.
13. **Nakamura, M.** Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) / M. Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami // Solid State Comun. – 1984. – V. 50, N 12. – P. 1079—1081.
14. **Lisovskyy, I. P.** IR study of short–range and local order in SiO_2 and SiO_x films / I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskii, S. I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, E. G. Schmidt // J. Non–Crystal. Solids. – 1995. – V. 187. – P. 91—95.
15. **Sassella, A.** Infrared study of Si–rich silicon oxide films deposited by plasma–enhanced chemical vapor deposition / A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, L. Zanotti // J. Vac. Sci. and Technol. A. – 1997. – V. 15, N 2. – P. 377—389.
16. **Suchaneck, G.** Oxygen–rich phase segregation in PECVD a–SiO_x : H semi–insulators / G. Suchaneck, O. Steinke, B. Alhallani, K. Schade // J. Non–Crystal. Solids. – 1995. – V. 187. – P. 86—90.
17. **Liptak, R. W.** Surface chemistry dependence of native oxidation formation on silicon nanocrystals / R. W. Liptak, U. Kortshagen, S. A. Campbell // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 064313.
18. **Lehmann, A.** Optical phonons in amorphous silicon oxides I. Calculation of the density of states and interptetation of LO–TO splittings ofamorph SiO_2 / A. Lehmann, L. Schumann, K. Hubner // Phys. status solidi B. – 1983. – V. 117. – P. 689—698.
19. **Shimada Toshikazu.** Dipolar field contribution to memory echo in piezoelectric powder / Toshikazu Shimada, Yoshifumi Katayama, Shinkichi Horigome // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51, N 5. – P. 2817.
20. **Faraci, G.** Catalytic role of adsorbates in the photoluminescence emission of Si nanocrystals / G. Faraci, S. Gibilisco, A. R. Pennisi, G. Franzó, S. La Rosa, L. Lozzi // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78, N 24. – P. 245425.
21. **Dan'ko, V. A.** Control of photoluminescence spectra of porous nc–Si—SiO_x structures by vapor treatment / V. A. Dan'ko, V. Ya. Bratus', I. Z. Indutnyi, I. P. Lisovskyy, S. O. Zlobin, K. V. Michailovska, P. E. Shepeliavyi // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2010. – V. 13, N 4. – P. 413—417.
22. Strukturnye prevrasheniya i obrazovanie nanokristallitov kremniya v plenkah SiO_x / V. Ya. Bratus', V. A. Yuhimchuk, L. I. Berezhinskii, M. Ya. Valah, I. P. Vorona, I. Z. Indutnyi, T. T. Petrenko, P. E. Shepelyavyi, I. B. Yanchuk // FTP. – 2001. – T. 35, Iss. 7. – P. 854—859.

Работа выполнена при поддержке проектами 1.1.5 и 1.1.7 Государственной целевой научно–технической программы разработки и создания сенсорных наукоемких продуктов на 2008—2012 годы.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.592

ИНТЕГРАЛЬНО–ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ТЕРМОСПЕКТРОСКОПИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПО РЕЛАКСАЦИИ ИХ ЗАРЯДА

© *2013 г.* Ф. И. Маняхин
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Предложен принципиально новый метод измерения параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников от 0,07 до 0,4 эВ, основанный на интегрировании релаксирующего заряда этих уровней и дифференцировании интеграла заряда модулированием ширины временного окна импульса напряжения смещения малой амплитуды. Представлен математический аппарат предложенного метода, позволяющий моделировать температурный спектр энергетических уровней. Показано, что определение энергетического положения глубокого уровня возможно при одном проходе температурного сканирования, что снижает трудоемкость эксперимента. Проведено экспериментальное исследование энергетических уровней в светодиодной структуре зеленого свечения на основе AlGaN/InGaN/GaN. Выявлены уровни $\Delta E_t = 0{,}14 \pm 0{,}01$ и $\Delta E_t = 0{,}2 \pm 0{,}015$ эВ предположительно принадлежащие V_{Ga} и Mg соответственно.

Ключевые слова: глубокие уровни запрещенной зоны полупроводника, метод исследования глубоких уровней, математическая модель метода, температурное сканирование, температурный спектр уровней.

Введение

Исследование природы и параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников и сегодня остается актуальной задачей. Одним из распространенных методов является метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (**РСГУ**, DLTS — *deep level trap spectroscopy*) [1]. Он отличается высокой чувствительностью по концентрации зарядовых центров. Однако его недостатком являются трудности в измерении уровней с энергией меньше 0,1 эВ и относительная сложность аппаратурной реализации. Поэтому разработка новых более технологичных и простых методов продолжается и по настоящее время.

Другим распространенным методом является метод термостимулированной емкости (**ТСЕ**, TSCAP — *thermally stimulated capacitance*) [2, 3]. Этот метод трудоемкий: необходимы, по крайней мере, температурные измерения при двух режимах:

– охлаждение исследуемой структуры при обратном смещении с последующим нагревом при этом смещении;

– охлаждение ее без смещения с последующим нагревом.

Кроме того, термостимулированный разряд требует поддержание линейного режима измерения температуры исследуемого образца и подбора коэффициента захвата электронов.

Ниже предложен метод, основанный на измерении интеграла заряда энергетических уровней в течение действия импульса малого напряжения смещения и его дифференцировании по длительности возбуждающих импульсов при температурном сканировании исследуемой барьерной структуры. Он предназначен для определения параметров мелких и средних энергетических уровней зарядовых центров примеси, точечных дефектов и комплексов в области пространственного заряда **(ОПЗ)** барьерной полупроводниковой структуры на основе широкозонных полупроводников (AlGaN/InGaN/GaN, AlInGaP) и глубоких уровней в полупроводниках со средней шириной запрещенной зоны (Si, GaAs). В отличие от работ [1, 2], перезарядка энергетических уровней запрещенной зоны осуществляется приложением к барьерной структуре на основе исследуемого полупроводника меандра заряда малой амплитуды, аппаратным интегрированием и

последующим дифференцированием по длительности возбуждающего импульса изменяющегося во времени заряда энергетических уровней.

Интегрально–дифференциальный метод термоскопии энергетических уровней

Принцип метода рассмотрим на примере структуры барьера Шотки с полупроводником n–типа проводимости с одним уровнем в верхней половине запрещенной зоны, без энергетических уровней на границе раздела металл—полупроводник (рис. 1).

Инжекция малого заряда ΔQ в ОПЗ меняет положение исследуемого уровня E_t относительно уровня Ферми (см. рис. 1, *б*). При этом происходит перезарядка E_t в окрестности L с постоянной времени τ, которая зависит от скорости захвата на уровень и выброса в зоны электронов. С учетом температурной зависимости тепловой скорости носителей заряда V_T и эффективной плотности состояний в зонах $N_C(N_V) = N$ формула для постоянной времени ухода электронов с донорного уровня в зону проводимости (возрастание плотности объемного заряда ОПЗ) будет иметь вид [4]

$$\tau = \frac{1}{\sigma V_T N}\exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right) = \frac{T^{-2}}{\sigma s}\exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right), \qquad (1)$$

где σ — сечение захвата носителей заряда; E_c, E_t — энергии дна зоны проводимости и глубокого уровня в запрещенной зоне соответственно; kT — тепловая энергия; k — постоянная Больцмана; T — температура; s — параметр полупроводника: $s = 2\left(\frac{2\pi m^* k}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{3k}{m^*}\right)^{1/2}$ (здесь ведено другое, чем в работе [4], обозначение этого параметра; h — постоянная Планка; m^* — эффективная масса электрона).

Для рассматриваемого примера коэффициент теплового выброса электронов с уровня E_t в зону проводимости больше коэффициента теплового выброса электронов из зоны проводимости на уровень. Поэтому $\sigma = \sigma_n$, $N = N_c$, $s = s_n$, $V = V_{Tn}$. К тому же будем считать, что время выброса электронов с уровня и время их захвата на уровень одинаковы.

Далее введем обозначения: $1/\sigma_n s_n = \eta$ и $(E_c - E_t) = \Delta E_t$; в результате формула (1) примет вид

$$\tau = \eta T^{-2}\exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right), \qquad (2)$$

где $b = k/q$; q — элементарный заряд; ΔE_t выражено в эВ.

Принятые условия позволяют построить емкостную модель ОПЗ барьера Шотки, включенную в цепь обратной отрицательной связи операционного усилителя (рис. 2). На рис. 2 C_b — часть барьерной емкости, определяемая зарядом ионов легирующей примеси с малой энергией ионизации, такой, что при используемых температурах эксперимента уровень Ферми всегда ниже уровня примеси, т. е. $C_b(T) = const$; C_t — емкость донорных центров с глубокими уровнями; R_t — сопротивление перезарядке глубоких уровней; C_0 — емкость входного конденсатора, создающего режим инжекции в ОПЗ малого заряда $Q_0 = UC_0$; U — амплитуда входного напряжения меандра. Постоянная времени перезарядки глубоких центров R_tC_t выражается формулой (2).

При подаче, к примеру, на входной конденсатор C_0 импульса меандра положительной полярности заряд Q_0 перераспределяется между C_b и C_t. Емкость C_b заряжается практически мгновенно до Q_0, а затем в течение времени действия импульса разряжается на емкость C_t с постоянной времени τ. Переходной процесс изменения заряда на C_b описывается зависимостью

$$Q_b(t) = Q_0\left\{1 - B\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2}\exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right)\right]\right\}, \qquad (3)$$

где $B = C_t/(C_b + C_t)$.

Напряжение на выходе операционного усилителя $u(t) = Q_b(t)/C_b$ будет изменяться по той же зависимости с учетом инверсии полярности. В работе [1]

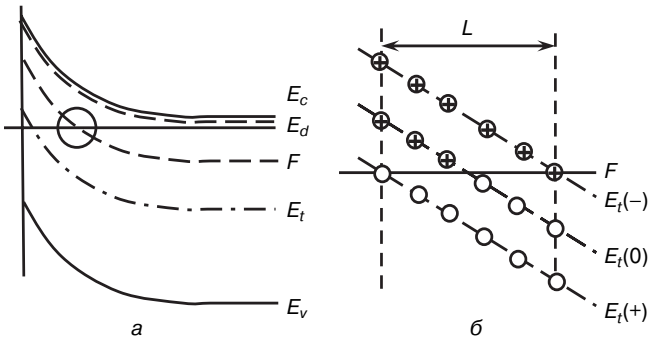

Рис. 1. Энергетическая диаграмма барьера Шотки на основе полупроводника n–типа проводимости с одним донорным уровнем в верхней половине запрещенной зоны (*а*); фрагмент энергетической диаграммы в области пересечения уровня E_t с уровнем Ферми (*б*) при малом обратном смещении $E_t(-)$, при прямом смещении $E_t(+)$ и без смещения $E_t(0)$

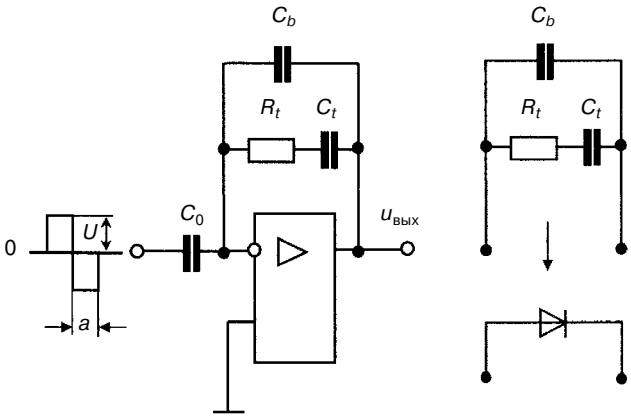

Рис. 2. Измерительный блок релаксации заряда барьерной емкости.
R_t, C_t — модельные параметры глубоких уровней

измерение разности напряжений в разные моменты времени (временно́е окно) при темературе сканирования позволяет определить температуру максимума разности напряжений. Повторяя эти измерения при различных временны́х окнах, из графика с координатами

$$\ln\left(\tau T^2\right) = f\left(\frac{1}{kT}\right). \quad (4)$$

По тангенсу наклона этой зависимости определяют энергию ионизации уровня E_t.

В представленном методе роль временно́го окна выполняет длительность импульса инжекции заряда Q (см. рис. 2). Однако, в отличие от работы [1], напряжение с выхода операционного усилителя затем интегрируется интегратором на операционном усилителе (рис. 3). Напряжение на выходе интегратора в зависимости от температуры будет изменяться в соответствии с выражением

$$U_{\text{вых}}(T) = \frac{Q_0}{aC_0}\int_0^a \left\{1 - B\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2}\exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right)\right]\mathrm{d}t\right\}. \quad (5)$$

Так как интегратор выполняет роль синхронного детектора по частоте и длительности временно́го окна, то интегрирование проводится по длительности временно́го окна, в котором наблюдается релаксация заряда.

Расчетные температурные зависимости $U_{\text{вых}}(T)$ представлены на рис. 4, *а* для двух значений временны́х окон $a_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ с и $a_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ с. Примем $\Delta E_t = 0{,}2$ эВ, $\eta = 1 \cdot 10^{-6}$ с, а $B = 0{,}1$.

Из вида этих зависимостей следует, что их дифференциалы по температуре имеют максимум, и формула дифференциала имеет вид

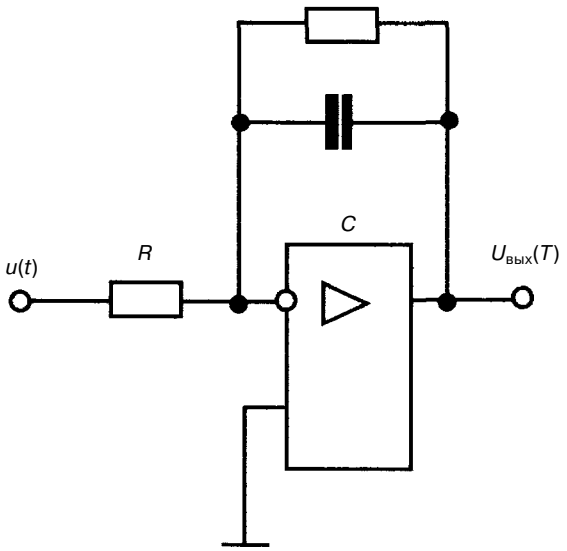

Рис. 3. Интегратор измерительного комплекса на операционном усилителе

$$\frac{\mathrm{d}U_{\text{вых}}}{\mathrm{d}T} = B\left[\frac{2\left(e^{-p}-1\right)}{Tp} + \frac{e^{-p}\left(\frac{2p}{T} + \frac{\Delta E_t p}{bT^2}\right)}{p} + \frac{\Delta E_t}{bT^2 p}\left(e^{-p}-1\right)\right], \quad (6)$$

где $p = a/\tau = a/[\eta T^{-2}\exp(\Delta E_t/bT)]$.

Анализ выражения (6) при различных размерах временно́го окна показал, что при температуре пика отношение $a/\tau = const = 1{,}793$ и не зависит от η и ΔE_t. Из этого следует, что достаточно двух температурных сканирований при двух величинах временны́х окон a_1 и a_2, чтобы по полученным спектрам определить энергию ионизации ΔE_t из формулы

$$\Delta E_t = b\frac{\ln\left[\frac{a_1}{a_2}\left(\frac{T_{m_1}}{T_{m_2}}\right)^2\right]}{\frac{1}{T_{m_1}} - \frac{1}{T_{m_2}}}, \quad (7)$$

где T_{m_1} и T_{m_2} — температуры максимумов пиков спектров при a_1 и a_2 соответственно.

Можно также показать, что при температуре максимума производной T_m для одного сканирования соотношение между значением максимума производной $\left(\frac{\mathrm{d}U_{\text{вых}}}{\mathrm{d}T}\right)_{\max}$ и энергией ΔE_t имеет вид

$$\left(\frac{\mathrm{d}U_{\text{вых}}}{\mathrm{d}T}\right)_{\max} = \frac{B}{bc}\frac{\Delta E_t}{T_m^2}, \quad (8)$$

где c — коэффициент, слабо зависящий от ΔE_t и η: $c = 2{,}75 \div 2{,}845$ при $\eta = 1 \cdot 10^{-6}$ с и $c = 2{,}98 \pm 0{,}02$ при $\eta = 1 \cdot 10^{-8}$ с для $\Delta E_t = 0{,}1 \div 0{,}4$ эВ. Используя уравнение (8), можно рассчитать энергию ΔE_t:

$$\Delta E_t = \frac{bc}{B}T_m^2\left(\frac{\mathrm{d}U_{\text{вых}}}{\mathrm{d}T}\right)_{\max}. \quad (9)$$

При приведенных вариациях коэффициентов c погрешность определения энергии активации без учета аппаратурной погрешности и погрешности построения температурного спектра не превышает 2—3 %. Таким образом, при температурном дифференцировании достаточно одного прохода температурного сканирования, чтобы иметь данные для определения энергии ионизации зарядового центра.

Другой способ получения температурного спектра — дифференцирование уравнения (5) по ширине временно́го окна a:

$$U(T) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\left\{\frac{Q_0}{aC_0}\int_0^a \left\{1 - B\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta T^{-2}\exp\left(\frac{\Delta E_t}{bT}\right)}\right)\right]\mathrm{d}t\right\}\right\}. \quad (10)$$

При этом способе на спектре определяют температуры T_1 и T_2, соответствующие значениям спектральной кривой на уровне 0,5 от максимума. Энергию ионизации центра рассчитывают по формуле

$$\Delta E_t = b\frac{\ln\left[g\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2\right]}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}, \qquad (11)$$

где $g \approx 17{,}5$ — коэффициент, слабо зависящий от энергии ионизации и η. Нужно заметить, что это значение коэффициента справедливо для математического дифференцирования по формуле (9). Реально в эксперименте проводят построение температурных зависимостей (5) при различных значениях временно́го окна a_1 и a_2, (см. рис. 4, *а*), затем воспроизводится температурный спектр (см. рис. 4, *б*) с использованием формулы

$$U(T) = \frac{U_{\text{вых}_1}(T) - U_{\text{вых}_2}(T)}{a_1 - a_2}, \qquad (12)$$

где $U_{\text{вых}_1}(T)$, $U_{\text{вых}_2}(T)$ — температурные зависимости интегралов (5) при соответствующих размерах временны́х окон.

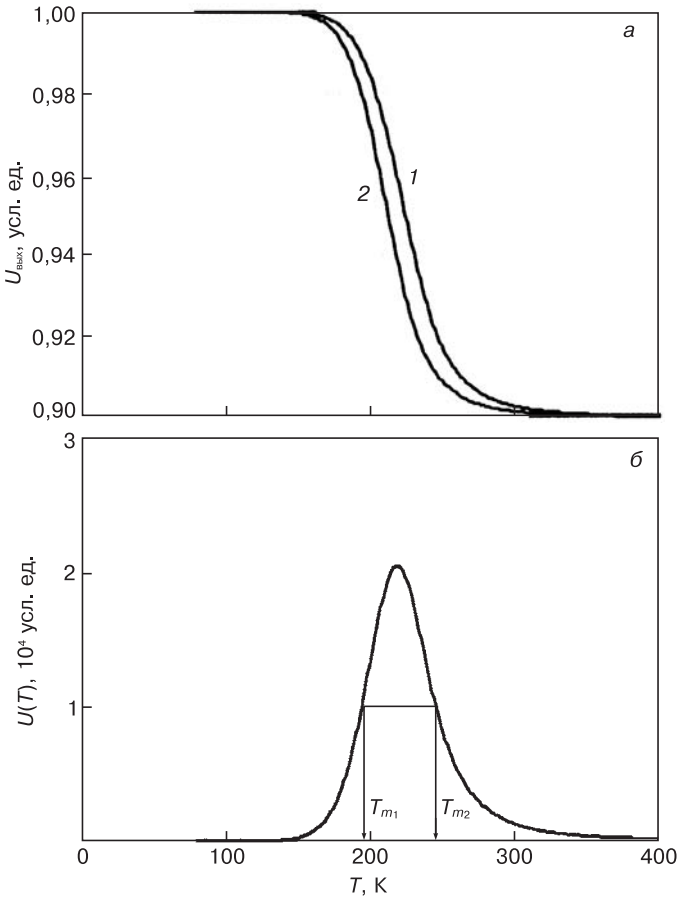

Рис. 4. Вид модельных температурных зависимостей напряжения на выходе интегратора при температурном сканировании для различных значений временны́х окон (*а*) и температурный спектр для разности зависимостей *1* и *2* (*б*):
1 — $a_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ с; *2* — $a_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ с

Коэффициент g при этом зависит от соотношения a_1/a_2. Так, при $a_1/a_2 = 2g = 18{,}38$, а при $a_1/a_2 = 4g = 21{,}78$. Чем больше отношение a_1/a_2, тем больше коэффициент g.

В описываемом методе временно́е дифференцирование осуществляют аппаратурным способом путем модулирования ширины временно́го окна, а температурный спектр получают при одном температурном сканировании. Для повышения точности определения ΔE_t нужно проводить несколько сканирований. Погрешность определения энергии ионизации ΔE_t этим способом также не превышает 2—3 %.

Выбор температур на уровне 0,5 максимума пика спектра непринципиален. Можно выбрать и другое сечение. При этом изменится значение коэффициента g. Просто до уровня 0,5 пик достаточно симметричен, меньше сказывается на погрешности определения ΔE_t разность температур $\left(\frac{1}{T_{m_1}} - \frac{1}{T_{m_2}}\right)$. Очевидно, что такой способ наиболее привлекателен: он не требует многократного температурного сканирования, прост в аппаратурном осуществлении и компьютерном управлении, а также в применении расчетных программ.

Концентрацию центров с глубокими уровнями и сечение захвата определяют известными способами [4].

Результаты и их обсуждение

Ниже приведены экспериментальные результаты исследования энергетических уровней в запрещенной зоне ОПЗ светодиодной структуры зеленого свечения на основе AlGaN/InGaN/GaN с активным p–слоем. Измерения проводили на созданной в рамках работы установке. Структуру устанавливали в цепь обратной отрицательной связи операционного усилителя (см. рис. 2) и помещали в массивный медный контейнер, который позволял осуществлять медленное охлаждение и нагрев в диапазоне температур 80—320 К в течение 1 ч. Сигнал спектра снимали с выхода интегратора. В качестве датчика температуры использовали эмиттерный переход транзистора КТ 315 при прямом токе через него 10 мкА. Прямое напряжение на p—n–переходе было прямо пропорционально абсолютной температуре исследуемого объекта, так как они располагались в непосредственном контакте. Чувствительность датчика по температуре составляла 2 мВ/К. Частота меандра с разных каскадов генератора прямоугольных импульсов составляла 256 и 512 кГц с амплитудой 200 мВ. Модулирование ширины окна осуществлялось мультиплексированием выходов генератора с частотой 4 кГц.

На рис. 5 представлен температурный спектр, построенный согласно выражению (10). На общем спектре явно выделяются два пика. Однако форма

Параметры энергетических уровней, соответствующих пикам экспериментального температурного спектра

Параметры	№ пика									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔE_t, эВ	0,14	0,2	0,13	0,135	0,145	0,15	0,19	0,195	0,205	0,21
$\tau \cdot 10^9$, с	8	520	2	4	15	52	25	135	880	4200
$\sigma \cdot 10^{15}$, см^2	26	0,4	100	50	14	4	8	1,5	0,23	0,05
$N \cdot 10^{-14}$, см$^{-3}$	1,77	21,5	1,0	1,3	2,0	2,9	2,5	14,0	8,3	4,3
Примечание: Погрешность параметров — в пределах ±7 %.										

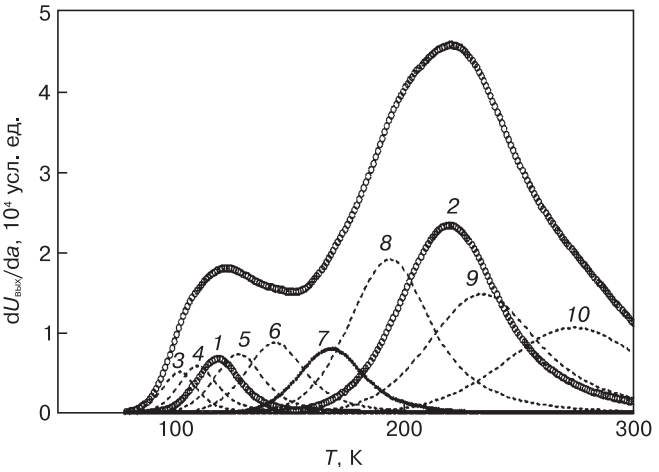

Рис. 5. Экспериментальный спектр дифференциала по разности временных окон температурной зависимости интеграла релаксирующего заряда глубоких уровней

этих пиков не соответствует теоретической зависимости. Подбором дополнительных пиков, параметры которых указаны в таблице, было получено хорошее согласие экспериментального спектра и суммарного спектра с дополнительными пиками. В таблице даны значения параметров энергетических уровней, соответствующих спектру пиков *1—10*. Для акцепторного GaN $s = 4{,}87 \cdot 10^{21}$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1} \cdot$ К$^{-2}$.

Выделенные на рис. 5 пики *1* и *2* соответствуют акцепторным центрам магния и вакансий галлия V_{Ga} [5, 6]. Пики *3—10* вероятнее всего отражают сложный спектр точечных дефектов либо спектр Mg, указанный в работе [6]. Общая концентрация центров с глубокими уровнями по результатам измерений составила $6 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$, что коррелирует с данными при моделировании поведения деградации светодиодов на основе AlGaN/InGaN/GaN, полученными в работе [7].

Заключение

Предложен принципиально новый метод измерения параметров энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводников от 0,07 до 0,4 эВ, основанный на интегрировании релаксирующего заряда этих уровней и дифференцировании интеграла заряда модулированием ширины временнóго окна импульса напряжения смещения малой амплитуды.

Представлен математический аппарат предложенного метода, позволяющий моделировать температурный спектр энергетических уровней. Показано, что определение энергетического положения глубокого уровня возможно при одном проходе температурного сканирования, что снижает трудоемкость эксперимента.

Проведено экспериментальное исследование энергетических уровней в светодиодной структуре зеленого свечения на основе AlGaN/InGaN/GaN. Выявлены уровни $\Delta E_t = 0{,}14 \pm 0{,}01$ эВ и $\Delta E_t = 0{,}2 \pm 0{,}015$ эВ, предположительно принадлежащие V_{Ga} и Mg соответственно.

Библиографический список

1. **Lang, D. V.** Deep–level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45, N 7. – P. 3023—3032.

2. **Sah, C. T.** Thermally stimulated capacitance (TSCAP) in *p*—*n*–junctions / C. T. Sah, W. W. Chan, H. S. Fu, J. W. Walker // Appl. Phys. Lett. – 1972. – V. 20, N 5. – P. 193—195.

3. **Sah, S. T.** Thermally simulated capacitance for shallow majority–carrier traps in the edge region of semiconductor junctions / S. T. Sah, J. W. Walker // Ibid. – 1973. – V. 22, N 8. – P. 384—385.

4. **Berman, L. S.** Emkostnaya spektroskopiya glubokih centrov v poluprovodnikah / L. S. Berman, A. A. Lebedev. – L. : Nauka, 1981. – 76 p.

5. **Bougrov, V.** Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / V. Bougrov, M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, A. Zubrilov. – N. Y. : Wiley, 2001. – P. 1—50.

6. **Strite, S.** GaN, AlN and InN: A Review / S. Strite, H. Morcos // J. Vac. Sci. Tecnol. B. – 1992. – V. 10, N 4. – P. 1237—1266.

7. **Manyahin, F. I.** Vliyanie rezhimov ekspluatacii svetodiodov na process defektoobrazovaniya v oblasti p–n perehoda i snizhenie kvantovogo vyhoda / F. I. Manyahin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2010. – N 3. – P. 47—51.

УДК 621.315.592

СПОСОБ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЙ ОБРАЗЦА ВЫСОКООМНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА И КОНТАКТОВ К ОБРАЗЦУ

© *2013 г.* В. А. Голубятников, Ф. И. Григорьев, А. П. Лысенко, Н. И. Строганкова, М. Б. Шадов, А. Г. Белов*, В. Е. Каневский*

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
****Открытое акционерное общество «Государственный научно–исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»***

Предложен метод раздельного определения сопротивлений образца–двухполюсника и контактов к нему, который применим к образцам высокоомных полупроводниковых материалов: полуизолирующего арсенида галлия, детекторного теллурида кадмия–цинка (КЦТ) и др. Метод основан на засветке приконтакных областей образца монохроматическим излучением регулируемой интенсивности от светодиодов с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны исследуемого материала. Экстраполяция прямолинейного участка зависимости фототока через образец от тока через светодиоды к оси ординат позволяет найти ток отсечки, после чего по известным значениям тока отсечки и напряжения смещения вычисляют значение сопротивления объема образца. Далее, зная темновое значение тока через образец, можно вычислить суммарное сопротивление контактов образца–двухполюсника.
Метод опробован на образце полуизолирующего арсенида галлия *n*–типа электропроводности. Линейность контактов проверена по вольт–амперным характеристикам. Показано, что сопротивление контактов близко к сопротивлению объема образца, что подтверждает необходимость учета влияния контактов при анализе данных электрофизических измерений.

Ключевые слова: раздельное определение, сопротивление объема образца, сопротивление контактов, высокоомный полупроводник, образец–двухполюсник, засветка приконтактных областей.

Введение

При проведении электрофизических измерений вопрос об электрическом сопротивлении исследуемого образца является одним из важнейших, в особенности, если речь идет об измерениях высокоомных полупроводниковых материалов (полуизолирующий арсенид галлия, детекторный теллурид кадмия–цинка и т. д.). Как правило, сопротивление контактов образца оказывается настолько большим, что полезный сигнал извлечь не удается. Например, при проведении гальваномагнитных измерений на образцах детекторного материала $Cd_{1-y}Zn_yTe$ **(КЦТ)** с удельным электрическим сопротивлением $\rho \geq 10^7$ Ом · см по методу Ван–дер–Пау наблюдается следующий эффект: при смене полярности тока через образец измеряемый сигнал либо вообще не меняет знак, либо знак сигнала меняется, но само значение по модулю заметно (в несколько раз) отличается от предыдущего. При этом невозможно выделить полезный сигнал, а следовательно, и определить значения электрофизических параметров исследуемого образца.

Упомянутый эффект во многом обусловлен именно контактными явлениями и в первую очередь большими переходными сопротивлениями контактов (или приконтактных областей) [1—3]. Если влияние контактов устранить (или, по крайней мере, заметно уменьшить), то можно ожидать, что удастся вычислить значения этих параметров.

Изготовление омических контактов к высокомному материалу КЦТ *p*–типа электропроводности представляет сложную техническую задачу. Существующие методы изготовления таких контактов требуют применения специальных технологий, зачастую весьма трудоемких и дорогостоящих [2—14], причем эффект достигается далеко не всегда. В традиционно применяемых методиках значение удельного сопротивления вычисляют по измеренному значению сопротивления R образца–двухполюсника по стандартной формуле $\rho = (RS)/L$, где S — площадь поперечного сечения образца; L — его длина. Поскольку имеются веские основания предполагать, что сопротивление контактов может быть сравнимо или даже много больше сопротивления самого образца, то ошибка в определении удельного сопротивления оказывается недопустимо большой.

Ниже предложен простой и не требующий сложного специального оборудования метод раздельного определения сопротивления собственно образца и его контактов путем засветки приконтактных областей образца монохроматическим светом регулируемой интенсивности с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны исследуемого образца. Метод

применим в первую очередь к образцам полуизолирующего арсенида галлия, детекторного теллурида кадмия–цинка, хотя, в принципе, может быть распространен и на другие полупроводниковые материалы с высоким удельным сопротивлением.

Метод раздельного определения сопротивления

На рис. 1 представлена традиционная схема измерения сопротивления образца–двухполюсника (*а*) и схема измерений по предложенному методу (*б*).

В предложенной авторами методике схема эксперимента выглядит как показано на рис. 1, *б*. Образец тот же самый, что и в предыдущем варианте, но вся его поверхность, за исключением малых областей вблизи контактов, закрыта светонепроницаемым покрытием. Для уменьшения сопротивления контактов осуществляют засветку приконтактных областей [15]. Для засветки используют светодиоды, испускающие монохроматический свет с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны исследуемого полупроводника. При этом можно считать, что интенсивность излучения светодиодов пропорциональна прямому току через них.

Эквивалентная схема образца–двухполюсника может быть представлена в виде, изображенном на рис. 2. Контакты предполагаются омическими; для простоты будем считать сопротивления левого и правого контактов одинаковыми.

Зафиксируем выходное напряжение источника питания (в процессе проведения измерений оно должно оставаться постоянным). Тогда для тока через образец в отсутствие засветки будет справедливо соотношение

$$I_{\text{обр}} = \frac{U}{2R_{\text{к}} + R_{\text{обр}}}. \qquad (1)$$

Если теперь приконтактные области образца засвечивать с помощью светодиодов, тогда в цепи появляется дополнительный фототок $I_{\text{ф}}$, связанный с возникновением дополнительных свободных носителей заряда. В этом случае полный ток, измеряемый включенным в цепь амперметром, будет равен сумме токов: $I = I_{\text{обр}} + I_{\text{ф}}$. Принимая во внимание соотношение (1) и учитывая, что $I_{\text{ф}}$ пропорционален току через светодиоды ($I_{\text{ф}} = kI_{\text{сд}}$, где k — некий коэффициент пропорциональности, $I_{\text{сд}}$ — ток через светодиоды), получим

$$I = kI_{\text{сд}} + \frac{U}{2R_{\text{к}} + R_{\text{обр}}}. \qquad (2)$$

Предположим далее, что, освещая приконтактные области образца, мы уменьшили сопротивление контактов настолько, что стало выполняться условие $2R_{\text{к}} << R_{\text{обр}}$, тогда зависимость $I = f(I_{\text{сд}})$ будет стремиться к прямой линии (рис. 3, кривая *2*) [15].

Пересечение этой прямой с осью ординат дает значение тока отсечки $I_{\text{отс}} = U/R_{\text{обр}}$ (см. формулу (2)), а тангенс угла наклона — угловой коэффициент k. Зная U и $I_{\text{отс}}$, легко вычислить значение $R_{\text{обр}}$, а вслед за ним и значение сопротивления контактов:

$$2R_{\text{к}} = \frac{U}{I_0} - R_{\text{обр}}. \qquad (3)$$

Методика проведения измерений

Процедура определения $R_{\text{обр}}$ и $2R_{\text{к}}$ состоит в следующем. Записывают так называемую люкс–амперную характеристику исследуемого образца — зависимость тока через образец (измеряют включенным в цепь амперметром) от тока через светодиоды (измеряется другим амперметром, не показанным на рис. 2): $I = f(I_{\text{сд}})$. Далее на кривой выбирают прямолинейный участок, соответствующий достаточно большому значению тока через светодиоды, который экстраполируют до пересечения с осью ординат (см. рис. 3); точка пересечения определяет $I_{\text{отс}}$.

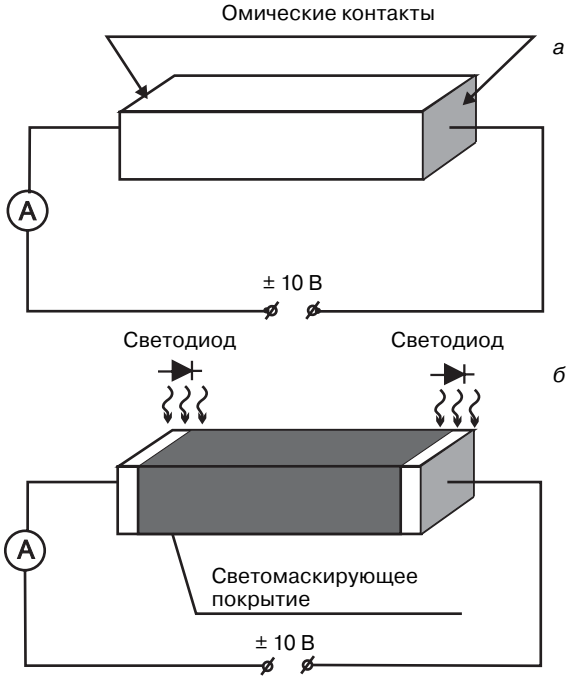

Рис. 1. Традиционная схема измерения сопротивления образца–двухполюсника (*а*) и схема измерения методом раздельного определения сопротивления (*б*)

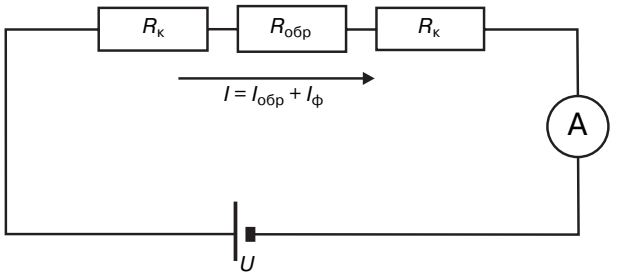

Рис. 2. Эквивалентная схема образца–двухполюсника, включенного в электрическую цепь:
$R_{\text{к}}$ — сопротивление контакта; $R_{\text{обр}}$ — сопротивление собственно образца; U — напряжение источника; $I_{\text{обр}}$ — ток через образец в отсутствие засветки; $I_{\text{ф}}$ — добавочный фототок, вызванный засветкой

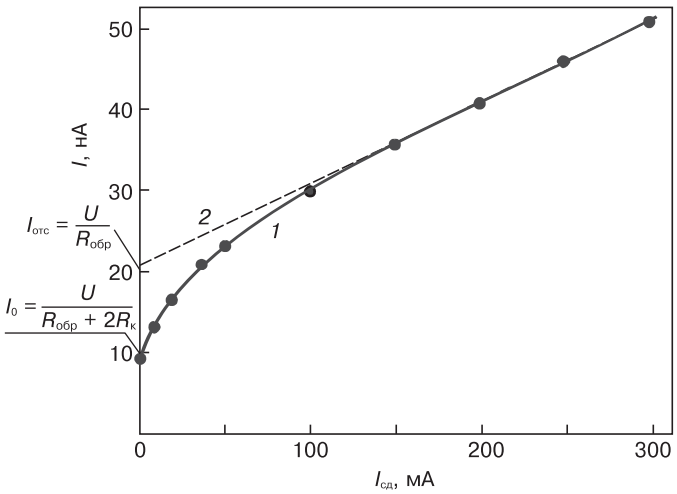

Рис. 3. Зависимость тока через образец от тока через светодиоды:
1 — экспериментальная кривая; *2* — аппроксимация прямой линией

Затем по известным значениям U и $I_{отс}$ вычисляют значение $R_{обр} = U/I_{отс}$. Точка пересечения кривой $I = f(I_{сд})$ с осью ординат, отвечающая нулевому значению тока через светодиоды, дает значение I_0; далее по известным значениям U, I_0 и $R_{обр}$ по формуле (3) вычисляют значение сопротивления контактов.

Отметим, что принципиальное значение имеет наличие на кривой $I = f(I_{св})$ прямолинейного участка, причем, чем он длиннее, тем точнее будут определяться значения перечисленных параметров.

Описываемая методика опробована на квадратном образце полуизолирующего арсенида галлия n–типа электропроводности (10×10 мм^2). Индиевые контакты наносили с помощью пайки на лицевую грань образца по углам, а засвечивали области вблизи контактов, расположенных по диагонали (двухполюсник). Вольт–амперные характеристики всех четырех контактов были линейными; напряжение питания составляло 10 В. В качестве источников монохроматического излучения использовали светодиоды марки EDEF–1LS3 (длина волны излучения в максимуме — 740 нм).

Из полученных данных следует, что сопротивление объема образца составляет $R_{обр} = 5{,}35 \times \times 10^8$ Ом; а суммарное сопротивление контактов — $2R_к = 5{,}55 \cdot 10^8$ Ом. В данном случае суммарное переходное сопротивление контактов оказалось близким к сопротивлению объема образца.

На этом же образце были выполнены измерения по методу Ван–дер–Пау в отсутствие засветки приконтактных областей и определено значение «темнового» удельного сопротивления ($5{,}9 \cdot 10^7$ Ом · см).

Целесообразно было бы провести сравнение данных, полученных разными методами. Следует, однако, иметь в виду, что в методе Ван–дер–Пау определяется не сопротивление образца, как таковое, а его удельное сопротивление. При этом остается не ясным, как именно по известному значению удельного сопротивления вычислить сопротивление квадратного образца в случае, когда контакты нанесены не по углам, а на лицевую грань образца. Кроме того, не понятно, какую роль в методе Ван–дер–Пау играют контакты, так как сопротивление их не известно и может быть очень большим (см. выше).

Следовательно, такое сравнение провести не удается: в методе Ван–дер–Пау и в методике, предложенной авторами, определяются значения разных физических величин, так что данный вопрос представляет собой предмет самостоятельного исследования.

Заключение

Предложен метод раздельного определения сопротивления образца–двухполюсника и контактов к образцу, основанный на засветке приконтакных областей образца монохроматическим излучением регулируемой интенсивности с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны исследуемого материала. Метод применим к образцам высокоомных полупроводниковых материалов.

Метод опробован на образце полуизолирующего арсенида галлия. Показано, что суммарное сопротивление двух контактов приблизительно равно сопротивлению объема образца.

Провести сравнение полученных данных с результатами гальваномагнитных измерений по методу Ван–дер–Пау не представляется возможным, поскольку измеряются значения разных физических величин: сопротивления и удельного сопротивления.

Библиографический список

1. **Jaeger, H.** Transition resistances of ohmic contacts to p–type CdTe and their time–dependent variation / H. Jaeger, E. Seipp // J. Electron. Mater. – 1981. – V. 10, N 3. – P. 605—618.

2. **Brinkman, A. W.** Contacts to Cd/Zn/Te/Se compounds / A. W. Brinkman // Properties of Narrow Gap Cadmium–Based Compounds. – London (UK) : INSPEC, 1994. – P. 575—581.

3. **Brun, D.** Low resistance ohmic contact on n–CdTe / D. Brun, B. Daudin, E. Ligeon // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65, N 4. – P. 475—477.

4. **Klevkov, Yu. V.** Vliyanie passivacii poverhnosti p–CdTe v $(NH_4)_2S_x$ na vol't–ampernye harakteristiki kontaktov / Yu. V. Klevkov, S. A. Kolosov, A. F. Plotnikov // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2006. – T. 40, Iss. 9. – P. 1074—1078.

5. **Blank, T. V.** Mehanizm protekaniya toka v omicheskih kontaktah metall—poluprovodnik / T. V. Blank, Yu. A. Gol'dberg // Ibid. – 2007. – T. 41, Iss. 11. – P. 1281—1308.

6. **Kovalev, A. N.** Sovremennye metody usovershenstvovaniya polevyh AlGaN/GaN–geterotranzistorov / A. N. Kovalev // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2007. – N 2. – P. 4—17.

7. **Vikulin, I. M.** Fizika poluprovodnikovyh priborov / I. M. Vikulin, V. I. Stafeev. – M. : Sovetskoe radio, 1980. – P. 22.

8. **Stafeev, V. I.** Termoelektricheskie i drugie yavleniya v strukturah s neravnovestnymi nositelyami zaryada i nanochasticami / V. I. Stafeev // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2009. T. 43, Iss. 5. – P. 636—639.

9. **Ruzin, A.** Simulation of Schottky and ohmic contacts on CdTe / A. Ruzin // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109, Iss. 1. – P. 014509.

10. **Mahnii, V. P.** Poluizoliruyushie sloi tellurida kadmiya / V. P. Mahnii // Zhurnal tehn. fiziki. – 2005. T. 75, Iss. 11. – P. 122—123.

11. **Kosyachenko, L. A.** Osobennosti mehanizma elektroprovodnosti poluizoliruyushih monokristallov CdTe / L. A. Kosyachenko, O. L. Maslyanchuk, S. V. Mel'nichuk, V. M. Sklyarchuk, O. V. Skl-

yarchuk, T. Aoki // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2010. – T. 44, Iss. 6. – P. 729—734.

12. **Belyaev, A. P.** Vliyanie metoda sinteza na svoistva plenok tellurida kadmiya, sintezirovannyh v rezko neravnovesnyh usloviyah / A. P. Belyaev, V. P. Rubec, V. V. Antipov, E. O. Eremina // Ibid. – 2010. T. 44, Iss. 7. – P. 978—980.

13. **Kosyachenko, L. A.** Self–compensation limited conductivity in semi–insulating indium–doped $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ crystals / L. A. Kosyachenko, S. V. Melnychuk, O. L. Maslyanchuk, V. M. Sklyarchuk, O. F. Sklyarchuk, M. Fiederle, C. P. Lambropoulos // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – P. 013705.

14. **Kolosov, S. A.** Povedenie Bi v reshetke CdTe i effekt kompensacii v CdTe : Bi / S. A. Kolosov, V. S. Krivobok, Yu. V. Klevkov, A. F. Adiyatullin // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2013. – T. 47, Iss. 4. – P. 538—545.

15. **Golubyatnikov, V. A.** Fotoemissiya svobodnyh nositelei zaryada v vysokoomnyi poluprovodnik pri osveshenii omicheskih kontaktov / V. A. Golubyatnikov, A. G. Belov, F. I. Grigor'ev, A. P. Lysenko, N. I. Strogankova, M. B. Shadov // Materialy XX yubileinoi nauchno–tehn. konf. «Vakuumnaya nauka i tehnika». – M., 2013. – P. 220—222; 358.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

N.I. Kargin[1], A.O. Sultanov[1], A.V. Bondarenko[2], V.P. Bondarenko[2], S.V. Redko[2] and A.S. Ionov[3], *[1]National Research Nuclear University MEPhI, [2]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, [3]OJSC «OKB–Planeta»*

Formation and Structure of Mesoporous Silicon 4

This article presents research results on the formation kinetics and structure of mesoporous silicon layers synthesized by electrochemical anodic treatment in an electrolyte based on a 12 % aqueous solution of hydrofluoric acid. The electrolyte consisted only of deionized water and hydrofluoric acid and contained no organic additives thus avoiding carbon contamination of the porous silicon during anodic treatment. Another distinguishing feature of the work is that all the experiments were conducted for whole silicon wafers 100 mm in diameter rather than for small size samples often used to save silicon. The initial substrates were single crystal silicon wafers brand IES –0,01 cut from Czochralski grown ingots. The thickness of the porous silicon layers, its growth rate and the bulk porosity of porous silicon were estimated as functions of anodic current density and anodic treatment time. The structure of the porous silicon layers and the size and the density of the pore channels investigated using SEM. We found optimum treatment modes allowing one to obtain homogeneous porous silicon layers for subsequent use as buffer layers for epitaxy.

Key words: porous silicon, buffer layer, electrochemical anodic treatment, current density, porosity.

M.N. Drozdov, N.V. Latuchina*, M.V. Stepikhova, V.A. Pokoeva* and M.A. Surin*, *Institute for Physics of Microstructures RAS, *Samara State University*

Oxygen and Erbium Distribution in Diffusion Doped Silicon.....9

The composition of diffusion silicon layers doped by rare earth erbium was investigated. The diffusion source was an erbium oxide layer on the surface of the test silicon wafer. The erbium and oxygen distribution profile in silicon was measured by SIMS. The concentration of electrically active erbium impurity in the diffusion layers on silicon was determined by measuring the surface resistance and carrier mobility during consecutive etching of layers. The erbium diffusion coefficient at 1240 °C was estimated to be $4.8 \cdot 10^{-13}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}. A model of erbium and oxygen simultaneous diffusion was suggested. The model takes into account the association of erbium and oxygen into complexes. The results of numerical simulation and experimental data are in a good agreement for the near–surface region of the diffusion layer.

Key words: diffusion doping, oxygen, erbium, oxide films, secondary ion mass spectroscopy.

V.S. Ezhlov, A.G. Milvidskaya, E.V. Molodtsova and M.V. Mezhennyi*, *JSC Giredmet, *JSC Optron*

Structural Studies of Large [100]–Oriented Czochralski Grown GaSb Single Crystals 13

The properties of Chochralski grown [100] undoped GaSb crystals with diameters > 60 mm have been studied. We found that the dislocation density reduction in large undoped crystals can be achieved both by the well known technological approaches and by isovalent impurity (indium) doping. We show that the introduction of two additional annealing stages, one being close to the moment the crystal reaches the target diameter (the length of this stage is 1 hour, the temperature being close to the melting point) and the other being 3 h long post–growth annealing at 650 °C, reduces the dislocation density in ~60 mm diameter crystals to (3—5) $\cdot$ 10^3 cm^{-2}. We found that dislocations in large GaSb crystals form in two distinct temperature ranges as evidenced by the difference in the morphology of the dislocation traces. The dislocation critical stresses were identified in the 420—690 °C temperature range. It is demonstrated that isovalent doping (In, concentration in the range (2—4) $\cdot$ 10^{18} cm^{-3} leads to a significant increase in dislocation critical stresses and, accordingly, to a drastic decrease in the average dislocation density to (4—5) $\cdot$ 10^2 cm^{-2}. This opens new prospects for obtaining large low dislocation density GaSb crystals.

Key words: gallium antimonide, single crystal, Czochralski method, defects, dislocation density, doping.

A.G. Belov, V.A. Golubiatnikov*, F.I. Grigor'ev*, A.P. Lysenko*, N.I. Strogankova* and M.B. Shadov, *Joint Stock Company «Giredmet», *National Research University Higher School of Economics*

The Influence of Illumination upon Electrophysical Parameters of CdTe Sample Contacts..... 18

Voltage–current characteristics (VIC's) were investigated and electric resistivity and Hall coefficient measurements of high–ohmic cadmium telluride samples were made at room temperature. The samples were cut from ingots grown by traveling heater method and doped with chlorine ($2 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} in load). Indium and gold were used as contact materials.

Galvanomagnetic measurements were made at square–form samples using the Van der Pau method in magnetic fields $B \leq 1.5$ Tl. The near–contact regions were illuminated by white light of variable intensity; the VIC's were investigated also. In addition, the VIC's were investigated when the sample was illuminated by monochromatic 480 nm light through gold–covered sides of the sample.

The experiments showed that illumination of the near–contact region leads to a considerable decrease of sample resistance (by 2—3 orders of magnitude). The VIC's had linear shapes and in most cases came through the origin of coordinates. With an increase in the light intensity the angle between the *X*–axis and the VIC straight line increased.

Similar results were obtained when monochromatic light passed through gold–covered sides of the sample.
We show that illumination of the near–contact region allows measuring the electrical resistivity and the Hall coefficient of the sample which is impossible without illumination.

Key words: cadmium telluride, near–contact region illumination, electrical resistivity, Hall coefficient, voltage–current characteristics.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

V.G. Kostishyn[1], B.K Ostafiychuk[2], V.V. Moklyak[3] and A.V. Nuriev[1], *[1]National University of Science and Technology MISIS, [2]V. Stefanik Karpaty National University, [3]G.V. Kurdyumov Institute of Physics of Metals, National Academy of Sciences, Ukraine*

Mossbauer Investigation of Magnetic Polymer Nanocomposites Based on Magnetite and Polyvinyl Alcohol 22

In this work we studied polymer nanocomposites based on Fe_3O_4 nanoparticles and polyvinyl alcohol (PVA) using Mцssbauer spectroscopy. The specimens were synthesized by chemical co–precipitation. The metal carriers were iron chlorides $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, taken in a stoichiometric ratio of 2:1. The precursors were obtained by mixing metal salts with a PVA solution in deionized water. Seven specimens were obtained with polymer concentrations of 3, 5, 7 and 10% in the solution and Fe_3O_4 contents of 30, 45, 60 and 90%. Mцssbauer spectra were recorded using a standard transmission method at 300 K and 90 K. The spectra were processed with the Univem Ms software using direct and gradient methods. The spectra of all the specimens are superpositions of the hyperfine magnetic structure and a doublet. The key goals were to determine the characteristics and structure of the composites as functions of synthesis conditions, understand the nature of the complex spectra and find which phenomena, i.e., superparamagnetism or non–stoichiometry, control the process. The best spectra decomposition providing for the minimum χ^2 were as follows: at 300 K the lines of the hyperfine structure spread out into 5 and 6 sextets and two doublets, and at 90 K, into 9 sextets and two doublets. This number of sextets due to the fact that the spectra represent not only the magnetic phase, but also low–magnetic ones with weaker magnetic fields at Fe^{57} nuclei.
The studies showed that the materials synthesized by us are discrete phases of a magnetic component the composition of which is close to the stoichiometric composition of magnetite with a small superparamagnetic contribution from a non–stoichiometric superparamagnetic component and an intermediate weakly magnetic superposition component. The paramagnetic component of the specimens pertains to the magnetite-maghemite series. The degree of non–stoichiometry of the weakly magnetic component cannot be evaluated, and one can only state this phase to be superparamagnetic.

Keywords: nanoparticles, magnetite, polymer nanocomposite, superparamagnetism, nonstoichiometry, Mцssbauer spectra, weakly magnetic phase, paramagnetic phase, magnetic phase, superparamagnetic phase, PVA.

Yu.A. Fedotova[1], D.K. Ivanov[2], Yu.A. Ivanova[2], A. Saad[3], A.V. Mazanik[2], I.A. Svito[2], E.A. Streltsov[2], A.K. Fedotov[2], S.I. Tyutyunnikov[4] and P.Yu. Apel[4], *[1]National Center for Physics of Particles and High Energies, Belarus State University, Republic of Belarus, [2]Belarus State University, Republic of Belarus, [3]Al–Balqa Applied University, Jordan, [4]Joint Institute for Nuclear Research*

Enhanced Magnetoresistive Effect in Nickel Nanopillar Arrays on Silicon Substrates 29

We show that the magnetoresistive properties of n–Si/SiO_2/Ni nanostructures containing nanogranular nickel pillars in verticals pores of the SiO_2 layer differ considerably from those properties of previously studied nanogranular Ni films electrodeposited onto n–Si wafers. The electrophysical properties of these nanostructures are similar to those of a system consisting of two opposite–connected Si/Ni Shottky diodes.
We studied the magnetoresistance of these structures in the 2—300 K temperature range and in magnetic fields of up to 8 Tl. The studies suggest that at 17—27 K the structures have a positive magnetoresistive effect the magnitude of which depends on the transverse bias applied to the structure and increases with a decrease in the longitudinal current (along the pillars). At 100 nA current, the relative magnetoresistance in a 8 Tl field increased by 500 to 35,000% as the transverse bias varies from 0 to –2 V. The magnetoresistive effect observed in the structures is likely to be related to the effect of the magnetic field on the impact ionization of the impurities causing an avalanche breakdown of the Si/Ni Shottky diode. We prove the possibility of controlling the magnetoresistive effect in n–Si/SiO_2/Ni template structures by applying an additional (transverse) electric field to the nanostructure between the silicon substrate (functioning as the third electrode) and the nickel nanopillars.

Keywords: Schottky's barriers, silicon, magnetoresistance, magneto–resistive effect, nanostructures, nickel.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

V.V. Rumyantsev and S.A. Fedorov, *A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences, Donetsk, Ukraine*

Peculiarities of Propagation of Electromagnetic Excitation in Imperfect 1D Si/LC Photonic Crystal 34

We show that the optical characteristics of an imperfect photonic crystal can vary significantly due to the transformation of the photon mode spectrum caused by the presence of impurity layers. The photonic mode spectrum has been studied using the model of imperfect superlattice of a one–dimensional crystal with two elements (layers) in the unit cell: the first layer is silicon, and the second one is the liquid crystal. Peculiarities of the dependence of the lowest band gap on the concentration of randomly embedded admixture layers (including plasma layers) in that system have been studied. The theory developed on the basis of virtual crystal approximation allows carrying out numerical calculations of the concentration dependence of the corresponding optical characteristics. This latter advantage significantly expands the possibilities for simulation of similar composite materials with predetermined properties.

Key words: photonic crystal, silicon, liquid crystal, plasma, admixture layer, bandgap, virtual crystal approximation.

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

V.N. Murashev[1], S.A. Legotin[1], A.A. Krasnov[1], A.A. Dudkin[2] and D.A. Zezin[3], *[1]National University of Science and Technology MISIS, [2]KVANT Research and Production Enterprise,[3]National Research University Moscow Energy Institute*

Degradation of Three–Junction Amorphous Si : H Based Solar Cells 39

The operating experience of hydrogenated amorphous silicon (a–Si : H) based solar cells has shown that besides their low efficiency this type of photovoltaics degrade much faster compared to single crystal based solar cells. As far as the processes determining the degradation of amorphous materials based solar cells

are not well studied, and the degradation of similar cells without light exposure has also been reported, we conducted an experiment to compare the temporal change characteristics of main solar cell parameters in darkness and under natural light. The demonstration of short circuit current reduction in darkness aged solar cells should be considered as one of the most interesting results of the work. Moreover we have shown that the change of this parameter is on average the same for the illuminated cells, while for some cells short circuit current reduction is substantially higher. This is indicative of the fact that the observed effect is not related to the Staebler—Wronski effect.

Key words: solar cell degradation, thin film solar cells, hydrogenated amorphous silicon, *a*–Si:H, dispersion curves, Staebler–Wronski effect.

S.V. Bytkin[1], T.V. Kritskaya[2] and S.P. Kobeleva[3],
[1]Zaporizhstal Integrated Iron & Steel Works JSC, Ukraine,
[2]Zaporozhye State Engineering Academy, Ukraine,
[3]National University of Science and Technology MISIS

Statistical Analysis of Ge Influence on Radiation and Thermal Stability of the Electrophysical Characteristics of Cz–Si <P> Based Device *n—p—n—p*–Structures 42

The characteristics of low–power and high–power thyristors basen of dislocation–free single crystal silicon doped with germanium to the concentration range $N_{Ge} \sim (0.05—1.5) \cdot 10^{20}$ cm^{-3} have been investigated. The criterial parameters of thyristors exposed to radiation and high temperature gradients have been estimated using experimental data processing methods in the STATISTICA and MathCAD environments. We show the appropriateness of using germanium doped silicon for increasing the thermal stability and radiation strength of the devices exposed to γ–radiation in the range of doses of up to $2.94 \cdot 10^6$ mSv.

Keywords: single crystal, silicon, germanium doping, thyristor, γ–radiation, criterial parameters.

I.D. Loshkarev, A.P. Vasilenko, E.M. Trukhanov, A.V. Kolesnikov, A.S. Ilin, M.A. Putyato, B.R. Semyagyn and V.V. Preobrazhensky, *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Effects of the Formation Method of Early GaP Buffer Monolayers on the Strain State of GaAs Films on Vicinal Si(001) Substrates 48

A significant dependence of the strain state of GaAs film lattice grown by molecular–beam epitaxy (MBE) on the nucleation method of early GaP buffer layers (50 nm) on the vicinal substrate Si(001) 4° around the <011> axis was discovered. GaP growth started layer–by–layer with a gallium or a phosphorus sublayer. If GaP nucleated with a gallium sublayer, the GaAs film has a significant lattice rotation around the <011> axis. If the buffer starts forming with a phosphorus layer the GaAs film evidently rotates around the <001> axis. The film relaxation degree exceeds 100%, and the film is in a laterally strained state. Analysis was carried out using the triclinic distortion model. A reciprocal space scattering map was obtained using *X*–ray diffraction in a three–axis low resolution setup. The map clearly shows that the GaAs film lattice is rotated.

Key words: relaxation, heterosystem, vicinal interfaces

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

V.A. Dan'ko[1], S.O. Zlobin[1], I.Z. Indutnyi[1], I.P. Lisovskyy[1], V.G. Litovchenko[1], K.V. Michailovska[1], P.E. Shepeliavyi[1], E.V. Begun[1,2], *[1]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, [2]Physikalisches Institut, Goethe–Universitaet, Frankfurt am Main, Germany*

Properties of Si Quantum Dots/SiO_x Porous Film Structures Synthesized using the Hydrofluoric Technology.. 52

A detailed study of Si quantum dots/SiO_x film structures synthesized using a new hydrofluoric technology of forming silicon nanoparticles in porous silicon oxide matrices has been performed. A physical mechanism of the effect of chemical treatment in HF vapors in air on the structural and luminescent properties of the film porous systems with nanosized silicon has been suggested. We show that the passivation of the broken bonds on the surface of Si nanoinclusions as a result of the treatment occurs with the participation of oxygen, fluorine and hydrogen atoms, and this effect depletes the nonradiative recombination channel by two orders of magnitude. We suggest a model explaining the blue shift of the photoluminescence spectra as a result of the treatment due to a decrease in the sizes of the Si–QD during the oxidation of their surface layers.

Key words: silicon quantum dots, oxide matrix, chemical treatment, infrared spectroscopy, photoluminescence.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

F.I. Manyakhin,
National University of Science and Technology MISIS

Charge Relaxation Based Integral–Differential Method of Semiconductor Energy Level Temperature Spectroscopy 58

A new method of measuring the parameters of shallow and medium–depth levels in semiconductor band gaps has been presented. The method is based on temperature scanning, hardware integration and subsequent differentiation by the duration of the relaxation charge excitation pulse of the energy levels during the application of a small amplitude displacement meander to the barrier structure. Experimental results of research AlGaN/InGaN/GaN of the structures are resulted.

Key words: low–signal integral–differential method of semiconductor energy level temperature spectroscopy, GaN band gap energy level parameters.

V.A. Golubiatnikov, F.I. Grigor'ev, A.P. Lysenko, N.I. Strogankova, M.B. Shadov, A.G. Belov* and V.E. Kanevsky*, *National Research University Higher School of Economics, *Joint Stock Company «Giredmet»*

The Method of Separate Determination of High–Ohmic Sample Resistance and Contact Resistance 63

The method of separate determination of two–pole sample volume resistance and contact resistance is suggested. The method described is applicable to high–ohmic semiconductor samples: semiinsulating gallium arsenide, detector cadmium–zinc telluride (CZT), etc. The method is based on near–contact region illumination by monochromatic radiation of variable intensity from light emitting diodes with quantum energy exceeding band gap width of investigated material. It is necessary to obtain sample photo–current dependence upon light emitting diode current and to find the straight–line part of this dependence. The extrapolation of this linear part to ordinate axis gives cut–off current value. As bias voltage is known, it is easy to calculate sample volume resistance value. Afterwards, using dark current value, it is possible to determine total contact resistance.
The method was approbated on *n*–type semiinsulating GaAs sample. Contact resistance value was shown to be approximately equal to sample volume resistance. It means that influence of contacts must be taken into account when electrophysical data is analyzed.

Key words: separate determination, sample volume resistance, contact resistance, high–ohmic semiconductor, two–polar sample, near–contact region illumination.

Алфавитный список авторов статей

Апель Павел Юрьевич — доктор физ.–мат. наук, заместитель по научной работе начальника Центра прикладной физики ЛЯР им. Г. Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, ул. Ж. Кюри, д. 6.

Бегун Евгения — младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41; Germany, Frankfurt am Main, Physikalisches Institut, Goethe–Universitaet.

Белов Александр Георгиевич — кандидат физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1.

Бондаренко Анна Витальевна — магистр техн. наук, научный сотрудник, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6.

Бондаренко Виталий Парфирович — кандидат техн. наук, доцент, заведующий НИЛ, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6, e–mail: vitaly@bsuir.edu.by.

Быткин Сергей Витальевич — кандидат техн. наук, начальник отдела маркетинга и информационно–аналитической работы, ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина, 69008, г. Запорожье, Южное ш., д. 72, e–mail: bytkin@bigmir.net.

Василенко Антон Павлович — младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: vap@isp.nsc.ru.

Голубятников Вадим Александрович — ведущий электроник кафедры «Электроники и наноэлектроники» НИУ ВШЭ МИЭМ, 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., 12/4, e–mail: vad.golub@mail.ru.

Григорьев Федор Иосифович — кандидат хим. наук, профессор, НИУ ВШЭ МИЭМ, 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., 12/4, e–mail: fgrigoryev@hse.ru.

Данько Виктор Андреевич — кандидат физ.–мат. наук, в.о. зав. отд., Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Дроздов Михаил Николаевич — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник отдела технологии наноструктур и приборов, Институт физики микроструктур, 603950, г. Нижний Новгород, e–mail: drm@ipm.sci–nnov.ru.

Дудкин Андрей Анатольевич — НПП Квант, 129626, г. Москва, 3–я Мытищинская, д. 16, e–mail: info@npp–kvant.ru.

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

Зезин Денис Анатольевич — НИУ МЭИ, 111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14, e–mail: den–zezin@yandex.ru.

Злобин Сергей Александрович — кандидат физ.–мат. наук, младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Иванов Дмитрий Константинович — кандидат хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4.

Иванова Юлия Александровна — канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4.

Ильин Александр Сергеевич — инженер, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: myx@ngs.ru.

Индутный Иван Захарович — доктор физ.–мат. наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41, e–mail: indutnyy@isp.kiev.ua.

Ионов Александр Сергеевич — зам. генерального директора по науке и развитию, ОАО «ОКБ–Планета», 173004, г. Великий Новгород, ул. Федоровский ручей, д. 2/13, e–mail: ionovas@okbplaneta.ru.

Каневский Владимир Евгеньевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1.

Каргин Николай Иванович — и. о. первого зам. директора, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e–mail: krgn@ya.ru.

Кобелева Светлана Петровна — кандидат физ.–мат. наук, доцент каф. полупроводниковой электроники, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: kob@misis.ru.

Колесников Алексей Викторович — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: kolesn@isp.nsc.ru.

Костишин Владимир Григорьевич — доктор физ.–мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: drvgkostishyn@mail.ru.

Краснов Андрей Андреевич — студент каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: a_krasnov_a@mail.ru

Критская Татьяна Владимировна — доктор техн. наук, профессор кафедры электронных систем Запорожской государственной инженерной академии, Украина, 69006, г. Запорожье, просп. Ленина, д. 226, e–mail: krytskaja@mail.ru.

Латухина Наталья Виленовна — кандидат техн. наук, доцент кафедры радиофизики и полупроводниковой микро– наноэлектроники, ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1, e–mail: natalat@yandex.ru.

Леготин Сергей Александрович — ассистент каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: serlego@mail.ru.

Лисовский Игорь Петрович — доктор физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Литовченко Владимир Григорьевич — чл.–кор. НАНУ, доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. отд. Институт

физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41, e–mail: lvg@isp.kiev.ua.

Лошкарев Иван Дмитриевич — кандидат физ.–мат. наук, младший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: idl@isp.nsc.ru.

Лысенко Александр Павлович — доктор техн. наук, профессор, НИУ ВШЭ МИЭМ, 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., 12/4, e–mail: aplysenko@hse.ru.

Мазаник Александр Васильевич — канд. физ.–мат. наук, доцент, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4.

Маняхин Федор Иванович — доктор физ.–мат. наук, профессор, заведующий кафедрой электротехники и микропроцессорной электроники, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: fman@misis.ru.

Меженный Михаил Валерьевич — вед.инженер, ОАО «Оптрон», 105187, г. Москва, Щербаковская ул., д. 53, e–mail: mvmezh@gmail.com.

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

Михайловская Екатерина Васильевна — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Мокляк Владимир Владимирович — Институт металлофизики НАН Украины им. Г. В. Курдюмова, Украина, 03142, г. Киев, б–р Вернадского, д. 36, e–mail: mvvmcv@mail.ru.

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

Мурашев Виктор Николаевич — профессор, каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: vnmurashev@mail.ru.

Нуриев Александр Вадимович — ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e–mail: nurievav@gmail.com.

Остафийчук Богдан Костянтинович — Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Украина, 76025, г. Ивано–Франковск, ул. Шевченко, д. 57, e–mail: bo@pu.if.ua.

Покоева Валентина Алексеевна — кандидат физ.–мат. наук, доцент кафедры радиофизики и полупроводниковой микро– наноэлектроники, ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1, e–mail: pokoevava@mail.ru.

Преображенский Валерий Владимирович — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: pvv@isp.nsc.ru.

Путято Михаил Альбертович — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: puma@isp.nsc.ru

Редько Сергей Владимирович — аспирант, магистр техн. наук, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6.

Румянцев Владимир Васильевич — доктор физ.–мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Донецкий физико–технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 72, e–mail: rumyants@teor.fti.ac.donetsk.ua.

Саад Анис — профессор, Al–Balqa Applied University, P.O. Box 4545, Amman 11953, Jordan

Свито Иван Антонович — младший научный сотрудник, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4.

Семягин Борис Рэмович — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: sbr@isp.nsc.ru.

Степихова Маргарита Владимировна — кандидат физ.–мат. наук, научный сотрудник отдела физики полупроводников, Институт физики микроструктур РАН, 603950, г. Нижний Новгород, e–mail: mst@ipmras.ru.

Стрельцов Евгений Анатольевич — доктор хим. наук, зав. кафедрой, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4.

Строганкова Наталья Ильинична — кандидат техн. наук, доцент, НИУ ВШЭ МИЭМ, 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., д. 12/4, e–mail: nstrogankova@hse.ru.

Султанов Азрет Оюсович — инженер, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e–mail: karabi86@mail.ru.

Сурин Михаил Александрович — магистрант направления «Физика полупроводников. Наноэлектроника», ГОУ ВПО «Самарский государственный университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1, e–mail: smith_163@mail.ru.

Труханов Евгений Михайлович — доктор физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13, e–mail: trukh@isp.nsc.ru

Тютюнников Сергей Иванович — доктор физ.–мат. наук, нач. отделения научно–методических исследований и инноваций ЛФВЭ им. В. И. Векслера и А. М. Балдина, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, ул. Ж. Кюри, д. 6.

Федоров Станислав Афанасьевич — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Донецкий физико–технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 72.

Федотов Александр Кириллович — доктор физ.–мат. наук, зав. кафедрой, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, просп. Независимости, д. 4, e–mail: fedotov@bsu.by.

Федотова Юлия Александровна — доктор физ.–мат. наук, зав. лабораторией, Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ, Республика Беларусь, 220040, г. Минск, ул. М. Богдановича, д. 153.

Шадов Мухамед Барасбиевич — инженер кафедры «Электроники и наноэлектроники», НИУ ВШЭ МИЭМ, 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., д. 12/4, e–mail: m.b.shadov@gmail.com.

Шепелявый Петр Евгеньевич — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Список статей, опубликованных в 2013 г.

Ю. Ю. Эрвье
О накоплении примеси в адсорбционном слое в процессе легирования при молекулярно–лучевой эпитаксии.....2 4—10

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, Р. И. Аветисов, А. Ю. Зиновьев
Область гомогенности теллурида цинка.....1 4—10

Р. И. Аветисов, О. Б. Петрова, А. А. Аккузина, А. В. Хомяков, Р. Р. Сайфутяров, А. Г. Чередниченко, Т. Б. Сагалова, Н. А. Макаров, И. Х. Аветисов
Новые гибридные материалы для органических светоизлучающих диодных устройств.....3 20—23

А. Г. Белов, В. А. Голубятников, Ф. И. Григорьев, А. П. Лысенко, Н. И. Строганкова, М. Б. Шадов
О влиянии подсветки на электрофизические параметры контактов к образцам CdTe.....4 18—21

М. А. Гоник, A. Cröll
К возможности выращивания объемных кристаллов Si—Ge методом осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации .....3 12—19

М. Н. Дроздов, Н. В. Латухина, М. В. Степихова, В. А. Покоева, М. А. Сурин
Распределение кислорода и эрбия в кремнии при диффузионном легировании .....4 9—12

В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, М. В. Меженный
Исследование структуры крупногабаритных монокристаллов антимонида галлия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100].....4 13—17

Н. И. Каргин, А. О. Султанов, А. В. Бондаренко, В. П. Бондаренко, С. В. Редько, А. С. Ионов
Формирование и структура мезопористого кремния .....4 4—9

Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков, Е. А. Кожухова, И. С. Лисицкий, М. С. Кузнецов, К. С. Зараменских, А. Я. Поляков
Влияние условий выращивания и легирования донорными примесями на механизм проводимости и спектры глубоких уровней в кристаллах TlBr.....3 4—12

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

О. А. Бузанов, С. А. Сахаров, Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, С. Д. Лавров
$LiTaO_3$ — многофункциональный материал опто– и акустоэлектроники.....3 24—27

А. С. Быков, С. Г. Григорян, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, С. В. Ксенич, И. В. Кубасов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллов ниобата лития методом стационарного внешнего нагрева.....3 27—33

А. С. Быков, С. Г. Григорян, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, И. В. Кубасов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей .....1 11—17

М. Б. Быкова, Ж. А. Гореева, И. С. Диденко, Н. С. Козлова, В. В. Сидорин
Обеспечение измерений оптических свойств монокристаллов и заготовок на их основе стандартными образцами предприятия .....1 18—22

Е. И. Поздняков, В. А. Воробьев, О. Я. Манаширов
Синтез и исследование ИК–люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при лазерном возбуждении .....2 19—23

В. Е. Рогалин
Прозрачные материалы для мощных импульсных CO_2–лазеров .....2 11—18

Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, О. А. Бузанов
Формирование сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах $LiTaO_3$ методом прямой электронно–лучевой переполяризации .....2 23—25

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Г. Костишин, И. И. Канева, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова
Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме.....1 23—27

В. Г. Костишин, Б. К. Остафийчук, В. В. Мокляк, А. В. Нуриев
Мессбауэровские исследования магнитных полимерных нанокомпозитов на основе магнетита и поливинилового спирта .....4 22—29

Ю. А. Федотова, Д. К. Иванов, Ю. А. Иванова, А. Саад, А. В. Мазаник, И. А. Свито, Е. А. Стрельцов, А. К. Федотов, С. И. Тютюнников, П. Ю. Апель
Усиленный магниторезистивный эффект в массивах нанастолбиков никеля на кремниевых подложках .4 29—33

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова
Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила.....3 34—38

Л. В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, А. В. Костикова, И. В. Запороцкова, В. В. Козлов
Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила, полученного под действием ИК–нагрева .....3 39—42

В. В. Румянцев, С. А. Федоров
Особенности распространения электромагнитных возбуждений в неидеальном 1D фотонном кристалле на основе кремния и жидкого кристалла.....4 34—38

М. М. Филиппов, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар, Ю. В. Бабушкин
Применение математической модели для сопровождения процесса выращивания кристаллов в многозонных термических установках.....2 26—31

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

С. В. Быткин, Т. В. Критская, С. П. Кобелева
Статистический анализ влияния Ge на радиационную и термическую стабильность электрофизических характеристик приборных *n—p—n—p*–структур на основе CZ–Si<P, Ge>.....4 42—48

А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядух
Электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП–структур на основе гетероэпитаксиального HgCdTe,

полученного методом молекулярно–лучевой эпитаксии, с неоднородным распределением состава .....1 38—45

В. А. Гусев, В. В. Старков, А. В. Тетерский
Солнечные элементы с зарядовой подкачкой: теоретические перспективы и технологические аспекты применения .....2 49—54

С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая, А. Н. Королев
Прогнозирование влияния технологических параметров формирования газочувствительных материалов на основе полиакрилонитрила на электросопротивление..1 48—52

С. Ю. Курин, В. Д. Доронин, А. А. Антипов, Б. П. Папченко, Х. Хелава, М. И. Воронова, А. С. Усиков, Ю. Н. Макаров, К. Б. Эйдельман
Фотоэлектрические преобразователи в системе со спектральным расщеплением солнечной энергии....3 46—50

П. Б. Лагов, А. С. Дренин, Е. С. Роговский, А. М. Леднев
Исследование возможностей улучшения энергомассовых характеристик солнечных элементов с использованием процесса плазмохимического травления .....3 51—53

И. Д. Лошкарев, А. П. Василенко, Е. М. Труханов, А. В. Колесников, А. С. Ильин, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский
Зависимость деформационного состояния пленок GaAs на вицинальных подложках Si(001) от способа формирования первых монослоев прослойки GaP .....4 48—51

А. В. Мазалов, Д. Р. Сабитов, В. А. Курешов, А. А. Падалица, А. А. Мармалюк, Р. Х. Акчурин
Влияние условий роста на структурное совершенство слоев AlN, полученных методом МОС–гидридной эпитаксии.....1 45—48

А. В. Мазалов, Д. Р. Сабитов, В. А. Курешов, А. А. Падалица, А. А. Мармалюк, Р. Х. Акчурин
Исследование процесса термической активации акцепторной примеси в эпитаксиальных слоях GaN : Mg.....3 43—46

В. Н. Мурашев, С. А. Леготин, А. А. Краснов, А. А. Дудкин, Д. А. Зезин
Деградация солнечных элементов на основе гидрогенизированного аморфного кремния.....4 39—42

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов, Т. Б. Клычбаев, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова
Мелкодисперсные частицы метилсилсесквиоксанов с фрагментами $SiO_{4/2}$ в структуре.....1 65—70

Т. А. Булатов, С. В. Кетов, В. П. Менушенков, Ю. Д. Ягодкин
Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в воде и толуоле с последующим отжигом .....2 65—68

К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, Л. А. Сейдман
Технологические особенности формирования прозрачных проводящих контактов из пленки ITO для светодиодов на основе нитрида галлия.....2 60—64

В. А. Данько, С. А. Злобин, И. З. Индутный, И. П. Лисовский, В. Г. Литовченко, Е. В. Михайловская, П. Е. Шепелявый, Е. Бегун
Свойства пористых пленочных структур Si–квантовые точки/SiO_x, полученных по фтороводородной технологии .....4 52—57

К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Э. М. Темпер, С. А. Капилин
Влияние свойств слоя кремния на емкостные параметры МДП/КНС–структур.....1 53—60

В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, П. В. Середин, Д. А. Минаков, Б. Л. Агапов, В. Н. Ципенюк
Влияние обработки поверхности пористого кремния в растворе полиакриловой кислоты на его фотолюминесцентные свойства.....2 55—59

Д. Г. Муратов, Е. В. Якушко, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев
Формирование нанокомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК–излучения .....1 61—65

С. Н. Нагорных, В. И. Павленков, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, В. А. Бурдов, Л. В. Красильникова, Д. И. Крыжков, Д. И. Тетельбаум
О температурной зависимости фотолюминесценции квантовых точек кремния.....2 68—73

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман
Исследование структуры и морфологии поверхности двухслойной контактной металлизации Ti/Al .....3 60—65

В. А. Голубятников, Ф. И. Григорьев, А. П. Лысенко, Н. И. Строганкова, М. Б. Шадов, А. Г. Белов, В. Е. Каневский
Способ раздельного определения сопротивлений образца высокоомного полупроводника и контактов к образцу.....4 63—66

А. С. Гусев, С. М. Рындя, А. В. Зенкевич, Н. И. Каргин, Д. В. Аверьянов, М. М. Грехов
Исследование морфологии и структуры тонких пленок 3C–SiC на кремнии методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.....2 44—48

Л. С. Лунин, Г. Я. Карапетьян, В. Г. Днепровский, В. Ф. Катаев
Датчик перемещения на поверхностных акустических волнах.....2 39—43

Ф. И. Маняхин
Интегрально–дифференциальный метод термоспектроскопии энергетических уровней в полупроводниках по релаксации их заряда .....4 58—62

С. В. Михляев
Оптический мониторинг выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава методом Чохральского .....2 32—39

Е. А. Скрылева, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, М. И. Воронова
Исследование эффектов, индуцированных слабым магнитным полем в порошках железа.....3 54—59

И. С. Смирнов, Е. Г. Новоселова, А. А. Егоров, И. С. Монахов
Применение метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок кремния.....1 35—37

И. Л. Шульпина, В. А. Козлов
Исследование дефектов в многослойных эпитаксиальных силовых приборах на основе кремния методами рентгеновской топографии.....1 28—34

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. С. Смирнов, И. Г. Дьячкова, Е. Г. Новоселова
Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия кристаллов кремния, облученных протонами ....3 66—69

МИНАЕВУ Виктору Семеновичу — 80 лет .....3 3 стр. обложки