
ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ**

3'13

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609–3597

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.
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».

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 20.11.2013. 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.

Подготовка номера к печати С. П. Кобелева
Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
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

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

**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 TiBr 4

М. А. Гоник, А. Cröll

К возможности выращивания объемных кристаллов Si—Ge
методом осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации 12

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 20

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

О. А. Бузанов, С. А. Сахаров, Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, С. Д. Лавров

LiTaO₃ — многофункциональный материал опто– и акустоэлектроники 24

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 27

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова

Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного
пиролизованного полиакрилонитрила 34

Л. В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, А. В. Костинова, И. В. Запороцкова, В. В. Козлов

Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила,
полученного под действием ИК–нагрева 39

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

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 43

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 46

П. Б. Лагов, А. С. Дренин, Е. С. Роговский, А. М. Леднев

Исследование возможностей улучшения энергомассовых характеристик солнечных элементов
с использованием процесса плазмохимического травления 51

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. А. Скрылева, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, М. И. Воронова

Исследование эффектов, индуцированных слабым магнитным полем в порошках железа 54

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 60

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. С. Смирнов, И. Г. Дьячкова, Е. Г. Новоселова

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия кристаллов кремния, облученных протонами 66

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 69

CONTENTS AND ABSTRACTS 71

МИНАЕВУ Виктору Семеновичу — 80 лет 3 стр. обложки

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ ДОНОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ НА МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ И СПЕКТРЫ ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В КРИСТАЛЛАХ TlBr

© 2013 г. Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков,
Е. А. Кожухова, И. С. Лисицкий, М. С. Кузнецов,
К. С. Зараменских, А. Я. Поляков
ОАО «Гиредмет»

Введение

В последние годы наблюдается серьезный рост интереса к исследованиям свойств бромида таллия (TlBr). Этот интерес подогревается широкими перспективами использования TlBr в радиационных детекторах, работающих при комнатной температуре. Большой атомный вес компонентов соединения (для таллия 81 ат. ед., для брома 35 ат. ед.) при плотности 7,56 г/см³ обуславливает эффективное взаимодействие с гамма-квантами и заряженными частицами. Запрещенная зона 2,68 эВ и возможность сравнительно легко получать достаточно чистые и совершенные кристаллы с удельным электрическим сопротивлением выше 10¹⁰ Ом·см очень благоприятны для работы приборов при комнатной и более высоких температурах. Значение произведения подвижности на время жизни $\mu\tau$, достигающее 10⁻³ см²/В, способствует эффективному собиранию заряда, созданного в рабочей области детектора высокоэнергетическими частицами, и хорошему спектрально-

ному разрешению детекторов из TlBr (см., например [1—3]). В то же время ряд факторов все еще серьезно ограничивают широкое применение TlBr в практических устройствах.

Первый и главный из этих факторов — деградация параметров детекторов при длительной эксплуатации под рабочим напряжением, в особенности при температурах выше комнатной. Большинство исследователей считают эту деградацию параметров проявлением ионной проводимости в TlBr. Бромид таллия — это соединение с ярко выраженным ионным характером связи. Теоретические расчеты (см., например, работы [4—6]) и результаты экспериментальных исследований [7, 8] указывают на преобладание среди собственных точечных дефектов в TlBr положительно заряженных вакансий брома V_{Br}^{+} и отрицательно заряженных вакансий таллия V_{Tl}^{-} , образующихся по реакции Шотки с очень низкой энтальпией образования 0,91 эВ [4—8]. Поскольку энергии миграции V_{Br}^{+} и V_{Tl}^{-} тоже невелики (0,2—0,3 эВ

Исследованы электрические характеристики, спектры глубоких ловушек, спектры микрокатодолюминесценции (МКЛ) нелегированных и легированных донорами (Pb, Ca) кристаллов TlBr и изучено влияние на эти характеристики условий выращивания (противодавление брома, противодавление аргона, выращивание на воздухе). Показано, что в исследованном интервале температур (85—320 К) проводимость кристаллов определяется концентрацией электронов и дырок в разрешенных зонах, а не ионной проводимостью. В процессах рекомбинации неравновесных носителей основную роль играют центры с энергией активации 1,0—1,2 эВ, на которых закреплен уровень Ферми в легированных донорами кристаллах. В нелегированных кристаллах уровень Ферми закреплен на центрах с уровнем около $E_v + 0,8$ эВ, которые также участвуют в рекомбинации и ответственны за полюс МКЛ с энергией 1,85 эВ. В температурных зависимостях фототока нелегированных кристаллов большую роль играет прилипание электронов на мелких электронных ловушках с энергией 0,1—0,2 эВ и на более глубоких электронных ловушках. В спектрах глубоких центров обнаружены ловушки с энергиями 0,36, 0,45 и 0,6 эВ, концентрация которых растет при легировании донорами. Легирование Pb или Ca позволяет на порядок повысить удельное сопротивление материала, но легирование Pb приводит к большей концентрации глубоких ловушек, что неблагоприятно для использования материала в радиационных детекторах.

Ключевые слова: таллия бромид, глубокие уровни, фотоэлектронная релаксационная спектроскопия глубоких уровней, микрокатодолюминесценция, радиационные детекторы, ионная проводимость, электронная проводимость.

для первых, 0,5—0,6 эВ для вторых [4—8]), ионная проводимость при комнатной и более высоких температурах может играть заметную роль и приводить к измеримому переносу вещества, в результате которого происходит экранизация внешнего электрического поля, ведущая к потере эффективности собирания заряда (так называемая поляризация), а при повышенных температурах — и к серьезным структурным изменениям в приконтактных областях [9, 10]. В то же время среди различных исследований отсутствует единодушие в вопросах о том, начиная с каких температур ионная проводимость становится определяющей в полной проводимости, как влияет на ионную проводимость легирование донорными и акцепторными примесями, каковы возможные пути снижения влияния ионной проводимости. Так, в работе [9] утверждается, что влияние ионной проводимости становится незначительным при температурах ниже ~250 К. Данные же авторов работы [8] указывают на то, что ионная проводимость в нелегированных кристаллах, скорее всего, доминирует лишь при температурах выше ~350 К, а при более низких температурах преобладает только для кристаллов с сильным легированием донорами или акцепторами. Влияние легирования оценивается также неоднозначно. Одни авторы предполагают, что при легировании происходит эффективное связывание доноров с V_{Tl}^- , а акцепторов с V_{Br}^+ . Это связывание даже предлагается в качестве средства снижения влияния ионной проводимости [5—8]. В других работах отмечается, что из-за большого значения диэлектрической проницаемости TlBr энергия связи разноименно заряженных дефектов очень невелика (~0,1 эВ) и эффективное комплексообразование не происходит [4]. Влияние же легирования проявляется лишь через изменение энтальпии образования вакансий, хотя и может в определенном интервале концентраций способствовать уменьшению влияния ионной проводимости [4]. Дополнительным осложнением в TlBr является малость энергии миграции всех дефектов, что позволяет устанавливаться термодинамически равновесной концентрации дефектов при всех температурах выше комнатной [4—6], в результате чего связывание вакансий в комплексы с легирующей примесью в любом случае не имеет значения, поскольку нарушенное равновесие всегда может быть восстановлено. Поэтому в качестве меры, способствующей снижению влияния ионной проводимости, предлагалось также использование двойного легирования донорами и акцепторами [5, 6]. Однако, поскольку и энергия миграции примесей также невелика, при понижении температуры можно ожидать выпадения доноров и акцепторов в преципитаты, так что различие между легированными и нелегированными кристаллами будет невелико [5—8]. Таким образом, по-видимому, при повышенных температурах ионная проводимость преобладает над электронной, при температуре ниже 250 К

роль ионной проводимости невелика (об этом свидетельствует и успех в достижении стабильной работы детекторов из TlBr при их умеренном охлаждении до 250 К [2]), но для промежуточных температур 250—350 К, наиболее важных с точки зрения работы неохлаждаемых детекторов, вопрос о вкладе ионной проводимости и способах влияния на нее требует еще серьезного изучения.

Второй проблемой для детекторов из TlBr является очень слабое понимание структуры электронных состояний в запрещенной зоне материала и влияния на нее условий выращивания. Теоретические расчеты, проведенные в работах [5, 6, 11], показали, что собственные точечные дефекты в бромиде таллия, по-видимому, не создают глубоких состояний в запрещенной зоне, за исключением междоузельного брома Br_i , который является глубоким акцептором с уровнем около $E_v + 1,2$ эВ, но при этом имеет высокую энтальпию образования и не должен наблюдаться при равновесных условиях [11]. (в работе [11], правда, отмечается, что V_{Tl} может быть глубоким центром с сильным поляронным взаимодействием, а авторы работы [12] приписывают таким вакансиям уровень около $E_v + 1,1$ эВ, наблюдаемый в фотолюминесценции.) Из этих расчетов даже делается вывод, что высокие значения $\mu\tau$, наблюдаемые в TlBr, можно объяснить отсутствием захвата неравновесных носителей заряда глубокими центрами. Эта точка зрения, однако, совершенно не подтверждается экспериментом, который показывает, что и время жизни, и $\mu\tau$ в TlBr сильно растут с повышением чистоты материала. Например, в работе [13] с ростом степени очистки материала время жизни возрастало с 1—2 до 70—100 мкс. По поводу природы глубоких ловушек, ответственных за эффект, никакой ясности нет. Теоретические расчеты, проведенные в работе [14] для различных актуальных примесей замещения, показали, следующее: Mg, Ca, Sr, Ba, Pb создают в TlBr мелкие донорные уровни; S, Se — мелкие акцепторные уровни, S — глубокие акцепторы с уровнем около $E_v + 0,8$ эВ; Cu — глубокий донорный уровень вблизи $E_v + 0,49$ эВ; Fe — глубокий донор с уровнем около $E_v + 0,36$ эВ, Si — глубокие доноры с уровнями около $E_c - 1,29$ эВ и $E_c - 1,49$ эВ; Al — глубокий донор с уровнем вблизи $E_c - 0,13$ эВ.

Экспериментально спектр глубоких ловушек в бромиде таллия авторы изучали в работах [15—17]. Полученные данные удовлетворительно согласуются друг с другом, при этом преимущественно наблюдаемые ловушки имели энергии ~0,45 эВ (предположительно, дырочная ловушка), 0,1—0,2 эВ (вероятно, электронные ловушки) и 0,75 эВ (по-видимому, дырочная ловушка). Происхождение этих ловушек и их связь с чувствительностью детекторов пока практически не изучены.

Ниже сделана попытка выяснить, каков механизм проводимости (электронный или ионный) в нелегированных и легированных мелкими донорами

кристаллах TlBr для наиболее актуального с точки зрения работы радиационных детекторов интервала температур 250—320 К. Изучен также вопрос о влиянии стехиометрии и легирования на спектр глубоких ловушек в бромиде таллия, что позволит идентифицировать класс точечных дефектов, ответственных за ловушки, и сопоставить эти данные с предсказаниями теории.

Методика эксперимента

Для выращивания кристаллов TlBr использовали соли TlBr, полученные прямым синтезом из элементов и подвергнутые глубокой очистке, включающей 7 чередующихся процессов вакуумной дистилляции и направленной кристаллизации. В результате был получен материал с суммарным содержанием 70 примесных элементов ($<1 \cdot 10^{-4} \%$ (масс.) по данным искрового масс-спектрального анализа) и сопутствующих галогенов (Cl, I, F, $<5 \times 10^{-4} \%$ (масс.)). Материал усреднили, разделили на 5 партий по 220 г и загрузили в ампулы диаметром 22 мм. В ампулах после вакуумирования создавали одну из исследуемых атмосфер.

Кристаллы выращивали методом Бриджмена, при одинаковых оптимальных температурных условиях, обеспечивающих получение кристаллов с минимальной дефектностью. Исследованные образцы были крупноблочными, с характерным размером блоков более 1 см и разориентацией блоков 1—2°.

Влияние атмосферы на электрофизические характеристики кристаллов TlBr исследовали на образцах размером $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$, вырезанных из различных частей слитка и подвергнутых механической шлифовке и полировке с последующей химической полировкой в HBr—H₂O₂. Влияние атмосферы выращивания изучали для случаев выращивания в вакууме, в парах брома, под давлением аргона, под давлением водорода, а также на воздухе при атмосферном давлении. Легирование кристаллов свинцом проводили с помощью добавки в расплав PbBr₂ (концентрации 1, 5, 10, 100 ppm) или CaBr₂ (в сходных концентрациях).

Электрические характеристики кристаллов изучали с помощью измерения температурных зависимостей темнового тока между омическими контактами при напряжении 20—100 В в диапазоне температур 85—330 К и с помощью измерения спектров глубоких ловушек методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (ФЭРС, в английской аббревиатуре PICTS [15, 18, 19]). В ходе этих измерений определяли и температурные зависимости стационарного фототока. Тип темновой проводимости образцов находили из знака напряжения холостого хода вольт-амперных характеристик (ВАХ) диодов Шотки при комнатной температуре. Концентрацию, подвижность и тип фотоносителей при комнатной температуре вычисляли из измере-

ний сопротивления и эффекта Холла при освещении. Омические контакты для измерений спектров ФЭРС, фото-Холла и температурной зависимости проводимости готовили напылением индия или золота. Как правило, использовали одни и те же контакты для всех этих измерений. Диоды Шотки получали напылением золота в вакууме после предварительной выдержки поверхности образца на воздухе в течение 24 ч (омические контакты получали напылением на свежетавленные образцы). В измерениях ФЭРС и фото-Холла использовали для возбуждения синий светодиод GaN/InGaN с пиком в энергии излучения ~2,7 эВ.

В дополнение к этому измеряли при комнатной температуре и при температуре 95 К спектры микрокатодоллюминесценции (МКЛ) в диапазоне энергий фотонов 1,6—3,2 эВ. При этом ускоряющее напряжение для электронного зонда составляло 25 кВ, а пучок был сильно расфокусирован (диаметр ~100 мкм) для уменьшения влияния подзарядки образца. Подробнее методика выращивания образцов и методики измерения были описаны ранее [15, 18, 20].

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим прежде всего некоторые основные электрические характеристики исследованных кристаллов. В табл. 1 представлены данные о темновом удельном электрическом сопротивлении ρ_t , энергии активации E_a в температурной зависимости сопротивления, типе проводимости в темноте и при освещении синим светодиодом, концентрации фотоэлектронов или фотодырок $n(p)$ и подвижности фотоносителей μ для группы номинально нелегированных образцов, выращенных в разных атмосферах, а также для образцов, легированных Pb (доноры) с различной концентрацией. Результаты приведены для температуры 291 К. Тип проводимости в темноте определен из знака напряжения холостого хода для диодов Шотки при освещении собственным светом. Тип, концентрация и подвижность фотоносителей найдены из измерений удельного сопротивления и эффекта Холла образцов при освещении светом 2,7 эВ. Из табл. 1 видно, что все нелегированные кристаллы имели проводимость дырочного типа с удельным сопротивлением $(1—3) \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и энергией активации проводимости 0,79—0,86 эВ. Рост в атмосфере, препятствующей испарению брома и образованию вакансий брома, приводил к увеличению удельного сопротивления и некоторому росту энергии активации проводимости (см. табл. 1 для случая выращивания с противодавлением брома, роста на воздухе, а также роста с противодавлением аргона). Важно понять, связана ли измеренная энергия активации проводимости в изученном температурном диапазоне (85—330 К) с ионной или электронной проводимостью. Для ионной проводимости в случае примерного равенства концентраций вакансий таллия и

Таблица 1

Электрические характеристики исследованных образцов TlBr

Образец	Атмосфера роста	Легирование Pb, ppm	$\rho_r, 10^{10}$ Ом·см	E_a , эВ	Тип проводимости		$n(p)(\text{фото}), 10^9 \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
					в темноте	на свету		
Lis1	Вакуум	—	1,3	0,79	<i>p</i>	<i>p</i>	75	4,7
Lis3	Br, 0,02 атм.	—	2,3	0,86	<i>p</i>	<i>p</i>	7,8	5,8
Lis8	Br, 0,06 атм.	—	1,4	0,83	<i>p</i>	<i>p</i>	30	8,2
Lis13	Ar, 1,3 атм.	—	1,7	0,86	<i>p</i>	<i>p</i>	31	11
Lis5	Воздух	—	1,4	0,81	<i>p</i>	<i>p</i>	8	17
Lis10	—	1	7,4	1,1	...	<i>n</i>	23	26,5
Lis11	—	5	10	1,2	...	<i>n</i>	15	23,6
Lis9	—	10	35	1,2	...	<i>n</i>	23	47
Lis7	—	100	7,3	0,6	<i>n</i>	<i>n</i>	8,6	25

брома энергия активации проводимости будет равна сумме половины энтальпии образования дефекта Шотки и энергии миграции вакансий брома (0,45 эВ + 0,3 эВ) [4, 5]. Полученное значение 0,75 эВ достаточно близко к энергии активации проводимости, найденной в эксперименте. Но тенденция изменения последней при уменьшении концентрации вакансий брома совершенно не соответствует ожидаемой. Действительно, с понижением концентрации вакансий брома должен становиться преобладающим вклад в проводимость вакансий таллия с барьером миграции 0,6 эВ, и суммарная энергия активации должна составить 1,05 эВ. Полученные данные гораздо лучше описываются дырочной проводимостью с участием глубоких центров около $E_v + 0,8$ эВ, степень компенсации которых растет при понижении концентрации вакансий брома. Аналогичные изменения наблюдали во многих широкозонных полупроводниках. Например, в работе [21] описано влияние степени компенсации на энергию активации проводимости в полуизолирующих кристаллах GaAs(Cr).

Измерение спектров МКЛ нелегированных кристаллов (рис. 1) показало, что в них неизменно присутствует интенсивная примесная полоса с пиком ~1,85—1,9 эВ. Энергия этой полосы хорошо соответствует переходам с уровня около $E_v + 0,8$ эВ в зону проводимости. Природа такого центра пока не выяснена. В работе [16] сделано предположение, что за центр могла бы быть ответственной вакансия таллия, но концентрация таких вакансий должна расти с уменьшением концентрации вакансий брома. Можно предположить, что мы имеем дело с предсказанным в работе [14] глубоким акцептором, связанным с серой, замещающей вакансии брома. Их концентрация, как ожидается, будет уменьшаться с уменьшением концентрации вакансий брома, но здесь, конечно, требуется более серьезная проверка гипотезы.

В нелегированных образцах концентрация фотодырок самая высокая для образца, выращенного в вакууме, что отчасти объясняется при анализе

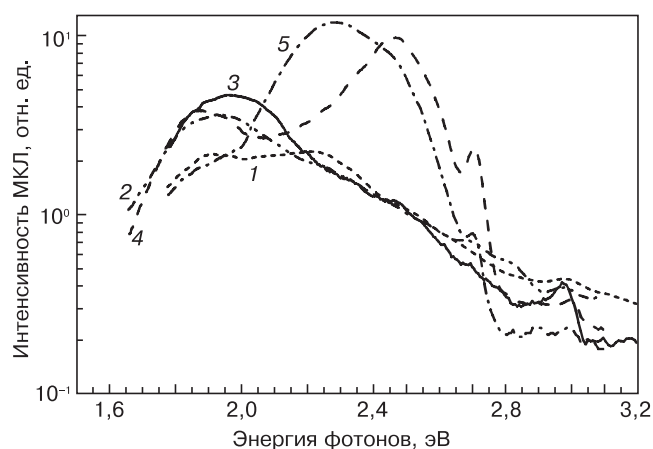


Рис. 1. Спектры МКЛ, измеренные при 95 К для нелегированных кристаллов TlBr, выращенных в вакууме (1), аргоне (2), на воздухе (3), при давлении брома 0,02 (4) и 0,06 (5) атм: 1 — образец Lis1; 2 — Lis13; 3 — Lis5; 4 — Lis3; 5 — Lis8

температурных зависимостей фототока образцов на рис. 2. Нетрудно заметить, что во всех образцах при низких температурах наблюдается сильное гашение фототока, которое в работе [15] авторы связали с захватом неосновных носителей заряда (электронов) на мелкие ловушки с уровнями ~0,1—0,2 эВ от края зоны проводимости. При этом для всех образцов с достаточно высокой концентрацией фотодырок при комнатной температуре наблюдаются и дополнительные одна или две ступени гашения фототока, связанные с прилипанием электронов на более глубокие электронные ловушки. Отметим также, что подвижность фотодырок в целом заметно ниже для образца, выращенного в вакууме. Теоретический анализ [5, 6] указывает на преобладание в бромиде таллия при комнатной температуре рассеяния электронов и дырок на фононах. Поэтому наблюдаемые в табл. 1 изменения подвижности дырок в разных образцах связаны, по-видимому, с присутствием в них крупномасштабных флуктуаций электростатического потенциала, вызванных локальными вариациями

плотности заряженных глубоких центров, а также возможным присутствием барьеров для протекания тока на границах блоков.

С помощью измерений спектров ФЭРС нелегированных образцов (рис. 3) выявило присутствие в образцах глубоких ловушек типа А, В, С и D, энергии активации и сечения захвата σ которых приведены в табл. 2, и широких полос состояний, связанных с наложением большого числа уровней или же присутствием дефектов с непрерывным спектром состояний. Такими дефектами предположительно могли бы быть преципитаты таллия, образующиеся из-за сильного пересыщения вакансиями брома вблизи фронта кристаллизации [18, 20]. Ловушки В с энергией активации 0,36 эВ похожи на электронные ловушки $E_c-0,35$ эВ, а ловушки С с энергией активации 0,5 эВ — на дырочные ловушки $E_v+0,45$ эВ, описанные в работе [17]. Последние могут быть связаны с глубокими донорными состояниями меди или железа на основании сходства полученных экспериментально энергий перехода с вычисленными в работе [14], но здесь нужны дополнительные исследования. Отметим, что сдвиг стехиометрии в сторону преобладания брома приводит в целом к снижению суммарной амплитуды сигнала в спектрах ФЭРС (см. рис. 3).

Анализ механизма протекания тока в образцах, легированных свинцом, также требует многостороннего анализа. Предположительно такое легирование должно уменьшать концентрацию вакансий брома вследствие увеличения энтальпии их образования [4]. Тогда в ионной проводимости будут преобладать вакансии таллия с энергией миграции $\sim 0,6$ эВ, и полная энергия активации будет составлять $0,45$ эВ + $0,6$ эВ = $1,05$ эВ, т. е. будет достаточно близка к экспериментально измеренной энергии активации проводимости в образцах с умеренным легированием Рb. При сильном же легировании, следуя аргументам работ [7, 8], концентрация вакансий таллия при низких температурах стабилизируется образованием комплексов с донорами. Миграция в этом случае происходит за счет разрыва связи в комплексе и перескока вакансий таллия, концентрация которых в некотором температурном интервале постоянна и близка к концентрации доноров. В этом случае энергия активации ионной проводимости близка к энергии миграции вакансий таллия ($\sim 0,6$ эВ, поскольку энергия связи комплекса не должна превышать $\sim 0,1$ эВ [4]). Такая энергия активации действительно наблюдается для самого сильнолегированного образца Lis7 (см. табл. 1). Однако более систематический анализ показал, что, как и в случае с нелегированными образцами, сходство энергий активации полной проводимости с ожидаемыми энергиями активации ионной проводимости чисто внешнее. На рис. 4 показаны экспериментально измеренные температурные зависимости темнового тока (пропорционального проводимости) для образцов, легированных Рb

с концентрацией в расплаве 5 ppm и выращенных в вакууме при двух значениях противодействия брома в ампуле, различающихся в три раза. Из рис. 4 видно, что и энергии активации, и значения

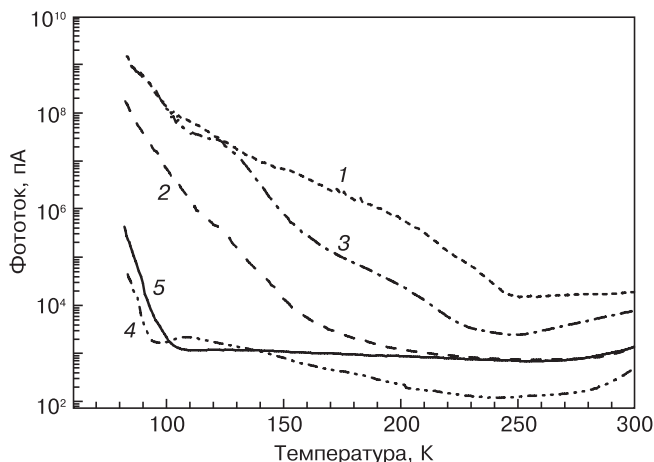


Рис. 2. Температурные зависимости фототока при возбуждении синим светодиодом нелегированных кристаллов, выращенных в вакууме (1), при давлении брома 0,02 (2) и 0,06 (3) атм., в аргоне (4) и на воздухе (5): 1 — образец Lis1; 2 — Lis3; 3 — Lis8; 4 — Lis13; 5 — Lis5

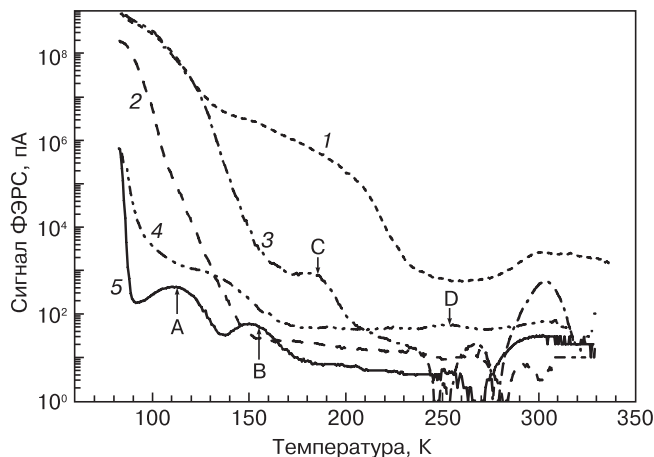


Рис. 3. Спектры ФЭРС, измеренные для нелегированных кристаллов, выращенных в различной атмосфере, при напряжении 20 В и возбуждении импульсом света синего светодиода (20 мВт, длительность 5 с) приведены для временных окон 150 мс/1500 мс: 1 — вакуум; 2 — Br, 0,02 атм.; 3 — Br, 0,06 атм.; 4 — аргон; 5 — на воздухе

Таблица 2

Энергии активации и сечения захвата носителей ловушек, обнаруженных в спектрах ФЭРС исследованных образцов TiBr

Ловушка	E_a , эВ	σ , см ²	Примечания
A	0,2	$2 \cdot 10^{-17}$	—
B	0,36	$2 \cdot 10^{-14}$	Электронная ловушка [17]
C	0,45—0,5	$(1—3) \cdot 10^{-14}$	Дырочная ловушка [17]
D	0,6	$(3—10) \cdot 10^{-16}$	—

темнового тока при комнатной температуре близки. Но этого не должно было быть в случае ионной проводимости. Действительно, противодействие брома повышает концентрацию вакансий таллия и, следовательно, должно уменьшать удельное сопротивление для ионной проводимости, чего не происходит. Таким образом, увеличение энергии активации проводимости в образцах с умеренным легированием свинцом обусловлено электронной проводимостью с уровнем Ферми, закрепленным выше в запрещенной зоне, чем в случае нелегированных образцов. К сожалению, определить тип проводимости для слабо и умеренно легированных свинцом кристаллов из знака напряжения холостого хода оказалось очень трудно из-за чрезвычайно высокого сопротивления образцов. Однако для сильнолегированного образца Lis7 (см. табл. 1) проводимость, определенная таким образом, была электронной.

Измерения эффекта Холла и проводимости при освещении также указывают на очень серьезное отличие образцов, легированных Pb, от нелегиро-

ванных. Во-первых, основными фотоносителями являются электроны (см. табл. 1). По-видимому, это связано с сильным изменением зарядового состояния центров, через которые идет рекомбинация, при перемещении уровня Ферми вверх по сравнению с нелегированными образцами. Детальная модель рекомбинации в настоящее время отсутствует, но наблюдаемые явления хорошо объясняются, если предположить, что основным рекомбинационным уровнем во всех случаях является центр, на котором закреплен уровень Ферми в слабо и умеренно легированных свинцом образцах. К сожалению, нельзя с уверенностью поместить его около $E_c - 1$ эВ или $E_v + 1$ эВ на основании полученных авторами данных. Важно, однако, что в нелегированном материале на этом центре отсутствуют электроны (уровень Ферми вблизи $E_v + 0,8$ эВ). Поэтому рекомбинация через него идет посредством захвата электрона из зоны проводимости с последующей рекомбинацией с дыркой в валентной зоне. Если электроны эффективно захватываются электронными ловушками в верхней половине запрещенной зоны, темп рекомбинации будет невысоким. В случае, когда уровень Ферми находится вблизи рассматриваемого рекомбинационного уровня (примерно 1 эВ от края зоны проводимости или края валентной зоны), электроны присутствуют на центре рекомбинации и в равновесном состоянии. Если заполнение электронами лишь частичное (уровень Ферми проходит вблизи рекомбинационного уровня), рекомбинационный уровень конкурирует с электронными ловушками в верхней половине запрещенной зоны за захват электрона. В результате эффект гашения фототока при низких температурах становится для образцов, легированных Pb, значительно менее выраженным, чем для нелегированных образцов (рис. 5). В сильно легированном Pb образце Lis7 уровень Ферми закреплен, по-видимому, вблизи $E_c - 0,6$ эВ, т. е. значительно выше рекомбинационного уровня, который, следовательно, целиком заполнен электронами. В этом случае электроны, «залипшие» на уровнях прилипания в верхней половине запрещенной зоны, не приводят к увеличению времени жизни дырок, но снижают время жизни электронов и, следовательно, фотопроводимость. Вместо температурного гашения фотопроводимости мы наблюдаем температурное разгорание фотопроводимости, связанное с уменьшением эффективного времени пребывания электронов на электронных ловушках (см. рис. 5).

В спектрах ФЭРС образцов, легированных свинцом, наблюдали примерно те же ловушки, что и в спектрах нелегированных кристаллов. На рис. 6 представлены спектры ловушек, обнаруженных в кристалле Lis10 (см. табл. 1), для трех образцов, вырезанных из начала, середины и конца слитка. Из рис. 6 хорошо видно присутствие ловушек В, С и D (см. табл. 2). Амплитуда сигнала пиков В и С уменьшается к концу слитка вместе с возрастанием

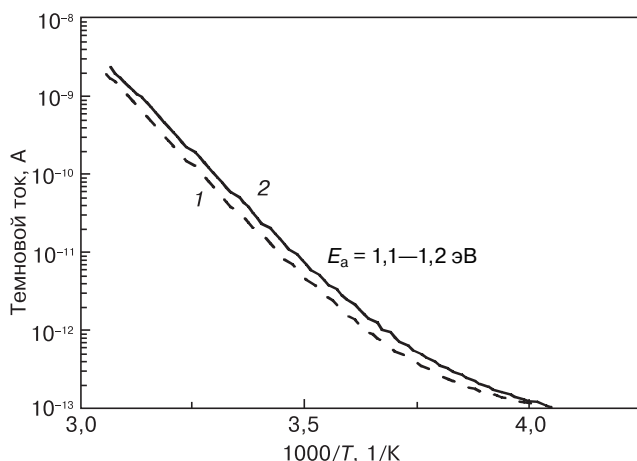


Рис. 4. Температурные зависимости темнового тока, измеренные при напряжении на образце 20 В на кристаллах, легированных свинцом (5 ppm) и выращенных в вакууме (1) и при давлении брома 0,03 атм. (2)

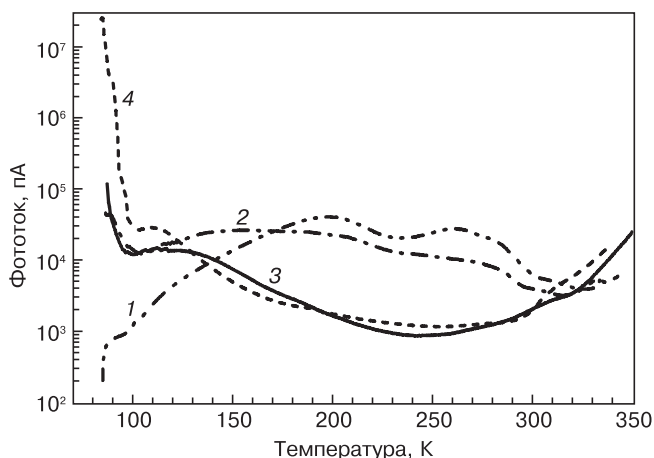


Рис. 5. Температурная зависимость фототока, измеренного при возбуждении синим светодиодом и напряжении на образце 20 В, для образцов, легированных свинцом с концентрацией 100 (1), 10 (2), 5 (3) и 1 (4) ppm: 1 — образец Lis7; 2 — Lis19; 3 — Lis11; 4 — Lis10

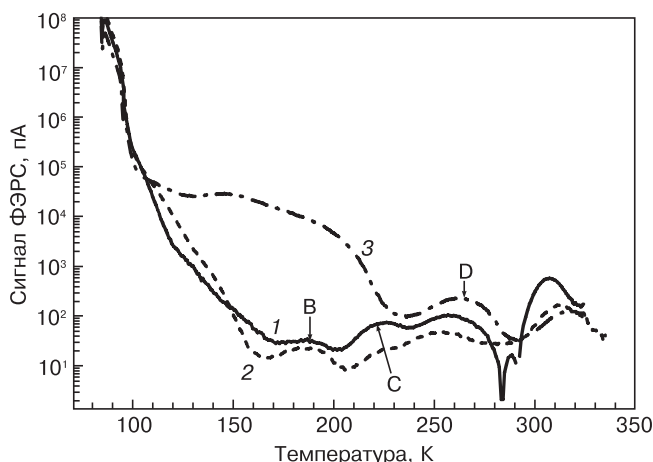


Рис. 6. Спектры ФЭРС, измеренные на кристалле TlBr(Pb) (1 ppm Pb) для образцов, вырезанных из начала (1), середины (2) и конца (3) слитка (концентрация свинца растет от начала к концу слитка) при 20 В и возбуждении синим светодиодом (мощность 20 мВт, длительность импульса 5 с). Спектры показаны для временных окон 150 мс/1500 мс

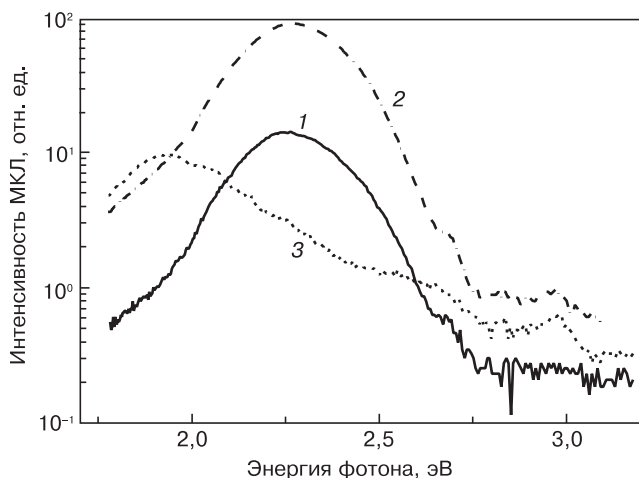


Рис. 7. Измеренные при 95 К спектры МКЛ для кристаллов TlBr(Pb) с концентрацией 1 (1), 10 (2) и 100 (3) ppm

концентрации Pb в твердой фазе. В то же время к концу слитка растет амплитуда пика D и широкой ступеньки 100—200 К, что, по-видимому, связано с образованием более сложных преципитатов дефектов в области с более высокой концентрацией Pb. Результаты измерения спектров ФЭРС для образцов с разным уровнем легирования свинцом в целом подтверждают это наблюдение.

Важным, разумеется, является вопрос о том, присутствуют ли в кристаллах, легированных свинцом, глубокие ловушки $E_v + 0,8$ эВ, на которых закреплен уровень Ферми в нелегированном TlBr . Измерение спектров МКЛ (рис. 7) легированных образцов показало, что эти глубокие акцепторы по-прежнему присутствуют в TlBr(Pb) . В спектрах люминесценции слабо- и умереннолегированных кристаллов Lis10 (1 ppm Pb) и Lis9 (10 ppm Pb) преобладает полоса люминесценции 2,25 эВ, по-видимому, связанная с переходами из зоны проводимости на уровень C ($E_v + 0,45$ эВ) [17]. Помимо нее, наблюдается широкое

«плечо», связанное с переходами с участием центров $E_v + 0,8$ эВ, а также полосы люминесценции ~2,7 и 3 эВ (непрямой и прямой межзонный переход соответственно). Интенсивность полосы, связанной с переходом на уровень C, с ростом концентрации Pb в расплаве падает, как это следует и из измерения спектров ФЭРС. Для сильнолегированного образца Lis7 (100 ppm Pb) в спектре МКЛ полоса 1,85 эВ, связанная с переходом на центр $E_v + 0,8$ эВ, абсолютно преобладает. Наряду с ней наблюдается интенсивная полоса ~2,1 эВ, энергия которой хорошо соответствует энергии перехода на ловушки D. Помимо этого, наблюдается в виде плеча переход 2,25 эВ на уровне C, широкая околосредняя полоса 2,5—2,7 эВ, определяемая переходами с мелких ловушек около краев запрещенной зоны, и прямозонный переход ~3 эВ.

Приведенные данные показывают, что легирование TlBr донорными атомами Pb способно заметно сдвинуть уровень Ферми ближе к середине запрещенной зоны и повысить удельное сопротивление материала, что, конечно, благоприятно для работы радиационного детектора при комнатной температуре. В то же время уровень Ферми оказывается закреплен на основном рекомбинационном уровне в материале, что серьезно снижает время жизни как электронов, так и дырок. К тому же возрастает и рекомбинационная активность центров $E_v + 0,8$ эВ. В дополнение к этому с сильным ростом концентрации Pb повышается и концентрация центров D, которые также являются рекомбинационно-активными (см. выше обсуждение спектров МКЛ). Таким образом, легирование Pb вряд ли позволит получить хорошие значения $\mu\tau$ и высокое спектральное разрешение детекторов на основе TlBr .

В заключение остановимся кратко на предварительных результатах влияния легирования кальцием на электрические свойства TlBr . В принципе, влияние этих доноров на удельное сопротивление должно быть сходно с влиянием легирования свинцом. Действительно, измеренная энергия активации в температурной зависимости проводимости составляет 1—1,2 эВ, а удельное сопротивление при комнатной температуре возрастает с $(1\text{—}2) \times 10^{10}$ Ом·см для нелегированных образцов до $(1\text{—}1,5) \cdot 10^{11}$ Ом·см для образцов, легированных кальцием. При этом положительным моментом по сравнению со случаем легирования свинцом, является уменьшение сигнала ФЭРС (рис. 8). Таким образом, есть надежда, что наряду с повышением удельного сопротивления легирование кальцием позволит обеспечить и достаточно высокое время жизни. В настоящее время ведутся соответствующие исследования.

Вопросы, которые остаются пока без ответа, — это природа центров с энергией активации 0,8 и 1,2 эВ, на которых закреплен уровень Ферми в нелегированных и легированных донорами кристаллах TlBr соответственно. Центры 0,8 эВ в литературе ас-

социировались с глубокими акцепторами замещения S или с вакансиями таллия. Для центров 1,2 эВ высказывалось предположение, что они могли бы быть связаны с вакансиями таллия [12]. Если уровень, о котором идет речь, находится в верхней половине запрещенной зоны, то теория [14] позволяет приписать его переходу $\text{Si } 3+/+$ [14]. Что касается природы более мелких центров, то электронные ловушки вблизи $E_c - 0,11$ эВ можно отнести к переходу $\text{Al } 2+/0$ [14], а дырочные ловушки $E_v + 0,45$ эВ — переходам $\text{Cu } +/0$ [14]. В то же время есть данные, что концентрация электронных ловушек $E_c - 0,35$ эВ возрастает при легировании акцепторной примесью (селеном). Как видно, некоторые альтернативные идентификации могут быть подтверждены или опровергнуты с помощью детальных измерений примесного состава легированных и нелегированных кристаллов и сопоставления результатов этих измерений с данными измерений электрической проводимости, спектров ФЭРС и времени жизни неравновесных носителей тока. Такие комплексные исследования сейчас проводятся авторами. Исходя из предыдущего опыта, можно ожидать, что именно примесный состав кристаллов будет определять концентрацию основных рекомбинационных центров и центров прилипания электронов и дырок [13, 17], но вопрос о том, за какими именно примесями нужно следить, требует дальнейшего изучения. Кроме того, необходимо принимать во внимание, что практически для всех примесей и дефектов в TlBr энергии миграции невелики и необходимо обращать внимание на условия охлаждения выращенных кристаллов. Отметим также, что для температур выше 350 К преобладание ионной проводимости в TlBr , по-видимому, не вызывает сомнений. Поэтому диапазон рабочих температур детекторов из бромида таллия должен по необходимости быть ограничен температурами, не превышающими комнатную больше, чем на 50 К.

Заключение

Показано, что при температурах, не слишком превышающих комнатную (до ~320 К), проводимость в кристаллах TlBr определяется переносом электронов и дырок, генерированных с глубоких уровней в запрещенной зоне, а не ионной проводимостью. В нелегированных кристаллах уровень Ферми закреплен вблизи дефектов с уровнем $E_v + 0,8$ эВ, степень компенсации которых заметно растет при росте в условиях, способствующих обогащению по бром (противодавление брома, противодавление аргона, выращивание на воздухе). Эти условия также обуславливают уменьшение концентрации всех глубоких ловушек, среди которых наиболее важными являются электронные ловушки с энергиями активации 0,1—0,2 эВ (центры прилипания для электронов) и 0,36 эВ, а также дырочные ловушки с энергией активации 0,45 и 0,6 эВ. Легирование донорной при-

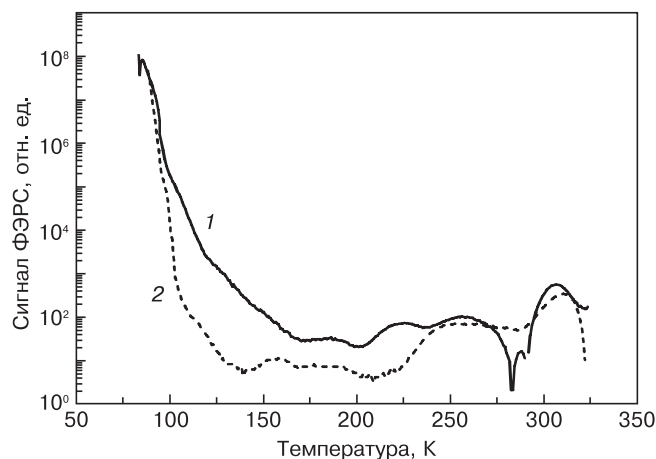


Рис. 8. Спектры ФЭРС для образцов TlBr(Pb) (1) и TlBr(Ca) : 1 — концентрация Pb 1 ppm; 2 — Ca 100 ppm

месью Pb позволяет заметно сместить уровень Ферми в кристаллах к $E_v + (1-1,2)$ эВ или $E_c - (1-1,2)$ эВ (полученные авторами данные не позволяют различить эти состояния), а при высокой концентрации Pb — и к $E_c - 0,6$ эВ. Уровни с энергией активации 1,2 эВ являются, по-видимому, основными рекомбинационными центрами как в нелегированных, так и в легированных свинцом кристаллах. Легирование донорной примесью способствует увеличению темнового сопротивления кристаллов примерно на порядок величины, но также приводит к росту концентрации глубоких ловушек, который становится все более выраженным с повышением концентрации доноров. Поэтому такие легированные свинцом кристаллы не слишком интересны для изготовления радиационных детекторов. Согласно предварительным данным, в случае легирования другими донорами (кальцием) уровень Ферми в TlBr(Ca) закреплен там же, где и в TlBr(Pb) , а темновое сопротивление также достигает $(1-2) \cdot 10^{11}$ Ом · см при комнатной температуре. В то же время концентрация глубоких ловушек в исследованных кристаллах TlBr(Ca) заметно ниже, чем в TlBr(Pb) , и этот материал может оказаться перспективным для использования в детекторах.

Библиографический список

1. Kim, H. Continued development of thallium bromide and related compounds for gamma-ray detectors / H. Kim, A. Churilov, G. Ciampi, L. Cirignano, W. Higgins, S. Kim, P. O'Dougherty, F. Olsner, K. Shah // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. — 2011. — V. 629. P. 192—196.
2. Donmez, B. The stability of TlBr detectors at low temperature / B. Donmez, Z. He, H. Kim, L. J. Cirignano, K. Shah // Ibid. — 2010. — V. 623. — P. 1024—1029.
3. Shorohov, M. Recent results in TlBr detector crystals performance / M. Shorohov, M. Kouznetsov, I. Lisitskiy, V. Ivanov, V. Gostilo, A. Owens. IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2009. — V. 56, N 4. — P. 1855—1858.
4. Du, M.-H. Effects of impurity doping on ionic conductivity and polarization phenomena in TlBr / M.-H. Du // Appl. Phys. Lett. — 2013. — V. 102. — P. 082102.
5. Leao, C. R. Simultaneous control of ionic and electronic conductivity in materials: thallium bromide case study / C. R. Leao, V. Lordi // Phys. Rev. Lett. — 2012. — V. 108, N 24. — P. 246604.
6. Lordi, V. Point defects in Cd(Zn)Te and TlBr : Theory / V. Lordi // J. Cryst. Growth. — 2013. — V. 379. — P. 84—92.

7. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of donor doped single crystal TlBr / S. R. Bishop, W. Higgins, G. Ciampi, A. Churilov, K. S. Shah, H. L. Tuller // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158. – P. J47–J51.
8. **Bishop, S. R.** The defect and transport properties of acceptor doped TlBr: role of dopant exsolution and association / S. R. Bishop, H. L. Tuller, G. Ciampi, W. Higgins, J. Engel, A. Churilov, K. S. Shah // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 10160–10167.
9. **Vaitkus, J.** Influence of electronic and ionic processes on electrical properties of TlBr crystals / J. Vaitkus, J. Banys, V. Gostilo, S. Zolotoka, A. Mekys, J. Storasta, A. Zindulis // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* – 2005. – V. 546. – P. 188–191.
10. **Kozlov, V.** Degradation effects in TlBr single crystals under prolonged bias voltage / V. Kozlov, M. Kemell, M. Vehkamäki, M. Leskela // *Ibid.* – 2007. – V. 576. – P. 10–14.
11. **Du, M.-H.** First principles study of native defects in TlBr: carrier trapping, compensation and polarization phenomenon / M.-H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 053506.
12. **Grigorjeva, L.** The model of recombination process in TlBr / L. Grigorjeva, D. Millers // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* – 2002. – V. 191. – P. 131–134.
13. **Kim, H.** Developing larger TlBr detectors—detector performance / H. Kim, L. J. Cirignano, A. V. Churilov, G. Ciampi, W. M. Higgins, F. Olshner, K. S. Shah // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2009. – V. 56. – P. 185.
14. **Du, M.-H.** First principles study of impurities in TlBr / M.-H. Du // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 073519.
15. **Smirnov, N. B.** Electrophysical characteristics of TlBr crystals grown in various ambients / N. B. Smirnov, I. S. Lisitsky, M. S. Kuznetsov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova // *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record.* – 2006. – V. 6. – P. 3700.
16. **Gazizov, I. M.** Kinetika otklika toka detektorov TlBr v pole gamma-izlucheniya vysokoi moshnosti dozy / I. M. Gazizov, V. M. Zaletin, V. M. Kukushkin, M. S. Kuznetsov, I. S. Lisitsky // *FTP.* – 2012. – V. 46, N 3. – P. 405.
17. **Smith, H. M.** Electronic effects of Se and Pb dopants in TlBr / H. M. Smith, D. J. Phillips, I. D. Sharp, J. W. Beeman, D. C. Chrzan, N. M. Haegel, E. E. Haller, G. Ciampi, H. Kim, K. S. Shah // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 202102.
18. **Smirnov, N. B.** Vliyaniye atmosfery vyrashivaniya na harakteristiki kristallov TlBr, poluchennykh v razlichnykh usloviyakh / N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. S. Zaramenskiy, I. S. Lisitsky // *Cvetnye metally.* – 2011. – N 6. – P. 51–55.
19. **Tapiero, M.** Photoinduced current transient spectroscopy in high-resistivity bulk materials: instrumentation and methodology / M. Tapiero, N. Benjelloun, J. P. Zelinger, S. El Hamdi, C. Noguét // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64. – P. 4006.
20. **Lisitsky, I. S.** Elektricheskie svoystva i detektornye harakteristiki kristallov TlBr, poluchennykh v razlichnykh usloviyakh / I. S. Lisitsky, N. B. Smirnov, M. S. Kuznetsov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, V. M. Zaletin. // *V sb. «Trudy «Giredmet».* – M.: ZAO «Print», 2007. – P. 130–139.
21. **Martin, G. M.** Detailed electrical characterization of the deep Cr acceptor in GaAs / G. M. Martin, A. Mitonneau, D. Pons, A. Mircea, D. W. Woodward // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1980. – N 13. – P. 3855.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.513.12.0007).

УДК 621.315.592:548.4

К ВОЗМОЖНОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ Si—Ge МЕТОДОМ ОСЕВОГО ТЕПЛОВОГО ПОТОКА ВБЛИЗИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2012 г. М. А. Гоник^{1,2}, А. Cröll³

¹ Центр теплофизических исследований «Термо»,
² Центр материаловедения «Фотон»,
³ Institute of Geosciences of Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Germany

Разработан метод бестигельного выращивания монокристаллов кремния и его соединений с германием — метод осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ). Для его реализации использована установка получения кристаллов методом плавающей зоны, в которой дополнительно используется так называемый ОТФ-нагреватель. Нагреватель формирует вокруг себя зону расплава, который удерживается силами поверхностного натяжения между растущим кристаллом, питающим стержнем и нижней и верхней поверхностями ОТФ-нагревателя соответственно. Для защиты графитового корпуса нагревателя от агрессивного действия расплавленного кремния его поверхность покрыта слоем SiC, имеющим специальную нанокристал-

лическую структуру. Описана система автоматического управления процессом ОТФ-кристаллизации, обеспечивающая поддержание температурного поля вблизи растущего кристалла с точностью 0,05—0,1 К. Проведено численное моделирование теплопереноса при росте соединения Si_xGe_{1-x}, содержащего 2 % Si, а также моделирование формообразования свободной поверхности расплава Si—Ge при вытягивании кристалла. Показана возможность получения однородных по сечению и длине объемных монокристаллов, найден диапазон максимально достижимой высоты слоя расплава, составляющий 10—20 мм, при котором еще сохраняется устойчивость процесса капиллярного формообразования. Выращены легированные сурьмой монокристаллы крем-

ния, характеризующиеся сильным двойникованием, которое непосредственно связано с обнаруженными включениями частиц SiC в кристаллическом кремнии. Подтверждена возможность формирования с помощью ОТФ-нагревателя выпуклой и близкой к плоской формы фронта кристаллизации. Установлено, что при выращивании на затравку в направлении [111] реализуется послойный механизм роста кремния, причем область гранного роста при определенных условиях занимает почти все сечение кристалла.

Ключевые слова: установка и метод плавающей зоны, погруженный в расплав нагреватель, кремний, гранный рост, линейные и точечные дефекты.

Введение

Твердые растворы $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ располагают набором многообещающих свойств, поскольку зонная структура и, следовательно, эффективная масса электронов и дырок и их подвижность существенно зависят от состава, температуры и приложенной нагрузки. Например, введение небольшого количества германия в кремний значительно увеличивает подвижность носителей заряда, т. е. ведет к возможности создания приборов с повышенными частотными характеристиками, определяющими скорость вычислений. И, что более важно, состав материала полностью определяет его желаемые оптические и электрические свойства, необходимые для обеспечения целевых характеристик при их использовании в конечных приборах. Причем структуры на базе твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ способны обеспечить вполне реальную интеграцию в хорошо разработанные и давно налаженные кремниевые технологии.

Такие особенности системы $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ делают ее чрезвычайно перспективной в плане применения в приборах микро- и оптоэлектроники. Эти приложения, в частности, включают использование $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ в качестве подложек для изготовления биполярных транзисторов на базе гетеропереходов Si/SiGe [1] и солнечных элементов [2] на гетероструктурах GaAs/SiGe , обеспечивая их более высокую эффективность.

Во всех этих приложениях необходимы монокристаллические подложки на основе $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ заданной концентрации x . Однако вырастить монокристалл $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, однородный по своему составу и с малой плотностью дислокаций, чрезвычайно трудно, так как соединение характеризуется широкой зоной растворимости, а его компоненты (Si и Ge) имеют значительную разницу по своим физическим свойствам (плотность, температура плавления, параметры решетки). Из-за большой ширины области растворимости даже небольшие изменения в скорости затвердевания ведут к значительным изменениям в составе и полосам роста [3, 4].

Реализовать с помощью наиболее распространенных методов необходимые для роста условия не так просто, поскольку для предотвращения концентрационного переохлаждения требуется создание больших по величине градиентов температуры по оси кристалла в сочетании с малыми радиальными градиентами температуры, позволяющими уменьшить термоупругие напряжения в растущем кристалле.

Поставленная задача может быть успешно решена с помощью погруженного в расплав нагревателя [5]. Реализуемая в виде метода осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ–метод) [6] такая техника позволяет менять характер конвекции в жидкости, а также обеспечивать поддержание в заданном диапазоне основных параметров, опреде-

ляющих рост во время всего цикла кристаллизации. При этом улучшение макрооднородности сочетается с существенным снижением микрон неоднородности монокристалла. Непосредственно проведенные для Ge —2 % Si эксперименты [7] показали возможность получения монокристаллов без полос роста даже в наземных условиях.

В последние годы интенсивно развиваются методы роста, в том числе для сплавов Ge — Si [8], в условиях отсутствия контакта растущего кристалла со стенкой тигля. Реализуемые с помощью так называемого «*detached Bridgman*»–метода, они позволяют существенно улучшить качество материала. Однако неустойчивость процесса, приводящая к срыву условий бесконтактного роста в наземных условиях, препятствует получению совершенных кристаллов большого размера. Предложенный авторами ранее бестигельный вариант ОТФ–метода [9] позволяет преодолеть указанные трудности и исключить недостатки кристаллизации в тигле. Такой подход выглядит особенно актуальным для роста соединений $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, обогащенных со стороны Si ($x > 70$ —80 %), так как такие монокристаллы в тигле получить невозможно.

Ниже описана конструкция кристаллизатора для реализации бестигельного варианта ОТФ–метода и результаты ее испытания при выращивании монокристаллов кремния. Этот материал выбран как тестовый, поскольку ростом кремния занимаются давно и успешно. С другой стороны, положительные результаты при работе с этим материалом, являющимся наиболее агрессивным и имеющим максимальную температуру плавления (кристаллизации) по сравнению с его соединением с германием, предопределяют успех в техническом плане всей проблемы в целом.

Ростовая аппаратура и метод

Схема ОТФ–метода представлена на рис. 1. Основной его особенностью является использование дополнительного нагревателя, который вместе с термopарами внутри герметичного корпуса размещается вблизи фронта растущего кристалла. Конфигурацию, в которой этот нагреватель в тигле делит расплав на две зоны (см. рис. 1, а): область перед фронтом кристаллизации (I), ограниченную сверху нагревателем, и область над ним (II), можно рассматривать как модифицированный метод Бриджмена. Область расплава перед фронтом имеет небольшую высоту, как правило, ~ 1 см и меньше. Поэтому естественная тепловая конвекция в ней существенно подавлена. Во второй зоне размещается остальной расплав, и эта область служит фактически резервуаром для питающего расплава. Две зоны расплава соединяются между собой кольцевой щелью малого сечения, которую образует зазор между боковой стенкой корпуса ОТФ–нагревателя и стенкой тигля.

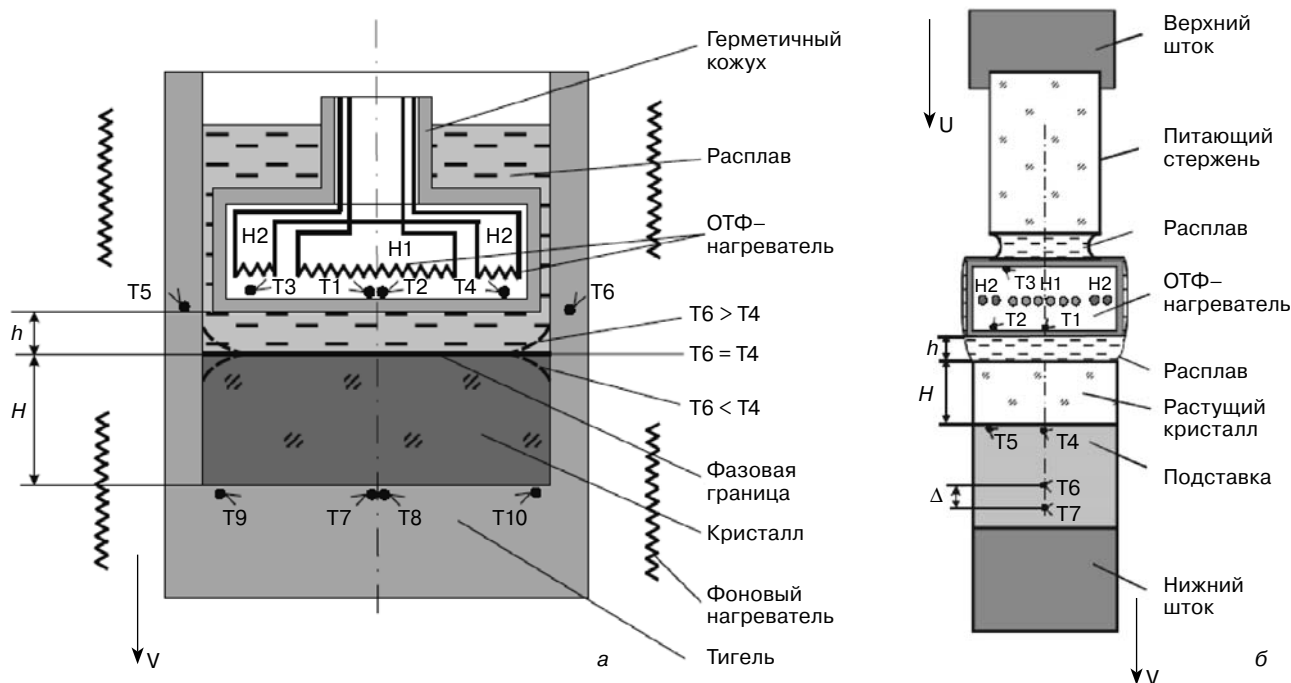


Рис. 1. Схема тигельного (а) и бестигельного (б) вариантов ОТФ-метода:
T1—T10, H1—H2 — порядковые номера термопар и нагревателей соответственно

Если тигель убрать, то слой расплава под ОТФ-нагревателем будет удерживаться силами поверхностного натяжения при смачивании поверхности корпуса нагревателя (см. рис. 1, б). В такой конфигурации метод можно назвать модифицированным методом бестигельной зонной плавки, в котором кристаллизующий материал подается не в виде шихты, а в форме питающего стержня. Недостатком традиционного метода плавающей зоны является то, что управление формой расплавленной зоны осуществляется не в полном объеме. В частности, форма фазовой границы практически не управляема: создать плоский фронт кристаллизации на всем сечении кристалла, как правило, не удается; плохо поддается контролю температурный градиент на фронте кристаллизации, в котором растет кристалл, и величина которого во многом определяет его качество.

При замене дополнительного нагревателя в виде витка погруженным в расплав ОТФ-нагревателем управление формой фронта и величиной градиента температуры в процессе кристаллизации достигается за счет сочетания тепловыделения фоновых нагревателей, размещенных в печи, и ОТФ-нагревателя. Последний при достаточных его размерах также может иметь несколько секций, а именно: центральную и на периферии.

Для выращивания кристаллов этим методом ОТФ-нагреватель закрепляют по оси ростовой камеры, а кристалл на подставке с помощью нижнего штока опускают в холодную зону ростовой камеры в процессе выращивания. В подставке находятся термопары в точках, температуру которых изменяют по определенному закону с помощью секций фонового нагревателя.

ОТФ-нагреватель одновременно является формообразующим элементом. Поэтому расплавленная зона наследует форму его поперечного сечения за счет капиллярных эффектов, а растущий кристалл наследует (воспроизводит) форму поперечного сечения расплавленной зоны за счет тех же эффектов.

Рост кристаллов осуществляли в лабораторной установке (рис. 2, а), в которой для создания расплавленной зоны используют биэллипсоидный концентратор света, фокусирующий пучок инфракрасного излучения (ширина пучка составляет ~10 мм) на боковой поверхности ОТФ-нагревателя (рис. 2, б) высотой 8 мм. Благодаря высокой поглощающей способности графита, из которого сделан корпус нагревателя, последний разогревался до температуры, обеспечивающей плавление затравочного кристалла и питающего стержня. Сам корпус ОТФ-нагревателя (диаметром 12 мм) имел сквозные отверстия диаметром 0,8 мм и канавки размером 0,5 мм на боковой поверхности, которые служили для улучшения подачи расплава к поверхности растущего кристалла.

В камере предусмотрены вакуумные входы под электроды и термопары. Для наблюдения за процессом использовали фотообъектив, который позволяет спроектировать изображение на экране в увеличенном примерно в 8 раз масштабе.

Успех реализации бестигельного варианта ОТФ-метода определен возможностью использования в качестве защитного слоя графитового корпуса ОТФ-нагревателя наноструктурированного карбидокремниевое покрытия, разработанного в ИФТТ РАН [10]. Этот способ покрытия позволяет в широких пределах менять размер зерна покрытия (от микрокристаллического до наномасштаб-

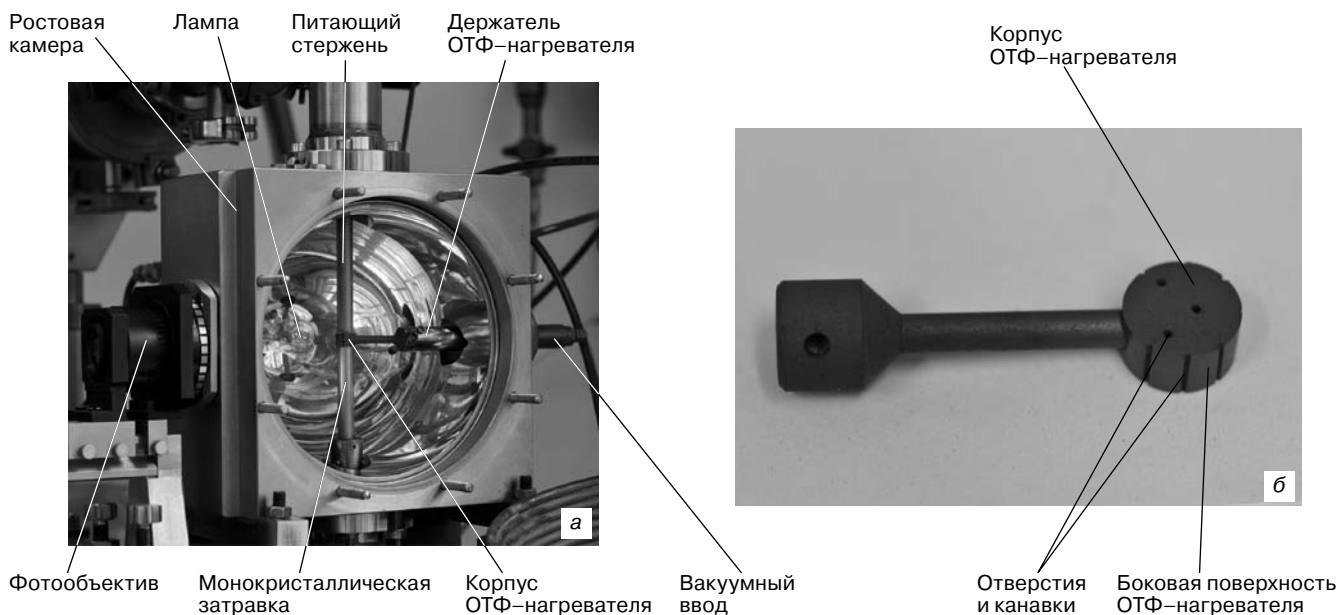


Рис. 2. Внешний вид установки (а) и ОТФ-нагревателя (б)

ного), степень пористости, атомарную структуру межзеренных границ, а также управлять составом политипов и морфологией SiC. Покрытие обеспечивает полную защиту графита от взаимодействия с агрессивным расплавом кремния, а также хорошую смачиваемость поверхности ОТФ-нагревателя расплавом.

В ростовых экспериментах в качестве питающего и затравочного материала использовали монокристаллический кремний диаметром 10 мм, выращенный методом Чохральского в направлении [111] и содержащий в качестве примеси мышьяк. Перед началом процесса стержни из кремния (рис. 3, а) устанавливали вблизи ОТФ-нагревателя. После разогрева ОТФ-нагревателя до температуры, превышающей температуру плавления материала, питающий стержень вводили в контакт с верхней поверхностью нагревателя, после чего часть стержня плавилась и образовывала столб расплава высотой ~5 мм (рис. 3, б). После касания нижней поверхности ОТФ-нагревателя затравочным кристаллом и рас-

плавания его небольшой части расплав перераспределяется между верхней и нижней расплавленными зонами, быстро перетекая в его нижнюю часть (рис. 3, в). Поэтому перед началом роста требуется дополнительно настроить тепловой режим в печи, обеспечивая слой питающего расплава ~3 мм по высоте. Высоту слоя расплава между кристаллом и ОТФ-нагревателем варьировали от 2 до 10 мм.

Рост вели в токе аргона при избыточном давлении 0,25 атм после достижения в камере вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В первом эксперименте кристалл сначала вытягивали вниз и опускали питающий стержень с одинаковой скоростью, равной 2 мм/мин. Через 15 мин с целью увеличить диаметр выращиваемого кристалла (рис. 3, д) скорость вытягивания снизили вдвое. Второй кристалл выращивали со скоростью 2 мм/мин. В третьем ростовом эксперименте (рис. 3, г) проверяли возможность уменьшения диаметра кристалла до 3—4 мм (как это делается при выращивании методом Чохральского) для формирования шейки с целью снижения числа

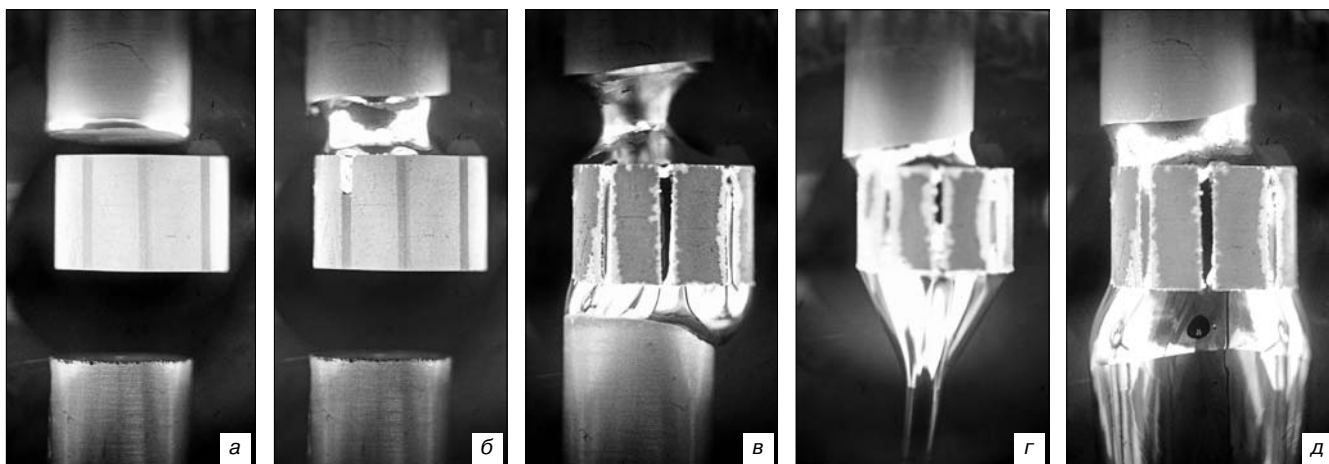


Рис. 3. Стадии ростового эксперимента:
а — исходное положение; б, в — затравливание; г — формирование шейки; д — разращивание кристалла

дислокаций в растущем кристалле. Для этого при скорости вытягивания кристалла, равной 4 мм/мин, питающий стержень опускали сначала со скоростью 1 мм/мин, а затем 0,4 мм/мин.

Выращенные кристаллы разрезали вдоль оси и шлифовали. Структуру материала изучали по изображению кристалла в микроскопе, полученному методом Nomarski Differential Interference Contrast (NDIC) в отраженном свете.

Управление процессом роста

Реализация режима ОТФ–кристаллизации достигается с помощью разработанного авторами аппаратного и программного комплексов на базе оборудования и программного обеспечения компаний Agilent и National Instruments, работающего в среде LabView [11].

Прецизионные измерения обеспечивали с помощью устройства сбора данных и коммутации HP34970A. Автоматическая система (рис. 4, см. вторую стр. обложки) позволяет измерять до 40 значений температур в разных точках установки с помощью термпар четырех видов с точностью относительных измерений 0,01 °C, и до 20 значений переменных напряжений с точностью 0,005—0,01 В. Минимальный период сканирования всех каналов составляет 10 с. Полученная информация передается в компьютер по шине GPIB или RS–232 с применением устройств преобразования в стандартные для компьютеров PCI, USB, RS–232 интерфейсы. Выделяемая мощность на нагревателях формируется с помощью тиристорных блоков. Напряжение открытия блоков подается от компьютера через плату аналогового выхода PCI 6703. Перемещение подвижных частей обеспечивается с помощью управляемых приводов. В качестве приводов для рабочих установок используют асинхронный двигатель и частотный преобразователь (инвертор) КЕВ COMBIVERT. Для макетной установки применяют шаговый двигатель ДШИ–200 с контроллером MD1–VL. Инвертор КЕВ и контроллер MD1 обмениваются с компьютером данными по протоколам RS–232 и RS–485 с применением конвертера интерфейсов в USB и RS–232. Для контроля за перемещением используют датчик оптических перемещений ЛИР7 с индикатором, соединяющийся с компьютером по RS–232. Для сбора визуальной информации используют видео– или фотокамеры разных производителей, передающие данные в компьютер по шинам USB или IEEE1394.

Разработанный с использованием локальной тепловой модели роста, работающей в режиме реального времени, многомерный цифровой пропорционально–интегрально–дифференциальный (ПИД) регулятор [12] обеспечивает управление температурным полем вблизи растущего кристалла с точностью 0,05—0,1 К на всех его стадиях.

Для контроля диаметра растущего кристалла введена обратная связь в контуре подачи питающего стержня по изменению формы мениска [13]. Измерение его геометрических параметров осуществляется с использованием инженерной библиотеки пакета LabView.

Моделирование тепломассопереноса и устойчивости формообразования

Качество кристалла зависит от многих физических явлений, таких как теплоперенос, гидродинамика, перенос компонент, а также термомеханических напряжений. Одним из факторов, определяющих протекание этих процессов и, в свою очередь, зависящих от них, является форма фронта кристаллизации. В настоящее время практически для всех методов роста разработаны и успешно применяются численные модели, которые позволяют найти свойства кристаллов, выращенных в известных условиях кристаллизации для априори заданной конструкции ростовой установки. Однако решению обратной задачи, когда, в зависимости от требуемого качества кристалла, необходимо оптимизировать ростовую аппаратуру и найти параметры кристаллизации, посвящено небольшое количество работ. При этом авторам приходится жертвовать точностью при описании модели роста или существенно упрощать алгоритмы самой системы управления процессом выращивания. И то и другое приводит к невозможности на практике применить полученные при моделировании результаты.

С использованием погруженного в расплав нагревателя, когда рост кристалла осуществляется из тонкого слоя и тепловая гравитационная конвекция подавлена, описание теплопереноса при росте ОТФ–методом может быть значительно упрощено. Это позволяет не только резко сократить объем вычислений при глобальном моделировании, но и предложить 2D–модель, обеспечивающую выполнение численных расчетов в режиме реального времени [14].

Численное моделирование процесса роста сплава $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, содержащего 2 % Si, показало [15], что ОТФ–метод позволяет создать тепловые условия, обеспечивающие положительный радиальный градиент температуры. Как следствие, формируется близкий к плоскому выпуклый фронт кристаллизации (рис. 5, а, см. вторую стр. обложки), который поддерживается на всем протяжении цикла кристаллизации. Возможность влияния на характер конвекции в слое расплава вблизи фазовой границы (рис. 5, б, см. вторую стр. обложки) позволяет сформировать конвективный поток, направленный от центра кристалла к его периферии, и тем самым обеспечить однородное распределение второй компоненты вдоль фронта кристаллизации для случая положительного градиента температу-

ры $\text{Grad}_3 T$ (представлено на нижних эпюрах на рис. 5, см. вторую стр. обложки).

Чем больше капиллярная постоянная расплава, тем большей высоты можно создать зону расплава под ОТФ-нагревателем, тем более интенсивной может быть создана конвекция в таком слое. Это имеет особое значение, если речь идет о росте кристаллов, например полупроводников, легируемых примесью, или твердых растворов. В этом случае более интенсивная конвекция обеспечивает более равномерное распределение второй компоненты в расплаве и, следовательно, получение более однородных по сечению кристаллов.

Однако в предложенном авторами методе, в отличие от методов Степанова и EFG (EFG — element-free Galerkin), мениск расплава непосредственно не цепляется за формообразователь (ОТФ-нагреватель), а отделен от него стекающей пленкой, что может существенно изменить условия формообразования. Необходимо указать еще на одну особенность ОТФ-метода. В отличие от упомянутых выше методов, в нем имеется два управляющих параметра: скорость вытягивания кристалла и величина расхода расплава в пленке или, другими словами, скорость подачи расплава в мениск. В этом смысле ОТФ-метод близок к методу плавающей зоны.

Разработке модели капиллярного формообразования кристалла в ОТФ-методе, исследованию зависимости радиуса кристалла и толщины пленки расплава от параметров процесса, а также анализу капиллярной устойчивости процесса вытягивания была специально посвящена работа [15]. Ее результаты использованы для анализа кристаллизации сплава Si—Ge.

Схема процесса вытягивания рассмотрена выше (см. рис. 1, а). В модели формообразования на верхнюю поверхность ОТФ-нагревателя подается шихта, которая там плавится и стекает вниз по его боковой поверхности, заполняя зазор между нагревателем и кристаллом, который, в свою очередь, тянется вниз. Расчетная схема этого процесса представлена на рис. 6, а. Предполагается, что тепловые условия в процессе роста остаются неизменными, а межфазная граница «кристалл — расплав» является плоской и перпендикулярной направлению вытягивания.

В нижней части области, занятой расплавом, между кристаллом и ОТФ-нагревателем ($x < d$) движением жидкости пренебрегали, поскольку оно не оказывает заметного влияния на распределение давления. На другой стороне, в верхней части области при $x > d$, там, где расплав стекает по боковой поверхности нагревателя, для определения толщины пленки расплава достаточно воспользоваться уравнениями теории смазки.

Численное исследование формы свободной поверхности расплава, результаты которого представлены на рис. 6, б и в для различных случаев толщины d слоя расплава и радиусов кристалла, равных или

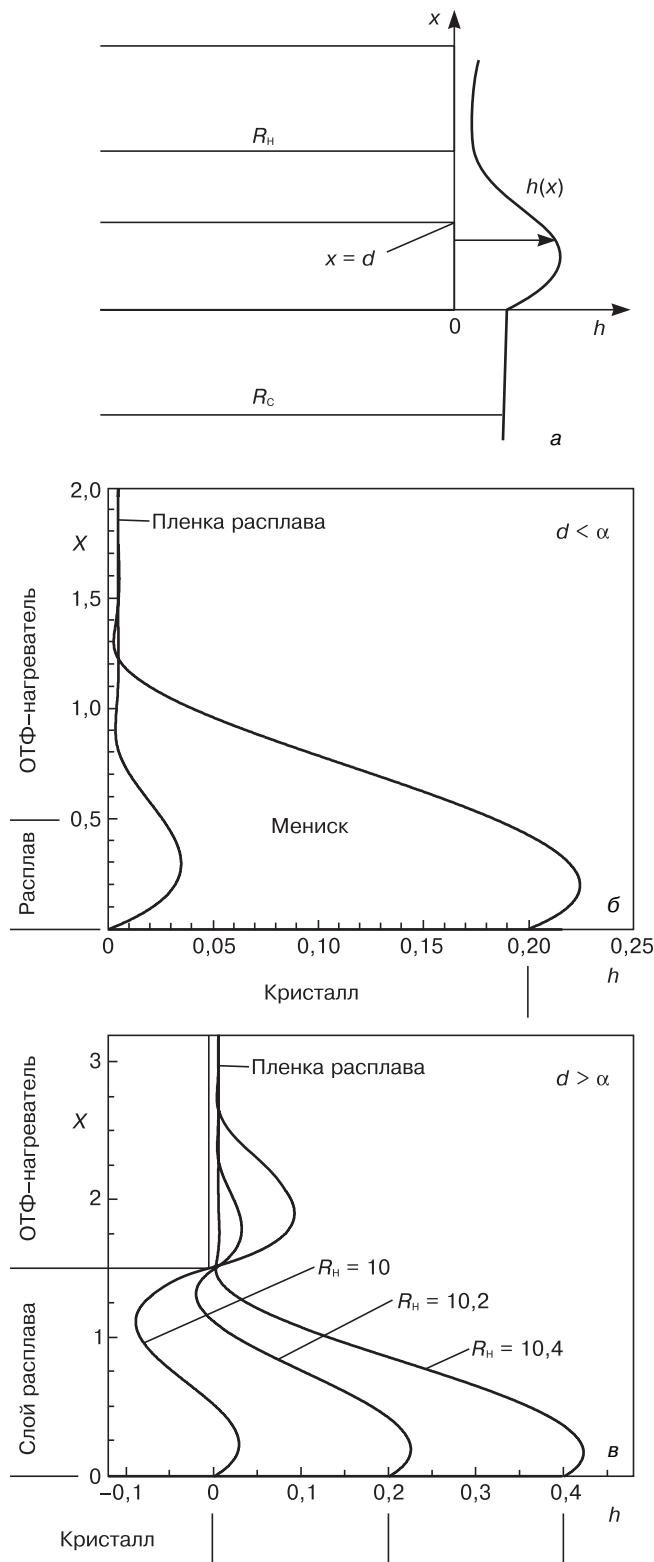


Рис. 6. Расчетная область (а) и изменение профиля свободной поверхности расплава в процессе вытягивания кристалла для случаев, когда слой расплава d меньше или больше (б, в) капиллярной постоянной α . R_n — радиус ОТФ-нагревателя

превышающих радиус ОТФ-нагревателя R_n , позволило на основе рассмотренной модели сделать следующие выводы. Во-первых, в отличие от методов Степанова и EFG, радиус ОТФ-нагревателя и толщина слоя расплава не определяют однозначно

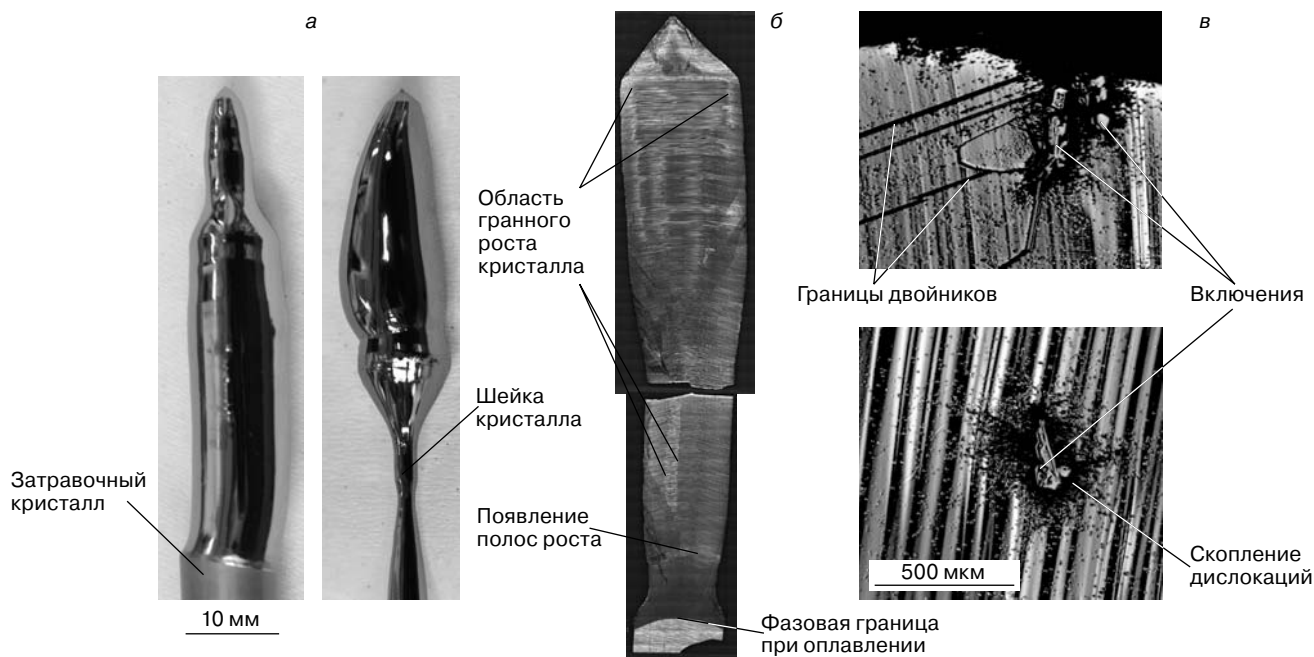


Рис. 7. Внешний вид выращенных кристаллов (а), изображение NDIC продольного разреза одного из кристаллов (б) и наблюдаемые в микроскопе линейные и точечные дефекты (в)

радиус кристалла, который зависит еще от величины расхода расплава в пленке и скорости вытягивания кристалла. Капиллярная устойчивость процесса вытягивания может сохраняться при больших толщинах слоя расплава между кристаллом и нагревателем, существенно превышающих капиллярную постоянную α , и для Si—Ge может достигать 10—20 мм. Таким образом, процесс вытягивания целесообразно вести так, чтобы радиус кристалла слегка превышал радиус ОТФ-нагревателя. В этом случае можно одновременно обеспечить равномерную толщину пленки и большую толщину расплава между кристаллом и нагревателем.

Результаты и их обсуждение

В отличие от кристаллов кремния, полученных традиционным методом бестигельной зонной плавки [16], которые характеризуются существенно вогнутым фронтом кристаллизации, выращенные авторами кристаллы (рис. 7, а) имели выпуклую форму фронта. Это хорошо видно на рис. 7, б по форме границы, разделяющей твердую и жидкую фазы кремния при подплавлении затравочного кристалла. Проследить в дальнейшем форму фронта кристаллизации, которая остается выпуклой до самого завершения процесса выращивания, позволяют появляющиеся с определенного момента полосы роста. По мере уменьшения толщины слоя расплава кривизна фронта уменьшается, и граница между расплавом и кристаллом уплощается. Сказанное можно проследить на рис. 7, б. Используя данные о высоте слоя расплава, приведенные в таблице, можно, начиная примерно с середины кристалла, увидеть падение толщины слоя расплава с 9—10 до 3—4 мм. Малый

прогиб кривой фронта кристаллизации способствует формированию послойного механизма роста кристалла кремния. Появление таких областей (рис. 7, б) можно наблюдать уже в начальной трети кристалла. А к его концу область гранного роста охватывает практически все сечение кристалла.

Интенсивность свободной конвекции в слое расплава существенно зависит от его толщины h и определяется радиальным числом Грасгофа, являющимся кубической функцией отношения $h/2R_H$, которое для ОТФ-метода существенно меньше 1. Также при уменьшении толщины слоя расплава значительно меньше сказывается влияние термокапиллярной конвекции на тепло- и массоперенос в нем, так как в этом случае уменьшается глубина проникновения вихревого течения Марангони, возникающего на свободной боковой поверхности расплавленной зоны. Сказанное объясняет отсутствие полос роста в начале выращивания кристалла, что является, как уже отмечалось выше, типичным для ОТФ-метода, появление их по мере увеличения толщины слоя и последующего снижения их интенсивности при

Изменение высоты слоя расплава h между ОТФ-нагревателем и растущим кристаллом по мере его роста

Время вытягивания, мин	Длина выросшего кристалла, мм	Наблюдаемая высота слоя расплава, мм
0	0	3,1
5	10	7,3
9	18	9,4
13	26	8,3
29	46	4,5

постепенном его уменьшении. При этом, объясняя характер формирования полос роста, следует учитывать и нарастание концентрации As в процессе сегрегации этой примеси в расплаве кремния, которая минимальна в начале роста.

Во время выращивания кристалла во втором эксперименте (см. кристалл слева на рис. 7, а) наблюдали ростовую полосу, характерную для роста монокристалла кремния в направлении [111]. Через 4 мин роста, что соответствует длине кристалла в 8 мм, она пропала. Предположение о нарушении монокристаллической структуры кристалла подтвердилось при изучении уже выросших кристаллов, которые характеризуются большим количеством двойников. Увеличение разрешения показало (см. рис. 7, в), что в кристалле присутствуют крупные включения, по-видимому, частиц SiC, захваченных расплавом кремния с поверхности ОТФ-нагревателя, которые, в свою очередь, являются источниками линейных и точечных дефектов. В первую очередь видны значительные скопления дислокаций вокруг этих включений, которые порождают затем появление двойников.

Заключение

Показана возможность выращивания кристаллов кремния модифицированным методом плавающей зоны, в котором используется погруженный в расплав ОТФ-нагреватель. В отличие от традиционного, метод позволяет сформировать выпуклый и близкий к плоскому фронт кристаллизации.

Выращенные кристаллы представляют собой монокристаллические образования, о чем свидетельствуют присутствие в их объеме значительных по размеру областей с гранным ростом. В дальнейшем можно ожидать исключения дефектных областей, в том числе поликристаллических, наблюдаемых на периферии кристаллов, по мере совершенствования тепловых условий роста и поддержания их неизменными в течение всего ростового цикла.

На следующем этапе работы предполагается разместить активные нагревательные элементы вблизи верхней и нижней поверхностей герметичного корпуса, что позволит независимо поддерживать заданную на них температуру. Последнее необходимо для выращивания кристаллов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, поскольку вблизи нижней и верхней поверхностей ОТФ-нагревателя требуется поддерживать температуру, близкую к значениям солидуса и ликвидуса, соответственно, на фазовой диаграмме этого соединения для заданной концентрации второй компоненты.

Библиографический список

1. Paul, D. J. Silicon-germanium strained layer materials in microelectronics // D. J. Paul / Adv. Mater. – 1999. – V. 11, N 3. – P. 191–204.
2. Nakajima, K. Growth of Ge-rich $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ single crystal with uniform composition ($x = 0.02$) on a compositionally graded crystal for use as GaAs solar cells // K. Nakajima, S. Kodama, S. Miyashita, G. Sazaki, S. Hiyaizumi / J. Crystal Growth. – 1999. – V. 205 – P. 270.
3. Abrosimov, N. V. Czochralski growth of Si- and Ge-rich SiGe single crystals / N. V. Abrosimov, S. N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder // J. Crystal Growth – 1997. – V. 174. – P. 182–186.
4. Dold, P. Growth and characterization of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x < 10$ at %) single crystals // P. Dold, A. Barz, S. Recha, K. Pressel, M. Franz, K. W. Benz / J. Crystal Growth. – 1998. – V. 192. – P. 125–135.
5. Ostrogorsky, A. G. Numerical simulation of single crystal growth by submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // J. Crystal Growth. – 1990. – V. 104, Iss. 2. – P. 233–238.
6. Golyshev, V. D. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // Cryst. Prop. and Preparation – 1991. – V. 36–38. – P. 623–630.
7. Marin, C. Growth of Ga-doped $\text{Ge}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ by vertical Bridgman with a baffle / C. Marin, A. G. Ostrogorsky // J. Crystal Growth – 2000. – V. 211, Iss. 1–4. – P. 378–383.
8. Croell, A. Detached Bridgman Growth of Germanium-Silicon crystals under microgravity / A. Croell, A. Mitric, A. Senchenkov / Abstracts in ICASP-2. – Seggau (Austria), 2008.
9. Golyshev, V. D. Problems of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal growth by crucibleless variant of AHP method / V. D. Golyshev, M. A. Gonik, V. B. Tsvetovskiy // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 198/199. – P. 501–506.
10. Filonov, K. N. Osobennosti svoistv nanostrukturirovannykh karbidokremnievyykh plenok i pokrytii, poluchennykh novym sposobom / K. N. Filonov, V. N. Kurllov, N. V. Klassen, E. A. Kudrenko, E. A. Shteinman // Izv. RAN. ser. fiz. – 2009. – T. 73, N 10. – P. 1457–1459.
11. Gonik, M. M. Avtomaticheskaya sistema upravleniya ustanovkoi rosta kristallov na baze tekhnologii National Instruments / M. M. Gonik, M. A. Gonik, V. B. Cvetovskii, V. V. Lobachev // Tr. konf. «Obrazovatel'nye, nauchnye i inzhenernye prilozheniya v srede Lab-View i tekhnologii National Instruments». – M., 2005. – P. 287–290.
12. Gonik, M. M. Design of control system for growing crystals with desired properties / M. M. Gonik, V. I. Boevkin, A. V. Lomokhova, M. A. Gonik // 3rd International Conference on Physics and Control (PhysCon 2007). – Potsdam, (Germany), 2007. – <http://lib.physcon.ru/?item=1176>
13. Gonik, M. A. Kontrol' za formoi meniska rasplava pri upravlenii rostom kristallov bestigel'nym OTF metodom / M. A. Gonik, M. M. Gonik, T. V. Nizkaya // XVIII Peterburgskie chteniya po probleme prochnosti i rosta kristallov (metodom Stepanova). – S.-Pb., 2008. – P. 83–86.
14. Gonik, M. A. Development of a model for on-line control of crystal growth by the AHP method / M. A. Gonik, A. V. Lomokhova, M. M. Gonik, A. T. Kuliev, A. D. Smirnov // J. Cryst. Growth. – 2007. – V. 303, Iss. 1. – P. 180–186.
15. Gonik, M. A. Upravlenie formoi fronta kristallizatsii po modeli / M. A. Gonik, M. M. Gonik, D. Tsiulyanu // Tez. dokl. XIV Nacional'noi konferencii po rostu kristallov. – M., 2010. – P. 98.
16. Yuferev, V. S. Kapillyarnoe formoobrazovanie kristallov, vytyagivaemykh iz rasplava bestigel'nym OTF metodom / V. S. Yuferev / Kristallografiya. – 2008. – T. 53. – P. 1214–1220.
17. von Ammon, W. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals / W. von Ammon, Yu. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD. – Riga, 2005. – P. 41–54.

Авторы выражают благодарность доктору Й. Фридриху (Институт Фраунгофера, г. Эрланген) и доктору физ.-мат. наук В. С. Юфереву (ФТИ РАН и.м. Иоффе) за возможность использования в расчетах программного кода CrysMAS и Capillar 6 соответственно.

УДК 535.665.7

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДНЫХ УСТРОЙСТВ

© 2013 г. 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

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучены закономерности полиморфизма в высокочистых кристаллических три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия и индия (Meq_3) в интервале температур от 300 до 712 К. По результатам анализа спектров фотолюминесценции, спектров комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа построена обобщенная картина, согласно которой последовательность полиморфных переходов для всех изученных соединений одинакова: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$.

На основе высокочистых однофазных препаратов изученных металлокомплексов и оксида бора синтезированы новые гибридные материалы: объемные образцы (методом сплавления), тонкие пленки (вакуумным термическим испарением). Изучены фото- и электролюминесцентные свойства гибридных материалов при комнатной температуре. Установлено, что для объемных гибридных материалов увеличение времени синтеза с 5 до 60 мин приводит к смещению максимума спектра фотолюминесценции от значения, характерного для чистого $\delta(\gamma)-Meq_3$ в коротковолновую область спектра на 40 нм для Alq_3 , 15 нм для Gaq_3 и 10 нм для Inq_3 .

Ключевые слова: металлокомплексы, органические люминофоры, полиморфизм, гибридные материалы, электролюминесценция.

Введение

Органические полупроводниковые материалы к настоящему времени стремительно вытесняют классические полупроводники во многих технологиях оптоэлектронных приборов. В первую очередь это относится к наноразмерным пленочным люминофорам в связи с бурным развитием технологий органических светоизлучающих диодов (ОСИД—OLED) [1, 2]. Вместе с тем перспектива развития нового поколения энергосберегающих осветительных устройств связана с разработкой стабильных и дешевых материалов и технологий на их основе. К таким материалам относятся и гибридные органо-неорганические материалы, интерес к которым постоянно растет [3]. Ниже рассмотрена возможность создания гибридных материалов на основе боратной неорганической матрицы и металлоорганических люминофоров для электролюминесцентных устройств. При этом особое внимание уделено примесной и фазовой чистоте препаратов, так как именно эти параметры играют существенную роль в полупроводниковых устройствах.

Экспериментальная часть

Методика исследования полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия. Известно, что молекулы три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия (Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3)

могут существовать в виде двух изомеров: меридионального (*mer-*) и фронтального (*fac-*) [4], которые в твердой фазе образуют от четырех до пяти полиморфных модификаций. При этом данные об условиях получения и трансформации одной модификации в другую противоречивы [5—13].

Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$) подвержены окислению на воздухе и в парах воды. Поэтому для изучения полиморфизма в структурах Meq_3 была разработана методика измерений, исключающая взаимодействие порошковых препаратов с атмосферой (рис. 1). Особо чистый порошковый препарат (>99,995 % (масс.) для всех препаратов) в количестве 20 мг загружали в ампулы из кварцевого стекла с плоским дном из кварцевой мембраны толщиной 0,3 мм. Кварцевая мембрана позволяла без искажений снимать спектры фотолюминесценции (**ФЛ**) и комбинационного рассеяния света (**КРС**) в режиме обратного отражения. Ампулы откачивали до давления остаточных газов $\sim 10^{-5}$ торр и отпаивали или сразу после вакуумирования, или после напуска аргона ос.ч. (250 торр, 1 торр = 133,322 Па). Ампулы с препаратом отжигали в однозонной печи в интервале температур 300—720 К при точности поддержания температуры ± 1 К. После выдержки при заданной температуре (0,5 или 1 ч) проводили закалку ампулы с препаратом в воде со льдом.

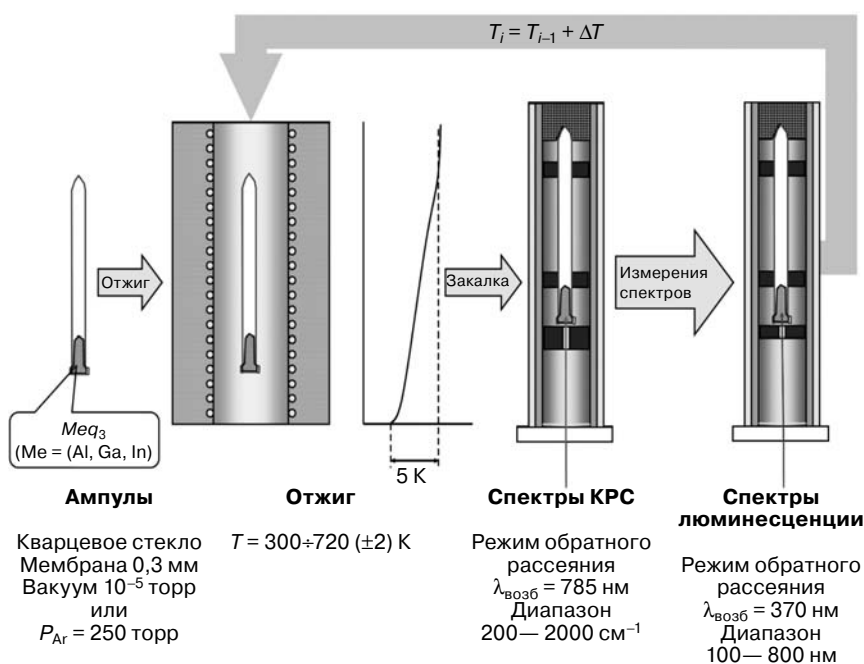


Рис. 1. Схема методики изучения полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия

Спектральные измерения проводили, помещая ампулы с препаратом в специально изготовленную осесимметричную измерительную ячейку. Ампулу в ячейке фиксировали и центрировали специальными уплотняющими кольцами.

Регистрацию спектров ФЛ и КРС органических препаратов проводили при комнатной температуре на спектрометре Ocean Optics (QE65000). Спектры ФЛ измеряли в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с шагом 0,79 нм при возбуждении диодным лазером (370 нм). Спектры КРС регистрировали при возбуждении полупроводниковым лазером (с длиной волны $\lambda = 785 \text{ нм}$) в диапазоне частот $20-2000 \text{ см}^{-1}$ с шагом $2,5 \text{ см}^{-1}$. Излучение регистрировали детектором на основе двухмерной ПЗС-матрицы размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006. Отношение сигнал/шум составляло $>1000 : 1$. Время интегрирования — 30 с.

Воспроизводимость результатов спектральных измерений на одной и той же ампуле с одним препаратом была не хуже 5 % (отн.). Длительность экспозиции и атмосфера ампулы не оказывали влияния в пределах 5 % (отн.) на результаты измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых препаратов проводили на дифрактометре Bruker Advance, изучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184 \text{ нм}$), с шагом $0,05^\circ$ в режиме накопления импульсов по 2,5 с на точку. В качестве подложки использовали пластину Si (100), которая не давала гало и отражения на малых углах. Съемку проводили в вакууме (10^{-2} торр).

Синтез гибридных материалов.

Гибридные материалы (ГМ) на основе стеклянной боратной матрицы (B_2O_3) и комплексов Meq_3 были синтезированы в виде объемных образцов и тонких пленок. Содержание Meq_3 в гибридных материалах составляло ~1 %. Объемные образцы ГМ получали сплавлением обезвоженного B_2O_3 с высокочистым Meq_3 с последующим вытягиванием «стеклянных» гибридных материалов (СГМ) пластин и нитей. Пленочные образцы гибридных материалов (ПГМ) получали вакуумным термическим напылением B_2O_3 и Alq_3 из независимых испарителей на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ИТО, выполняющим функцию анода. Толщину осаждаемых пленок варьировали от 100 до 300 нм. Для анализа электролюминесцентных свойств в качестве катода на ПГМ наносили слой Al толщиной 50 нм.

Результаты и их обсуждение

Анализ спектров ФЛ порошковых препаратов Meq_3 показал, что при повышении температуры максимум фотолюминесценции $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ сначала смещается в коротковолновую область, а затем возвращается в

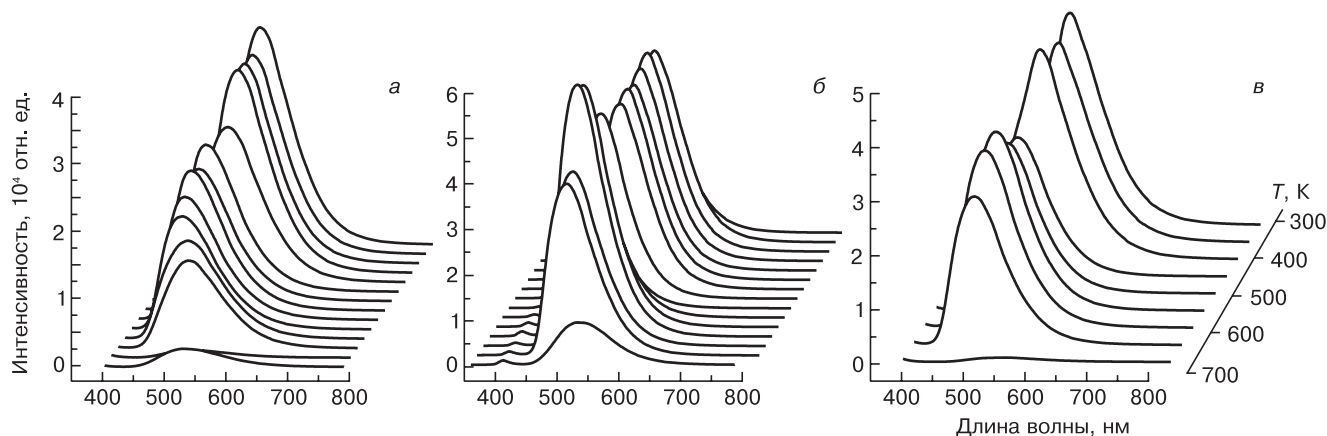


Рис. 2. Спектры ФЛ высокочистых порошковых препаратов Alq_3 (а), Gaq_3 (б) и Inq_3 (в), закаленных после отжига в вакууме при различных температурах ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$)

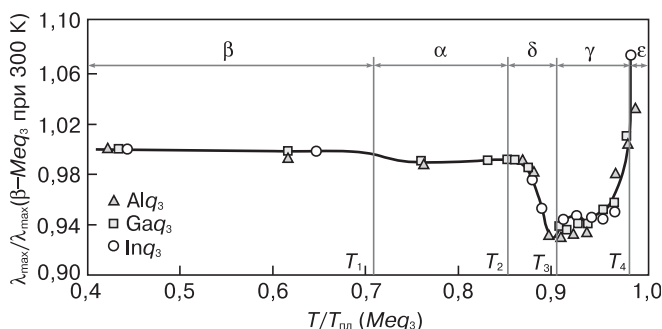


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности максимума ФЛ от относительной температуры для различных полиморфных модификаций Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$)

Характеристические температуры полиморфных переходов в Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$)

Переход	Химическое соединение			
	Alq_3	Gaq_3	Inq_3	Meq_3
$\beta \rightarrow \alpha$: T_1, K	520	500	490	—
$T_1/T_{пл}$	0,730	0,726	0,723	0,726
$\alpha \rightarrow \delta$: T_2, K	619	588	570	—
$T_2/T_{пл}$	0,869	0,853	0,841	0,855
$\delta \rightarrow \gamma$: T_3, K	649	639	629	—
$T_3/T_{пл}$	0,912	0,927	0,928	0,922
$\gamma \rightarrow \epsilon$: T_4, K	699	680	669	—
$T_4/T_{пл}$	0,982	0,987	0,987	0,985
$T_{пл}, K$	712	689	678	—

область длинных волн с одновременным заметным снижением интенсивности ФЛ (рис. 2). Обработка полученных данных в приведенных координатах показала, что для всех Meq_3 изменение ФЛ-характеристик подчиняется единой закономерности (рис. 3).

Сопоставление данных по ФЛ с данными КРС и РФА показало, что в интервале от комнатной температуры $T_{комн}$ до температуры плавления $T_{пл}$ препараты Meq_3 последовательно формируют пять структурных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$) на базе меридиональных (β, α, ϵ) и фронтальных (δ, γ) изомеров (см. рис. 4).

Экспериментально определенные температуры полиморфных переходов были нормированы относительно измеренных температур плавления индивидуальных препаратов. При этом было получено удовлетворительное согласие приведенных температур переходов для всех изученных соединений (таблица).

Изготовленные гибридные материалы обладали прозрачностью в интервале длин волн 250—2700 нм. СГМ не содержали в объеме видимых включений и пузырей. Анализ ФЛ СГМ показал, что для всех изученных материалов наблюдали один

асимметричный максимум λ_{PL}^{max} в интервале длин волн 350—700 нм (рис. 5). Положение λ_{PL}^{max} смещалось в сторону коротких длин волн при увеличении времени синтеза СГМ. Фиксировали смещение на 10—40 нм в коротковолновую область относительно полиморфных модификаций Meq_3 с наиболее высокоэнергетичной люминесценцией.

Анализ ФЛ ПГМ показал, что даже при концентрации Alq_3 в пленке на уровне 1 % все образцы обладали ФЛ с максимумом 508 нм, что соответствовало образцам СГМ с наименьшим временем синтеза.

Электролюминесценция ПГМ была получена без дополнительной оптимизации структуры транспортными и блокирующими слоями, как это принято в традиционных OLED-структурах [13]. Увеличение толщины слоев со 150 до 300 мкм приводило к возрастанию электролюминесценции до значения 100 кД/м² при токе 0,01 А.

Заключение

Показано, что в интервале температур от $T_{комн}$ до $T_{пл}$ металлокомплексы Alq_3, Gaq_3, Inq_3 последовательно формируют по пять структурных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$) на базе меридиональных (β, α, ϵ) и фронтальных (δ, γ) изомеров.

Установлено, что для всех СГМ увеличение длительности синтеза приводит к линейному изменению координат цветности в системе МКО согласно следующим уравнениям:

$$Alq_3/B_2O_3: Y = 2,4715X - 0,1883;$$

$$Gaq_3/B_2O_3: Y = 1,2451X + 0,1096;$$

$$Inq_3/B_2O_3: Y = 1,4022X + 0,0484.$$

Наибольшее изменение наблюдали для СГМ на основе Alq_3 . Конечные точки уравнения для СГМ с участием Alq_3 формируют ребро GB на треугольнике цветности RGB. Таким образом, используя только СГМ на основе Alq_3 , синтезированные при различных условиях, можно формировать ребро GB полноцветного устройства.

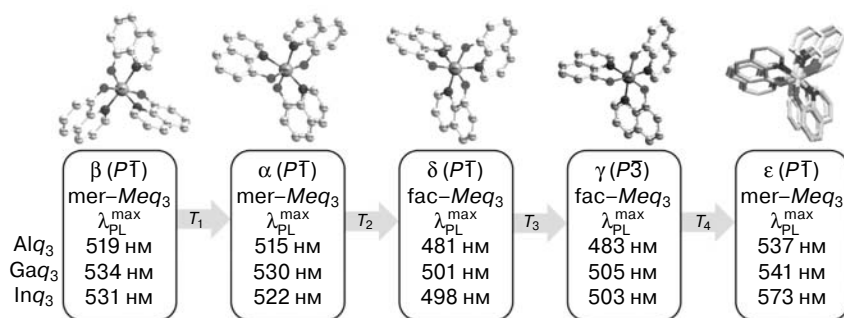


Рис. 4. Схема полиморфных переходов с указанием длины волны максимума люминесценции для высокочистых порошковых препаратов Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$). Температуры соответствующих полиморфных переходов приведены в таблице

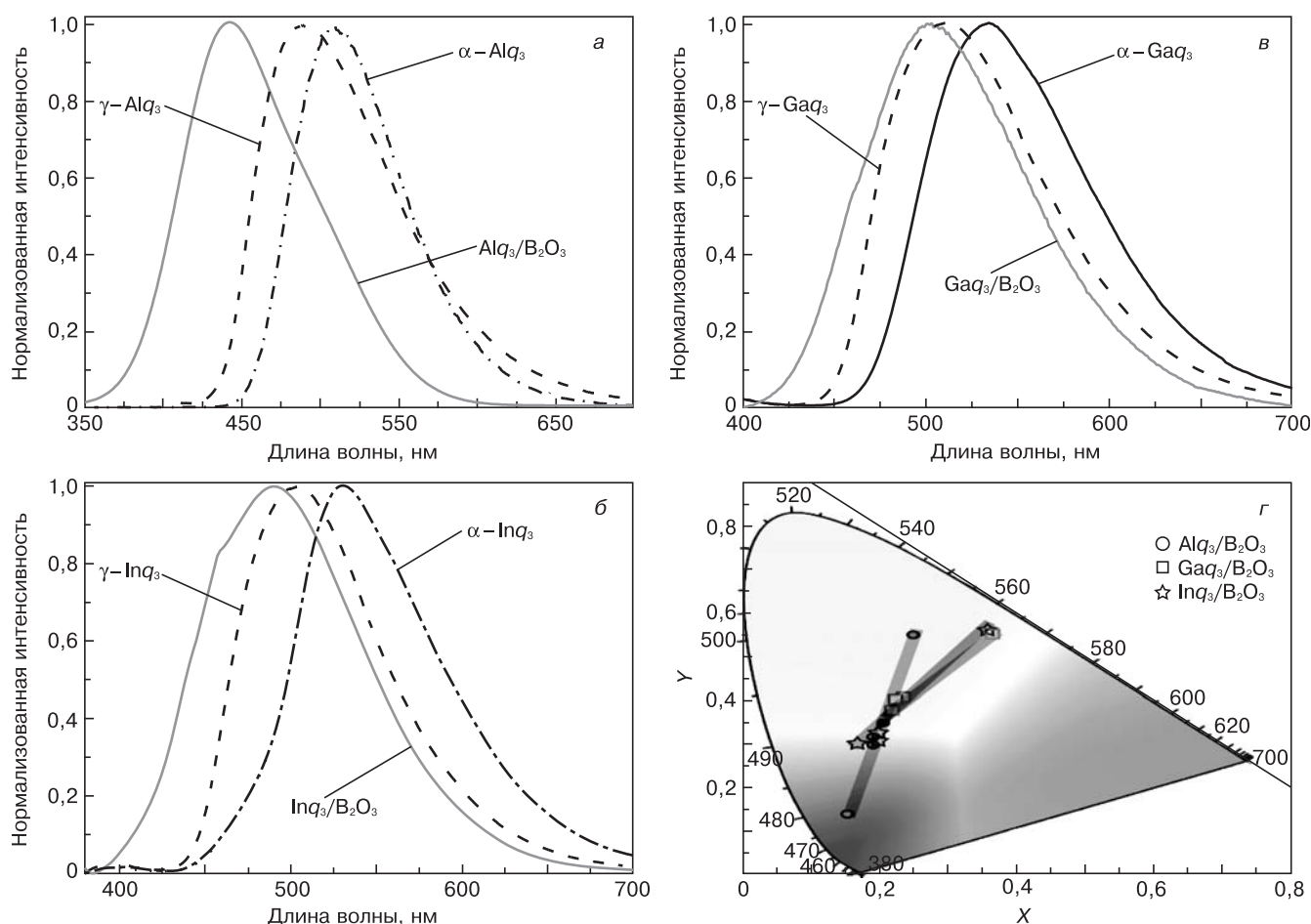


Рис. 5. Спектры ФЛ СГМ (а—в) и диаграмма цветности (г) (МКО) с координатами цветности СГМ, синтезированных при различных температурах в течение 1 ч: а — 400 °С, Alq_3 ; б, в — 390 °С, Gaq_3 и Inq_3 соответственно

Библиографический список

1. Physics of Organic Semiconductors / Ed. by W. Britting. — Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
2. Troshin, P. A. Funktsional'nye proizvodnye fullerenov: metody sinteza i perspektivy ispol'zovaniya v organicheskoi elektronike i biomedicine / P. A. Troshin, O. A. Troshina, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov — Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2010. — 340 s.
3. Sanz, N. Organic nanocrystals embedded in sol-gel glasses for optical applications/ N. Sanz, P. L. Baldeck, A. Ibanez // Synth. Met. — 2000. — V. 115, Iss. 1–3. — P. 229–234.
4. Hironori, Kaji. Relationships between light-emitting properties and different isomers in polymorphs of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) analyzed by solid-state ^{27}Al NMR and density functional theory (DFT) calculations / Hironori Kaji, Yasunari Kusaka, Goro Onoyama, Fumitaka Horii // Jap. J. Appl. Phys. — 2005. — V. 44 — P. 3706–3711.
5. Rajeswaran, M. Structural, thermal and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq_3 , tris(quinolin-8-olato) aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology / M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski, D. J. Giesen, B. J. Antalek, T. D. Pawlik, D. Y. Kondakov, N. Zumbulyadis, R. H. Young // Polyhedron. — 2009. — V. 28. — P. 835–843.
6. Tsuboi, T. Selective synthesis of facial and meridional isomers of Alq_3 / T. Tsuboi, Y. Torii // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2010. — V. 529. — P. 42–52.
7. Sakurai, Y. Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping / Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, Y. Ouch // J. Appl. Phys. — 2004. — V. 96. — P. 534–554.
8. Xua, B. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material δ - Alq_3 / Bingshe Xua, Hua Wang, Yuying Hao, Zhixiang Gao, Hefeng Zhou // J. Luminescence. — 2007. — V. 122–123. — P. 663–666.
9. Fukushima, T. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes / T. Fukushima, H. Kaji // Organic Electronics. — 2012. — V. 13. — P. 2985–2990.
10. Brinkmann, M. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) / M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 5147–5157.
11. Brinkmann, M. Structure and spectroscopic properties of the crystalline structures containing meridional and facial isomers of tris(8-hydroxyquinoline)gallium(III) / M. Brinkmann, B. Fite, S. Pratontep, C. Chaumont // Chem. Mater. — 2004. — V. 16. — P. 4627–4633.
12. Sapochak, L. S. Structure and three-dimensional crystal packing preferences for mer-tris(8-quinolinolato)indium(III) vapor-phase-grown crystals / L. S. Sapochak, A. Ranasinghe, H. Kohlmann, K. F. Ferris, P. E. Burrows // Chem. Mater. — 2004. — V. 16 — P. 401–406.
13. Organic electronics: materials, processing, devices and applications / Ed. by S. Franky. — Boca Raton; London; N-Y.: Taylor and Francis Group, 2010. — 582 p.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 14.513.11.0092.

РФА измерения проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61

LiTaO_3 — МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ОПТО– И АКУСТОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2013 г. О. А. Бузанов, С. А. Сахаров, Д. В. Рощупкин¹,
Е. В. Емелин¹, С. Д. Лавров²
ОАО «ФОМОС Материалс»,

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,

²Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики

Представлены результаты возможного применения сегнетоэлектрических кристаллов LiTaO_3 в акусто– и опто–электронике. Высокие значения пьезоэлектрических констант позволяют создавать резонаторы на объемных акустических волнах. Возможность прямой электронно–лучевой переполаризации кристалла LiTaO_3 позволяет формировать доменные структуры с шириной доменов от десятков нанометров до десятков микрометров. Периодические сегнетоэлектрические доменные структуры в кристалле LiTaO_3 использованы в качестве оптической дифракционной решетки и для генерации второй гармоники оптического излучения.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический кристалл LiTaO_3 , электронно–лучевая переполаризация, ОАВ–резонаторы

Введение

Развитие современных телекоммуникационных систем связано с развитием акусто– и оптоэлектронных устройств, позволяющих передавать и обрабатывать акустические и оптические сигналы в режиме реального времени [1–6]. Большое значение имеет поиск соответствующих материалов, которые обладают хорошими оптическими и акустическими свойствами. В этом случае большие перспективы имеют сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 . Данные материалы обладают хорошими оптическими свойствами, большими значениями пьезоэлектрических констант, что позволяет использовать эти материалы для опто– и акустоэлектронных устройств. Большое значение имеет совершенство кристаллической структуры. Сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 выращивают методом Чохральского, однако в процессе роста формируется полидоменный кристалл, что является энергетически выгодным состоянием для сегнетоэлектрического кристалла.

Для формирования монодоменного кристалла синтезированный полидоменный кристалл нагревают до температуры Кюри и прикладывая электрическое поле вдоль направления полярной оси Z, осуществляя процесс монодоменизации. Далее кристалл медленно охлаждают в условиях приложения внешнего электрического поля, что позволяет в итоге получить монодоменный монокристалл с равномерными оптическими и пьезоэлектрическими свойствами.

Большие перспективы применения кристаллов LiTaO_3 открываются с возможностью формирования доменных структур с заданными размерами от нескольких нанометров до нескольких миллиметров. Среди методов переполаризации и формирования сегнетоэлектрических доменных структур следует отметить метод послеростовой термоэлектрической обработки вблизи температуры Кюри в условиях приложения к кристаллу знакопеременного электрического поля [7], который позволяет получать объемные доменные структуры с шириной доменов от 10 мкм до нескольких

миллиметров, и метод прямой электронно–лучевой переполаризации [8], с помощью которого в тонких кристаллах можно формировать доменные структуры с размерами доменов от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Возможность формирования периодических доменных структур с заданной шириной доменов позволяет находить новые перспективные виды применения в опто– и акустоэлектронике. Прежде всего это возможность удвоения частоты оптического излучения [9] и генерации поверхностных акустических волн [10].

Ниже представлены результаты исследования кристалла LiTaO_3 , выращенного методом Чохральского. Рассмотрена возможность применения пьезоэлементов из кристалла LiTaO_3 для резонаторов на объемных акустических волнах (ОАВ).

Для проведения исследований оптических свойств в кристалле LiTaO_3 сегнетоэлектрические доменные структуры сформировали методом прямой электронно–лучевой переполаризации. Эти доменные структуры использовали в качестве оптических дифракционных решеток и для генерации второй гармоники оптического излучения.

Синтез кристаллов LiTaO_3

Сегнетоэлектрические кристаллы LiTaO_3 выращивают из расплава методом Чохральского при температуре $T_{\text{пл}} = 1660^\circ\text{C}$. В качестве материала тигля используют тугоплавкий Ir. Кристалл LiTaO_3 характеризуется температурой Кюри $T_C = 660^\circ\text{C}$, при которой происходит переход из парафазы в сегнетофазу. При комнатной температуре значение вектора спонтанной поляризации кристалла LiTaO_3 составляет $P_S = 60$ мкКл/см². На рис. 1 приведено изображение синтезированного кристалла LiTaO_3 . После процесса роста кристалл является полидоменным, так как такое состояние соответствует минимуму энергии полярного кристалла. В опто– и акустоэлектронике используют кристаллы с совершенной кристаллической структурой, поэтому необходимо осуществить процесс монодоменизации.

Для процесса монодоменизации кристалла LiTaO_3 на полярные Z–поверхности кристалла на-

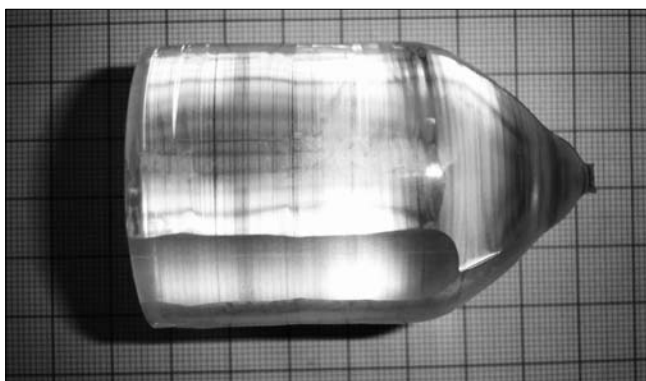


Рис. 1. Кристалл LiTaO_3 , выращенный вдоль полярной оси Z {00.1}

Рис. 2. РЭМ–микрофотография полоскового резонатора на основе X–среза кристалла LiTaO_3 ($f_0 = 15,3635$ МГц)

носят иридиевые (или платиновые) электроды и помещают кристалл в печь. В печи кристалл нагревают до температуры Кюри, прикладывают к кристаллу внешнее электрическое поле, которое превышает соответствующее значение спонтанной поляризации P_S и затем медленно охлаждают до комнатной температуры. Такой процесс монодоменизации позволяет получить монокристалл LiTaO_3 с практически совершенной кристаллической структурой.

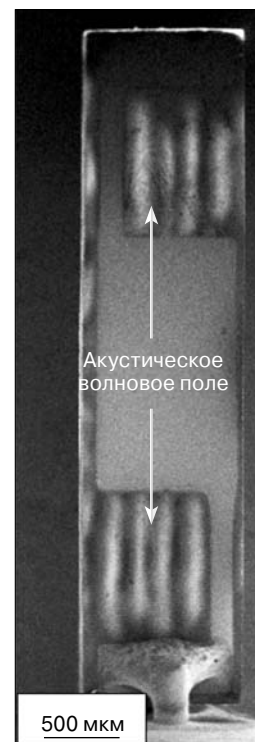
Резонаторы на объемных акустических волнах

Пьезоэлектрические константы кристалла LiTaO_3 на порядок превышают значения пьезоконстант в кристалле пьезокварца SiO_2 при хорошей термостабильности акустических свойств. Поэтому применение кристаллов LiTaO_3 весьма привлекательно для изготовления резонаторных структур на ОАВ. На рис. 2 приведена микрофотография полоскового ОАВ–резонатора на основе X–среза кристалла LiTaO_3 со специальной структурой Ag–электродов. Для визуализации акустического волнового поля в резонаторе в режиме реального времени использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме регистрации низкоэнергетичных вторичных электронов [11–13].

На рис. 2 на свободной поверхности резонатора представлено изображение акустического волнового поля в резонаторе при возбуждении поперечной объемной волны на резонансной частоте $f_0 = 15,3635$ МГц.

Формирование периодических доменных структур в кристаллах LiTaO_3 и исследование их оптических свойств

Для исследования процесса переполаризации кристалла LiTaO_3 были изготовлены пластины 127° –ого Y’–среза (плоскости (104) параллельны поверхности кристалла) толщиной 300 мкм с двусторонней полировкой поверхности. В Y’–срезе кристалла LiTaO_3 полярная ось Z составляет 37° с поверхностью подложки. Процесс электронно–лучевой переполаризации осуществляют на $-Z'$ –поверхности подложки. На $+Z'$ –поверхность подложки напыляют слой Al толщиной 100 нм и данную поверхность заземляют.



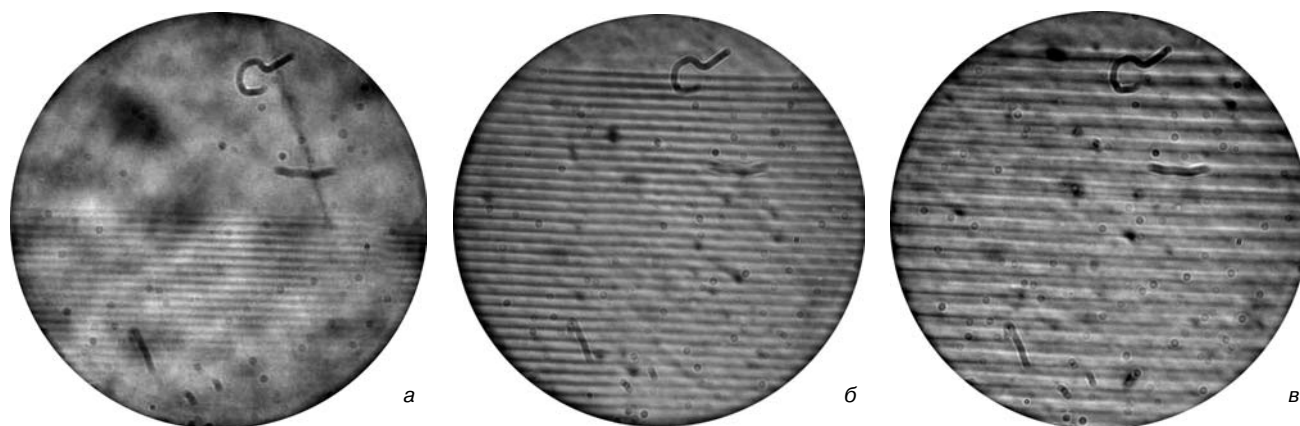


Рис. 3. Сегнетоэлектрические доменные структуры, сформированные методом прямой электронно-лучевой переполаризации в кристалле LiTaO_3 с различной шириной доменов: а — 1 мкм; б — 5; в — 10

Особенностью процесса электронно-лучевой переполаризации кристалла LiTaO_3 является то, что доменная структура прорастает от отрицательной поверхности к положительной, и процесс переполаризации является контролируемым. В кристаллах LiNbO_3 процесс переполаризации осуществляют также путем электронно-лучевой литографии на отрицательной поверхности подложки; процесс переполаризации начинают с положительной поверхности и идут к отрицательной поверхности.

На рис. 3 представлены сегнетоэлектрические доменные структуры, сформированные методом электронно-лучевой литографии в 127° -ном Y' -срезе кристалла LiTaO_3 с шириной доменов 1, 5 и 10 мкм. Площадь доменной структуры составляет 400×400 мкм². Следует отметить, что при формировании доменных структур в 127° -ном Y' -срезе кристалла LiTaO_3 домены прорастают не по нормали к поверхности подложки, а под углом 37° к поверхности вдоль направления вектора спонтанной поляризации P_S вдоль полярной оси Z . Небольшая величина P_S позволяет осуществлять контролируемый процесс электронно-лучевой переполаризации (контроль методом РЭМ в процессе переполаризации).

Для исследования сегнетоэлектрических доменных структур использовали оптические дифракционные методы. На рис. 4 представлена дифракция оптического излучения на сегнетоэлектрической доменной структуре при нормальном падении. В этом случае доменная структура является эффективной дифракционной решеткой.

Также исследовали процесс оптического излучения на сегнетоэлектрической доменной структуре с шириной доменов 5 мкм. Для исследования процесса



Рис. 4. Дифракция оптического излучения на доменной структуре с шириной доменов 5 мкм

генерации второй гармоники использовали фемтосекундный титан-сапфировый лазер с частотой повторения импульсов 100 МГц и шириной импульсов 90 фс. В ходе эксперимента использовали длину волны накачки 800 нм. Средняя выходная мощность с длиной волны 400 нм (вторая гармоника оптического излучения с длиной волны 800 нм) составляла 0,3 Вт (рис. 5).

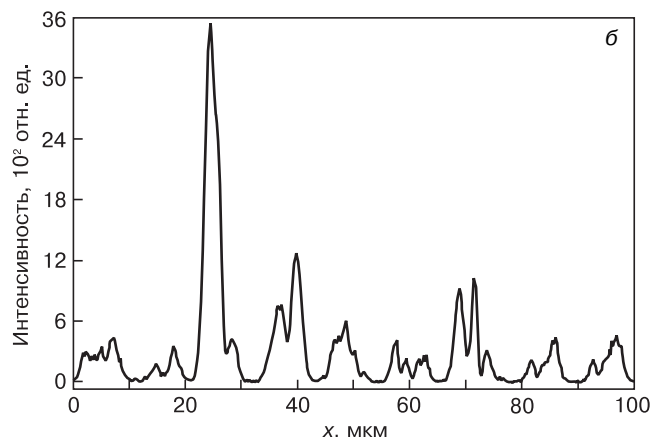
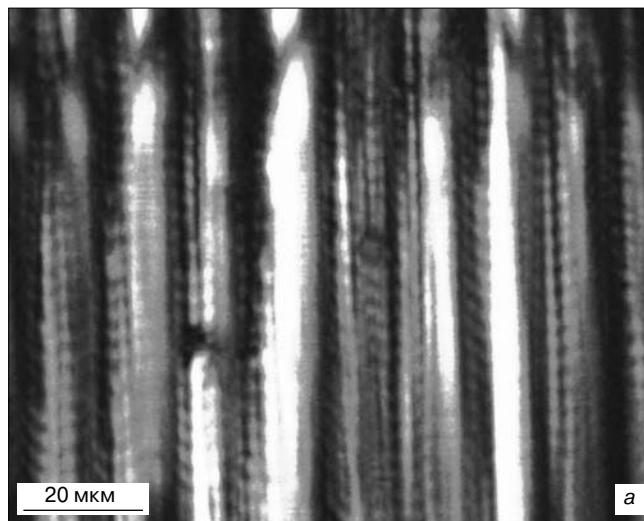


Рис. 5. Генерация второй гармоники оптического излучения с длиной волны 800 нм на доменной структуре в кристалле LiTaO_3 с шириной доменов 5 мкм: а, б — двухмерное и поперечное распределение выхода второй гармоники оптического излучения соответственно

Заключение

Представлены результаты синтеза и применения сегнетоэлектрического кристалла LiTaO_3 в опто- и акустоэлектронике. Показано, что кристаллы LiTaO_3 могут быть использованы при создании резонаторов на ОАВ. Продемонстрирована возможность формирования 180° -ных сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах LiTaO_3 методом прямой электронно-лучевой переполаризации. Показано, что метод электронно-лучевой переполаризации позволяет формировать большие массивы 180° -ных сегнетоэлектрических доменов с заданной шириной доменов. Сформированные доменные структуры могут быть использованы в качестве дифракционных решеток и для удвоения частоты оптического излучения (генерация второй гармоники оптического излучения).

Библиографический список

1. Campbell, C. Surface acoustic wave devices and their signal processing applications / C. Campbell. – L.: Acad. Press, 1989. – 470 p.
2. Dieulesaint, E. Ondes elastique dans les solides / E. Dieulesaint, D. Royer. – Paris: Masson, 1974. – 339 p.
3. Oliner, A. Poverhnostnye akusticheskie volny / A. Oliner. – M.: Mir, 1981. – 390 p.
4. Rechickii, V. I. Akusticheskie radiokomponenty / V. I. Rechickii. – M.: Radio i svyaz', 1987. – 193 p.
5. Kaino, G. Akusticheskie volny / G. Kaino. – M.: Mir, 1990. – 652 p.
6. Yariv, A. Opticheskie volny v kristallakh. / A. Yariv, P. Yuh. – M.: Mir, 1987. – 616 s.
7. Antipov, V. V. Formation of regular structures in the ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 near the phase transition / V. V. Antipov, A. A. Blistanov, N. G. Sorokin // Sov. Phys. Crystallogr. – 1985. – V. 30. – P. 428–430.
8. Gupta, M. C. Second-harmonic generation in bulk and waveguide LiTaO_3 with domain inversion induced by electron beam scanning / M. C. Gupta, W. Kozlovsky, A. C. G. Nutt // Ibid. – 1994. – V. 64, N 24. – P. 3210–3212.
9. Yamada, N. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / N. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe // Ibid. – 1993. – V. 62, N 1. – P. 435–436.
10. Roshchupkin, D. V. Scanning electron microscopy observation of excitation of the surface acoustic waves by the regular domain structures in the LiNbO_3 crystals / D. V. Roshchupkin, Th. Fournier, M. Brunel, O. A. Plotitsyna, N. G. Sorokin // Ibid. – 1992. – V. 60, N 19. – P. 2330–2331.
11. Roshchupkin, D. V. Scanning electron microscopy observation of the interaction between the surface acoustic waves and regular domain structures in the LiNbO_3 crystals / D. V. Roshchupkin, Th. Fournier, M. Brunel, O. A. Plotitsyna, N. G. Sorokin // Scanning Microscopy. – 1992. – V. 6, N 4. – P. 993–996.
12. Dremova, N. N. Zaryadovyi mekhanizm formirovaniya metastabil'nogo potentsial'nogo kontrasta poverhnostnoi akusticheskoi volny v REM / N. N. Dremova, A. I. Erko, D. V. Roshchupkin // Zhurn. tehn. fiziki. – 1988. – T. 58, N 9. – S. 1763–1766.
13. Roshchupkin, D. V. Scanning electron microscopy visualization of surface acoustic wave propagation in a LiNbO_3 crystal / D. V. Roshchupkin, M. Brunel // Acustica. – 1995. – V. 81. – P. 173–176.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.513.12.3002).

УДК 621.318

ФОРМИРОВАНИЕ БИДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛАСТИНАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ СТАЦИОНАРНОГО ВНЕШНЕГО НАГРЕВА

© 2013 г. А. С. Быков, С. Г. Григорян, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, С. В. Ксенич, И. В. Кубасов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Разработан метод создания бидоменной структуры в пластинах монокристаллов ниобата лития, основанный на формировании заданного распределения градиента температуры по толщине образца путем стационарного внешнего нагрева. Нагрев пластины LiNbO_3 , которая помещается между двумя пластинами кремния, осуществляют за счет поглощения кремнием световой энергии ламп установки светового отжига. Схема технологической ячейки позволяет формировать и регулировать мощности тепловых потоков, входящих в сегнетоэлектрическую пластину с обеих сторон, создавая

градиенты температур, необходимые для управляемого процесса образования двух доменов с направленными друг к другу векторами поляризации (доменная структура «голова к голове»). Экспериментально подтверждена эффективность применения светового поглощения для формирования внешних тепловых источников, при помощи которых можно осуществлять как симметричный, так и асимметричный нагрев, определяющий положение условной поверхности с нулевым температурным градиентом и, следовательно, положение междоменной границы. В пластине LiNbO_3 толщиной 1,6 мм и длиной 60 мм сформирована симметрич-

ная бидоменная структура с противоположно направленными векторами поляризации. Исследована зависимость изгибной деформации консолидно закрепленного образца от электрического напряжения в интервале от -300 до $+300$ В амплитуда деформации составила более 35 мкм. Показана высокая линейность и повторяемость характеристики «электрическое напряжение — изгибная деформация».

Ключевые слова: бидоменная структура, монокристалл ниобата лития, нагрев световым излучением, стационарные тепловые потоки, электромеханические актюаторы.

Введение

Монодоменные и полидоменные монокристаллы ниобата лития достаточно давно и широко используют в различных областях оптики, оптоэлектроники, в структурах на основе поверхностно-акустических волн благодаря их нелинейно-оптическим, электрооптическим и пьезоэлектрическим свойствам [1]. Вместе с тем в работах [2—4] была предложена идея применения этих и других сегнетоэлектрических монокристаллов в качестве рабочих элементов прецизионных электромеханических актюаторов.

Вопрос о применении монокристаллических пьезоэлектриков в качестве рабочих элементов точного позиционирования возник в связи с тем, что используемые в настоящее время пьезокерамические материалы на основе цирконата-титаната свинца (**PZT**) обладают рядом недостатков, главные из которых — большой гистерезис обратного пьезоэффекта, сильная зависимость пьезоэлектрических модулей от температуры, а также ползучесть и эффект старения, от которых в значительной степени свободны монокристаллы [5—9]. Однако функционировать монокристаллические пьезоэлектрики в устройствах позиционирования могут только по биморфной схеме (с использованием изгибной деформации), поскольку они обладают недостаточными для «обычного» применения значениями пьезомодулей.

Для получения деформаций от единиц до нескольких десятков микронметров требуется в пластинах толщиной от десятых долей до 2—2,5 мм и длиной до нескольких десятков миллиметров сформировать бидоменные структуры, что является технологически сложной и еще не решенной задачей.

В работе [9] авторами предложен метод создания бидоменной структуры в пластинах сегнетоэлектрических монокристаллов, основанный на формировании стационарных тепловых потоков и, следовательно, стационарном распределении температуры за счет поглощения светового излучения в предварительно «зачерненных» образцах. Из решения уравнения теплопроводности при наличии распределенного внутреннего источника тепла найдены условия, при которых формируется двухсторонний градиент температур, необходимый для создания доменов с разнонаправленными векторами поляризации. Показано, что положение междоменной границы определяется параметрами, характеризующими условия вхождения световых потоков и теплоотвода с обеих сторон пластины. По предложенной методике получена бидоменная структура в пластинах монокристаллов ниобата лития с четко выраженной междоменной границей. Однако проведенные эксперименты показали и недостаток этого метода, состоящий в том, что

положение междоменной границы в значительной степени зависит от случайных факторов, например: от расположения образца в ячейке, его геометрических параметров, а также от параметров светового воздействия. Поэтому были продолжены поиски оптимальных способов формирования бидоменной структуры в пластинах ниобата лития.

Ниже предложен метод создания бидоменных структур в пластинах ниобата лития путем стационарного внешнего нагрева. Идея метода заключается в нагреве пластины LiNbO_3 , помещенной между двумя пластинами кремния, в которых происходит превращение световой энергии в тепловую. Предложенная авторами схема позволяет формировать и регулировать мощности тепловых потоков, входящих в сегнетоэлектрическую пластину с обеих сторон, создавая тем самым градиенты температур, необходимые для управляемого процесса образования двух доменов с направленными друг к другу векторами поляризации.

Схема формирования температурных полей в пластинах ниобата лития

Для создания температурных полей, способствующих управляемому распределению температуры в пластинах ниобата лития толщиной от 0,5 до 2,5 мм, использовали установку фотонного нагрева/охлаждения образцов в инертной атмосфере с регулируемой в широких пределах скоростью процесса (фирма ULVAC, Япония). Схема рабочей ячейки, расположенной в камере установки, представлена на рис. 1. Пластины ниобата лития помещают между пластинами кремния, световой поток на которые попадает через набор сапфировых пластин, применяемых для формирования асимметричного светового потока. Число сапфировых пластин задается условиями эксперимента, и в случае симметричного нагрева они служат только для выравнивания световых потоков. Пластины кремния отделены от ниобата лития сапфировыми проставками диаметром ~1 мм для предотвращения взаимодействия при высоких температурах.

В отличие от условий создания бидоменной структуры, описанной в работе [9], где формирование температурных градиентов осуществляли за счет выделения тепла непосредственно внутри зачерненного образца, в представленном ниже методе градиент температур формируется внешними источниками тепла — кремниевыми пластинами, поглощающими световое излучение. Вне пределов кремниевых пластин ячейка прозрачна для светового излучения установки.

На рис. 2 представлены спектры излучения ламп установки в зависимости от уровня задаваемой мощности. В соответствии со спектрами обозначим интенсивность излучения, падающего на обе поверхности ячейки, через I_i , где $i = 1, 2, 3$

соответствует номерам кривых на рис. 2. Для оценки степени поглощения предварительно ослабленного сапфировыми отражателями светового излучения в пластинах кремния рассчитаем средневзвешенный (по спектру) коэффициент поглощения кремния α_{CB_i} :

$$\alpha_{CB_i} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{Si}} I_i(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_i(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где $\lambda_{\min}$, $\lambda_{\max}$, λ_{Si} — минимальная и максимальная длины волн излучателя и красная граница поглощения кремния соответственно; интеграл в знаменателе берется по спектральным характеристикам излучателя, представленных кривыми 1—3

($i = 1, 2, 3$) на рис. 2. Величина $I_i(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_i(\lambda) d\lambda$

представляет собой долю интенсивности $I_i(\lambda)$ (см. рис. 2) на длине волн λ в интервале $d\lambda$ при i -том уровне мощности, $\alpha(\lambda)$ — зависимость коэффициента поглощения кремния (в см^{-1}) от длины волн λ (в мкм) [10]:

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{84,732}{\lambda} - 76,417 \right)^2; \quad \alpha(\lambda \geq 1,11) = 0. \quad (2)$$

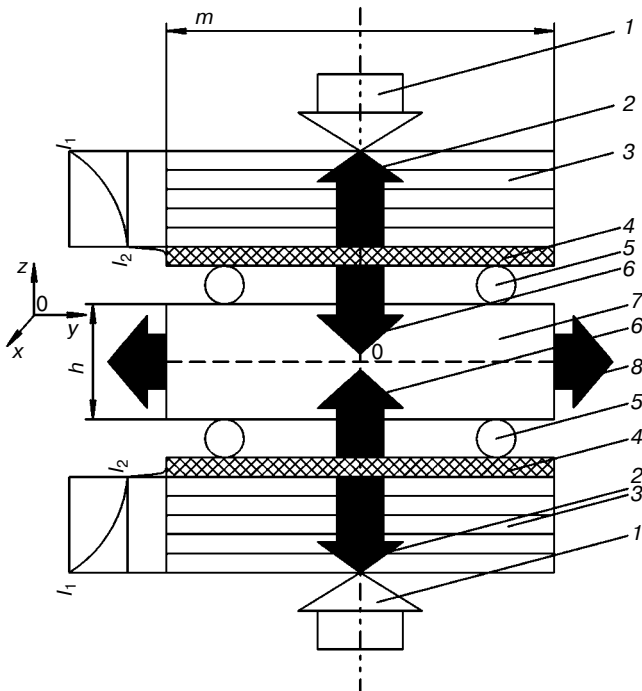


Рис. 1. Схема нагрева пластины ниобата лития: 1 — световые потоки; 2 — тепловые потоки, выходящие из системы; 3 — сапфировые пластины; 4 — кремниевые пластины толщиной ~300 мкм; 5 — сапфировые проставки диаметром ~1 мм; 6 — тепловые потоки, направленные в сторону образца; 7 — пластина ниобата лития (образец); 8 — тепловые потоки, выходящие из образца по осям X и Y через боковые грани площадью $m \times h \text{ см}^2$; I_1, I_2 — плотности световых потоков в сапфировых и кремниевых пластинах

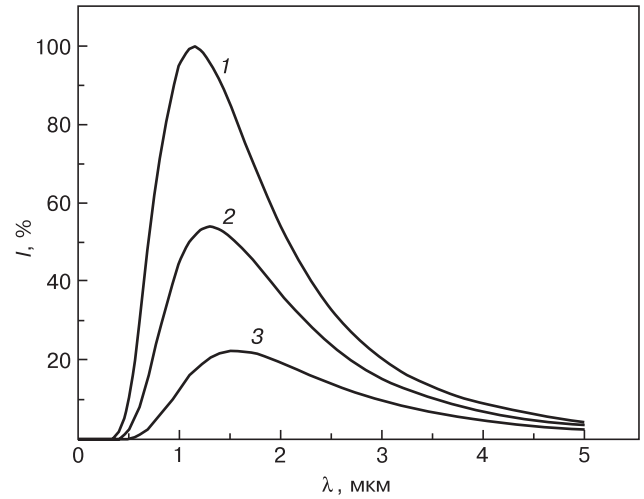


Рис. 2. Спектральные зависимости излучения ламп установки светового отжига от уровня мощности, подаваемого на лампы: 1 — 100 %; 2 — 50 %; 3 — 25 %

Проведя численное интегрирование, получим средневзвешенные по спектру коэффициенты поглощения для режимов, соответствующих кривым 1—3 на рис. 2 (пределы интегрирования $\lambda_{\min} = 0,25 \text{ мкм}$, $\lambda_{\max} = 5 \text{ мкм}$ и $\lambda_{Si} = 1,11 \text{ мкм}$): $\alpha_{CB_1}^{-1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\alpha_{CB_2}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\alpha_{CB_3}^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Из этого следует, что в пластинах кремния толщиной 300 мкм, которые использовали в настоящей работе, при уровнях мощностей 1 и 2 свет полностью поглощается, при уровне мощности 3 (см. рис. 2) поглощается в несколько меньшей степени, но также почти полностью. В экспериментах использовали два первых уровня мощности. Схематичное изменение энергии светового потока по мере продвижения в сторону образца 7 показано на рис. 1 в виде кривых I_1 и I_2 . Таким образом, внутри пластин кремния световая энергия полностью трансформируется в тепловую, переходя в таком виде в образец, в отличие от работы [9], где нагрев осуществляли за счет выделения тепла только внутри пластины ниобата лития.

Расчет распределения температуры в образце

Поскольку в пластине LiNbO_3 выделение тепла не происходит, то распределение температуры T определяется стационарным уравнением теплопроводности (см., например, работу [11]) без источника тепла:

$$\Delta T = 0. \quad (3)$$

Систему координат поместим в центр 0 прямоугольной пластины (см. 7 на рис. 1), направив ось Z вертикально, а оси X и Y перпендикулярно к торцам пластины. Грани пластины, через которые тепловые потоки заходят в нее, являются квадратами со стороной m , находящимися на расстоянии $\pm h/2$ от

центра, где h — толщина пластины. Выход тепла осуществляется через боковые грани, являющиеся прямоугольниками размером $m \times h$. Вообще говоря, через верхнюю и нижнюю грани возможен как вход, так и выход тепла, а также частичный вход и выход в пределах одной и той же грани. В рамках данного рассмотрения эти случаи не исследуются. Решение уравнения (3) ищем в виде степенного ряда, удовлетворяющего, помимо уравнения (3), еще и условиям симметрии:

$$T(x, y, z) = T(-x, y, z);$$

$$T(x, -y, z) = T(x, y, z).$$

После наложения этих условий имеем в третьем порядке по X, Y, Z :

$$T(x, y, z) = l_1 z^3 + c_1 z^2 - \left[\frac{3l_1}{2} (x^2 + y^2) + c \right] z - \frac{1}{2} c_1 (x^2 + y^2) + T_0, \quad (4)$$

где l_1, c_1, c, T_0 — некоторые постоянные. В данной постановке, как и в работе [1], мы не решаем краевую задачу для уравнения (3), а используем лишь следствия из закона сохранения тепловой энергии, обеспечиваемые выполнением уравнения (3). Отказываясь от решения краевой задачи, мы не можем определить абсолютную величину температуры T , но получаем возможность связать относительное изменение $T(x, y, z) - T_0$ с потоками тепла, входящими в пластину. Таким образом, постоянную T_0 исключаем из рассмотрения. Такая формулировка позволяет также избежать рассмотрения проблемы граничных условий, в которых существенную роль играет излучение [1]. В силу симметрии, одной из постоянных величин является разность температур между верхней и нижней гранями:

$$\Delta T = \frac{l_1 h^3}{4} - ch, \quad (5)$$

где ΔT — независимая величина, которую можно регулировать, меняя тепловые сопротивления для потоков, выходящих сверху и снизу из сапфировых пластин (см. рис. 1). Помимо ΔT , система нагрева имеет два независимых параметра $\Phi_{\downarrow}$ и $\Phi_{\uparrow}$, представляющих потоки тепла, входящие в пластину сверху ($z = h/2$) и снизу ($z = -h/2$):

$$\Phi_{\downarrow} = \iint_{S(h/2)} \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \bigg|_{z=h/2} dS;$$

$$\Phi_{\uparrow} = \iint_{S(-h/2)} \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \bigg|_{z=-h/2} dS, \quad (6)$$

где κ — теплопроводность LiNbO_3 , а интегрирование ведется по верхней и нижней ($z = \pm h/2$) граням

параллелепипеда (см. рис. 1), имеющим площадь m^2 . Из уравнений (4) и (6) получим

$$c_1 = \frac{\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow}}{2\kappa h m^2}. \quad (7)$$

В дальнейшем вместо независимых потоков $\Phi_{\downarrow}$ и $\Phi_{\uparrow}$ удобнее будет пользоваться их суммой и разностью $\Delta\Phi = \Phi_{\downarrow} - \Phi_{\uparrow}$, которую можно определить из уравнений (4) и (6):

$$\Delta\Phi = 2\kappa m^2 \left[\frac{3}{4} h^2 - \frac{1}{4} m^2 \right] l_1 - 2c\kappa m^2. \quad (8)$$

Из уравнений (5) и (8) получим

$$l_1 = \frac{4}{m^2 - 2h^2} \left(\frac{\Delta T}{h} - \frac{\Delta\Phi}{2\kappa m^2} \right); \quad (9)$$

$$A = \frac{1}{m^2 - 2h^2} \left[(3h^2 - m^2) \frac{\Delta T}{h} - h^2 \frac{\Delta\Phi}{2\kappa m^2} \right].$$

Уравнения (9) вместе с выражением (7) дают связь между независимыми параметрами и рас-пределением температуры, отсчитываемым от $T(0, 0, 0)$.

Моделирование положения поверхности с разнонаправленными градиентами температуры. Система нагрева, представленная на рис. 1, сводится, по сути, к созданию двух тепловых потоков, идущих от нагревателей (пластин кремния 4) к образцу 7. При достаточной симметрии картины посередине между нагревателями существует некоторая поверхность, которую потоки тепла не пересекают, а расходятся в стороны, уходя через боковые грани. Координаты этой поверхности найдем из условия $\partial T / \partial z = 0$:

$$z_0 = (6l_1)^{-1} \left\{ -2c_1 + \sqrt{4c_1^2 + 12l_1 \left[\frac{3}{2} l_1 (x^2 + y^2) + c \right]} \right\}. \quad (10)$$

В уравнении (10) мы не рассматриваем отрицательное значение перед радикалом, не представляющее физический интерес. Для выяснения возможностей перехода в уравнении (10) к плоской границе раздела перепишем формулу (4) в виде

$$T - T_0 = l_1 h^3 \left[\frac{c_1}{l_1 h} H^2 \left(\frac{l_1 h}{c_1} + 1 \right) - \frac{c_1 P^2 m^2}{l_1 h^3} \left(\frac{3}{2} \frac{l_1 h}{c_1} H + \frac{1}{2} \right) - \frac{c}{l_1 h^2} H \right], \quad (11)$$

где $H = z/h$; $P = m^{-1} \sqrt{x^2 + y^2}$. При $l_1 h c_1^{-1} \ll 1$ уравнение (11) имеет вид

$$T - T_0 = c_1 h^2 H^2 - chH - \frac{1}{2} c_1 m^2 P^2. \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что поверхность, задаваемая уравнением (10), на которой $\partial T / \partial z = 0$, переходит в плоскость с координатой

$$z_0 = \frac{c}{2c_1}. \quad (13)$$

Для оценки условий перехода к плоской поверхности раздела тепловых потоков в формуле (13) выразим через независимые параметры ΔT , $\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow}$, $\Delta\Phi$, используя систему уравнений (9):

$$\frac{l_1 h}{c_1} = \frac{8\alpha h^2 m^2}{(m^2 - 2h^2)} \left[\frac{\Delta T}{(\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})h} - \frac{\Delta\Phi}{(\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})2\alpha m^2} \right]. \quad (14)$$

Определим также безразмерную координату плоскости z_0 в единицах полувысоты пластины:

$$\frac{2z_0}{h} = \frac{\left[(3h^2 - m^2) \frac{\Delta T}{h} - h^2 \frac{\Delta\Phi}{2\alpha m^2} \right] 2\alpha m^2}{(m^2 - 2h^2)(\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})}. \quad (15)$$

Поскольку $\Delta\Phi$ и ΔT независимы, то вместо них удобнее пользоваться безразмерным отношением

$$k = \frac{2\alpha m^2 \Delta T}{h \Delta\Phi}. \quad (16)$$

С учетом выражения (16) перепишем уравнения (14) и (15) в виде

$$\begin{aligned} l_1 h c_1^{-1} &= 4h^2 m^{-2} \Delta\Phi (\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})^{-1} (k - 1); \\ 2z_0 h^{-1} &= (m^2 - 2h^2)^{-1} \Delta\Phi (\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})^{-1} \times \\ &\times \left[(3h^2 - m^2)k - h^2 \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

При $k \ll m$ последнее соотношение принимает вид

$$2z_0 h^{-1} = -k \Delta\Phi (\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})^{-1}.$$

При соблюдении условий $k \approx 1$, $\Delta\Phi (\Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow})^{-1} \ll 1$ имеем $l_1 h c_1^{-1} \ll 1$ и $2z_0 h^{-1} \ll 1$. Таким образом, поверхность раздела тепловых потоков является плоскостью, лежащей вблизи середины пластины. Компоненты $\partial T/\partial z$ градиента температуры по разные стороны от этой плоскости направлены противоположно друг другу. Если сегнетоэлектрическую пластину с осью спонтанной поляризации Z нагреть до температуры $T > T_C$ (точка Кюри) (рис. 3), то, начиная от момента времени $t = t_1$, дипольный момент $P = 0$. При последующем охлаждении весь образец перейдет в сегнетофазу с векторами поляризации, направленными навстречу друг другу, в сторону уменьшения температуры. Нагревание необходимо проводить

достаточно медленно, чтобы температурное поле соответствовало стационарному, определяемому выражением (10). Понятие медленного нагрева уточнено в работе [1].

Рассмотрим режим, при котором соблюдается условие плоской границы раздела $l_1 h c_1^{-1} \ll 1$, но при этом $2z_0 h^{-1} = 1$. В этом случае за счет сильного потока сверху $\Phi_{\downarrow}$ плоскость $\partial T/\partial z = 0$ смещается к краю пластины $z = -h/2$, т. е. внутри пластины всегда выполнимо условие $\partial T/\partial z > 0$ (потоки тепла направлены в сторону $z = -h/2$). Соответствующая структура бидоменов представлена на рис. 4 и аналогична предыдущей (см. рис. 3). Если направление вектора P_0 (см. рис. 4, а) поменять на обратное, то в конечной стадии (см. рис. 4, в) оба вектора будут иметь одно и то же направление, в отличие от предыдущего режима (см. рис. 3), в котором бидоменная структура получается независимо от исходного направления P_0 .

Таким образом, меняя интенсивность световых потоков, падающих на пластины кремния, являющиеся источником тепловых потоков, можно найти условия, при которых в пластинах монокристаллов ниобата лития градиенты температур, формирующих доменную поляризацию, будут направлены в противоположные стороны. Причем граница с нулевым градиентом, являющаяся междоменной границей, может быть расположена как симметрично, так и смещена к одной из граней пластины.

Определение зависимости «электрическое напряжение — изгибная деформация» бидоменной структуры

Согласно разработанной модели, в условиях симметричного нагрева проведены эксперименты по формированию бидоменной структуры в пла-

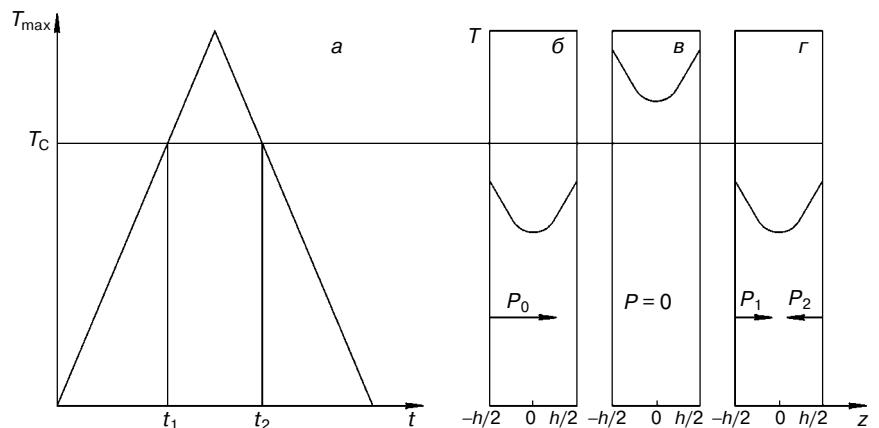


Рис. 3. Зависимость направления вектора поляризации в пластине LiNbO_3 от температуры T :

а — зависимость максимальной температуры пластины $T_{\max}$ от времени t ; б—г — распределения температуры по оси Z для плоской границы раздела тепловых потоков, расположенной вблизи $Z = 0$ (б — $t < t_1$, $T < T_C$ — вся пластина находится в сегнетофазе, P_0 — исходный вектор поляризации; в — $t_1 < t < t_2$, $T > T_C$ — пластина в парафазе, $P = 0$; г — $t > t_2$, $T < T_C$ — пластина переходит в сегнетофазу; вновь образующиеся векторы поляризации P_1 и P_2 направлены навстречу друг другу независимо от направления исходного вектора P_0

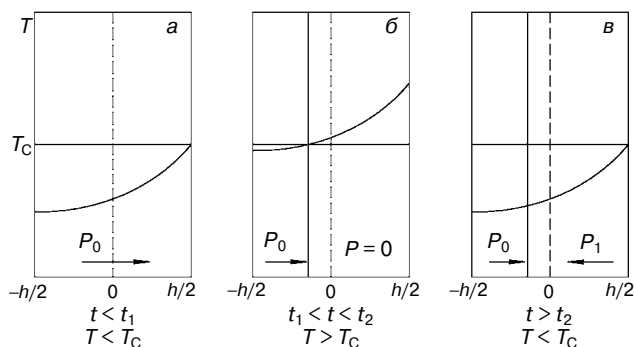


Рис. 4. Получение бидоменной структуры при асимметричном распределении температуры T внутри пластины LiNbO_3 . При выполнении условий $2z_0 h^{-1} \approx 1$ и $l_1 h c_1^{-1} \ll 1$ внутри пластины всегда $\partial T / \partial z > 0$; при $t < t_1$, $T < T_c$ (см. рис. 3) вектор поляризации $P_0 \neq 0$ (см. рис. 4, а); при $t_1 < t < t_2$, $P_0 = 0$ только в верхней части пластины, для которой $T > T_c$ (см. рис. 4, б); если максимальному нагреву образца соответствует случай 4, б, то при охлаждении ниже температуры Кюри в пластине формируется бидоменная структура (см. рис. 4, в)

стинах монокристаллов ниобата лития толщиной от 0,5 до 1,6 мм и длиной от 40 до 60 мм. Типичная сформированная бидоменная структура, выявленная селективным травлением, представлена на рис. 5.

На консольно-закрепленном образце бидоменной пластины ниобата лития толщиной 1,6 мм и длиной 60 мм проведены электромеханические испытания: определена зависимость деформации свободного конца от напряжения на электродах, нанесенных на противоположные поверхности пластины.

Измерение зависимости деформации от напряжения проводили двумя способами: при помощи атомно-силового и оптического микроскопов. Первым из этих способов измеряли малые деформации — примерно до 3 мкм, вторым — «большие». Общий диапазон подаваемых на электроды напряжений находился в пределах от -300 до $+300$ В.

Исследования на атомно-силовом микроскопе проводили следующим образом. Образец устанавливали в держателе специально изготовленной приставки таким образом, чтобы свободный конец верхней поверхности биморфа находился под кантилевером микроскопа. Площадкой взаимодействия кантилевера с образцом служила тонкая полированная пластина кремния, которую приклеивали к пластине ниобата лития у незакрепленного конца для исключения влияния электрических наводок от электродов, поляризации и шероховатости поверхности биморфа на результаты измерений. Приставку устанавливали на измерительном столике атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, г. Москва). Измерения деформации проводили в одной точке — без сканирования — в контактной режиме АСМ. Пьезотрубку сканера микроскопа устанавливали приблизительно на половине ее полного перемещения при нулевом напряжении на образце с тем, чтобы в одном ци-

кле измерить деформацию при обеих полярностях приложенного напряжения.

Напряжение на образец подавали ступенчато с шагом 10 В от стабилизированного источника с некоторым разрывом во времени, шаг во времени подбирали экспериментально. Главными критериями являлись различимость «ступеньки» на графике перемещения и стабилизация положения пьезодатчика на данной высоте. Идентичные измерения проводили в двух полярностях, процесс повторяли несколько раз в различных точках поверхности для минимизации ошибок. Точность измерения деформации составляла ~ 10 нм. Результаты измерения с помощью атомно-силового микроскопа представлены на рис. 6 (треугольные метки).

Область больших деформаций (более ~ 3 мкм) исследовали при помощи оптического микроскопа высокого разрешения Axio Imager D1 фирмы Carl Zeiss.

Образец закрепляли в держателе, изготовленном из изолирующего материала, и помещали на предметный столик микроскопа. Плоскость бидоменной структуры выставляли перпендикулярно к плоскости предметного столика, объектив микроскопа фокусировали на торцевую часть свободного конца образца. Напряжение подавали на электроды бидоменной пластины ступенчато с шагом 50 В от стабилизированного источника. Перемещение изображения в фокусе объектива фиксировали видеокамерой. Деформацию определяли по смещению изображения (выбирали некоторую выделяющуюся часть, например царапину) с увеличением напряжения на электродах от нулевого значения при двух полярностях и многократно. Результаты измерений представлены на рис. 6. Из рис. 6 видно, что точность измерения на оптическом микроскопе

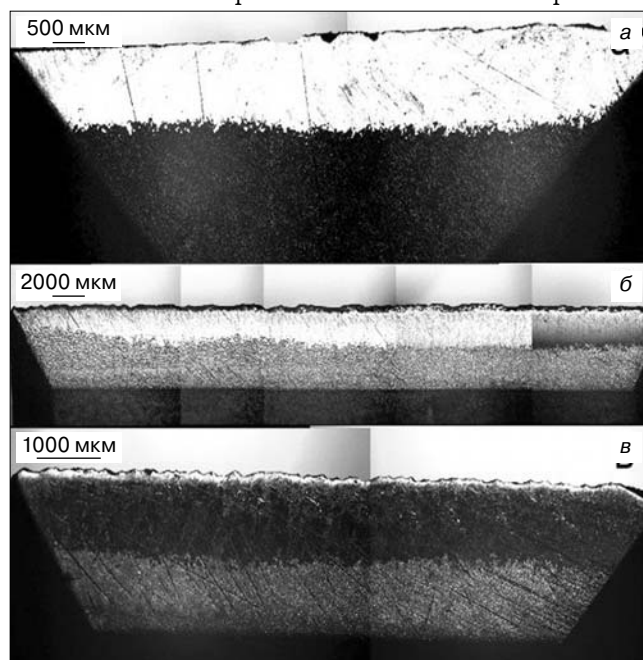


Рис. 5. Бидоменная структура в пластине ниобата лития: а, в — на торцах образца; б — вдоль пластины

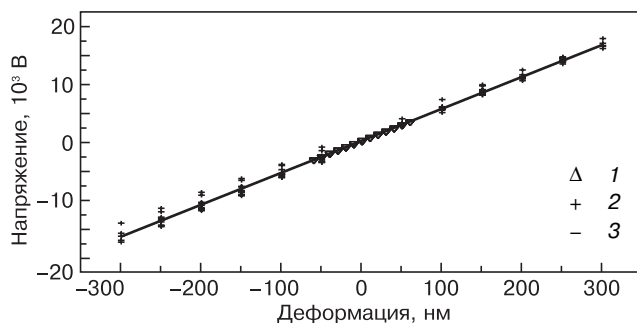


Рис. 6. Зависимость деформации свободного конца консолюно-закрепленного образца бидоменной пластины ниобата лития от напряжения: 1 — результаты измерений на атомно-силовом микроскопе; 2 — на оптическом; 3 — линейная аппроксимация ($y = 54,95x + 97,07$ нм)

ниже, чем на атомно-силовом, но при этом показано, что зависимость «напряжение — деформация» носит линейный характер и может быть аппроксимирована прямой $y = 54,95x + 97,07$ нм.

Заключение

Разработан метод создания бидоменной структуры в пластинах одноосных сегнетоэлектрических монокристаллов, основанный на формировании тепловых потоков в образце, вызванных стационарным внешним двухсторонним нагревом пластинами кремния, в которых происходит превращение световой энергии в тепловую.

Расчет по предложенной модели показал, что внешним нагревом пластин сегнетоэлектрика можно сформировать тепловые потоки в образце таким образом, чтобы градиенты температур по толщине образца были направлены в противоположные стороны, способствуя образованию двух монодоменных областей, векторы поляризации в которых направлены навстречу друг другу, т. е. сформировать бидоменную структуру «голова к голове».

Использование в качестве источников тепловых потоков пластин монокристаллов кремния продиктовано спектральными характеристиками источников света используемой установки и областью поглощения кремния.

Экспериментально подтверждена эффективность применения светового поглощения для формирования внешних тепловых источников. Этот способ имеет, в частности, те преимущества, что с помощью стопы сапфировых пластин, устанавливаемой между излучателями и пластинами кремния, можно, используя френелевское отражение, балансировать мощность тепловых источников, создавая как симметричный, так и асимметричный

нагрев. Условия нагрева определяют положение условной поверхности с нулевым температурным градиентом и, следовательно, положение междоменной границы. Эта теоретическая модель полностью подтверждена экспериментально на образцах монокристаллических пластин ниобата лития.

Создана технология формирования бидоменных структур в пластинах монокристаллов ниобата лития, предназначенных для применения в прецизионных электромеханических системах. Показана высокая линейность и повторяемость характеристики «электрическое напряжение — изгибная деформация». Причем при размерах пластин толщиной 1,6 мм и длиной 60 мм и изменении напряжения от -300 до $+300$ В величина деформации составила более 35 мкм. Такой результат получен впервые.

Следует отметить, что полученные характеристики не являются предельными, а сам метод применим для широкого класса одноосных монокристаллических сегнетоэлектриков.

Библиографический список

1. Blistanov, A. A. Kristally kvantovoi i nelineinoi optiki / A. A. Blistanov — M.: MISiS, 2000. — 431 p.
2. Parhomenko, Yu. N. Skaniruyushii zondovyi mikroskop: nekotorye novye resheniya / Yu. N. Parhomenko, M. D. Malinkovich, V. V. Antipov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2005. — N. 4. — P. 42—49.
3. Antipov, V. Application of piezoelectric monocrystals in devices of precision displacement / V. Antipov, M. Malinkovich, Yu. Parkhomenko // Internat. Symp. «Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics». — Ekaterinburg (Russia): Ural State University, 2005. — P. 48.
4. Antipov, V. V. Application of piezoelectric monocrystals devices of exact positioning of probe microscopes / V. V. Antipov, M. D. Malinkovich, Y. N. Parkhomenko // Book of abs. 4-th Int. Conf. Solid State Crystall. — Zakopane (Poland), 2004. — P. B-53.
5. Antipov, V. V. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method / V. V. Antipov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // Ferroelectrics. — 2008. — V. 374, N 1. — P. 65—72.
6. Antipov, V. V. Formirovanie bidennoy struktury v plastinakh monokristalla niobata litiya elektrotermicheskim metodom / V. V. Antipov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parhomenko // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2008. — N 3. — P. 18—22.
7. Antipov, V. V. Formirovanie bidennoy struktury v plastinakh monokristalla niobata litiya metodom impul'snogo svetovogo otzhiga / V. V. Antipov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parhomenko // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2009. — N 3. — P. 23—26.
8. Kugel, V. D. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO_3 crystals / V. D. Kugel, G. Rosenman // Ferroelectrics Lett. — 2006. — V. 15. — P. 55—60.
9. Bykov, A. S. Formirovanie bidennoy struktury v plastinakh monokristallicheskih segnetoelektrikov stacionarnym raspredeleniem temperaturnykh polei / A. S. Bykov, S. G. Grigoryan, R. N. Zhukov, D. A. Kiselev, I. V. Kubasov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parhomenko // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2013. — N 1. — P. 11—17.
10. Annual Book of ASTM Standards: Electrical insulation and electronics. Electronics (II). Section 10, V. 10.05, ASTM, 1990. — 750 p.
11. Dzheffris, G. Metody matematicheskoi fiziki / G. Dzheffris, B. Svirls. Vyp. 3. — M.: Mir, 1970. — 344 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (госконтракт №14.513.12.0005).

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007—2013 годы».

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 538.975

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОДНОСЛОЙНОГО И ДВУХСЛОЙНОГО ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2013 г. И. В. Запороцкова, Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов*, А. В. Попкова*

*Волгоградский государственный университет,***Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Представлены результаты теоретического квантово-химического изучения механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности современного полимерного материала — пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). Рассмотрено три варианта ориентации атома водорода относительно поверхности монослоя ППАН и пять вариантов ориентации молекулы водорода относительно поверхности одно- и двухслойного ППАН, различающиеся наличием атомов азота в ближайшем окружении выбранного адсорбционного центра полимера. Построены и проанализированы профили поверхности потенциальных энергий адсорбции атома и молекулы водорода, определены основные энергетические и геометрические характеристики процессов: энергии и расстояния адсорбции, а также зарядовые перераспределения в системах. Доказано, что ни атом, ни молекула водорода не могут адсорбироваться над центром гексагона поверхности однослойного ППАН, в остальных случаях реализуется химическая адсорбция. Для адсорбции над поверхностью двухслойного ППАН адсорбция возможна для всех вариантов ориентации молекулы водорода. Установлено негативное влияние атома азота поверхности полимера на эффективность адсорбции атомарного водорода и позитивное влияние на адсорбцию молекулярного водорода.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил, атомарный водород, молекулярный водород, гидрогенизация, адсорбция, профиль поверхности потенциальной энергии.

Введение

Настоящий период развития человеческого общества часто называют полимерным, так как полимеры широко используют во всех областях техники и быта: в медицине, сельском хозяйстве, машино- и приборостроении, строительстве, электротехнике, электронике, оптоэлектронике и на транспорте. Одним из наиболее распространенных полимеров является полиакрилонитрил (ПАН). В состоянии пиролиза ПАН меняет свои свойства [1—3]. Например, проводимость пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) может изменяться от металлической до полупроводниковой и даже диэлектрической в зависимости от способов его модифицирования различными атомами и молекулами [4, 5]. Поэтому ППАН является привлекательным материалом для создания новых элементов нанoeлектроники.

На сегодняшний день выполнено большое число экспериментальных исследований ППАН [6—9]. Однако далеко не все из них теоретически обоснованы. Ранее были изучены особенно-

сти строения ППАН и выявлена наиболее вероятная его конфигурация [10—12]. Ниже рассмотрены вопросы теоретического изучения механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности ППАН с целью определения свойств получаемой наносистемы, полезных для применения в различных областях. В качестве объектов исследования были выбраны одно- и двухслойный ППАН, содержащий атомы углерода и азота, расстояние между которыми составляет 0,14 нм.

Исследование процесса адсорбции атомарного водорода на поверхность монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

На первом этапе исследования был изучен процесс адсорбции атома водорода на поверхность монослоя ППАН. Рассмотрены три варианта ориентации атома водорода на поверхности монослоя полимера:

- над атомом углерода;
- над центром связи C—C;
- над центром углеродного гексагона.

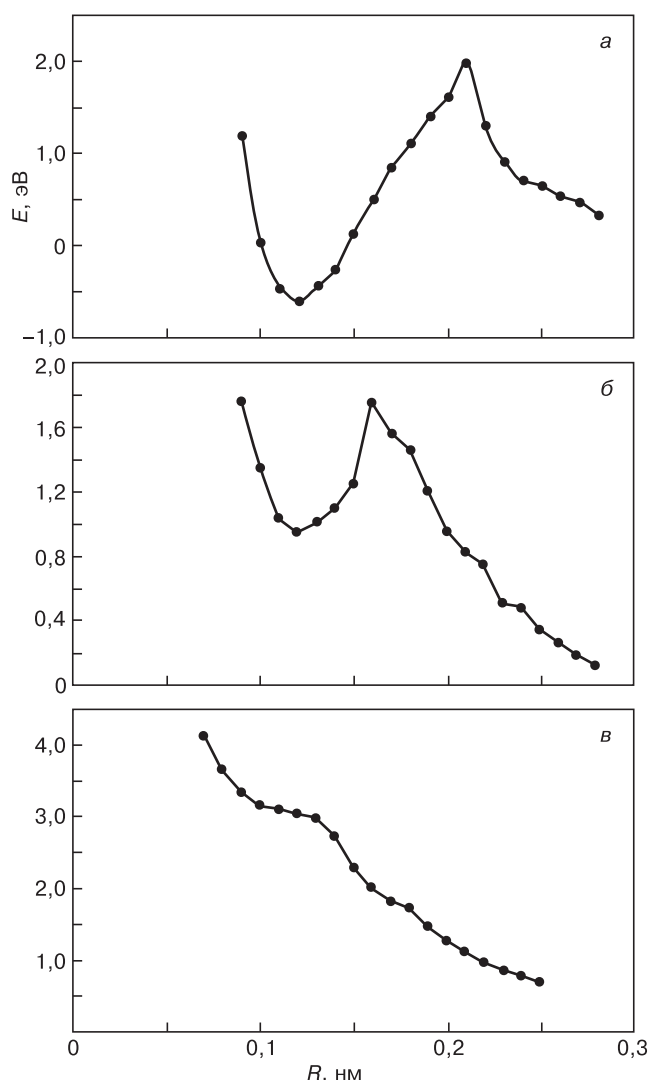


Рис. 1. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на поверхности монослоя ППАН для различных вариантов ориентации атома водорода относительно поверхности ППАН: а — вариант 1; б — вариант 2; в — вариант 3

Расчеты были проведены с использованием модели молекулярного кластера в рамках расчетной схемы MNDO [13—15] и метода функционала плотности DFT с потенциалом B3LYP [16].

В первом случае (вариант 1) адсорбирующийся атом (адатом) водорода присоединялся к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировали пошаговым приближением адсорбирующегося атома водорода к атому углерода поверхности слоя вдоль перпендикуляра, проведенного через выбранный атом углерода. Геометрию системы «ППАН — атом водорода» оптимизировали на каждом шаге. Были построены профили поверхности потенциальной энергии процесса (рис. 1). Анализ энергетических кривых, полученных в результате расчетов, установил, что атом водорода адсорбируется на поверхности ППАН. Это подтверждается наличием мини-

мума на энергетической кривой, иллюстрирующего факт образования химической связи между атомом водорода и атомом углерода поверхности (см. рис. 1, а). Реализуется так называемая химическая адсорбция.

Аналогично моделировали процессы адсорбции для вариантов 2 и 3 ориентации адатомов над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила. Адатомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи С—С, либо над центром гексагона поверхности. На энергетической кривой взаимодействия атома водорода и поверхности ППАН для варианта 2 взаимной ориентации имеется минимум (см. рис. 1, б), но образовавшийся адсорбционный комплекс «полимер — атом водорода» является метастабильным, так как минимум энергетической кривой, описывающей процесс, лежит в положительной области значений (табл. 1). Для варианта 3 (над центром углеродного гексагона) адсорбция атома водорода невозможна (см. рис. 1, в). Для подтверждения результатов MNDO-расчетов дополнительно выполнены исследования процесса адсорбции атомарного водорода методом DFT. Результаты представлены в табл. 1. Анализ зарядового распределения в системе обнаружил, что при адсорбции атомов водорода во всех случаях имеет место перенос электронной плотности $\Delta\rho_{ад}$ с адатома на поверхность ППАН.

Исследование процесса адсорбции молекулярного водорода на поверхность монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Далее был рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН. Исследована параллельная ориентация молекулы H_2 относительно поверхности. Рассмотрены следующие варианты расположения молекулы относительно поверхности.

1. Один атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, в ближайшем окружении которого (на расстоянии до второго соседа включительно) имеются четыре атома азота (рис. 2, атом 1); молекула H_2 расположена параллельно связи С—С (обозначена номерами 1—1' на рис. 2).

Таблица 1

Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

№ варианта	MNDO		DFT/B3LYP	
	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, нм	$E_{ад}$, эВ	$R_{ад}$, нм
1	-0,59	0,12	-0,67	0,12
2	0,95	0,13	1,06	0,13

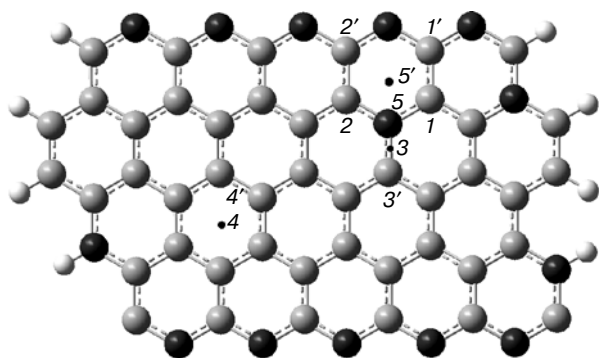


Рис. 2. Варианты расположения молекулы водорода относительно монослоя ППАН при ее параллельной ориентации

2. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности, в ближайшем окружении которого (до второго соседа включительно) имеются три атома азота (рис. 2, атом 2); молекула H_2 параллельна связи $C—C$ (обозначена номерами 2—2' (см. рис. 2).

3. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на середину связи $C—N$ монослоя (точка 3 на рис. 2); молекула водорода параллельна связи и направлена в сторону атома углерода (см. направление 3—3' на рис. 2).

4. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на фиктивный атом в центре углеродного гексагона (точка 4 на рис. 2); молекула H_2 параллельна направлению от центра гексагона к атому углерода, т. е. ориентирована в направлении 4—4' (см. рис. 2).

5. Атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом азота (см. точку 5 на рис. 1); молекула H_2 параллельна направлению от атома азота к центру гексагона, т. е. в направлении 5—5' на рис. 2.

Выполненные в рамках схемы MNDO расчеты позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции молекулы водорода для каждого варианта ориентации (рис. 3).

Для вариантов 1 и 2 профили потенциальных энергий представлены на рис. 3. Анализ кривых обнаружил факт химической адсорбции молекулы H_2 на расстоянии 0,19 нм от поверхности для обоих вариантов ориентации, энергии адсорбции при этом составили 6,98 и 6,55 эВ соответственно.

Анализ результатов расчетов, выполненных для варианта 3 ориентации молекулы H_2 (на точку 3 на рис. 2), обнаружил, что молекула H_2 при приближении к плоскости ППАН начинает сдвигаться в сторону атома азота монослоя. В непосредственной близости к поверхности ППАН происходит диссоциация молекулы H_2 на атомы водорода, которые образуют отдельные химические связи с атомами углерода и азота монослоя. При этом каждый атом водорода образует химические связи с соответствующими атомами поверхности на расстоянии 0,15 нм, энергия адсорбции при этом составля-

ет 1,49 эВ. Профиль поверхности потенциальной энергии данного взаимодействия представлен на рис. 3.

Для варианта 4 ориентации молекулы водорода относительно поверхности монослоя ППАН (расстояние 4—4' на рис. 2) также был построен профиль потенциальной энергии процесса адсорбции H_2 на поверхность (см. рис. 3). Отсутствие минимума на этой кривой свидетельствует, что адсорбция молекулы H_2 в этом случае не происходит.

Итак, сравнение результатов процесса адсорбции молекулы H_2 на поверхности монослоя ППАН для четырех вариантов ориентации молекулы относительно поверхности ППАН позволило сделать следующий вывод: атом азота является своего рода «катализатором» для адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН, стимулирующим данный процесс (варианты 1, 2, 3). Это подтверждается большими значениями энергий адсорбции для тех вариантов ориентации молекулярного водорода, когда центр адсорбции находится вблизи атома азота ППАН.

Учитывая обнаруженное положительное влияние атома азота на процесс адсорбции, можно предположить, что на атом азота монослоя ППАН водород будет адсорбироваться еще активнее. Для доказательства справедливости этого предположения был смоделирован вариант адсорбции молекулы H_2 на атом азота поверхности ППАН — вариант 5. Положение молекулы относительно монослоя ППАН для данного случая изображено на рис. 2 (молекула ориентирована в направлении 5—5'). Результаты расчетов позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия (см. рис. 3). Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии 0,15 нм, энергия адсорбции составила 6,1 эВ.

В табл. 2 представлены полученные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода

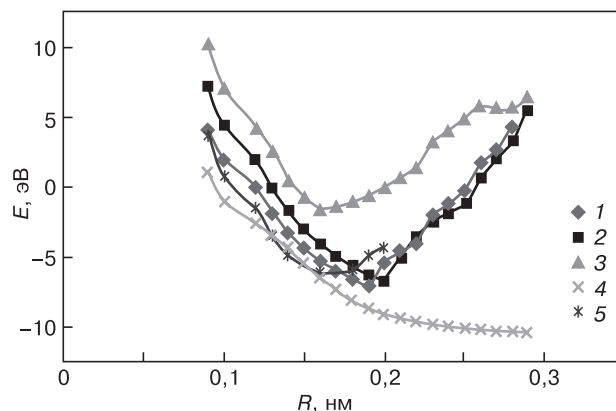


Рис. 3. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на монослой ППАН для различных вариантов ориентации молекулы относительно поверхности:
1 — вариант 1 (направление 1—1'); 2 — вариант 2 (направление 2—2'); 3 — вариант 3 (направление 3—3'); 4 — вариант 4 (направление 4—4'); 5 — вариант 5 (направление 5—5')

Таблица 2

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

Варианты	$R_{ад}$, нм	$E_{адс}$, эВ
1	0,19	6,98
2	0,19	6,55
3	0,15	1,49
4	—	—
5	0,15	6,1

на поверхности монослоя ППАН для всех рассмотренных вариантов 1—5 расположения H_2 . Сравнение значений энергий адсорбции установило, что наличие атомов азота обеспечивает высокую эффективность процесса.

Исследование процесса адсорбции молекулярного водорода на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила

Рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода H_2 на поверхность двухслойного ППАН, слои которого параллельны друг другу и не смещены друг относительно друга (рис. 4). Были смоделированы и рассчитаны пять вариантов параллельной ориентации молекулы водорода над одной из поверхностей двухслойного ПАН, описанные выше.

Все пять вариантов моделировали пошаговым приближением молекулы водорода с шагом 0,01 нм к выбранным местам (центрам) адсорбции на поверхности одного слоя ППАН. Нормированный профиль потенциальной энергии, полученный при моделировании варианта 1 ориентации, изображен на рис. 4. Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии 0,17 нм, энергия адсорбции составила 7,95 эВ.

С помощью расчетов процесса адсорбции для варианта 2 ориентации молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН выявлен факт химической адсорбции на расстоянии 0,13 нм с энергией адсорбции 7,95 эВ. Профиль поверхности потенциальной энергии изображен на рис. 5. Анализ кривой показал, что при приближении к поверхности ППАН молекула H_2 сначала испытывает физическую адсорбцию на расстоянии 0,25 нм от поверхности ($E_{адс} = -8,3$ эВ), а затем, преодолевая небольшой потенциальный барьер высотой 1,6 эВ, попадает во второй минимум на расстоянии 0,13 нм, где и происходит образование химической связи молекулы H_2 с поверхностью ППАН.

Изучение и анализ варианта 3 адсорбции молекулы водорода обнаружили факт химической адсорбции молекулы на расстоянии 0,15 нм от поверхности двухслойного ППАН, энергия адсорбции

составила 9,49 эВ. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулярного водорода представлена на рис. 5.

Для варианта 4 был смоделирован процесс адсорбции молекулы H_2 на центр углеродного гексагона одного слоя двухслойного ППАН. Установлен факт химической адсорбции на расстоянии 0,13 нм с энергией адсорбции 1,67 эВ (профиль потенциальной энергии изображен на рис. 5). Кроме того,

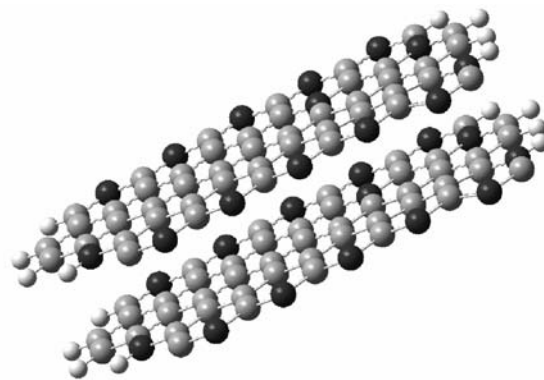


Рис. 4. Модель двухслойного ППАН

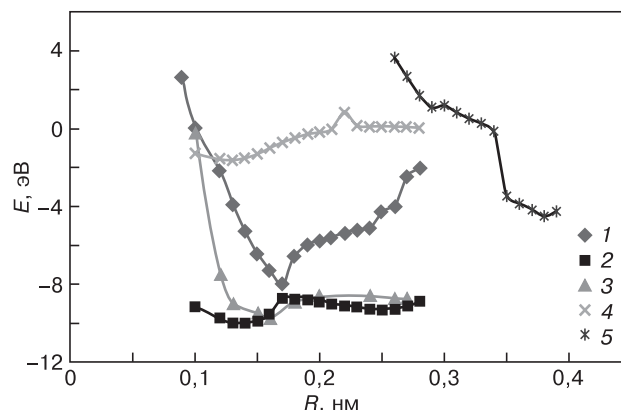


Рис. 5. Профили поверхности потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на двухслойный ППАН для различных вариантов ориентации молекулы относительно слоя: 1 — вариант 1 (направление 1—1'); 2 — вариант 2 (направление 2—2'); 3 — вариант 3 (направление 3—3'); 4 — вариант 4 (направление 4—4'); 5 — вариант 5 (направление 5—5')

Таблица 3

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы H_2 на поверхность двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов ориентации H_2 относительно поверхности слоя

Варианты	$R_{ад}$, нм	$E_{адс}$, эВ
1	0,17	7,95
2	0,13	9,03
3	0,15	9,49
4	0,13	1,67
5	0,38	4,48

на кривой наблюдается небольшой энергетический барьер на расстоянии 0,22 нм. Высота этого барьера довольно мала (0,8 эВ), что делает возможным его преодоление классическим путем.

Для варианта 5 ориентации молекулы водорода относительно одного слоя двухслойного ППАН анализ результатов расчета выявил факт физической адсорбции на расстоянии 0,38 нм с энергией 4,48 эВ (см. рис. 5). В табл. 3 представлены основные расчетные характеристики процессов адсорбции для всех рассмотренных вариантов 1—5.

Заключение

Выполнены исследования адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности одно- и двухслойного ППАН для различных вариантов ориентации атома водорода или молекулы H_2 относительно поверхности.

Установлено, что адсорбция атомарного водорода на поверхности монослоя ППАН возможна только для вариантов 1 (над атомом углерода) и 2 (над серединой связи C—C) ориентации атома водорода относительно монослоя ППАН, однако во втором случае адсорбционный комплекс метастабилен. Следовательно, для осуществления процесса адсорбции в этом варианте необходимо наличие дополнительных внешних условий, например дополнительного внешнего давления. Для варианта 1 реализуется устойчивое химическое взаимодействие атома водорода с монослоем ППАН, т. е. реализуется химическая адсорбция атомарного водорода.

Установлено, что атом азота негативно влияет на процесс адсорбции атома водорода, что выражается в уменьшении значения энергии адсорбции по сравнению со случаем, когда атом водорода присоединяется к атому углерода поверхности, не имеющему в ближайшем окружении атомов азота.

Установлено, что для вариантов 1 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности ППАН, в ближайшем окружении которого имеются четыре атома азота), 2 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом углерода поверхности, в ближайшем окружении которого имеются три атома азота), 3 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на середину связи C—N монослоя), 5 (атом водорода молекулы H_2 ориентирован на атом азота) ориентации молекулы H_2 относительно поверхности однослойного ППАН наблюдается химическая адсорбция. Для варианта 4, когда атом водорода молекулы H_2 ориентирован на центр углеродного гексагона поверхности, адсорбция молекулярного водорода невозможна. Для вариантов 1—4 ориентации молекул H_2 отно-

сительно поверхности двухслойного ППАН реализуется химическая адсорбция, а для варианта 5 — физическая адсорбция (расстояние адсорбции составляет 0,38 нм). Атом азота, входящий в состав гексагона поверхности ППАН, стимулирует процесс адсорбции молекулярного водорода.

Библиографический список

1. Zemcov, L. M. Himicheskie prevrasheniya poliakrilonitrila pod deistviem nekogerentnogo infrakrasnogo izlucheniya / L. M. Zemcov, G. P. Karpacheva // Vysokomolek. soed. Ser. A. — 1994. — Т. 36, N 6. — P. 919.
2. Kozlov, V. V. O himicheskikh prevrasheniyakh poliakrilonitrila pri termicheskoi obrabotke v vakuume i atmosfere ammiaka / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, V. S. Petrov, E. V. Lazovskaya, S. A. Pavlov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2004. — N 4. — P. 45—49.
3. Kozlov, V. V. Osobennosti obrazovaniya sistemy polisorpyazhennykh svyazei poliakrilonitrila v usloviyakh vakuuma pri termicheskoi obrabotke / V. V. Kozlov // Vysokomolek. soedineniya. — Seriya A. — 2001. — Т. 43, N 1. — P. 3—26.
4. Kozhitov, L. V. Struktura i fiziko-himicheskie svoystva organicheskogo poluprovodnika na osnove poliakrilonitrila i ego kompozita s nanochasticami medi / L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, G. P. Karpacheva, V. V. Kozlov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2004. — N 4. — P. 7—10.
5. Kozhitov, L. V. Sozdanie dlya nanoelektroniki novykh materialov na osnove uglerodnogo nanokristallicheskogo materiala i metallopolimernykh nanokompozitov / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. V. Krapuhin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2006. — N 4. — P. 4—10.
6. Shul'ga, Yu. M. Izuchenie pirolizovannykh plenok poliakrilonitrila metodami rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii, elektronnoi Ozhе-spektroskopii i spektroskopii poter' energii elektronov / Yu. M. Shul'ga, V. I. Rubcov, O. N. Efimov, G. P. Karpacheva, L. M. Zemcov, V. V. Kozlov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. — 1996. — Т. 38, N 6. — P. 989—992.
7. Sazanov, Yu. N. Thermochemical reactions of polyacrylonitrile with fullerene C_{60} / Yu. N. Sazanov, M. V. Mokeev, A. V. Novoselova, V. L. Ugolkov, G. N. Fedorova, A. V. Gribanov, V. N. Zgonnik // Russ. J. Appl. Chem. — 2003. — V. 76, N 3. — P. 452—456.
8. Setnescu, R. IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile / R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, Z. Osawa // Carbon. — 1999. — V. 37, N 1. — P. 1—6.
9. Kozlov, V. V. Strukturnye prevrasheniya kompozita na osnove poliakrilonitrila i fullerena S_{60} pod vozdeistviem IK-izlucheniya / V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, G. P. Karpacheva // Vysokomol. soed. Ser. A. — 1999. — Т. 41, N 5. — P. 836.
10. Zaporockova, I. V. Protonnaya provodimost' uglerodnykh nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primeneniye / I. V. Zaporockova, V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, O. A. Davletova, D. G. Muratov // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki. — 2008. — N 1. — P. 59—65.
11. Zaporockova, I. V. Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ih osnove: stroeniye i elektronnye svoystva / I. V. Zaporockova. — Volgograd : Izd-vo VolGU, 2009. — 490 s.
12. Davletova, O. A. Struktura i elektronnye harakteristiki pirolizovannogo poliakrilonitrila: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk / O. A. Davletova. — Volgograd : Volgogradskii gosudarstvennyi universitet, 2010.
13. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — V. 99. — P. 4899—4906.
14. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. — 1977. — V. 46. — P. 89—104.
15. Voityuk, A. A. Primeneniye metoda MNDO dlya issledovaniya svoystv i reakcionnoi sposobnosti molekul / A. A. Voityuk // Zhurn. strukturnoi himii. — 1988. — Т. 29, N 1. — P. 138—162.
16. Koch, W. A Chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M. Holthausen. — Weinheim : Wiley-VCH, 2002. — P. 19.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. (Соглашение № 14.В37.21.0080).

УДК 620.22–022.532

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК–НАГРЕВА

© 2013 г. Л. В. Кожитов¹, Нгуен Хонг Вьет¹, А. В. Костикова¹,
И. В. Запороцкова², В. В. Козлов³

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

² Волгоградский государственный университет,

³ Институт нефтехимического синтеза РАН

Впервые с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO для структуры углеродного материала (УМ) на основе термообработанного полиакрилонитрила (ПАН) установлено, что увеличение содержания азота от 14 до 18 атомов в монослоях УМ $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$ и водорода от 12 до 22 атомов в монослоях УМ $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$ приводит к уменьшению энергии связи, увеличению разности между максимальными и минимальными значениями длины связи, валентного угла и локального заряда, а также способствует искривлению структуры УМ. Результаты квантово-химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного анализа образцов УМ и нанокompозита $FeNi_3/C$. Рост температуры ИК-нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению концентраций азота и водорода в УМ и нанокompозите $FeNi_3/C$.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, моделирование, структура, нагрев, азот, углерод.

Введение

В последние годы для создания функциональных углеродных нанокристаллических материалов на основе полимеров используют экономически эффективный метод с применением ИК-нагрева. При взаимодействии электромагнитного излучения с полимером в ИК-диапазоне наблюдается синергетический эффект, ускоряющий превращения в полимере на основе принципа самоорганизации [1]. Одним из наиболее распространенных полимеров, обладающих широчайшим спектром физико-химических свойств и разнообразнейшим применением, является полиакрилонитрил (ПАН) [2, 3]. При ИК-нагреве в ПАН происходят химические и структурные превращения, и при

увеличении интенсивности нагрева возникает полисопряженная система. Уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН, и образуется углеродный материал (УМ) с полупроводниковыми свойствами (рис. 1) [1]. Предполагают, что типы sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации химических связей атомов углерода, присутствие атомов азота в УМ на основе ПАН и модификация УМ наночастицами металлов должны обуславливать возникновение новых физических и химических свойств, таких как электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства. Такие свойства перспективны для низкотемпературного соединения

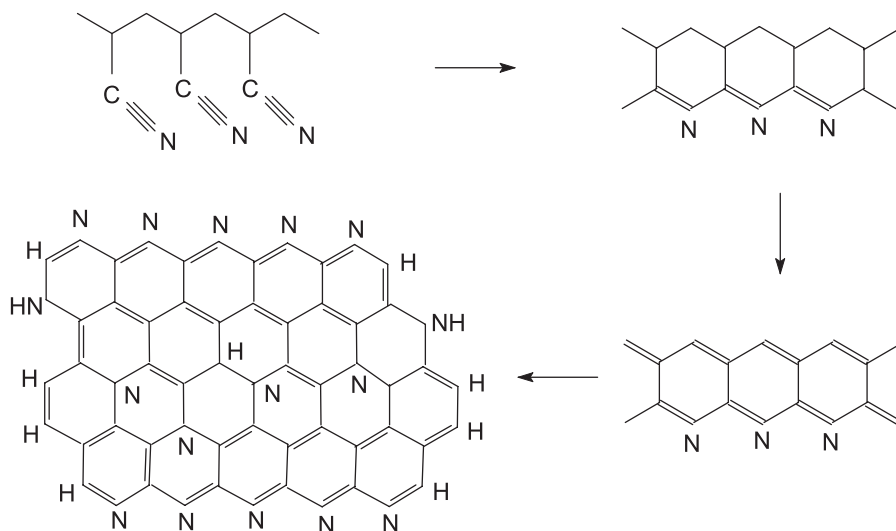


Рис. 1. Структурные химические превращения в ПАН при ИК-нагреве

диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при создании силовых полупроводниковых приборов, для изготовления сенсоров с высокой чувствительностью к рН среды и присутствию CO_2 в газовой атмосфере, быстродействующих оптических переключателей, индикаторов, катализаторов окисления для изготовления топливного элемента, эффективных теплоотводов, систем с плотностью записи и хранения информации (равной 10^{12} бит/см²), холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов ($\sim 10^6$ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (> 100 мА/см²), скользящих электрических контактов в силовых установках электростанций, эффективных электромагнитных экранов, исполнительных устройств (актуаторов) робототехники, изменяющих форму и размеры при подаче напряжения [1—8].

Однако до настоящего времени не существует данных о количественном и качественном влиянии атомов углерода, азота, водорода или металла на стабильность и конфигурацию структуры УМ на основе ПАН. Цель работы — выявление оптимальной пространственной структуры и геометрических параметров монослоя УМ, полученного путем ИК-нагрева ПАН, влияния содержания атомов азота и водорода на структурирование УМ и анализ распределения зарядовой плотности в системе.

Образцы и методы исследования

Моделирование структуры УМ выполняли с использованием модели молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием) [9, 10] в рамках программного пакета GAUSSIAN 03.

Для создания УМ использовали ПАН ($M_n = 1 \times 10^5$), синтезированный по окислительно-восстановительной методике, который подвергали термообработке с помощью ИК-нагрева на установке QNC-P610CP.

Элементный анализ образцов проводили с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии на спектрометре AAS-30 и хроматографе Carlo Erba соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для контролируемого синтеза УМ с перспективными физико-химическими свойствами представляет интерес моделирование структуры УМ термообработанного ПАН и исследование влияния на структуру УМ содержания атомов азота и водорода (см. рис. 1) [11, 12]. Рассмотрены четыре возможных варианта структур монослоев УМ: $\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$, содержащих различное количество атомов азота и водорода и состав-

ленных согласно значениям ковалентности атомов, присутствующих в этих структурах (рис. 2).

С использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO были рассчитаны энергии связи в структурах этих четырех вариантов по формулам

$$E_{\text{св}} = E_{\text{обр}}/N_{\text{общ}};$$

$$E_{\text{обр}} = E_{\text{полн}} - N_{\text{C}}E_{\text{C}} - N_{\text{N}}E_{\text{N}} - N_{\text{H}}E_{\text{H}},$$

где $E_{\text{св}}$ — энергия связи; $E_{\text{обр}}$ — энергия образования структуры; $N_{\text{общ}}$ — общее количество атомов в структуре; $E_{\text{полн}}$ — полная энергия структуры; N_{C} , N_{N} , N_{H} — количество атомов углерода, азота и водорода соответственно; E_{C} , E_{N} , E_{H} — энергия атома углерода, азота и водорода соответственно.

В результате MNDO-расчетов, выполненных с полной оптимизацией параметров систем рассмотренных четырех вариантов, определены значения длин связи l , валентных углов θ , локальных зарядов q и энергии связи $E_{\text{св}}$. Для оценки отклонения структуры от плоского варианта, составленного только из атомов углерода, и определения кривизны структуры УМ (таблица) вычислена разность между максимальными и минимальными значениями длины связи Δl , валентного угла $\Delta\theta$ и локального заряда Δq для структур $\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$.

Установлено, что повышение содержания азота от 14 до 18 атомов (см. рис. 2, а, б, г, д, е, з) и содержания водорода от 12 до 22 атомов (см. рис. 2, б, в, е, ж) в структуре УМ приводит к увеличению изменения разности длин связи, валентных углов и локальных зарядов, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры УМ и уменьшению энергии связи (см. рис. 2 и таблицу). Возникновение локальных зарядов в системе способствует повышению химической активности УМ, увеличению адсорбционной способности и предполагает возможность появления особых сенсорных свойств. Квантово-химические расчеты показали (см. таблицу), что увеличение содержания в УМ азота от 14 до 18 атомов и водорода от 12 до 22 атомов приводит к уменьшению энергии связи структуры:

- от 7,40 до 6,88 эВ (для азота);
- от 7,12 до 6,25 эВ (для водорода).

Зависимость разности длин связи, валентных углов и локальных зарядов и энергии связи структуры углеродного материала от химического состава

Структура	Δl , нм	$\Delta\theta$, угл. град.	Δq , отн. ед.	$E_{\text{обр}}$, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ
$\text{C}_{46}\text{N}_{14}\text{H}_{10}$	0,0176	12,0	0,487	517,95	7,40
$\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{12}$	0,0234	15,0	0,607	512,54	7,12
$\text{C}_{44}\text{N}_{16}\text{H}_{22}$	0,0230	17,0	0,547	512,21	6,25
$\text{C}_{42}\text{N}_{18}\text{H}_{14}$	0,0238	20,8	0,613	508,91	6,88

Углеродный
материал

Структура

ДО ОПТИМИЗАЦИИ

ПОСЛЕ ОПТИМИЗАЦИИ

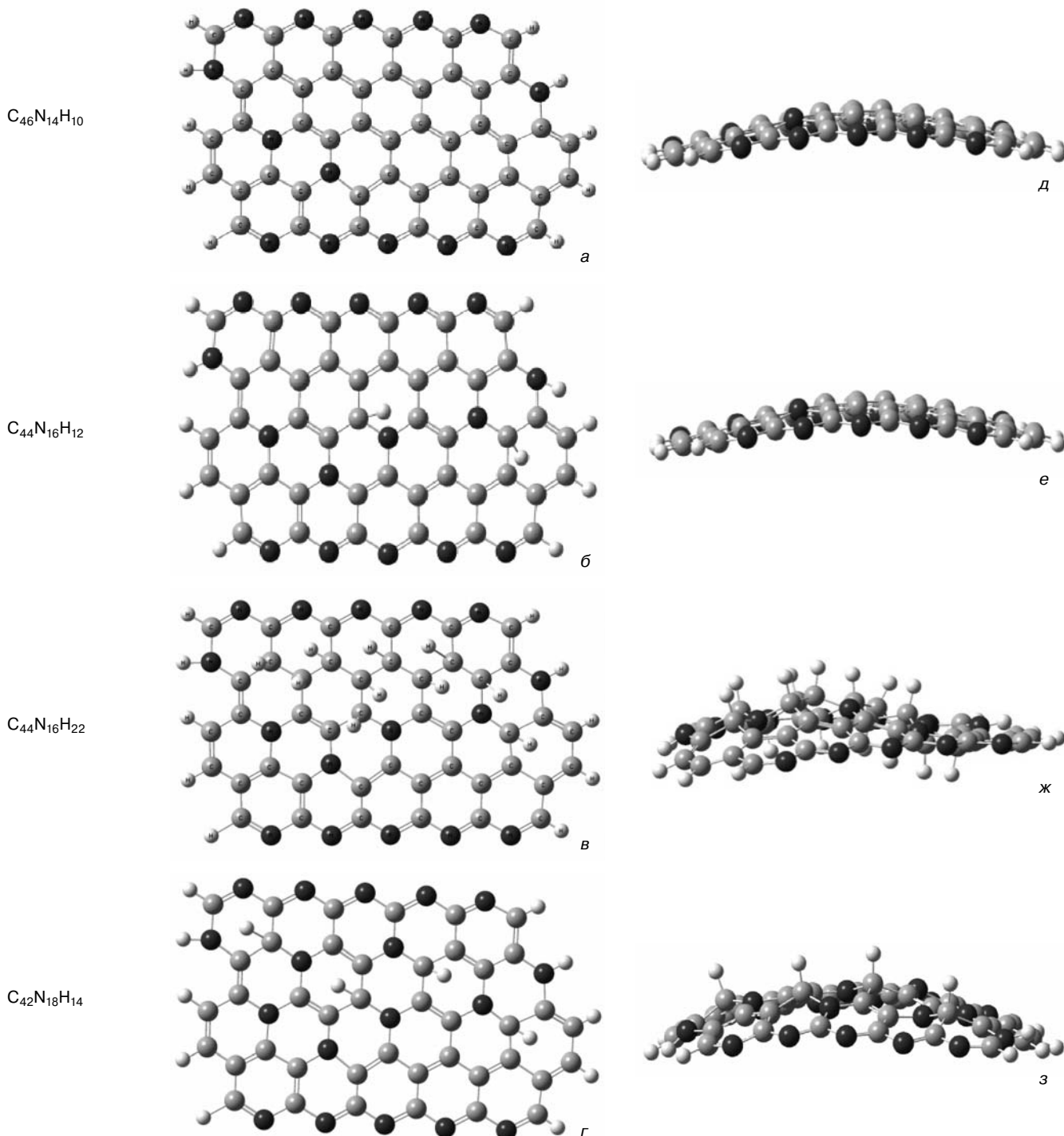


Рис. 2. Структуры УМ до (а–г) и после (д–з) оптимизации с использованием квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO:

а, д — вариант 1; б, е — 2; в, ж — 3; г, з — 3; ● — атом С; ● — атом N; ● — атом Н

Результаты квантово-химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного анализа образцов УМ и нанокompозита FeNi₃/C (рис. 3). Рост температуры ИК-нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению концентраций атомов азота C_N и водорода C_H в нанокompозите FeNi₃/C и УМ:

— для атомов водорода от 6 до 0,5 % (масс.) в нанокompозите FeNi₃/C и от 6 до 1 % (масс.) в УМ (см. рис. 3, кривые 1 и 2);

— для атомов азота от 27 до 10 % (масс.) в нанокompозите FeNi₃/C и от 27 до 18 % (масс.) в УМ (см. рис. 3, кривые 3 и 4).

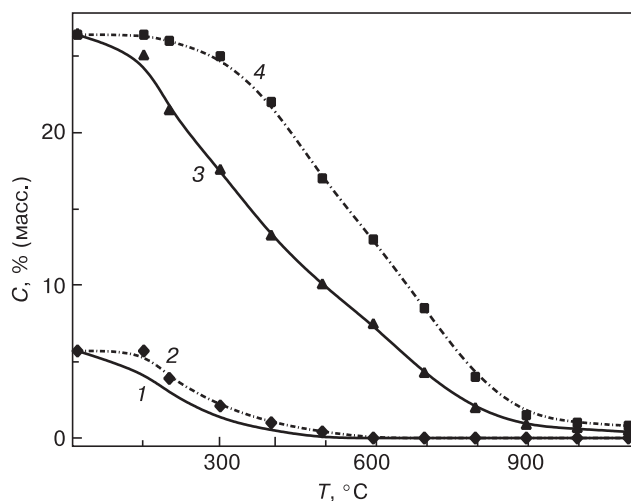


Рис. 3. Зависимости концентрации водорода (1, 2) и азота (3, 4) от температуры ИК-нагрева в нанокompозите FeNi₃/C (1, 3) и УМ (2, 4)

Уменьшение C_N и C_H в нанокompозите FeNi₃/C происходит быстрее по сравнению с УМ. Введение атомов железа и никеля в ПАН приводит к снижению температуры фазовых превращений до 140 °C [3]. Это может быть связано как с каталитическим действием металлов, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, что существенным образом меняет характер химических превращений в ПАН при ИК-нагреве [1].

Закключение

Впервые с помощью квантово-химического моделирования с использованием адаптированной квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO структуры УМ на основе термообработанного ПАН установлено, что увеличение содержания атомов азота в УМ от 14 до 18 атомов приводит к уменьшению $E_{св}$ структуры и увеличению Δl , $\Delta \theta$ и Δq , а также способствует искривлению структуры УМ. Увеличение содержания атомов водорода в УМ от 12 до 22 атомов приводит к изменению $E_{св}$, Δl , $\Delta \theta$ и Δq .

Результаты квантово-химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного

анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии образцов УМ и нанокompозита FeNi₃/C. Рост температуры ИК-нагрева от 30 до 500 °C способствует снижению концентрации атомов азота и водорода в УМ и нанокompозите FeNi₃/C.

Библиографический список

1. Kozhitov, L. V. Tehnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki / L. V. Kozhitov, V. G. Kosushkin, V. V. Krapuhin, Yu. N. Parhomenko. – M.: MISiS, 2007. – 544 p.
2. Tehnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki / L. V. Kozhitov, S. G. Emel'yanov, V. G. Kosushkin, S. S. Strel'chenko, Yu. N. Parhomenko, V. V. Kozlov. – Kursk: Yugo-Zap. gos. un-t, 2012. – 862 p.
3. Kozhitov, L. V. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating / L. V. Kozhitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. F. Bulatov // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2012. – N 7. – P. 419–422.
4. Sun, S. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles / S. Sun, H. Zeng, J. Am // Chem. Soc. – 2002. – N 124. – P. 124–128.
5. Kozhitov, L. V. Novye metallouglerodnye nanokompозиты i uglerodnyi nanokristallicheskiy material s perspektivnymi svoystvami dlya razvitiya elektroniki / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, A. V. Kostikova // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2012. – N 3. – S. 60–68.
6. Kozlov, V. V. Protonnaya provodimost' uglerodnykh nanostruktur na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila i ee prakticheskoe primeneniye / V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov, V. V. Krapuhin, I. V. Zaporockova, O. A. Davletova, D. G. Muratov // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2008. – N 1. – С. 59–64.
7. Bac, L. N. Synthesis and characteristic of FeNi₃ intermetallic compound obtained by electrical explosion of wire / L. N. Bac, Y. S. Kwon, J. S. Kim // Mater. Res. Bull. – 2009. – V. 45. – P. 352–354.
8. Xuegang, Lu. Synthesis and characterization of magnetic FeNi₃ particles obtained by hydrazine reduction in aqueous solution / Xuegang Lu, Gongying Liang, Yumei Zhang // Mater. Sci. and Eng. B. – 2007. – V. 139. – P. 124–127.
9. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. – P. 4899–4906.
10. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – V. 46. – P. 89–104.
11. Kozlov, V. V. Strukturnye prevrasheniya kompozita na osnove poliakrilonitrila i fullerena S₆₀ pod vozdeistviem IK-izlucheniya / V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, G. P. Karpacheva // Vysokomolek. soedineniya. – 1999. – T. 41, N 5. – P. 836.
12. Kozlov, V. V. O himicheskikh prevrasheniyah poliakrilonitrila pri termicheskoi obrabotke v vakuume i atmosfere ammiaka / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, V. S. Petrov, E. V. Lazovskaya, S. A. Pavlov // Izvestiya vuzov. Materialy elektron. tehniki. – 2004. – N 4. – P. 45–49.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592+004.942

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСИ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ GaN : Mg

© 2013 г. А. В. Мазалов¹, Д. Р. Сабитов¹, В. А. Курешов¹,
А. А. Падалица¹, А. А. Мармалюк^{1,2}, Р. Х. Акчурина²
¹ ООО «Сигм Плюс»,
² МИТХТ им. М. В. Ломоносова

Исследовано влияние условий термического отжига эпитаксиальных слоев GaN : Mg на активацию атомов акцепторной примеси. По результатам измерений методом Холла установлено, что с увеличением температуры отжига концентрация дырок возрастает, а подвижность уменьшается. Наименьшее значение удельного электрического сопротивления получено на образцах, отожженных при температуре 1000 °С. Быстрый термический отжиг (отжиг с высокой скоростью нагрева) позволяет существенно повысить эффективность процесса активации атомов магния в эпитаксиальных слоях GaN. Оптимальное время указанного процесса при температуре 1000 °С составило 1 мин. Показано, что концентрация дырок возросла в 4 раза по сравнению с образцами, подвергнутыми стандартному термическому отжигу.

Ключевые слова: нитрид галлия, GaN, МОС-гидридная эпитаксия, быстрый термический отжиг, бисциклопентадиенил магния, легирование, *p*-тип.

Введение

Полупроводниковые соединения на основе нитридов элементов III группы активно используются в различных оптических и электронных приборах [1]. Одной из проблем при создании гетероструктур приборного назначения на основе GaN является получение эпитаксиальных слоев (ЭС) *p*-типа проводимости, поскольку традиционное для полупроводников $A^{III}B^V$ легирование акцепторными примесями (Zn, Cd) не дает ожидаемого результата. В качестве легирующей примеси для GaN обычно используют магний [2]. При этом для эффективной работы многих приборных структур необходимо получение высоких концентраций свободных носителей заряда в слоях *p*-GaN. Так, для формирования высококачественного омического контакта необходимая концентрация дырок в приповерхностном слое должна быть не ниже $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [3].

Однако получение *p*-типа проводимости при легировании ЭС GaN магнием в условиях МОС-гидридной эпитаксии осложнено тем, что водород образует с атома-

ми магния электрически нейтральные комплексы $(\text{Mg}^- - \text{H}^+)^0$. Предложено несколько подходов к активации атомов магния, таких, как облучение низкоэнергетическим электронным пучком, воздействие микроволновым, радиочастотным и лазерным излучением, термический отжиг. Одним из наиболее эффективных и технологичных методов активации магния является постростовой термический отжиг в атмосфере азота. При этом происходит разрушение комплексов $\text{Mg}^- - \text{H}$ и удаление водорода H^+ посредством диффузии к поверхности образца [4].

Одним из препятствий на пути к созданию высокой концентрации дырок в *p*-GaN является большая энергия ионизации атомов магния [1]. Это приводит к тому, что при комнатной температуре лишь ограниченная доля акцепторной примеси участвует в генерации носителей заряда. Вследствие этого для получения низкого значения удельного электрического сопротивления слоев *p*-GaN необходимо обеспечить высокую концентрацию атомов магния в ЭС. Однако избыточное количество магния увеличивает вероятность

образования структурных дефектов донорного типа, которые отрицательно влияют на электрофизические характеристики материала [5]. Поэтому для получения низкоомных ЭС p -GaN очень важным является выбор оптимальных условий легирования и термической активации.

Несмотря на то, что в литературе встречается довольно много упоминаний о получении высоколегированного p -GaN, не существует единой точки зрения относительно выбора оптимальных режимов отжига.

Цель работы — исследование влияния условий термического отжига ЭС GaN: Mg на активацию атомов акцепторной примеси.

Образцы и методы исследования

Рост ЭС проводили на установке МОС-гидридной эпитаксии AIX2400G3-НТ [6, 7]. Источники галлия, азота и легирующей примеси (триметилгаллия (TMGa), NH_3 и бисциклопентадиенил магния ($\text{Cp}^*\text{2Mg}$) соответственно) подавали в реактор в потоке водорода. Выращивание ЭС p -GaN толщиной 0,5 мкм осуществляли на двухдюймовых подложках α - Al_2O_3 (0001) с предварительно осажденным буферным слоем i -GaN толщиной 2 мкм. Расход легирующей примеси составлял $5,4 \cdot 10^{-7}$ моль/мин. Скорость и температура роста GaN для всех образцов была одинаковой.

Постростовой термический отжиг образцов проводили двумя способами. Часть образцов отжигали при температурах 800—1000 °С в реакторе эпитаксиальной установки в течение 7 мин. в атмосфере азота. Другая часть образцов была отожжена при 1000 °С в установке быстрого термического отжига с ИК-нагревом при варьировании времени отжига от 0,5 до 3 мин. Нагрев до заданных температур осуществляли за время 5—7 с. Во всех случаях отжиг проводили в атмосфере азота при давлении 0,1 атм.

Электрофизические параметры образцов (концентрация и подвижность носителей заряда, удельное электрическое сопротивление) определяли методом ван-дер-Пау при комнатной температуре на установке HL5500PC. Омические контакты формиро-

вали путем вжигания индия при температуре 300 °С. Результаты измерений электрофизических параметров и режимы отжига представлены в таблице.

Результаты и их обсуждение

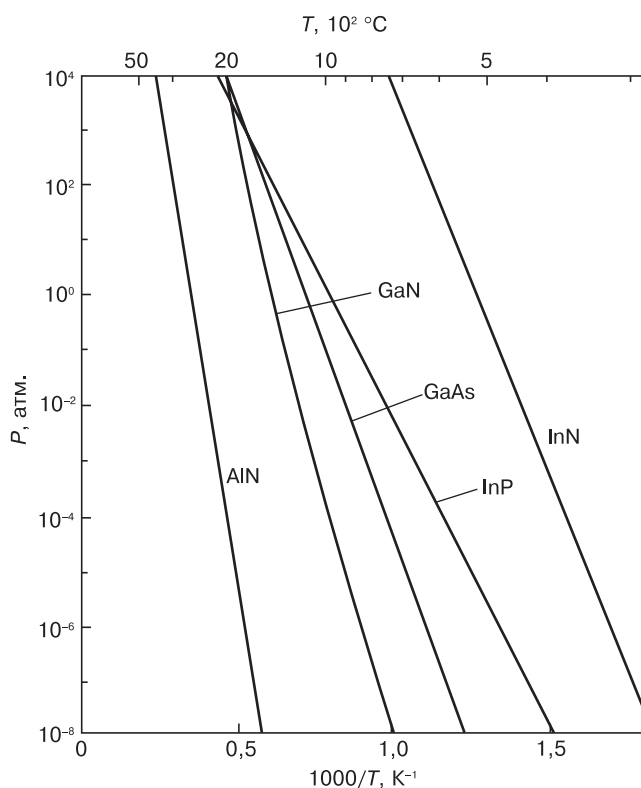
Важным моментом при выборе условий отжига ЭС GaN : Mg для термической активации акцепторной примеси является контроль за состоянием поверхности ЭС. В определенных режимах термообработка может приводить к испарению азота с поверхности, что приводит к генерации дефектов донорного типа [8]. В нашем случае для всего исследованного температурного диапазона давление азота в камере для отжига превышало равновесное давление паров азота над GaN (рисунок, [9]), что в значительной степени подавляло разложение нитрида. Это коррелирует с данными других авторов, которые указывают на отсутствие термического разложения ЭС GaN при отжиге в азоте при температурах не превышающих 1000 °С [10, 11]. Необходимо отметить, что использование при термообработке атмосферы аммиака для предотвращения разложения ЭС GaN (по аналогии с другими соединениями $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) в данном случае недопустимо, так как в процессе нагрева аммиак разлагается с образованием атомарного водорода, который препятствует активации примеси.

Первоначально исследовали образцы, подвергнутые термическому отжигу при различных температурах в реакторе эпитаксиальной установки. Измерения электрофизических параметров образца N1, отожженного при 800 °С, показали низкую концентрацию носителей заряда и высокое удельное сопротивление (см. таблицу). Это свидетельствует о низкой степени активации атомов магния. Увеличение температуры отжига (образец N2, $T = 900$ °С) позволило повысить концентрацию носителей заряда в 7 раз по сравнению с образцом N1 (см. таблицу).

Повышение температуры отжига еще на 100 °С (образец N3) позволило дополнительно увеличить концентрацию дырок примерно в 4 раза. Очевидно, что при более высокой температуре отжига все большее количество комплексов $(\text{Mg}^- - \text{H}^+)^0$ разлагается с образованием электрически активного магния.

Параметры термического отжига и результаты измерений электрофизических параметров образцов p -GaN

Режим отжига	Образец	$t_{\text{отж}}$, мин	$T_{\text{отж}}$, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	Концентрация дырок, 10^{17} см $^{-3}$	Подвижность дырок, см 2 /(В · с)
Термический отжиг	N1	7	800	44,0	0,12	11,9
	N2	7	900	9,3	0,88	7,6
	N3	7	1000	4,0	3,8	4,0
Быстрый термический отжиг	N4	0,5	1000	2,4	4,4	6,3
	N5	1	1000	1,8	16	2,3
	N6	2	1000	2,9	8,7	2,4
	N7	3	1000	3,8	7,1	2,5



Зависимость равновесного давления паров летучих компонентов над соединениями $A^{III}B^V$ [9]

При этом закономерно наблюдается уменьшение подвижности носителей заряда из-за рассеяния на отрицательно заряженных ионах. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1100 °C привело к ухудшению электрофизических параметров, поэтому такие образцы из рассмотрения исключены. Исходя из результатов измерений образцов, обработанных при различных температурах (см. таблицу), наиболее эффективным оказался отжиг при 1000 °C.

Известно, что быстрый термический отжиг (при котором время нагрева до заданной температуры существенно превышает время самого отжига) в ряде случаев позволяет добиться более высоких результатов по сравнению с традиционным термическим отжигом [12]. Для оценки применимости этого подхода для решения данной задачи ряд образцов подвергали обработке при температуре 1000 °C в установке быстрого термического отжига. Температура отжига была выбрана по результатам предыдущей серии экспериментов, а время отжига варьировали от 0,5 до 3 мин. Максимальную концентрацию носителей заряда наблюдали в образце N5 при времени отжига, равном 1 мин. При увеличении времени отжига до 3 мин (образец N7) концентрация носителей заряда уменьшилась почти в два раза. Это может быть связано с тем, что при превышении оптимального времени отжига возрастает концентрация дефектов донорного типа ($V_N, Mg_i - V_N, Mg_{Ga} - V_N$), приводящая к компенсации дырок [8]. При этом вполне ожидаемыми являются низкая концентрация и вы-

сокая подвижность носителей заряда в образце N4, отожженном в течение 0,5 мин. За столь короткое время не все атомы магния успевают стать электрически активными.

Наименьшее значение удельного электрического сопротивления наблюдали для образца N5, подвергнутого быстрому термическому отжигу в течение 1 мин. Видимо, именно эти условия являются оптимальными для активации акцепторной примеси в исследованной серии образцов $p\text{-GaN} : \text{Mg}$. Важно отметить, что подвижность дырок в образце N4 заметно выше по сравнению с образцом N3. При этом указанные образцы обладают близкой концентрацией дырок, а следовательно, ожидалось и близкие значения подвижности дырок. Наблюдаемое отличие может указывать на меньшее количество структурных дефектов [8], возникающих во время кратковременного высокотемпературного отжига по сравнению с традиционной термообработкой. Этот момент является дополнительным фактором в пользу выбора быстрого термического отжига в качестве метода эффективной активации акцепторной примеси в эпитаксиальных слоях $p\text{-GaN} : \text{Mg}$.

Заключение

Показано сильное изменение электрофизических свойств образцов $p\text{-GaN} : \text{Mg}$ в результате варьирования температуры отжига. Прежде всего, отмечено существенное увеличение (примерно в 30 раз) концентрации дырок в образцах, отожженных при 1000 °C, по сравнению с образцами, отожженными при 800 °C, что, вероятно, связано с увеличением степени активации акцепторов. При этом выявлено закономерное снижение подвижности носителей заряда из-за рассеяния на ионах активированной примеси.

Установлено, что быстрый термический отжиг позволил увеличить концентрацию носителей заряда более чем в 4 раза по сравнению с уровнем, достигнутым для тех же образцов при стандартном термическом отжиге. При сравнимых концентрациях более высокая подвижность дырок наблюдали в образцах, подвергнутых быстрому термическому отжигу. Наименьшее значение удельного электрического сопротивления эпитаксиальных слоев $\text{GaN} : \text{Mg}$ достигнуто путем их быстрого термического отжига при температуре 1000 °C в течение 1 мин.

Показано, что быстрый термический отжиг позволяет существенно повысить эффективность процесса активации атомов магния в эпитаксиальных слоях $p\text{-GaN} : \text{Mg}$.

Библиографический список

1. Wide bandgap semiconductors. Fundamental properties and modern photonic and electronic devices / Ed. by K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sndhu. – Springer-Verlag, 2007. – 460 p.
2. Akchurin, R. H. Nitrid galliya — perspektivnyi material elektronnoi tekhniki. III. Tehnologicheskie priemy uluchsheniya strukturnykh i elektrofizicheskikh harakteristik epitaksial'nykh sloev

/ R. H. Akchurin, A. A. Marmalyuk. // Materialovedenie. – 2001. – N 10. – S. 21–29.

3. **Liday, J.** Ohmic contacts to p-GaN using Au/Ni-Mg-O metallization / J. Liday, A. Bonanni, H. Sitter, G. Vanko, J. Breza, G. Ecke. // J. Electrical Eng. – 2010. – V. 61, N 6. – P. 378–381.

4. **Nakamura, S.** Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa // Jap. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31. – P. L139.

5. **Nagamori, M.** Optimum rapid thermal activation of Mg-doped p-type GaN / M. Nagamori, S. Ito, H. Saito, K. Shiojima, S. Yamada, N. Shibata, M. Kuzuhara. // Jap. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, N 4. – P. 2865–2867.

6. **Protzmann, H.** Uniformity control of group-III nitrides grown on 5×3 inch Al₂O₃ substrates in planetary reactors / H. Protzmann, M. Luenenbuerger, M. Bremser, M. Heuken, H. Juergensen. // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 221. – P. 629–634.

7. **Christiansen, K.** Advances in MOCVD technology for research, development and mass production of compound semiconductor devices / K. Christiansen, M. Luenenbuerger, B. Schineller,

M. Heuken, H. Juergensen. // Opto-Electronics Rev. – 2002. – V. 10, N 4. – P. 237–242.

8. **Pearnton, S. J.** GaN: Processing, defects, and devices / S. J. Pearnton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86. – P. 1.

9. **Matsuoka, T.** Growth and properties of a wide-gap semiconductor InGaN / T. Matsuoka, T. Sasaki, A. Katsui. // Optoelectronics – Dev. and Technol. – 1990. – V. 5, N 1. – P. 53–64.

10. **Mastro, M. A.** Thermal Stability of MOCVD and HVPE GaN layers in H₂, HCl, NH₃ and N₂ / M. A. Mastro, O. M. Kryliouk, M. D. Reed, T. J. Anderson, A. Davydov, A. Shapiro // Phys. status. solidi. (a). – 2001. – V. 188. – P. 467.

11. **Kumara, M. S.** Thermal stability of GaN epitaxial layer and GaN/sapphire interface / M. S. Kumara, G. Soniaa, V. Ramakrishnan, R. Dhanasekaran, J. Kumar // Physica. B. – 2002. – V. 324. – P. 223.

12. **Götz, W.** Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition / W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, R. A. Street // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68, Iss. 5. – P. 667.

УДК 621.315.592

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМЕ СО СПЕКТРАЛЬНЫМ РАСЩЕПЛЕНИЕМ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2013 г. С. Ю. Курин¹, В. Д. Доронин², А. А. Антипов¹, Б. П. Папченко³,
Х. Хелава⁴, М. И. Воронова⁵, А. С. Усиков¹, Ю. Н. Макаров^{1, 4}, К. Б. Эйдельман⁵

¹ ООО «Галлий-Н»,

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

³ Национальный исследовательский университет «ИТМО»,

⁴ Nitride Crystals Inc.,

⁵ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Представлены результаты моделирования фотоэлектрических преобразователей в системе со спектральным расщеплением солнечной энергии, в которой солнечное излучение разделяется с помощью дихроичных фильтров на три спектральных диапазона ($\Delta\lambda_1 < 500$ нм, $\Delta\lambda_2 = 500\text{--}725$ нм, $\Delta\lambda_3 > 725$ нм) и затем преобразуется в электроэнергию фотоэлектрическими преобразователями на основе однопереходных гетероструктур InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs и монокристаллического кремния c-Si. Особое внимание уделено исследованию расширения спектрального диапазона поглощения системы за счет более эффективного преобразования ультрафиолетовой части спектра. Суммарный КПД системы на всем спектре варьируется от 21 до 37 % в зависимости от дизайна гетероструктур однопереходных фотоэлектрических преобразователей и вариантов оптических систем.

Ключевые слова: солнечный элемент, спектральное расщепление, нитрид галлия, арсенид галлия, фотоэлектрический преобразователь, линза Френеля, дихроичный фильтр.

Введение

В настоящее время основными направлениями развития концентраторной солнечной энергетики является использование монолитных каскадных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе A^{III}B^V-структур [1–4]. При создании таких ФЭП часто возникают проблемы, связанные с необходимостью обеспечения близости значений постоянной решетки полупроводниковых материалов в структуре ФЭП и согласования различных каскадов ФЭП по току. В связи с этим рабочий диапазон монолитных каскадных ФЭП является довольно узким (не покрывает значительную часть инфракрасного участка спектра и практически не задействует ультрафиолетовую часть спектра), что ограничивает возможность

достижения высокого КПД в таких структурах. Кроме того, создание монолитных каскадных ФЭП является технологически сложным процессом, так как наличие нескольких каскадов приводит к увеличению числа гетерограниц и коммутационных туннельных диодов, что влечет за собой возрастание внутренних потерь и, в частности, увеличение последовательного сопротивления ФЭП.

Для решения указанных выше проблем разрабатываются системы со спектральным расщеплением солнечного излучения с последующим преобразованием пространственно-разнесенных лучей однопереходными солнечными элементами [5–8]. Применение принципа спектрального расщепления света обеспечивает свободу выбора полупроводниковых материалов и позволяет

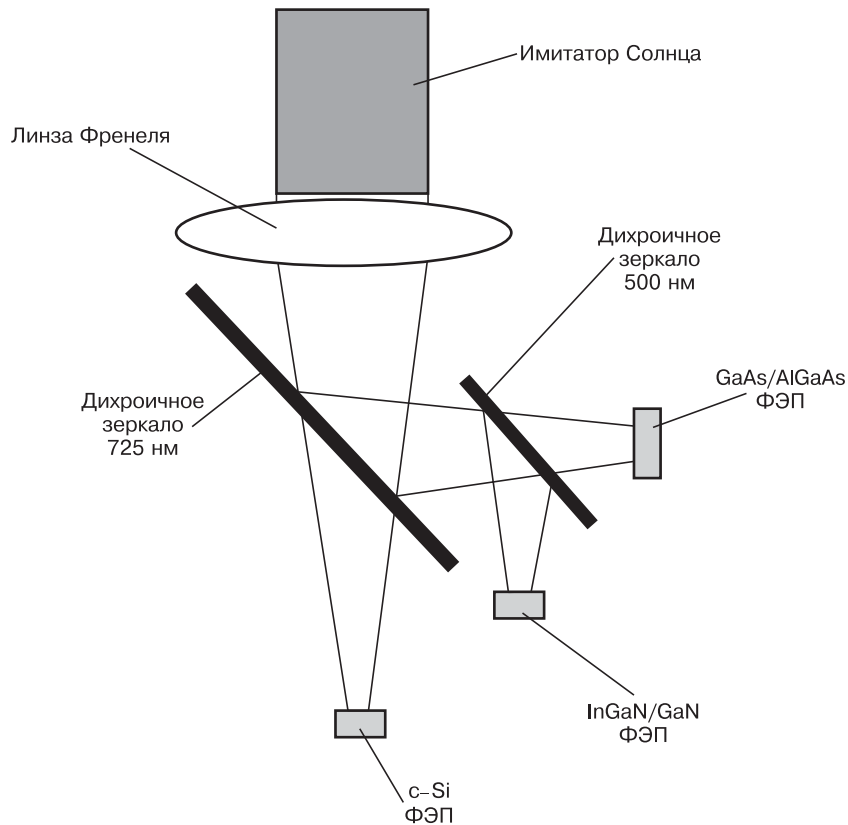


Рис. 1. Схема фотоэлектрических преобразователей в системе со спектральным расщеплением солнечной энергии

создавать каскад из элементов с различной шириной запрещенной зоны на основе структур с одним $p-n$ -переходом, позволяя существенно расширить спектральный диапазон преобразования солнечного излучения в электричество и в конечном счете добиться увеличения КПД. Кроме того, это дает возможность упростить как сами ФЭП, так и способы их коммутации. Данный подход, который использовали и в настоящей работе, также позволяет значительно продвинуться в решении проблемы потерь на термализацию носителей.

Описание модели для расчета фотоэлектрического преобразователя

Проведены расчеты оптической системы (рис. 1) с расщеплением светового потока, состоящей из линзы Френеля, концентрирующей солнечное излучение, и дихроичных фильтров (зеркал), пространственно разделяющих сконцентрированное излучение на три световых потока с интервалами длин волн (энергий) $\Delta\lambda_1 < 500$ нм ($\Delta E_1 > 2,48$ эВ), $\Delta\lambda_2 = 500 \div 725$ нм ($\Delta E_2 = 1,7 \div 2,48$ эВ), $\Delta\lambda_3 > 725$ нм ($\Delta E_3 < 1,7$ эВ). Для преобразования коротковолнового участка спектра ($\Delta\lambda_1 < 500$ нм) выбран ФЭП на основе гетероструктуры InGaN/GaN с одним $p-n$ -переходом. Следует отметить, что в работах (например [9–11]), посвященных системам со спектральным расщеплением солнечного излучения, вопрос

преобразования ультрафиолетовой (УФ) части спектра практически не затрагивается. Между тем нитриды металлов III группы являются единственным полупроводниковым материалом, потенциально способным эффективно преобразовывать солнечное излучение УФ-диапазона в электрическую энергию. Для преобразования двух длинноволновых участков спектра ($\Delta\lambda_2 = 500 \div 725$ нм и $\Delta\lambda_3 > 725$ нм) выбраны ФЭП на основе гетероструктуры GaAs/AlGaAs с одним $p-n$ -переходом и монокристаллического кремния $c-Si$ соответственно.

Расчет КПД ФЭП проводили с использованием исследовательского кода, в основе которого лежит метод конечных элементов. Предполагали, что гетероструктуры ФЭП выращены псевдоморфно. При моделировании за основу был взят спектр солнечного излучения AM1.5-Global (плотность мощности $1002,9$ Вт/м²). При описании модели поглощения света предполагали, что свет падал нормально на поверхность ФЭП. Согласно мо-

дели, концентрации электронов и дырок подчинялись статистике Ферми—Дирака. Темп генерации электронно-дырочных пар $G_j(z)$ в точке с координатой z эпитаксиального слоя j описывали следующим выражением:

$$G_j(z) = M \int_0^{\infty} \frac{dE}{E} \alpha_j(z) n_j(z) I_j(z, E) P(E),$$

где M — концентрация солнечного излучения; $\alpha_j(z)$ — коэффициент поглощения в точке с координатой z эпитаксиального слоя j ; $n_j(z)$ — коэффициент преломления в точке с координатой z эпитаксиального слоя j ; $I_j(z, E)$ — интенсивность света с энергией E в точке с координатой z эпитаксиального слоя j ; $P(E)$ — спектральная плотность мощности, соответствующая спектру AM1.5-Global.

Моделирование работы ФЭП проводили на основе дрейф-диффузионного подхода к описанию транспорта неравновесных электронов и дырок. Численное решение уравнений непрерывности и уравнения Пуассона выполняли с использованием различных граничных условий (свободная поверхность, омический контакт) и внешних воздействий (приложенное напряжение).

Все расчеты проводили без учета оптических потерь и при концентрации солнечного излучения $M = 1000$. При моделировании спектр солнечного излучения разбивали на три интервала: $\Delta E_1 > 2,48$ эВ, $\Delta E_2 = 1,7 \div 2,48$ эВ и $\Delta E_3 < 1,7$ эВ (рис. 2).

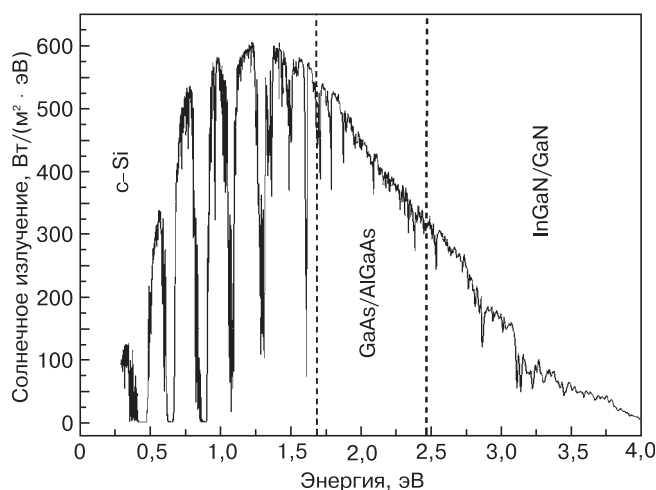


Рис. 2. Разбиение спектра AM1.5–Global на три части

Таблица 1

Основные параметры полупроводниковых материалов, принятые при моделировании

Параметр	Полупроводниковый материал		
	InGaN/ GaN	GaAs/ AlGaAs	c-Si
Подвижность электронов, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	400	6000	1350
Подвижность дырок, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	50	400	400
Плотность дислокаций, см^{-2}	10^8	10^5	10^8

В табл. 1 приведены основные параметры полупроводниковых материалов InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs, c-Si, принятые при моделировании. При выборе параметров использовали данные из источников [9, 12—14].

Результаты моделирования

Для однопереходного ФЭП на основе гетероструктуры InGaN/GaN в качестве базовой была взята гетероструктура, представленная в табл. 2.

Для данной гетероструктуры была подобрана оптимальная толщина слоя $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ (1370 нм), обеспечивающая максимальный КПД на всем спек-

Таблица 2

Базовая гетероструктура ФЭП InGaN/GaN

Состав слоя	Толщина слоя, нм	Атомные концентрации легирующих примесей, см^{-3}
GaN	130	$N_a = 10^{20}$
$\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$	900	$N_d = 10^{16}$
GaN	270	$N_d = 9 \cdot 10^{18}$

Примечание. Здесь и далее: N_a , N_d — обозначены атомные концентрации акцепторной и донорной примеси соответственно

тре излучения. Последующая оптимизация происходила путем введения линейного изменения состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на интерфейсах GaN/InGaN и InGaN/GaN с целью устранения характерных для нитридов особенностей на зонной диаграмме (разрывов валентной зоны и зоны проводимости), препятствующих свободному движению носителей заряда по гетероструктуре (аналогичный подход рассмотрен также в работе [12]). После оптимизации структура имела вид, представленный в табл. 3.

Оптимизированная гетероструктура ФЭП InGaN/GaN продемонстрировала КПД 45,1 % в диапазоне энергий $\Delta E_1 > 2,48$ эВ, а на полном спектре — 8,25 %. Зависимость КПД от напряжения приведена на рис. 3.

Кроме того, исследовали однопереходный ФЭП на основе гетероструктуры GaAs/AlGaAs, параметры которой приведены в табл. 4.

Данный ФЭП показал максимальный КПД 53,9 % в спектральном диапазоне $\Delta E_2 = 1,7 \div 2,48$ эВ. На полном спектре КПД составил 36,4 %. Зависимость КПД от напряжения приведена на рис. 4.

Для ФЭП на основе c-Si в качестве базовой была выбрана структура p-Si/n-Si с толщиной слоя p-Si 25 мкм (табл. 5). При этом характеристики ФЭП с толщиной слоя p-Si, соответствующей стандартной

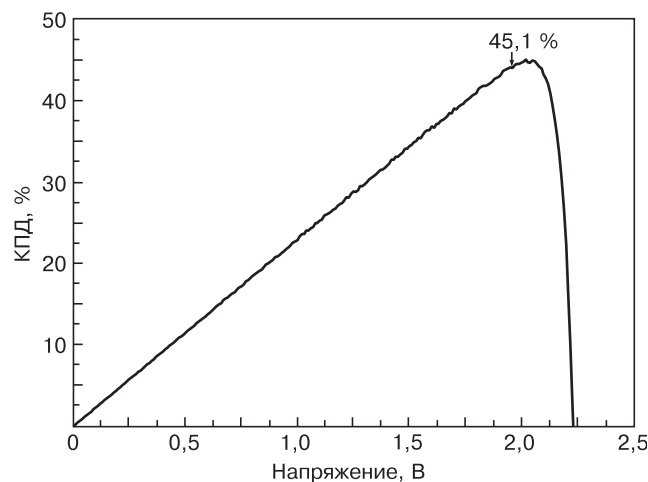


Рис. 3. Зависимость КПД ФЭП на основе InGaN/GaN от напряжения

Таблица 3

Оптимизированная гетероструктура ФЭП InGaN/GaN

Состав слоя	Толщина слоя, нм	Атомные концентрации легирующих примесей, см^{-3}
$p\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0,16 \geq x \geq 0$)	130	$N_a = 10^{20}$
$\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$	1370	$N_d = 10^{16}$
$n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0,16$)	30	$N_d = 9 \cdot 10^{18}$
n-GaN	240	$N_d = 9 \cdot 10^{18}$

Таблица 4

Гетероструктура ФЭП GaAs/AlGaAs

Состав слоя	Толщина слоя, нм	Атомные концентрации легирующих примесей, см ⁻³
p-Al _{0,9} Ga _{0,1} As	50	$N_a = 7 \cdot 10^{20}$
GaAs	750	$N_d = 7 \cdot 10^{16}$
n-GaAs	3500	$N_d = 9 \cdot 10^{18}$
n-Al _{0,1} Ga _{0,9} As	3500	$N_d = 9 \cdot 10^{18}$

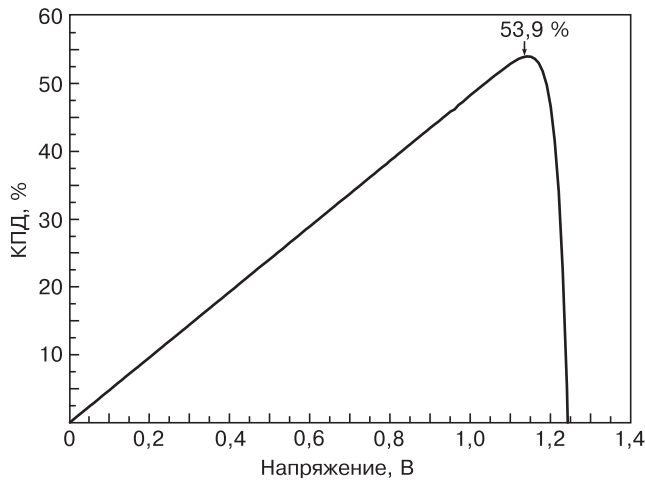


Рис. 4. Зависимость КПД ФЭП на основе GaAs/AlGaAs от напряжения

Таблица 5

Базовая структура ФЭП c-Si

Состав слоя	Толщина слоя, нм	Атомные концентрации легирующих примесей, см ⁻³
n-Si	20	$N_d = 8 \cdot 10^{19}$
p-Si	25000	$N_a = 7 \cdot 10^{20}$

толщине подложки p-Si 495 мкм, практически не отличались от характеристик базового ФЭП.

Важно отметить, что из-за низкого коэффициента поглощения c-Si в диапазоне энергий $\Delta E_3 < 1,7$ эВ КПД данного ФЭП в указанном диапазоне был также низким — порядка 2,6 %. Зависимость КПД от напряжения приведена на рис. 5. Максимальный КПД 18,9 % для c-Si был достигнут в диапазоне

$\Delta E_1 > 2,48$ эВ. Для аналогичной структуры, рассматриваемой на полном спектре, КПД составил 10,2 %, поэтому для спектрального диапазона $\Delta E_3 < 1,7$ эВ целесообразнее использовать ФЭП на основе других узкозонных полупроводников, например германия или антимонидов.

Суммарный КПД η был рассчитан как сумма произведений КПД отдельных ФЭП при концентрации $M = 1000$ ($\eta_i, i = \text{InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs, c-Si}$) на соответствующую долю интегральной плотности мощности излучения ($k_i, i = \text{InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs, c-Si}$), приходящуюся на рабочий спектральный диапазон каждого ФЭП:

$$\eta = \sum_i (\eta_i k_i) = \eta_{\text{InGaN/GaN}} k_{\text{InGaN/GaN}} + \eta_{\text{GaAs/AlGaAs}} k_{\text{GaAs/AlGaAs}} + \eta_{\text{c-Si}} k_{\text{c-Si}}$$

Расчет суммарного КПД приведен в табл. 6.

На рис. 6 представлены результаты моделирования ВАХ трех ФЭП на основе гетероструктур InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs и c-Si, установленных в модуль со спектральным расщеплением света.

В случае использования неоптимизированных ФЭП на основе гетероструктур InGaN/GaN и GaAs/AlGaAs, а также c-Si суммарный КПД снизился до 21 %. После замены ФЭП c-Si на ФЭП GaAs/AlGaAs (аналогичный рассмотренному в диапазоне $\Delta E_2 = 1,7 \div 2,48$ эВ) КПД увеличился до 37 %. Таким об-

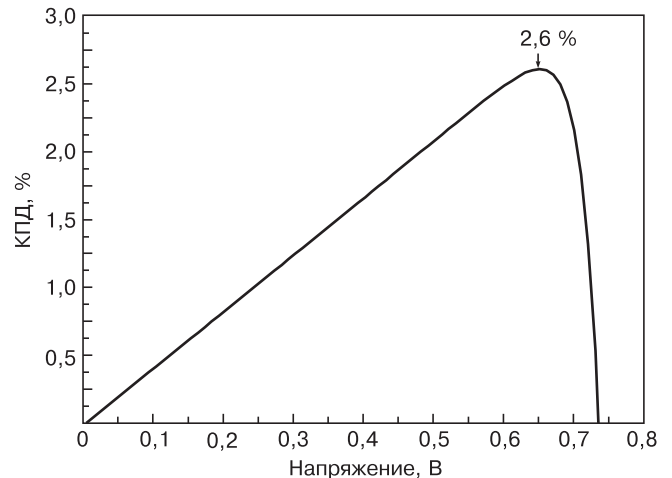


Рис. 5. Зависимость КПД ФЭП на основе c-Si от напряжения

Таблица 6

Расчет полного КПД системы из трех ФЭП

ФЭП (i)	Рабочий диапазон $\Delta\lambda$, нм	КПД при концентрации $M = 1000$ (η_i), %	Доля интегральной плотности мощности излучения (k_i), %	Произведение ($\eta_i \cdot k_i$), %
InGaN/GaN	<500	45,1	18,3	8,3
GaAs/AlGaAs	500—725	53,9	32,8	17,7
c-Si	>725	2,6	48,9	1,3
Суммарный КПД $\left(\sum_i (\eta_i k_i) \right)$, %				27,3

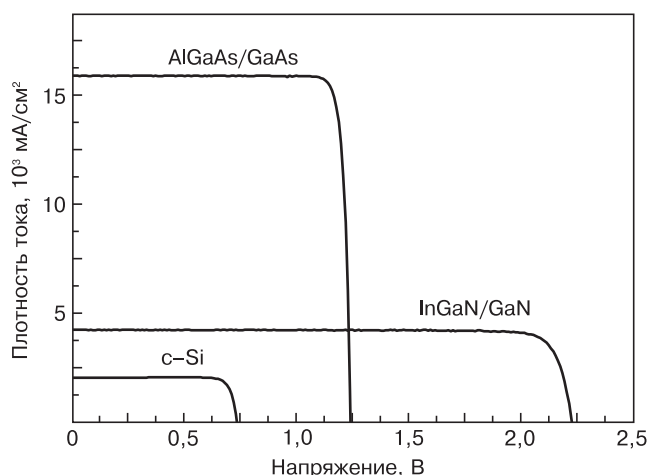


Рис. 6. ВАХ трех однопереходных элементов, установленных в модуль со спектральным расщеплением света

разом, в зависимости от дизайна гетероструктур однокаскадных ФЭП и вариантов оптических систем суммарный КПД (на всем спектре) системы со спектральным расщеплением солнечного излучения варьировался от 21 до 37 %.

Заключение

Исследованы однокаскадные ФЭП на основе гетероструктур InGaN/GaN, GaAs/AlGaAs и c-Si. После оптимизации дизайна гетероструктур ФЭП получены следующие максимальные КПД: в диапазоне $\Delta E_1 > 2,48$ эВ (InGaN/GaN) — 45,1 %; в диапазоне $\Delta E_2 = 1,7\div 2,48$ эВ (GaAs/AlGaAs) — 53,9 %; в диапазоне $\Delta E_3 < 1,7$ эВ (c-Si) — 2,6 %. Суммарный КПД (на всем спектре) для рассматриваемой системы составил 27,3 %. Низкий КПД c-Si обусловлен низким коэффициентом поглощения данного материала в указанном диапазоне (максимальный КПД 18,9 % для c-Si был достигнут в диапазоне $> 2,48$ эВ). После замены c-Si на гетероструктуру GaAs/AlGaAs (аналогичную рассмотренной в диапазоне $\Delta E_2 = 1,7\div 2,48$ эВ) КПД увеличился до 37 %. Установлено, что в диапазоне $\Delta E_3 < 1,7$ эВ целесообразнее использовать ФЭП на основе германия или антимонидов.

Библиографический список

1. Guter, W. W. Current-matched triple junction solar cell reaching 41,1 % conversion efficiency under contrated sunlight / W. W. Guter, J. Schone, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli,

E. Welser, E. Oliva, A. W. Bett, F. Dimroth // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94, Iss. 22. – P. 223504.

2. Law, D. C. Future technology pathways of terrestrial III–V multijunction solar cells for concentrator photovoltaic systems / D. C. Law, R. R. King, H. Yoon, M. J. Archer, A. Boca, C. M. Fetzer, D. Mesropian, T. Isshiki, M. Haddad, K. M. Edmondson, D. Bhusari, J. Yen, R. A. Sherif, H. A. Atwater, N. H. Karam // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. – 2010. – V. 94, N 8. – P. 1314–1318.

3. Newman, F. D. Optimization of inverted metamorphic multijunction solar cells for field-deployed concentrating PV systems/ F. D. Newman, D. J. Aiken, P. M. Patel, D. R. Chumney, I. Aebly, R. W. Hoffman, P. R. Sharps // Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. – Philadelphia (PA), 2009. – P. 001611.

4. Lantratov, V. M. Vysokoeffektivnye dvuperehodnye GaInP/GaAs solnechnye elementy, poluchennye metodom MOS–gidridnoi epitaksii / V. M. Lantratov, N. A. Kalyuzhnyi, S. A. Mintairov, N. H. Timoshina, M. Z. Shvarc, V. M. Andreev // FTP. – 2007. – T. 41, Iss. 6. – P. 751–755.

5. Fraas, I. Demonstration of a 33 % efficient Cassegrainian solar modul / I. Fraas, J. Avery, H. Huang, L. Minkin, E. Shifman // Proc. IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. – Hawaii, 2006.

6. Barnett, A. Very high efficiency solar cell modules / A. Barnett, D. Kirkpatrick, C. Honsberg, D. Moore, M. Wanlass, K. Emery, R. Schwartz, D. Carlson, S. Bowden, D. Aiken, A. Gray, S. Kurtz, L. Kazmerski, M. Steiner, J. Gray, T. Davenport, R. Buelow, L. Takacs, N. Shatz, J. Bortz, O. Jani, K. Goossen, F. Kiamilev, A. Doolittle, I. Ferguson, B. Unger, G. Schmidt, E. Christensen, D. Salzman // Progr. Photovolt.: Res. Appl. – 2009. – V. 17, N 1. – P. 75.

7. Groß, B. Highly efficient light splitting photovoltaic receiver / B. Groß, G. Peharz, G. Siefer, M. Peters, J. S. Goldschmidt, M. Steiner, W. Guter, V. Klinger, B. George, F. Dimroth // Proc. 24th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. – Hamburg, 2009. – P. 130.

8. Wang, X. Outdoor Measurements for High Efficiency Solar Cell Assemblies / X. Wang, N. Wait, P. Murcia, K. Emery, M. Steiner, F. Kiamilev, K. Goossen, C. Honsberg, A. Barnett // Ibid. – Hamburg, 2009. – P. 811.

9. Hvostikov, V. P. Vysokoeffektivnyi ($\eta = 39,6$ %, AM 1.5D) kaskad fotopreobrazovatelei v sisteme so spektral'nym rasshepleniem solnechnogo izlucheniya / V. P. Hvostikov, A. S. Vlasov, S. V. Sorokina, N. S. Potapovich, N. H. Timoshina, M. Z. Shvarc, V. M. Andreev // FTP. – 2011. – T. 45, Iss. 6. – P. 810–815.

10. Barnett, A. Initial test bed for very high efficiency solar cells / A. Barnett, X. Wang, N. Waite, P. Murcia, C. Honsberg, D. Kirkpatrick, D. Laubacher, F. Kiamilev, K. Goossen, M. Wanlass, M. Steiner, R. Schwartz, J. Gray, A. Gray, P. Sharps, K. Emery, L. Kazmerski // Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. – San Diego, 2008. – P. 1563.

11. Khvostikov, V. P. Single-junction solar cells for spectrum splitting PV system / V. P. Khvostikov, S. V. Sorokina, N. S. Potapovich, A. S. Vlasov, M. Z. Shvarts, N. Kh. Timoshina, V. M. Andreev // Proc. 25th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition. – Valencia, 2010. – P. 167–171.

12. Brown, G. F. Finite element simulations of compositionally graded InGaIn solar cells / G. F. Brown, J. W. Ager, W. Walukiewicz, J. Wu // Sol. Energy Materials and Sol. Cells. – 2010. – V. 94, Iss. 3. – P. 478–483.

13. Shen, X. Simulation of the InGaIn-based tandem solar cells / X. Shen, S. Lin, F. Li, Y. Wei, S. Zhong, H. Wan, J. Li // Proc. SPIE 7045. Photovoltaic Cell and Module Technologies II, 70450E. – 2008.

14. Semiconductors on NSM // <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (государственный контракт от 16 марта 2012 г. № 12.527.12.3001).

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УЛУЧШЕНИЯ ЭНЕРГОМАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2013 г. П. Б. Лагов, А. С. Дренин, Е. С. Роговский, А. М. Леднев
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Проанализированы возможные технологические варианты утонения полупроводниковых подложек. Проведена экспериментальная оценка эффективности плазмохимического травления подложек монокристаллического германия с кристаллографической ориентацией (100), применяемых для выращивания гетероэпитаксиальных структур многокаскадных солнечных элементов на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Травление выполнено на установке реактивно-ионного травления с источником высокоплотной плазмы индукционного типа в газовой смеси ($SF_6 : Ar = 2 : 1$) через различные фоторезистивные маски. Для масок на основе фоторезиста ФП-383 с шириной окна 2, 4 и 6,5 мкм травление выполнено на глубину 20 мкм. Для маски на основе фоторезиста ФН-11 с шириной окна 95 мкм травление выполнено на глубину 58 мкм. Отмечено уменьшение толщины маски на основе ФП-383 с 1,5 до 0,87 мкм, а также толщины маски на основе ФН-11 с 10 до 8 мкм. Установлено, что скорость травления, значения которой составили 2,1—3,3 мкм/мин, снижается с увеличением ширины окна маски по степенному закону. Сделан вывод о перспективности применения плазмохимического травления на заключительной стадии технологического процесса изготовления многокаскадных солнечных элементов традиционной и метаморфной конструкций для улучшения энергомассовых характеристик.

Ключевые слова: германий, многокаскадный солнечный элемент, плазмохимическое травление, скорость травления.

Введение

Наиболее эффективными преобразователями солнечного излучения в электричество являются многокаскадные солнечные элементы (МСЭ) на основе полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. МСЭ представляют собой последовательно включенные $p-n$ -переходы, сформированные в эпитаксиальных слоях с различной шириной запрещенной зоны. Соединение отдельных каскадов ($p-n$ -переходов) обеспечивается с помощью туннельных $p-n$ -переходов [1, 2].

По данным лаборатории NREL на июнь 2013 г. рекордные значения эффективности для 5-каскадного МСЭ на уровне 37,8 % в условиях неконцентрированного излучения достигнуты компанией Spectrolab (Boeing) и для 3-каскадного МСЭ на уровне 44 % в условиях концентрированного (942×) излучения — компанией Solar Junction [3].

Для коммерчески доступных 3-каскадных МСЭ при цене 250—400 долл/Вт значения эффективности составляют 29,5 и 28,3 % в зависимости от варианта исполнения. Площадь, занимаемая одним элементом, составляет 26,62 или 29,85 см². Один такой МСЭ вырабатывает мощность 1 Вт при напряжении 2,3 В, спектре AM0 и температуре 28 °C [4].

Толщина солнечного элемента с учетом контактов — ~160 мкм. При этом 150 мкм толщины составляет германиевая подложка, на которой выращивается много-

слойная гетероэпитаксиальная структура толщиной ~5 мкм. Повысить эффективность МСЭ и улучшить его энергомассовые характеристики представляется возможным за счет уменьшения толщины подложки в конце технологического цикла после выращивания гетероэпитаксиальной структуры. Для этой цели могут быть использованы различные процессы: химико-механическая полировка, жидкостное травление, плазмохимическое травление, аналог процесса SmartCut [5]. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и ограничения. Полировка не позволяет получить слишком тонкие структуры, жидкостное травление характеризуется подтравом боковой поверхности при использовании маски (примерно на 2/3 от глубины травления [6]), «протонная резка» с последующим «термостолем» в данном случае требует больших значений энергии при малом разбросе флюенса протонов и, как следствие, сложного ускорительного оборудования. В связи с этим перспективным представляется применение плазмохимического травления (ПХТ), обеспечивающего высокую производительность и управляемость процесса глубокого анизотропного травления. Этот процесс в последние годы активно развивается, и успешно апробирован при создании наноразмерных кремниевых структур [6, 7]. Отдельные работы выполнены по травлению германия [8].

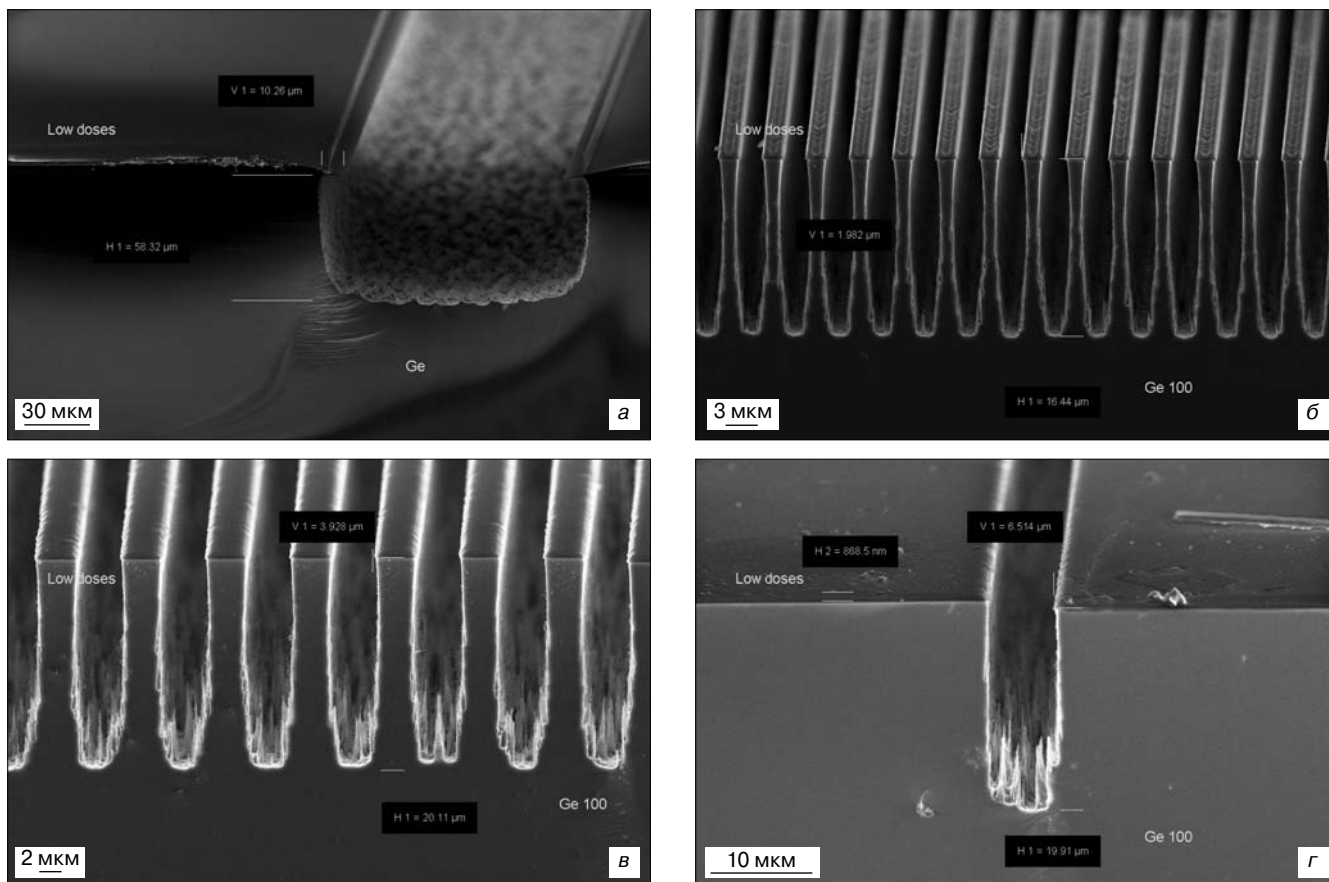


Рис. 1. Изображения сколов микроструктур образцов германия после ПХТ:

а — образец 1, $W = 95$ мкм; б — образец 2, $W = 2$ мкм; в — образец 2, $W = 4$ мкм; г — образец 2, $W = 6,5$ мкм

Процесс ПХТ перспективен при создании так называемых метаморфных МСЭ [2], которые отличаются тем, что сначала на поверхности подложки выращивается широкозонный каскад, а затем каскады на основе соединений с меньшей шириной запрещенной зоны (так называемый обратный рост). Далее структура помещается на гибкий носитель, а исходную подложку удаляют, открывая таким образом наиболее широкозонный каскад солнечному излучению. Создание качественного омического контакта к широкозонным материалам — это сложная технологическая задача, и наиболее интересным вариантом является гетероструктурный контакт на основе германия типа n -GaAs- n^+ -Ge-Au [9], который может быть сформирован с применением ПХТ.

Цель работы — определение скорости процесса травления монокристаллического германия и оценка возможности его применения в технологии изготовления многокаскадных солнечных элементов.

Образцы и методы исследования

В качестве образцов при проведении экспериментов использовали подложки монокристаллического германия диаметром 100 мм толщиной 150 мкм с кристаллографической ориентацией (100). На образец германия 1 был нанесен фоторезист ФН-11 толщиной 10 мкм, на образец 2 — фоторезист ФП-383

толщиной 1,5 мкм. Затем с помощью фотолитографии на образце 1 были сформированы окна шириной $W = 95$ мкм, а на образце 2 — окна шириной 2, 4 и 6,5 мкм. ПХТ было реализовано на установке реактивно-ионного травления с источником высокоплотной плазмы индукционного типа «Плазмаком-203». В качестве технологического газа была использована смесь Ar и SF_6 в соотношении 2 : 1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изображения сколов микроструктур образцов 1 и 2, полученные на электронном микроскопе Zeiss, представлены на рис. 1.

Из полученных изображений следует, что глубина канавки у образца 1 — 58,3 мкм. Длительность процесса травления — 12 мин (без учета загрузки-выгрузки и откачки), откуда можно заключить, что скорость травления составляет ~4,8 мкм/мин. Отметим, что толщина фоторезиста при этом уменьшилась до 8 мкм.

Как следует из полученных результатов, с уменьшением ширины окна от 6,5 до 2 мкм усиливается травление боковой поверхности стенок германия. Кроме того, наблюдается уменьшение толщины фоторезиста с 1,5 до 0,87 мкм (см. рис. 1, г). Экспериментальные результаты, включая расчетную ско-

**Экспериментальные результаты
по плазмохимическому травлению
образцов германия**

Ширина области травления, мкм	Глубина травления, мкм	Длительность травления, сек	Скорость травления, мкм/мин
1,982	16,44	300	3,29
3,928	20,11	400	3,02
6,514	19,91	420	2,84
95	58,32	1650	2,12

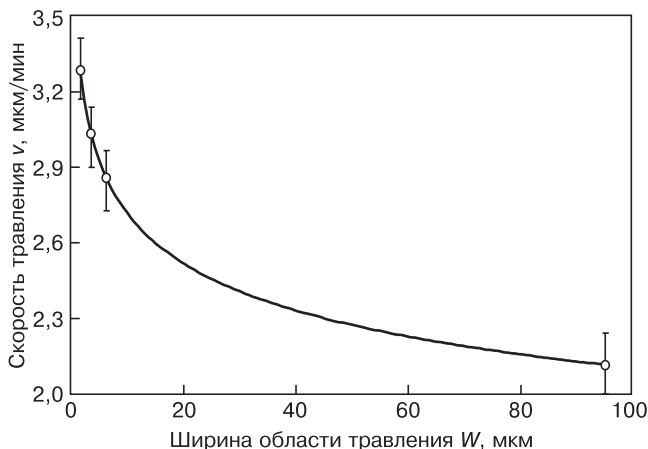


Рис. 2. Зависимость скорости травления германия от ширины окна фоторезистивной маски

рость травления, сведены в таблицу. Зависимость скорости травления германия от ширины окна маски представлена на рис. 2.

Из полученных результатов следует, что ПХТ германия является достаточно хорошо управляемым процессом и характеризуется высокой скоростью травления. Следовательно, после некоторой доработки технологических режимов его можно использовать для утонения подложек после формирования многослойной эпитаксиальной структуры МСЭ на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, т. е. на завершающей стадии технологического процесса.

Применение технологии утонения подложек позволит значительно улучшить энергомассовые характеристики МСЭ. Так, например, уменьшение толщины германиевой подложки МСЭ со 150 до 50 мкм

позволит уменьшить массу 1 м² МСЭ не менее чем на 0,5 кг. Скорость сплошного травления (без применения маски) на основе полученных результатов можно оценить на уровне 2 мкм/мин. Таким образом, для удаления 100 мкм потребуется ~50 мин чистого травления без учета загрузки–выгрузки, что также приемлемо для технологического применения.

Заключение

В результате экспериментальной оценки эффективности ПХТ монокристаллического германия установлено, что скорость травления, значения которой составили 2,1—3,3 мкм/мин, снижается с увеличением ширины окна маски по степенному закону. Отмечено уменьшение толщины маски на основе ФП–383 с 1,5 до 0,87 мкм при травлении германия на глубину 20 мкм и толщины маски на основе ФН–11 с 10 до 8 мкм при травлении на глубину 58 мкм. В связи с этим ПХТ перспективно для использования в технологии изготовления многокаскадных солнечных элементов традиционной и метаморфной конструкций с целью улучшения их энергомассовых характеристик.

Библиографический список

1. Fraas, L. M. Design of high efficiency monolithic stacked multijunction solar cells. / L. M. Fraas, R. C. Knechtli // 13th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. Conf. Rec. — Washington (D. C.), 1978. — P. 886—891.
2. King, R. R. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells / R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson // Appl. Phys. Lett. — 2007. — V. 90, N 18. — P. 3516.
3. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
4. <http://www.spectrolab.com/faqs-space.htm>
5. US Pat. 5882987 A. Smart-cut process for the production of thin semiconductor material films / K. V. Srikrishnan. Mar 16, 1999.
6. May, G. S. Fundamentals of semiconductor fabrication / G. S. May, S. M. Sze. — N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
7. Averkin, S. N. A microwave high-density plasma source for submicron silicon IC technology / S. N. Averkin, K. A. Valiev, V. A. Naumov, A. V. Kalinin, A. D. Krivospitskii, A. A. Orlikovskii, A. A. Rylov // Russian Microelectronics. — 2001. — T. 30, N 3. — P. 155—159.
8. Taek Sung Kim. Dry etching of germanium using inductively coupled Ar/CCl₂F₂/Cl₂ plasma / Taek Sung Kim, Sang-Sik Choi, Mi Im Shin, Tae Soo Jeong, Sukil Kang, Chel-Jong Choi, Kyu-Hwan Shim // Electron. Mater. Lett. — 2010. — V. 6, N 1. — P. 35—39.
9. Ballingall, J. M. Electron transport across the abrupt Ge—GaAs n^- — n -heterojunction / J. M. Ballingall, R. A. Stall, C. E. C. Wood, L. F. Eastman // J. Appl. Phys. — 1981. — V. 52. — P. 4098.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы». (ГК № 14.516.11.0007).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.318:548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ, ИНДУЦИРОВАННЫХ СЛАБЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ В ПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА

© 2013 г. Е. А. Скрылева, Н. Ю. Табачкова, К. Д. Щербачев, М. И. Воронова
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Проведены исследования влияния обработки в магнитном поле на структуру и химический состав порошков восстановленного железа. Используются методы просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проведены измерения скорости коррозии. Показано, что обработка порошков в установке переменного магнитного поля при напряженности магнитного поля 0,1 Тл и частоте 21 Гц не привела к каким-либо изменениям в структуре и фазовом составе. Форма частиц порошка восстановленного железа сферическая, средний диаметр составляет 2–3 мкм, частицы покрыты аморфной оболочкой. В результате исследования химического состава поверхности частиц установлено, что оболочка представляет собой слой образовавшегося на воздухе естественного оксида/гидроксида трехвалентного железа. Разработана методика определения толщины оксидной оболочки для сферических частиц по отношению интенсивностей фотоэлектронных линий железа с нулевой валентностью и окисленного железа. Показано, что в образцах, обработанных в магнитном поле, толщина оболочки на 10–20 % меньше, чем в необработанном порошке. Обнаружено, что магнитная обработка существенно уменьшает скорость окисления порошков в агрессивной среде: чем больше время обработки, тем меньше скорость коррозии.

Ключевые слова: порошки железа, обработка в магнитном поле, структурные характеристики, химический состав, оксидная оболочка.

Введение

Влияние магнитного поля (МП) на физико-химические и механические свойства материалов — тема многих научных работ и дискуссий. Парадоксальность этого направления состоит в том, что эффекты, индуцированные магнитным полем, или магнитные структурные эффекты (МСЭ), обнаруживают как в магнитных, так и в немагнитных материалах, при этом используют довольно слабые магнитные поля (менее 1 Тл).

Движение дислокаций под действием слабых магнитных полей, получившее название магнитопластического эффекта, обнаружено в щелочно-галоидных кристаллах, алюминии, цинке, полимерах и других немагнитных материалах [1–3]. В работах [4, 5] установили увеличение интенсивности фото- и электролюминесценции монокристаллов ZnS в результате действия МП. Обнаружены изменения механических свойств (микротвердости и модуля Юнга) и электрофизических (времени релаксации фотопроводимости) приповерхностных слоев кристаллов кремния [6, 7]. Достаточно резкие и очевидные изменения кристаллографической структуры

и морфологии поверхности, вызванные МП, были обнаружены на пленках оксида марганца Mn_3O_4 , которые получали электрохимическим осаждением в условиях действия внешнего МП и без поля [8]. Также было обнаружено влияние МП на текстуру пленки NiFe, растущей на многослойной композиции CoPt/Ru/NiFe/Ta [9].

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии получены результаты по перестройке дефектной структуры порошков магнитных оксидов Co_3O_4 и Fe_3O_4 при их обработке в вихревом МП [10, 11]. Для магнетита Fe_3O_4 установлены экспериментальные зависимости степени дефектности от времени обработки в МП, выявлен немонотонно осциллирующий характер в интервале времени 0–100 с и релаксационный переход к новому постоянному значению функции после 300 с обработки. Сделан вывод о существовании в МП сложных и очень быстрых процессов в кристаллической структуре, в результате которых необратимо изменяется дефектная структура магнетита.

Приведенные выше примеры охватывают широкий спектр самых различных материалов и свидетельствуют о наличии в них МСЭ.

Это создает перспективы получения энергоэффективного и экологически безопасного способа управления структурными характеристиками данных материалов и стимулирует исследования МСЭ в других объектах, например в порошках металлов. Практический и научный интерес с точки зрения применения и исследования МСЭ представляют нано- и микропорошки железа. Цель работы — проверка наличия любого (структурного или химического) магнитоиндуцированного эффекта в порошках железа, восстановленных из нанопорошков оксида железа в водороде и обработанных в МП в условиях, приближенных к экспериментам с магнетитом в работе [11]. Задача состояла в выработке методологии поиска и измерений тех изменений (структурных или химических), которые возникают в материале в результате магнитной обработки.

Образцы и методы исследования

Порошок Fe синтезировали восстановлением порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (образец 1) водородом при температуре 900 °С. Магнитную обработку (МО) образцов восстановленного Fe проводили в установке переменного МП при напряженности 0,1 Тл и частоте 21 Гц. Время обработки составляло 40, 90 и 180 с (образцы 5, 6 и 7 соответственно). Образец 2 не обрабатывали в МП.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (Bruker-AXS, Германия) в геометрии параллельного пучка. Для уменьшения вклада рентгеновской флуоресценции от атомов Fe, возникающей при облучении рентгеновским излучением с длиной волны CuK_α , измерения проводили с вторичным графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Определяли фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметр решетки.

Размеры частиц и структуру образцов порошков Fe исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2100 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Химический состав поверхности порошков Fe изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное AlK_α -излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 210 Вт. Образец для анализа готовили прессованием порошка в подложку из индиевой фольги, получали сплошной слой с линейными размерами $\sim 5 \times 5$ мм². Диаметр области анализа составлял от 0,6 до 1,1 мм. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 или 23,5 эВ и плотности сбора данных 0,1 или 0,2 эВ/шаг. Обработку спектров ВР проводили их аппроксимацией нелинейным методом

наименьших квадратов. Для аппроксимации спектра $\text{Fe}2p$, обусловленного атомами окисленного железа, использовали мультиплетную структуру, теоретически рассчитанную в работе [12], — GS мультиплет.

Скорость коррозии определяли в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в электрохимической установке для непрерывного определения скорости кислородной коррозии металлических материалов.

Результаты и их обсуждение

Методом ПЭМ ВР было показано, что исходный оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет порошок со средним размером частиц ~ 500 нм. Размер частиц восстановленного порошка превышает размер частиц исходного оксида и составляет в среднем 2—3 мкм при общем диапазоне от 0,1 до 5 мкм. Форма частиц порошка железа в основном сферическая, на отдельных частицах видна поверхностная аморфная оболочка (рис. 1).

На рис. 2 показаны дифрактограммы исходного порошка оксида железа и порошка после процесса восстановления. Дифрактограмма исходного порошка состоит из отражений фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). На дифрактограмме, снятой с образца после процесса восстановления, присутствуют дифракционные пики, соответствующие фазе $\alpha\text{-Fe}$. Рефлексов от оксидной фазы не выявлено, что свидетельствует о полном восстановлении оксида и подтверждает аморфный характер оболочки, наблюдаемой на ПЭМ-изображениях.

В образцах восстановленного железа после МО также не было обнаружено рефлексов от других фаз, кроме $\alpha\text{-Fe}$.

В табл. 1 приведены параметры решетки и размеры ОКР исходного образца оксида железа и образцов порошков восстановленного железа до и после МО.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что в результате восстановления нанопорошка

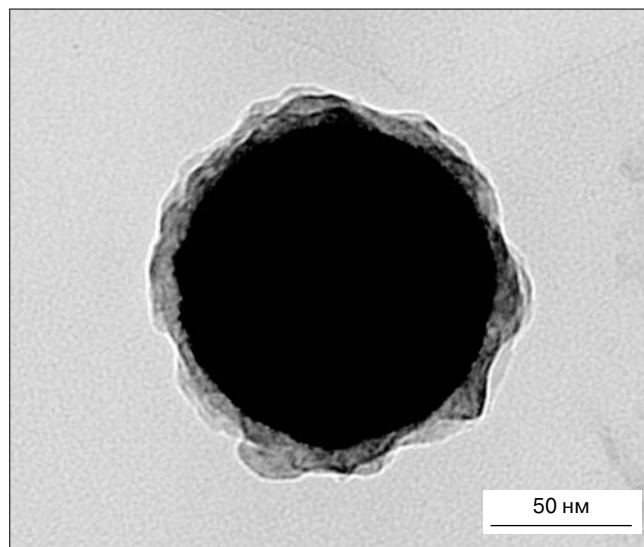


Рис. 1. Изображение частицы порошка железа с аморфной оболочкой, полученное методом ПЭМ ВР

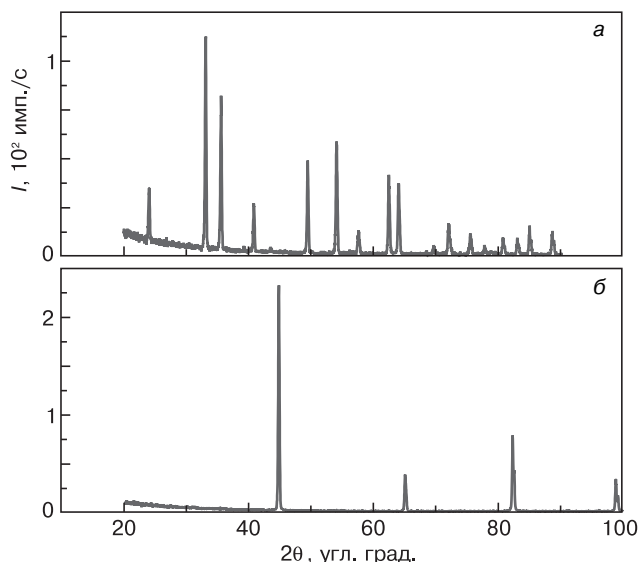


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка α - Fe_2O_3 (а) и восстановленного порошка α - Fe (б)

α - Fe_2O_3 получается чистое железо, параметр решетки которого с учетом неопределенности эксперимента соответствует табличному значению по базе данных ICDD PDF-2 ($a = 0,28664$ нм). Методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что прошло полное восстановление железа, и на выходе получился порошок с размером ОКР ~ 90 нм. Значительное расхождение данных по размеру частиц в порошках по данным ПЭМ и по размерам ОКР говорит о том, что размер ОКР характеризует внутреннюю структуру частиц, т. е. средний размер нанокристаллитов.

Различия в кристаллической структуре между образцами порошков до и после МО не обнаружены.

На обзорных спектрах, полученных методом РФЭС, всех четырех образцов восстановленного железа присутствуют интенсивные линии кислорода. Анализ спектров ВР $\text{Fe}2p$ показал, что железо на поверхности окислено. Энергия связи максимумов спектров $2p_{3/2}$ составляла 710,8 эВ, что характерно для ионов Fe^{3+} . Спектры восстановленного железа по форме и положению пиков подобны тем, которые были получены на исходном порошке α - Fe_2O_3 . Отличие состоит в небольшом наплыве с низкоэнергетической стороны спектра, который наиболее выражен в об-

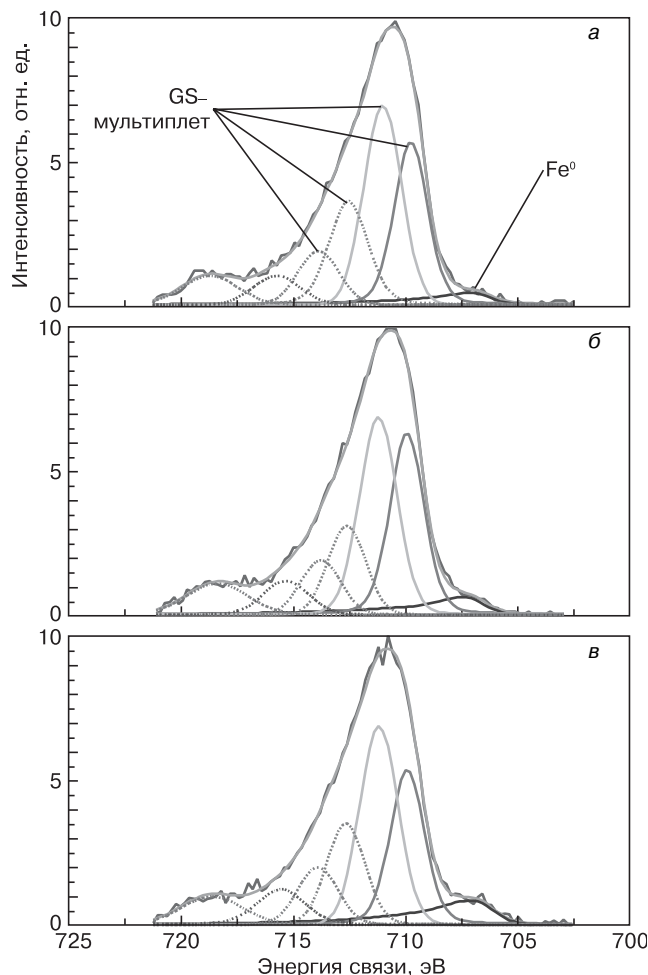


Рис. 3. РФЭС-спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ образцов восстановленного железа: а — образец 2 до МО; б, в — образцы 5 и 7 после МО в течение 90 и 180 с соответственно

разце после МО и который связан с металлическим железом. Для выявления спектра от Fe^0 аппроксимировали пик $2p_{3/2}$. Часть спектра $\text{Fe}2p_{3/2}$, обусловленную атомами окисленного железа, аппроксимировали GS-мультиплетом, состоящим из четырех пиков (709,9, 710,9, 712,5 и 713,8 эВ), сателлита 718,5 эВ и пика поверхностной структуры 715,5 эВ. Использование такого метода аппроксимации [12] связано с уширением пика из-за сильной связи между $2p$ дыркой и неспаренными $3d$ электронами в состояниях Fe^{3+} и

Fe^{2+} с высоким значением спина. Для пика от металла использовали смесь функций Гаусса и Лоренца с добавлением асимметрии.

Результаты аппроксимации представлены на рис. 3. На всех приведенных на рис. 3 спектрах, кроме пиков окисленного железа, которые можно отнести к Fe^{3+} в оксиде и гидроксиде железа, присутствует асимметричный пик Fe^0 от металлического железа. Это означает, что ядро частиц порошка состоит из железа с нулевой валентностью, а оболочка

Структурные параметры порошков Fe, восстановленных из нанопорошка α - Fe_2O_3

Образец	Материал	Длительность обработки в МП, с	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм
1	α - Fe_2O_3	—	$a = 0,50345 \pm 0,00004$ $c = 1,3741 \pm 0,0001$	70 ± 2
2	α -Fe	—	$a = 0,28662 \pm 0,00008$	90 ± 2
5		40	$a = 0,28659 \pm 0,00007$	91 ± 3
6		90	$a = 0,28660 \pm 0,00006$	91 ± 4
7		180	$a = 0,28658 \pm 0,00007$	90 ± 3

Таблица 1

представляет собой оксид/гидроксид трехвалентного железа, и толщина покрытия оксидом не превышает глубину зондирования РФЭС.

Различить оксид и гидроксид можно по спектрам кислорода $O1s$. Гидроксильные группы в $FeO\cdot H$ дают пик кислорода на 531 эВ, а оксидный пик расположен на 530 эВ. В спектрах $O1s$ образцов до и после МО присутствуют оба пика, кроме того, можно выделить и пик малой интенсивности (532,1—532,5 эВ), который связывают с адсорбированными группами $-OH$. Исходя из этих данных, можно предположить слоистую структуру окисленного слоя: $Fe_2O_3 + FeO\cdot H$.

Сравнение образцов до и после МО разной длительности выявило хотя и слабую, но различимую тенденцию роста доли пика Fe^0 с увеличением времени обработки. Одновременно с этим было замечено изменение соотношения пиков, соответствующих оксидным и гидроксильным группам кислорода, $I(OH^-)/I(O^{2-})$: при увеличении доли пика Fe^0 отношение $I(OH^-)/I(O^{2-})$ также возрастало. В табл. 2 приведены отношения интенсивностей $I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$ и $I(OH^-)/I(O^{2-})$ для всех четырех образцов. Исключение в общей тенденции уменьшения доли окисленного железа в образцах после МО составил образец 6: в нем не выявлено изменений по сравнению с образцом до обработки.

Непонятное увеличение отношения $I(OH^-)/I(O^{2-})$ в образцах с увеличенной долей металла удалось объяснить после анализа результатов работы [13] по изучению окисления железа в парах воды, там наблюдали похожие тенденции. Реактивные гидроксильные группы покрывают оксид сверху, в процессе окисления они теряют водород, и кислород связывается с металлом. Чем толще оксид, тем меньше соотношение $I(OH^-)/I(O^{2-})$.

Максимальное увеличение доли Fe^0 получено в образце 7 с самой длительной МО: среднее значение $I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$ увеличилось в 2,7 раза, но, насколько при этом изменилась толщина оболочки окисленного железа.

Интенсивность фотоэлектронной линии экспоненциально затухает с увеличением глубины залегания атомов, из которых эмитируются соответствующие этой линии фотоэлектроны. В общем случае плоскопараллельной модели «подложка — сплошной слой» интенсивности фотоэлектронных линий элемента i от подложки и элемента j от слоя можно определить выражениями [14]

$$I_i^B = N_i^B \lambda_i^B \cos \theta \exp \left(-\frac{d}{\lambda_i^S \cos \theta} \right); \quad (1)$$

$$I_j^S = N_j^S \lambda_j^S \cos \theta \exp \left[1 - \exp \left(-\frac{d}{\lambda_j^S \cos \theta} \right) \right], \quad (2)$$

где I_i^B , I_j^S — интегральные интенсивности спектров элементов i и j соответственно; N_i^B , N_j^S — атомная плотность элемента i в объеме (подложке) и элемен-

Таблица 2

Отношение интенсивностей пиков в спектре $Fe2p3/2$ и $O1s$ в образцах восстановленного железа

Образец	Длительность МО, с	$I(Fe^0)/I(Fe_{ox})$	$I(OH^-)/I(O^{2-})$
2	—	0,02–0,04	0,65
5	40	0,04–0,06	0,75
6	90	0,02–0,04	0,65
7	180	0,07–0,09	1,25

Обозначения: Fe_{ox} — все пики окисленного железа.

та j в слое соответственно; λ_i^B , λ_i^S — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов (эмиссия из атомов элемента i) в подложке и в слое; λ_j^S — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов (эмиссия из атомов элемента j) в слое; θ — угол между нормалью к поверхности образца и направлением на анализатор.

Из отношения интенсивностей I_j^S и I_i^B , зная значения λ в подложке и слое легко определить толщину слоя.

В рассматриваемом случае такой подход невозможен, так как объекты — порошки, которые, по данным ПЭМ, состоят из сферических частиц. Из различных участков поверхности частицы электроны выходят в направлении анализатора под разными углами к поверхности. Формулы (1) и (2) для определения интенсивности сигнала необходимо проинтегрировать по различным углам θ . В работе [15], посвященной определению толщины верхних слоев изогнутых поверхностей, предложено сделать это численно, разделяя поверхность верхней полусферы на множество сегментов с присущим им средним углом.

Авторы настоящей работы использовали другой прием, который значительно упростил интегрирование. Так же, как и в работе [15], за основу геометрической модели брали плотноупакованные сферы, состоящие из ядра и оболочки, но делили сферу не на сегменты, а на кольца с одинаковым углом θ , плоскостями, перпендикулярными к направлению на анализатор. То есть, по сути, повторили метод интегрирования сферы Архимеда, при котором кольца на сфере, отсекаемые равноудаленными плоскостями, имеют одинаковую площадь независимо от их радиуса. Тогда $\cos \theta = y/R$, где y — координата вдоль оси из центра сферы на анализатор; R — радиус сферы. Интенсивности фотоэлектронных линий элемента i от ядра частицы и элемента j от оболочки определяются выражениями

$$I_i^B = \frac{1}{2\pi R^2} \int_0^R 2\pi R N_i^B \lambda_i^B \cos \theta \exp \left(-\frac{d}{\lambda_i^S \cos \theta} \right) dy;$$

$$= \frac{N_i^B \lambda_i^B}{R^2} \int_0^R y \exp \left(-\frac{Rd}{y \lambda_i^S} \right) dy; \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 I_j^S &= \frac{1}{2\pi R^2} \int_0^R 2\pi R N_j^S \lambda_j^S \cos\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_j^S \cos\theta}\right) \right] dy = \\
 &= \frac{1}{R^2} \int_0^R N_j^S \lambda_j^S y \left[1 - \exp\left(-\frac{Rd}{y \lambda_j^S}\right) \right] dy = \\
 &= \frac{N_j^S \lambda_j^S}{R^2} \left[\int_0^R y dy - \int_0^R y \exp\left(-\frac{Rd}{y \lambda_j^S}\right) dy \right] = \\
 &= \frac{N_j^S \lambda_j^S}{R^2} \left[R - \int_0^R y \exp\left(-\frac{Rd}{y \lambda_j^S}\right) dy \right]. \quad (4)
 \end{aligned}$$

В качестве I_j^S и I_j^B берем интегральные интенсивности компонент спектра Fe2p: $I(\text{Fe}_{\text{ox}})$ и $I(\text{Fe}^0)$ соответственно. Средняя длина свободного пробега электронов λ зависит от кинетической энергии фотоэлектронов и от плотности матрицы. В рассматриваемом случае, когда величина химического сдвига между положениями линий Fe^0 и Fe_{ox} не превышает нескольких эВ, кинетические энергии фотоэлектронов, эмитированных из атомов окисленного и неокисленного металла, фактически равны и равны λ_i и λ_j соответственно.

Расчеты λ по известной формуле TPP-2M [16] с помощью программы QUASES-Tougaard IMFP для матриц Fe и Fe_2O_3 дают значения для ядра $\lambda^B = 1,362$ нм и для оболочки $\lambda^S = 1,653$ нм. Подставив значения λ , плотности атомов железа в ядре и оболочке, определенные через молекулярные массы и плотности железа и его оксида, значение $R = 1$ мкм

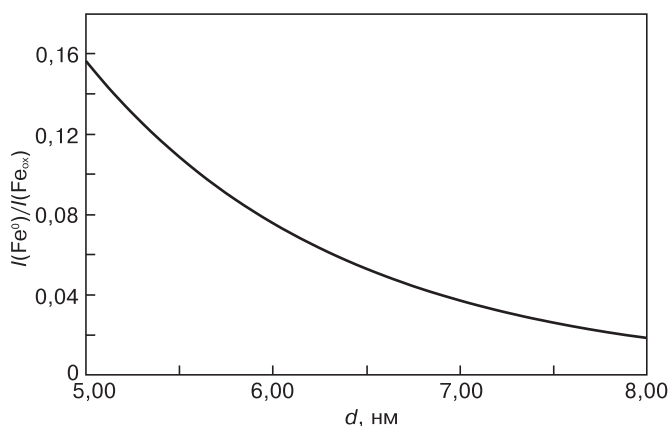


Рис. 4. Зависимость $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ox}})$ от толщины оболочки для сферической частицы с радиусом 1 мкм

Таблица 3

Результаты измерений скорости коррозии образцов восстановленного железа

Образец	Длительность МО, с	Скорость коррозии, 10^{-3} мА/г
2	—	10,0
5	40	8,5
6	90	7,5
7	180	4,0

(по данным ПЭМ), получили численную зависимость $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ox}})$ от толщины оболочки.

На рис. 4 показан участок этой зависимости, ограниченный интересующими нас значениями $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ox}})$. Как видно из табл. 2, значения $I(\text{Fe}^0)/I(\text{Fe}_{\text{ox}})$ меняются в диапазоне от 0,02 до 0,09, а толщина оболочки — от 7,8 до 5,8 нм. Диапазон толщин в образце 2 составил 6,9—7,8 нм, в образце 5 — 6,3—6,9 нм и в образце 7 — 5,8—6,1 нм. Толщина оксида в образцах 5 и 6, обработанных в МП (40 и 180 с), оказалась меньше, чем в образце 2 без МО, на 10 и 20 % соответственно.

Конечно, получены некие усредненные по площади анализа значения толщин. Диаметр области анализа при съемке спектров составлял 1,1 мм, на такой площади находится огромное множество частиц порошка с разными диаметрами и различными толщинами оболочки. Магнитные свойства порошка железа мешали проведению детального исследования структуры частиц в электронном микроскопе, но различия в толщине оболочек наблюдались.

Учитывая определенную условность предложенной модели (гладкая сфера и сплошная оболочка, плотная упаковка и др.) и относительную погрешность определения относительных интенсивностей компонент спектра Fe2p (~30 %), можно было бы не считать полученные результаты по уменьшению толщины естественного оксида в результате МО значимыми, если бы не результаты измерения скорости коррозии.

В отличие от естественного поверхностного окисления, к которому чувствителен метод РФЭС, используемый метод измерения скорости коррозии характеризует принудительное окисление порошка в агрессивных средах. Это окисление носит как поверхностный, так и объемный характер. Результаты, представленные в табл. 3, показывают явное уменьшение скорости коррозии после МО: чем больше длительность обработки, тем меньше скорость коррозии.

В целом полученные авторами данные по относительной интенсивности пиков Fe^0 в спектре Fe2p_{3/2} (см. табл. 2) коррелируют с данными табл. 3, за исключением образца 6. Однако изменения интенсивности окисления, наблюдаемые при естественном окислении поверхности, значительно меньше, чем при объемном принудительном окислении. Возможно, это связано с тем, что, как было показано выше, частицы порошка имеют внутреннюю структуру нанокристаллитов, по границам которых интенсивно происходит принудительное окисление.

Анализируя результаты по естественному окислению поверхности на воздухе, нельзя не отметить, что образцы до момента измерений прошли несколько стадий изготовления, обработки и хранения: 1) восстановление в водороде; 2) извлечение из реактора на воздух; 3) хранение в герметичной таре; 4) магнитная обработка на воздухе; 5) хранение в герметичной таре;

б) измерения. Промежуток времени между 2-й и 6-й стадией составлял 3—4 дня. Очевидно, что основной процесс окисления произошел уже на 2-й стадии, последующее окисление протекает более медленно. Вероятно, именно на этом этапе окисления произошли те изменения, которые были зафиксированы методом РФЭС и которые логично связать с действием МП.

Заключение

Установлено, что порошок железа, полученный восстановлением из нанопорошков α -Fe₂O₃, представляет собой чистую фазу α -Fe с размером ОКР = 90 нм. Обработка порошков в МП не привела к каким-либо изменениям в структуре и фазовом составе.

Установлено, что частицы порошка представляют собой сферические частицы, покрытые аморфной оболочкой, химический состав оболочки — Fe₂O₃/FeOOH.

Разработана методика определения толщины оболочки по отношению интенсивностей фотоэлектронных линий Fe⁰ и Fe_{ox} для сферических частиц.

Толщина оболочки в исходном образце порошка железа составила 6,9—7,8 нм, в образцах после обработки значения толщин оказались меньше на 10 % (40 с МО) и 20 % (180 с МО). Так как толщина естественного оксида характеризует интенсивность процесса окисления на воздухе, то можно предположить, что обработка в МП замедляет процессы окисления.

Исследования скорости коррозии показали, что МО уменьшает скорость окисления в агрессивной среде: чем больше время обработки, тем меньше скорость коррозии.

Библиографический список

1. Al'shich, V. I. Magnitoplasticheskiy effekt: osnovnye svoystva i fizicheskie mehanizmy / V. I. Al'shich, E. V. Darinskaya, M. V. Kol-daeva, E. A. Petrzhek // Kristallografiya. — 2003. — Т. 48, N 5. — P. 838—867.
2. Golovin, Yu. I. Magnitoplastichnost' tverdykh tel / Yu. I. Golovin. — М.: Mashinostroenie—1, 2003. — 107 p.

3. Morgunov R. B. Spinovaya mikromehanika v fizike plastichnosti / R. B. Morgunov // UFN. — 2004. — Т. 174, N 2. — P. 131—153.
4. Golovin, Yu. I. Vliyanie magnitnogo polya na plastichnost', foto- i elektroluminescenciyu monokristallov ZnS / Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, M. V. Badylevich, S. Z. Shmurak // PZhETF. — 2004. — Т. 69, вып. 2 — P. 114—118.
5. Golovin, Yu. I. Vliyanie magnitnogo polya na intensivnost' elektroluminescencii monokristallov ZnS / Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, S. Z. Shmurak // FTT. — 1999. — Т. 41, N 11. — P. 1944—1947.
6. Koplak, O. V. Magnitomechanicheskiy effekt v pripoverhnostnykh slozhakh kremniya Cz-Si / O. V. Koplak, A. I. Dmitriev, R. B. Morgunov // FTT. — 2012. — Т. 54, Iss. 7. — P. 1350—1355.
7. Makara, V. A. Vliyanie slabogo magnitnogo polya na mikromechanicheskie i elektrofizicheskie harakteristiki kremniya dlya solnechnoi energetiki / V. A. Makara, O. A. Korotchenkov, L. P. Steblenko, A. A. Podolyan, D. V. Kalinichenko // FTP. — 2013. — Т. 47, Iss. 5. — P. 652—657.
8. Lee, J. D. Magnetic field effects on the surface morphology of Mn-oxide / J. D. Lee, H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. H. Kim, J. J. Lee, B. Y. Ahn, S. I. Kim // J. Korean Phys. Soc. — 2007. — V. 51, N 3. — P. 1109—1112.
9. Kim, J.-S. The effect of an applied magnetic field on the (111) texture of a NiFe layer for perpendicular magnetic recording media / J.-S. Kim, S.-H. Na, S.-K. Lim // J. Korean Phys. Soc. — 2012. — V. 61, N 1. — P. 93—96.
10. Chibirova, F. Kh. Magnetic effects in Co₃-Xo₄ defect films from the data of emission Mössbauer spectroscopy / F. Kh. Chibirova // Phys. solid state. — 2001. — V. 43, N 7. — P. 1291—1298.
11. Chibirova, F. H. Osobennosti perestroiki defektnoi struktury magnetita v virevom magnitnom pole po dannym messbau-rovskoi spektroskopii / F. H. Chibirova // ZhFH. — 2008. — Т. 82, N 9. — P. 1—3.
12. Grosvenor, A. P. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre // Surf. Interface Anal. — 2004. — V. 36. — P. 1564—1574.
13. Grosvenor, A. P. Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES / A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, N. S. McIntyre // Surf. Sci. — 2004. — V. 572. — P. 217—227.
14. Stervoedov, A. N. Osobennosti primeneniya rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii dlya opredeleniya tolshiny ul'tratonkih plenok / A. N. Stervoedov, V. M. Beresnev, N. V. Sergeeva // FIP FIP PSE. — 2010. — Т. 8, N 1. — P. 88—92.
15. Mohai, M. Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities / M. Mohai, I. Bertoti // Surf. Interface Anal. — 2004. — V. 36. — P. 805—808.
16. Tanuma, S. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // Ibid. — 1988. — V. 11. — P. 577—589.

Авторы выражают благодарность сотруднице НИФХИ им. Л. Я. Карпова Г. Н. Маркосян, проводившей измерения скорости коррозии, и сотруднику НИТУ МИСЦ А. Ф. Боруну за разработку методики определения толщины покрытия на сферических частицах порошка по данным РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 14.513.11.0006).

Исследования структуры и химического состава проводили на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСЦ.

УДК 548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ДВУХСЛОЙНОЙ КОНТАКТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ Ti/Al

© 2012 г. К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко,
Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман
Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»

Введение

Большинство омических контактов к областям n -типа проводимости гетероструктур AlGaIn/GaN изготавливают из многослойной металлизации, включающей в себя, как правило, два нижних слоя металлов Ti/Al [1–8]. Во время отжига начинает формироваться омический контакт к нитриду галлия, для завершения формирования которого необходимы сравнительно высокие температуры в диапазоне 800–900 °C [7]. В результате отжига эти два нижних слоя металлизации (Ti/Al) обеспечивают низкое контактное сопротивление, взаимодействуя с полупроводником с образованием тонких слоев нитридов TiN и Al–Ti–N. Работа выхода этих образовавшихся слоев близка к работе выхода нитрида галлия. Эти слои при своем формировании создают много азотных вакансий в полупроводнике, действующих как доноры [1, 2, 9].

Наиболее популярна многослойная система Ti/Al/Ni/Au, в других вариантах этой металлизации никель заменен на тугоплавкие металлы или соединения [1–6, 9]. За нанесением многослойной металлизации следует формирование нужного рисунка металлизации с помощью технологии *lift-off*, и далее быстрый термический отжиг при высоких температурах 800–900 °C, во время которого формируются омические контакты к структурам AlGaIn/GaN.

Широко распространенная в технологии приборов на основе GaN металлизация Ti/Al/Ni/Au имеет существенный недостаток: грубую шероховатую поверхность. Существуют различные мнения о причинах этого недостатка: агломерация расплавленного алюминия при высоких температурах отжига или возникновение расплава интерметаллидных соединений Au–Al, образующихся в результате взаимодействия алюминия с золотом через промежуточный слой барьерного металла, в частности никеля.

С целью проверки влияния первой причины исследована возможность образования шероховатой поверхности после отжига у двухслойной металлизации титан–алюминий Ti (12 нм)/Al (135 нм), которую наносили на пластины кремния с пленкой нитрида кремния толщиной 0,15 мкм. После нанесения металлизации подложки подвергали отжигу в потоке азота. Длительность отжига составляла 300 с при различных температурах в диапазоне 400–700 °C или 30 с при температуре 850 °C. После каждого отжига образцов оценивали результаты термообработки по поверхностному сопротивлению металлизации, внешнему виду и морфологии ее поверхности. Показано, что во время отжига двухслойной металлизации Ti/Al в ней происходят взаимная диффузия металлов и их активное взаимодействие с образованием их химических соединений, формирующих интерметаллидные фазы, которые делают металлизацию более стойкой к последующим более высокотемпературным отжигам, окислению и химическому травлению. Обнаружено, что после отжига двухслойной металлизации Ti/Al возрастает шероховатость ее поверхности, что приводит к тому, что поверхность металлизации становится слегка матовой. Но образование крупных полусферических выпуклостей, как это происходит у многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au, не выявлено. Таким образом, гипотеза о возникновении грубой шероховатости в виде большого числа куполообразных выступов на поверхности контактной металлизации из-за каплеобразования в слое алюминия в результате его плавления при высоких температурах отжига не подтверждена.

Ключевые слова: омические контакты, контактная металлизация, нитрид галлия, металлизация титан–алюминий, электронно-лучевое испарение, термический отжиг металлизации.

Четкость линий контура и морфология поверхности — два важных аспекта металлизации, которые влияют на ход оставшейся части технологического процесса. Если четкость линий контура плохая, то невозможно получение малого промежутка между затвором и истоком транзистора [10]. Кроме того, если поверхность металлизации слишком грубая, то получение хорошего контраста маркерных знаков при совмещении в процессе фото- или электронной литографии затруднено [3, 10]. На рис. 1 показана морфология поверхности типичных контактов Ti/Al/Ni/Au после их отжига. Из рис. 1 видно, что поверхность не гладкая, а бугорчатая, измеренная разность высот неровностей превышала 300 нм. Такую же картину наблюдали в работах [1, 3, 4, 6, 10, 11].

Таким образом, при использовании металлизации Ti/Al/Ni/Au возникает проблема — грубая шероховатость поверхности, состоящая из крупных полусферических выпуклостей. Существуют различные мнения о причине этой проблемы: агломерация расплавленного алюминия при высоких температурах отжига [2, 3, 5, 6, 12] или возникновение расплава некоторых интерметаллидных соединений Au–Al [1, 5, 10], образующихся в результате взаимодействия алюминия с золотом через промежуточный слой барьерного металла, в частности никеля.

Для проверки, какой из механизмов превалирует, в данной

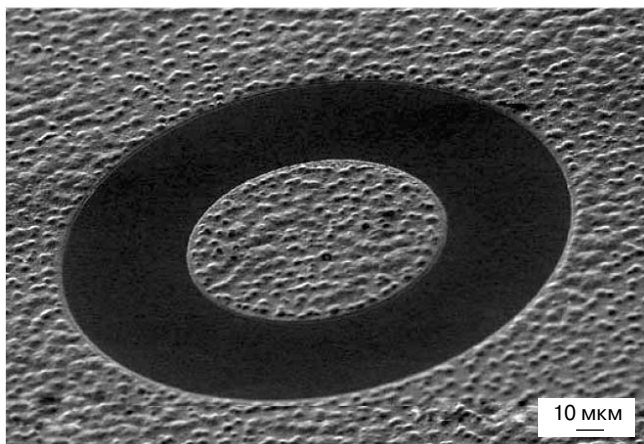


Рис. 1. Морфология поверхности контактов Ti/Al/Ni/Au, полученная на сканирующем электронном микроскопе [3]

работе исследовали возможность образования шероховатой поверхности после отжига у двухслойной металлизации титан—алюминий, являющейся основой подавляющего числа систем металлизации к n -области GaN.

Образцы и методы исследования

В качестве подложек использовали пластины кремния диаметром 76 мм с пленкой нитрида кремния толщиной 0,15 мкм, нанесенной методом CVD на установке SPTS LPX CVD. Пленка нитрида кремния нужна была для исключения взаимодействия системы металлизации с материалом подложки, что позволяло исследовать в чистом виде результаты взаимодействия пленок титана и алюминия. На эти подложки наносили двухслойную металлизацию Ti(12 нм)/Al(135 нм). Такое большое соотношение толщин пленок было выбрано для оценки влияния относительно небольшой концентрации титана в металлизации. Для сравнения были изготовлены образцы с нанесенной однослойной пленкой алюминия толщиной 135 нм.

Нанесение металлизации проводили в установке Kurt J. Lesker PVD 75. Испарение металлов вели из вольфрамовых лодочек. Расстояние от испарителя до подложек составляло 215 мм. Подложки во время нанесения не нагревали. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливали по достижении заданной толщины пленки. После нанесения металлизации подложки затем подвергали отжигу в потоке азота в печи RTP-600. Длительность отжига — 300 с при различных температурах в диапазоне 400—700 °C или 30 с при температуре 850 °C. После каждого отжига образцов оценивали результаты термообработки по поверхностному сопротивлению металлизации, матовости ее поверхности, оцениваемой на глаз, и морфологии поверхности металлизации.

Толщину пленок проверяли на профилометре DektalXT Stylus Profiling System (фирмы Bruker

Nano GmbH, Германия). Поверхностное сопротивление металлизации измеряли на четырехзондовой установке RMS-EL. Морфологию поверхности полученных систем металлизации оценивали на лазерном микроскопе 3D Measuring Laser Microscope OLS4000. Контроль фазового состава проводили рентгеновским методом на однокристалльном многофункциональном дифрактометре ХМД-30, оснащенном поляризационной оптикой Кумахова.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кремниевые подложки, покрытые нитридом кремния, с нанесенной на них металлизацией Ti/Al отжигали сначала в течение 300 с при температурах в диапазоне 400—750 °C (первая стадия отжига). После отжига контролировали поверхностное сопротивление металлизации; полученные результаты сведены в табл. 1. Затем образцы подвергали второй стадии: быстрому отжигу (30 с) при 850 °C и снова измеряли поверхностное сопротивление металлизации. Полученные результаты также представлены в табл. 1.

Во время первой стадии отжига длительностью 300 с поверхностное сопротивление металлизации росло с ростом температуры отжига (см. табл. 1). Это обусловлено взаимной диффузией металлов, ростом степени их взаимодействия с образованием их различных химических соединений, имеющих существенно большее удельное сопротивление, чем чистый алюминий [13]. Как видно из данных табл. 1, взаимодействие начинается при 400 °C, что проявляется в незначительном росте поверхностного сопротивления покрытия до 0,8 Ом/кв. Но взаимодействие металлов еще не успевает пройти до конца, что подтверждается результатами работ [8, 12]. Более высокая степень взаимодействия достигается при температуре отжига 500 °C, после которого сопротивление возрастает до 1,62 Ом/кв. При более высоких температурах 600—850 °C одностадийный отжиг приводит

Таблица 1

Поверхностное сопротивление металлизации Ti/Al после первой и второй стадий отжига

Температура обработки, °C	Поверхностное сопротивление, Ом/кв	Температура обработки, °C	Поверхностное сопротивление, Ом/кв
<i>Первая стадия, 300 с</i>		<i>Вторая стадия, 30 с</i>	
400	0,65—0,8	850	390
500	1,62	850	350
600	140	850	140
700	228	850	350
750	334	—	—
—	—	850	342
<i>Примечание.</i> Исходное поверхностное сопротивление металлизации Ti/Al составляло 0,43 Ом/кв.			

к значительному возрастанию поверхностного сопротивления металлизации до 140—334 Ом/кв.

Вторая стадия отжига длительностью 30 с при 850 °С, как это видно из табл. 1, сопровождается дальнейшим увеличением поверхностного сопротивления металлизации до предельного для данной конструкции металлизации значения 340—390 Ом/кв, т. е. в 790—900 раз больше по отношению к величине после нанесения, независимо от наличия или отсутствия первой стадии отжига (исключение составляет образец, отожженный на первой стадии при 600 °С). Следовательно, взаимодействие металлов в металлизации продолжается во время кратковременной второй стадии отжига и заканчивается практически полным завершением реакции титана с алюминием. Это проявилось также в том, что отожженное двухслойное покрытие перестало растворяться в горячей (80 °С) ортофосфорной кислоте (H_3PO_4), в которой чистая алюминиевая пленка растворялась в течение нескольких секунд.

В двухслойной металлизации после отжига интерметаллические соединения титана с алюминием

образуют соответствующие фазы. Это было подтверждено с помощью рентгеновской дифрактометрии (рис. 2), выявившей, что после отжига при 850 °С в течение 30 с сформировались следующие фазы: преобладающая TiAl_3 (201) $2\theta = 40,20^\circ$ и менее выраженная фаза AlTi (002) или/и Al_2Ti (002) (600) $2\theta = 46,85^\circ$ (см. рис. 2, а). А после двухступенчатого отжига (700 °С, 300 с + 850 °С, 30 с) была дополнительно обнаружена фаза AlTi_3 (201) $2\theta = 41,17^\circ$ (см. рис. 2, б). Таким образом, процесс образования фаз прошел более глубоко во время сравнительно длительного отжига на первой стадии, чем во время короткой второй, хотя и более высокотемпературной стадии.

Особый режим — отжиг на первой стадии при 600 °С: сопротивление образца, прошедшего отжиг при этой температуре в течение 300 с, составляло 140 Ом/кв, и после второй стадии отжига оно не изменилось. Таким образом, после двухстадийного отжига металлизация имеет наименьшее сопротивление, если на первой стадии температура отжига была 600 °С (см. табл. 1).

Одновременно с изменениями сопротивления металлизации в результате отжига следили за изменениями внешнего вида и морфологии поверхности металлизации (рис. 3 и 4, четвертая стр. обложки). Практика показывает, что после нанесения на не нагретые подложки исследуемых систем металлизации Al, Ti/Al и Ti/Al/Ni/Au их поверхности всегда были зеркально гладкие. Ростовую шероховатость поверхности, понимаемую в данном случае как разность высот между выступами и впадинами на поверхности металлизации, была измерена на лазерном микроскопе. Она не превышала 12—15 нм. Видимая матовость поверхности возникала только после отжига. Например, после одностадийного отжига при 850 °С поверхность системы Ti/Al/Ni/Au приобретала характерный шероховатый вид (см. рис. 1).

У исследуемой здесь двухслойной металлизации после первой стадии отжига при 600 °С и выше поверхность становилась на вид слегка матовой, причем после отжига при 700 и 750 °С более матовой, чем после отжига при 600 °С. Эту матовость можно объяснить шероховатостью поверхности, увеличившейся из-за прошедших во время отжига процессов рекристаллизации. После отжига шероховатость поверхности различных образцов составляла 80—130 нм. Такая шероховатость способна рассеивать свет и создать впечатление легкой матовости.

Кроме того, матовость была обусловлена впадинами на поверхности металлизации (рис. 5, четвертая стр. обложки),

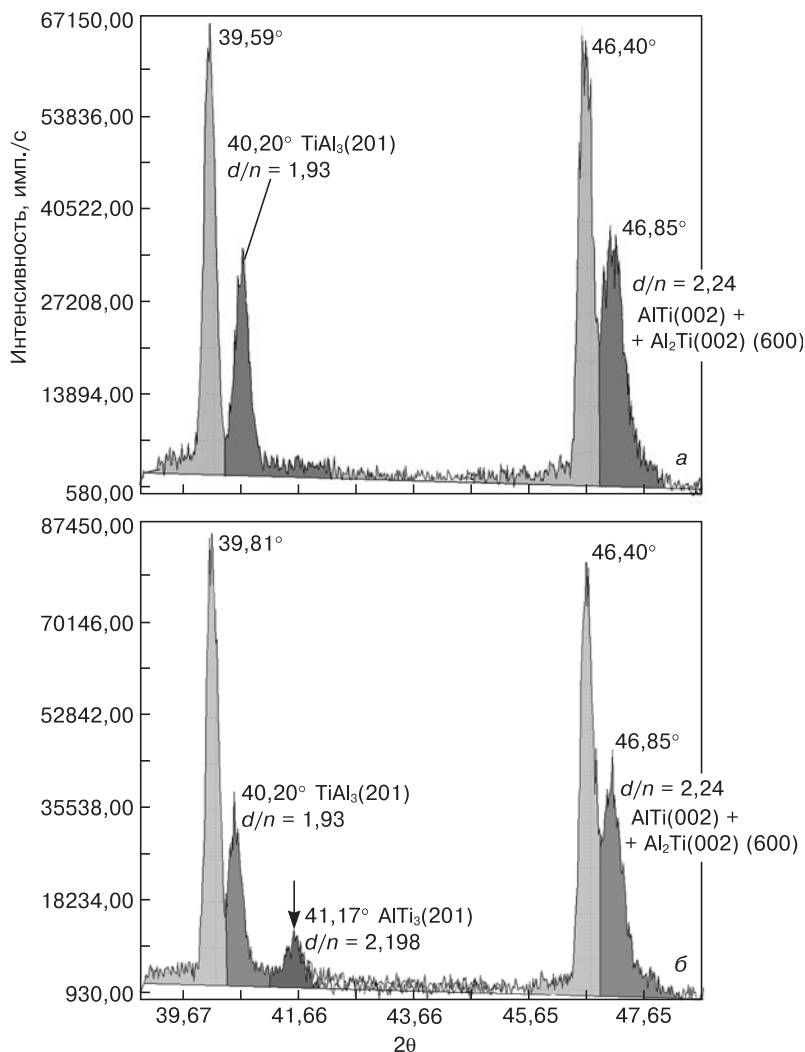


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы двух образцов после отжига в течение 30 с при 850 °С (а) и после двухступенчатого отжига в течение 300 с при 700 °С и 30 с при 850 °С (б). Стрелка — пик, соответствующий фазе AlTi_3

видимыми как темные участки на фотографиях поверхности образцов (см. рис. 3 и 4, четвертая стр. обложки). Их глубина достигала толщины металлизации примерно 140—150 нм, эти впадины также способны рассеивать свет. Таким образом, после отжига в различных режимах поверхность металлизации Ti/Al отличается от поверхности металлизации Ti/Al/Ni/Au (см. рис. 1), матовость которой была обусловлена полусферическими выступами, а не впадинами или шероховатостью.

Различная цветность отдельных областей поверхности металлизации, видимая на каждой из полученных в сканирующем лазерном микроскопе фотографий (см. рис. 3—5, четвертая стр. обложки), свидетельствует о различиях в составе и структуре этих областей. Видимые на фотографиях удлиненные образования среди фона другого цвета — это кристаллы (дендриты) интерметаллидной фазы, и в промежутках между ними видны другие интерметаллидные фазы [14].

Сравнение морфологии поверхности образцов после одностадийного отжига длительностью 300 с показало, что после отжига при 400 °C изменений морфологии поверхности не было заметно. Для образования дендритов необходимы были более высокие температуры (см. рис. 3, а—в, четвертая стр. обложки). Причем размер дендритов после отжига в течение 300 с при 600 °C был самый крупный, тогда как после отжига в течение 300 с при 700 и 750 °C их размеры меньше, чем после отжига 300 с при 600 °C. На рис. 3, г (см. четвертую стр. обложки) показана морфология поверхности двухслойной металлизации Ti/Al после одностадийного быстрого отжига при 850 °C в течение 30 с. Из рис. 3, г (см. четвертую стр. обложки) видно, что во время этого кратковременного отжига при высокой температуре образование дендритов только началось.

Когда быстрый отжиг (30 с при 850 °C) использовали в качестве второй стадии отжига, то размер дендритов немного увеличился, т. е. процесс роста кристаллов продолжился (см. рис. 4, в и г, четвертая

стр. обложки). Размер и концентрация дендритов при двухстадийном отжиге изменялись с ростом температуры первой стадии отжига (см. рис. 4, четвертая стр. обложки). Если после первой стадии отжига при 400 °C образование дендритов не наблюдали, то после второй стадии быстрого отжига при 850 °C оно только начинается (см. рис. 4, а, четвертая стр. обложки), также, как это было только после одного быстрого отжига (см. рис. 3, г, четвертая стр. обложки). Если на первой стадии температура отжига составляла 500—700 °C, то дендриты формировались по всей металлизации (рис. 4, б—г, четвертая стр. обложки). Это означает, что вторая стадия отжига слишком короткая, чтобы в ней прошли процессы роста дендритов, приводящие структуру пленок к одинаковому виду, не зависящему от режима отжига на первой стадии. То есть дендритная структура металлизации формируется в основном на первой более длительной стадии отжига при температурах 500—700 °C уже после образования интерметаллидных соединений.

Для того, чтобы сильнее выявить роль титана в формировании структуры двухслойной металлизации Ti/Al, провели отжиг однослойной металлизации из пленки Al той же толщины, нанесенной на такую же инертную подложку из кремния с покрытием из нитрида кремния. Оказалось, что здесь тоже имеют место изменения сопротивления пленки и морфологии ее поверхности. Результаты сведены в табл. 2 и показаны на рис. 6 (см. четвертую стр. обложки). Однако, в отличие от двухслойной металлизации титан—алюминий, у которой изменения начинаются при 500 °C и практически заканчивается при 600 °C (см. табл. 1), изменения в пленке алюминия начинаются после отжига только при температурах не менее 600 °C (см. табл. 2).

Пленка алюминия после нанесения имела зеркальную поверхность, на которой не было видно неровностей при увеличении до $\times 4000$. Из данных табл. 2 и рис. 6, а (см. четвертую стр. обложки) видно, что отжиг даже при температуре 500 °C не меняет вида поверхности пленки алюминия. После отжига при 600 °C, т. е. ниже, но вблизи температуры плавления алюминия, наблюдается процесс образования невысоких бугров на поверхности в результате поверхностной диффузии атомов алюминия, приводящий к агломерации алюминия (см. рис. 6, б, четвертая стр. обложки). При этом сопротивление пленки изменилось незначительно. А после отжига при температурах 700 °C и выше, т. е. превышающих температуру плавления, образовались причудливые выступы (см. рис. 6, в—г, четвертая стр. обложки).

Исследование последствий отжига пленок алюминия показало, что заметные изменения сопротивления пленки и морфологии ее поверхности начинаются лишь после отжига в течение 300 с при 600 °C, после которого пленка стала матовой. Более существенные изменения произошли после отжига при температурах выше 700 °C, т. е. выше температуры

Таблица 2

Результаты отжига однослойной металлизации из алюминиевой пленки, нанесенной на подложку кремния с покрытием из нитрида кремния

Режим обработки	Поверхностное сопротивление после отжига, Ом/кв	Вид поверхности
Без обработки	0,85	Зеркальная
500 °C, 300 с	0,43	Зеркальная
600 °C, 300 с	0,74	Матовая
700 °C, 300 с	4	Очень матовая
850 °C, 30 с	5,5	Матовая

плавления алюминия: пленка стала очень матовой из-за образования выступов (см. рис. 6, б—г, четвертая стр. обложки). Одновременно поверхностное сопротивление пленки возросло почти на порядок, что объясняется рассеянием электронов на шероховатой поверхности пленки и утончением пленки в областях между выступами. Таким образом, при отжиге выше температуры плавления алюминия происходит процесс расплавления и последующей кристаллизации алюминия, проявляющейся в образовании высоких выступов на поверхности (см. рис. 6, четвертая стр. обложки). Такие наблюдения позволили авторам работ [2, 3, 5, 6, 12] утверждать, что возникновение шероховатости поверхности металлизации Ti/Al/Ni/Au после отжига тоже есть результат плавления слоя алюминия.

Во всех случаях пленки алюминия после отжига, по данным лазерной микроскопии, не демонстрировали цветности отдельных участков поверхности пленки, как это было свойственно отожженному двухслойному покрытию титан—алюминий. Это говорит о фазовой однородности пленок алюминия и об отсутствии в них дендритов. Это значит, что в предыдущих экспериментах с отжигом двухслойного покрытия Ti/Al образование дендритов и увеличение сопротивления в сотни раз было связано именно с образованием новых интерметаллидных фаз в системе титан—алюминий.

Действительно, в экспериментах с двухслойным покрытием Ti/Al во время отжига имеет место взаимная диффузия металлов [8, 12—14], в результате которой алюминий образует с титаном различные химические соединения со строго определенным соотношением компонентов в каждом. Так, в системе титан—алюминий образуются два основных интерметаллидных соединения: TiAl и Al₃Ti [12, 15], плавящихся при соответствующих постоянных температурах ~1450 и ~1350 °C [14, 16], которые существенно выше температуры плавления алюминия (660 °C) и температур отжига. Это делает металлизацию более стабильной и надежной, так как интерметаллидные соединения более стойки к окислению и химическому травлению, чем по отдельности алюминий или титан, и их температура плавления выше, чем у алюминия. Поэтому в последующей более высокотемпературной стадии отжига двухслойное покрытие уже не плавится и не образует выступов, существенно портящих морфологию поверхности металлизации. После образования интерметаллидных соединений во время отжига имеет место формирование интерметаллидных фаз, проявляющееся в росте дендритов. Одновременно происходит образование шероховатости и впадин на поверхности покрытия, ответственных за легкую матовость поверхности этих покрытий.

То, что вторая высокотемпературная стадия отжига не сформировала такую же дендритную структуру в покрытии (см. рис. 5, четвертая стр. обложки),

как в образце после одностадийного отжига в том же режиме (см. рис. 4, 2, четвертая стр. обложки), говорит о том, что во время первой стадии отжига при температурах 400 °C и выше покрытие уже стабилизировалось за счет взаимной диффузии титана и алюминия и образования их соединений. То есть процессы взаимной диффузии и образования интерметаллидных соединений предваряют процессы роста дендритов. Эти эксперименты подтверждают идеи, заявленные в работах [9, 17], о положительном влиянии предварительного отжига при температурах 400—600 °C на результаты окончательной стадии отжига при высоких температурах 800—900 °C. Таким образом, в двухслойной металлизации титан—алюминий при отжиге в течение 300 с образование дендритов начинается при 400 °C и практически заканчивается при 500—700 °C, и последующий кратковременный отжиг в течение 30 с при 850 °C не оказывает существенного влияния. Появление жидкой фазы не отмечено ни в одном режиме отжига.

Заключение

Показано, что кристаллическая структура двухслойной металлизации и морфология ее поверхности определяются температурой отжига в азоте и его длительностью. Установлено, что в двухслойной металлизации Ti/Al даже со сравнительно низким содержанием титана во время ее отжига происходят взаимная диффузия металлов и их активное взаимодействие с образованием их химических соединений. Затем из этих соединений формируются интерметаллидные фазы, которые делают металлизацию более стойкой к последующим более высокотемпературным отжигам, окислению и химическому травлению. Процессы рекристаллизации сопровождаются увеличением поверхностного сопротивления металлизации в сотни раз. После отжига двухслойной металлизации Ti/Al возрастает ростовая шероховатость ее поверхности и образуются отдельные неровности в виде впадин, которые рассеивают свет, что приводит к тому, что поверхность металлизации становится слегка матовой. А крупные полусферические выпуклости, как это происходит у многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au, не образуются. Таким образом, гипотеза о возникновении большой шероховатости в виде большого числа куполообразных выступов на поверхности контактной металлизации приборов на основе GaN из-за каплеобразования в слое алюминия в результате его плавления при высоких температурах отжига не подтвердилась. Следовательно, в возникновении куполообразных выпуклостей на поверхности многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au большую роль играют слои никеля и золота. Как эти слои влияют на морфологию поверхности многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au после отжига, будет исследовано в следующей работе.

Библиографический список

1. **Chaturvedi, N.** Mechanism of ohmic contact formation in AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistors / N. Chaturvedi, U. Zeimer, J. Wurfl, G. Trankle // *Semicond. Sci. Technol.* – 2006. – V. 21, N 2. – P. 175–179.
2. **Abhishek, Motayed** Electrical, thermal, and microstructural characteristics of Ti/Al/Ti/Au multilayer Ohmic contacts to *n*-type Ga_N / Abhishek Motayed, Ravi Bathe, M. C. Wood, O. S. Diouf, R. D. Vispute, S. N. Mohammad. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93, N 2. – P. 1087–1094.
3. **Jacobs, B.** Towards integrated AlGa_N/Ga_N based X-band high-power amplifiers. Proefschrift / B. Jacobs. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2004. – 204 p.
4. **Vasil'ev, A. G.** SVCh-pribory i ustroystva na shirokazonnyh poluprovodnikah / A. G. Vasil'ev, Yu. V. Kolkovskii, Yu. A. Koncevoi. – M.: Tehnosfera, 2011. – 416 p.
5. **Roccaforte, F.** Nanoscale carrier transport in Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts on AlGa_N epilayers grown on Si(111) / F. Roccaforte, F. Iucolano, F. Giannazzo, A. Alberti, V. Raineri // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89, P. 022103 1–3.
6. **Jacobs, B.** Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au ohmic contact on AlGa_N/Ga_N FET structures. / B. Jacobs, M. C. J. C. M. Kramer, E. J. Geluk, F. Karouta // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 241. – P. 15–18.
7. **Kuznecov, G. D.** Omicheskie kontakty k Ga_N / G. D. Kuznecov, V. P. Sushkov, A. R. Kushkov, I. G. Ermoshin, B. A. Bilalov // *Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki.* – 2009. – N 3. – S. 4–13.
8. **Luther, B. P.** Investigation of the mechanism for Ohmic contact formation in Al and Ti/Al contacts to *n*-type Ga_N / B. P. Luther, S. E. Mohney, T. N. Jackson, M. Asif Khan, Q. Chen, J. W. Yang // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70, N 1. – P. 57–59.
9. **Yan, Wei.** Analysis of the ohmic contacts of Ti/Al/Ni/Au to AlGa_N/Ga_N HEMTs by the multi-step annealing process / Yan Wei, Zhang Renping, Du Yandong, Han Weihua, Yang Fuhua // *J. Semi-cond.* – 2012. – V. 33, N 6. – P. 064005 1–6.
10. **Xin, H. P.** Optimization of AlGa_N/Ga_N HEMT Ohmic contacts for improved surface morphology with low contact resistance. / H. P. Xin, S. Poust, W. Sutton, D. Li, D. Lam, I. Smorchkova, R. Sandhu, B. Heying, J. Uyeda, M. Barsky, M. Wojtowicz, R. Lai. – Portland (USA), 2010. – P. 149 1–4.
11. **Xin, Kong.** Role of Ti/Al relative thickness in the formation mechanism of Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts to AlGa_N/Ga_N heterostructures / Xin Kong, Ke Wei, Guoguo Liu, Xinyu Liu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V. 45. – P. 265101 1–8.
12. **Gasser, S. M.** Reaction of aluminum-on-titanium bilayer with Ga_N: Influence of the Al : Ti atomic ratio / S. M. Gasser, E. Kolawa, M.-A. Nicolet // *J. Electron. Mater.* – 1999. – V. 28. – P. 949–954.
13. Tonkie plenki. Vzaimnaya diffuziya i reakcii / Pod red. Dzh. Pouta, K. Tu, Dzh. Meiera. – M.: Mir, 1982. – 576 s.
14. **Dobos, L.** Al and Ti/Al contacts on *n*-Ga_N / L. Dobos, B. Pecz, L. Toth, Zs. J. Horvath, Z. E. Horvath, E. Horvath, A. Toth, B. Beaumont, Z. Bougrioua // *Vacuum.* – 2010. – V. 84. – P. 228–230.
15. **Klopotov, A. A.** Sistema Ti–Al. Simmetriinye aspekty / A. A. Klopotov, M. G. Dement'eva, A. I. Dolidchik, N. O. Solonichina, E. V. Kozlov // *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya.* – Tomsk, 2006. – P. 112–120.
16. **Liu, Q. Z.** A review of the metal–Ga_N contact technology / Q. Z. Liu, S. S. Lau // *Solid State Electron.* – 1998. – V. 42, N 5. – P. 677–691.
17. **Feng, Q.** The improvement of ohmic contact of Ti/Al/Ni/Au to AlGa_N/Ga_N HEMT by multi-step annealing method / Q. Feng, L. M. Li, Y. Hao, J. Y. Ni, J. C. Zhang // *Solid-State Electronics.* – 2009. – V. 53, N 9. – P. 955–958.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ с использованием оборудования ЦКП «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников», в том числе в рамках проекта «Разработка конструкции и промышленной технологии изготовления твердотельных компонентов на широкозонном материале Ga_N» № 138/2010У от 10.08.2010 г.

Авторы благодарны сотрудникам ОАО «НПП «Пульсар» с.н.с. А. В. Лютцау и с.н.с. Э. М. Темпер за проведенные рентгеноструктурные исследования.



МИСиС
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Реклама

Адрес: Ленинский проспект, д. 4,
главный корпус МИСиС,
цокольный этаж.
Тел.: (495) 638-44-28,
(495) 638-45-31

Издательский Дом МИСиС предлагает:

Научно-образовательные центры МИСиС / Колл. авторов. – М.: Издательский дом МИСиС, 2010. – 176 с.
ISBN 978-5-87623-363-9

Представлена информация о научно-образовательных центрах различного профиля Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», ориентированных на потребителя как научной продукции, так и образовательных услуг. Подобные центры — новая форма организации научно-исследовательской и учебной работы в системе высшего образования в современных рыночных условиях.

Книга представляет большой интерес для научных и инженерно-технических работников, производителей наукоемкой продукции и специалистов, занятых в областях разработки новых материалов и высоких технологий, а также для руководителей организаций и предприятий, заинтересованных в целевой подготовке высококвалифицированных специалистов.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.392

ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ

© 2013 г. И. С. Смирнов, И. Г. Дьячкова, Е. Г. Новоселова,
Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ

Исследован процесс трансформации радиационных дефектов, формируемых имплантацией протонов в кристаллы кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 100 Ом · см. Измерения проведены методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Показано, что последовательная имплантация протонов с энергией 100 + 200 + 300 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² приводит к образованию нарушенного слоя толщиной 2,4 мкм с увеличенным параметром кристаллической решетки, который формируется одновременно присутствующими комплексами радиационных дефектов вакансионного и междоузельного типов. Установлено, что в результате отжига облученных кристаллов в вакууме при температуре 600 °С происходит укрупнение радиационных дефектов обоих типов при одновременном уменьшении их количества. После отжига при температуре 1100 °С преобладают дефекты междоузельного типа. На каждой стадии трансформации дефектов оценена их мощность.

Ключевые слова: кремний, имплантация протонов, термообработка, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия.

Введение

Радиационное модифицирование полупроводников осуществляются путем контролируемого введения собственных структурных и примесных дефектов. Традиционно легирование радиационными дефектами является эффективным для управления временем жизни неравновесных носителей заряда в локальных областях приборов на основе кремния, а также для реализации механизмов обратимого лавинного пробоя через уровни радиационных дефектов [1]. Требуемых характеристик нарушенных слоев обычно достигают с помощью постимплантационной термообработки. В последнее время появились новые направления использования протонного облучения в кремниевой технологии. Так, в работе [2] показана возможность создания тонких диэлектрических слоев в поверхностных областях пластин кремния с помощью облучения низкоэнергетическими протонами. Авторами работы [3] установлен заметный рост фотолуминесценции в кремнии, облученном протонами, который связывают с формированием особых стержне-

образных комплексов радиационных дефектов междоузельной природы. При этом следует отметить, что большинство ранее выполненных исследований направлено на изучение электрофизических и оптических свойств материалов, а структурным характеристикам дефектов посвящено гораздо меньшее количество публикаций. Возможность наблюдать комплексы радиационных микродефектов обеспечивают методы трансмиссионной электронной микроскопии, однако определение их интегральных характеристик и концентрации может быть проведено только методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [4]. Цель работы — изучение природы структурных дефектов, возникающих при облучении кристаллов кремния протонами средних энергий (сотни кэВ), и определение их характеристик на разных стадиях термической обработки методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД).

Экспериментальная часть

В работе исследовали выращенные методом Чохральского в

виде слитков диаметром 40 мм кристаллы кремния n -типа проводимости с удельным сопротивлением 100 Ом·см. Образцы для исследований размером $20 \times 20 \times 2$ мм³ вырезали перпендикулярно к направлению [111]. Подготовку поверхности рабочей грани заканчивали химико-динамической полировкой. Кристаллы были последовательно имплантированы по всей поверхности протонами с энергиями $E = 100, 200$ и 300 кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻² и подвергнуты термической обработке в вакууме при температуре 600 и 1100 °С в течение 2 ч.

Съемку образцов методом рентгеновской дифрактометрии в трехкристальной схеме осуществляли по стандартной методике [4] путем измерения интенсивности рассеяния в обратном пространстве вдоль составляющих q_z и q_x , параллельных и перпендикулярных соответствующему вектору обратной решетки. Для исключения вклада от динамического пика измерения проводили с фиксированной угловой отстройкой $q_x = +30''$, превышающей ширину главного пика в сечениях $q_z = \text{const}$. Дополнительные сечения окрестностей узла обратной решетки сни-

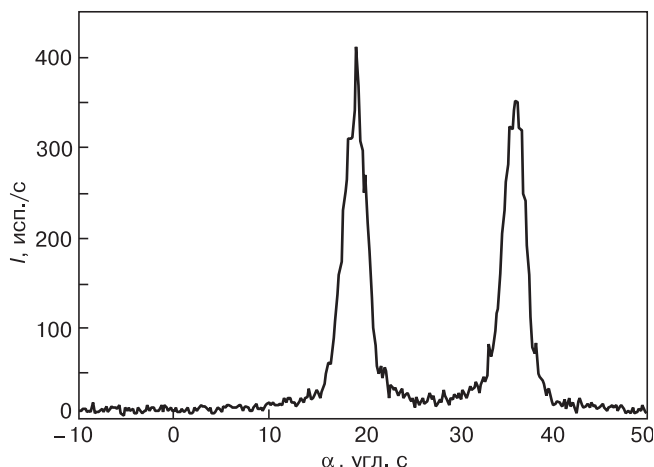


Рис. 1. Кривая ТРД от исходного кристалла кремния ($\alpha = +18''$)

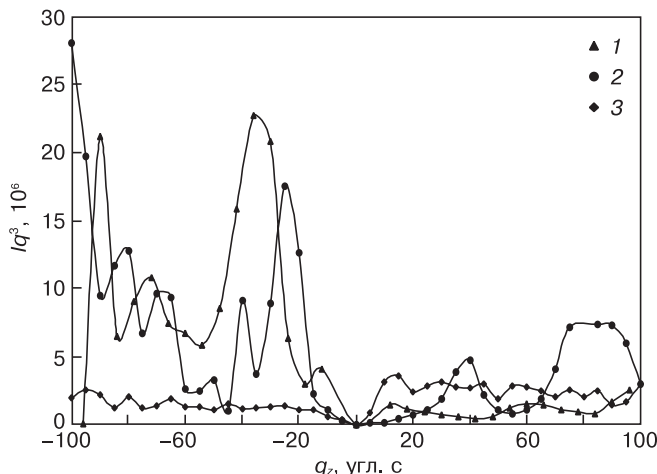


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности диффузного рассеяния вдоль направления $q_z = (\Delta\theta \cos \theta_B)/\lambda$ для кристаллов Si, облученных протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻²: 1 — после облучения $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻²; 2, 3 — после облучения и отжига при $T = 600$ и 1100 °С соответственно

мали вращением анализатора при углах отклонения образца от точного брэгговского положения, соответствующих положениям пиков интенсивности рассеяния от имплантированных слоев. Для всех образцов измерения проводили при следующих параметрах: съемка вдоль q_x — максимальный угол отворота образца $200''$, шаг отворота образца $1''$; съемка вдоль q_z — максимальный угол отворота анализатора $300''$, шаг отворота анализатора 2 — $10''$. В этих условиях площадка, зондируемая рентгеновским пучком, находилась в пределах $5 \times 0,5$ мм². Время набора импульсов выбирали, исходя из условия, чтобы в каждой точке регистрировалось $N \geq 1000$ имп., при этом относительная погрешность измерений, равная $1/\sqrt{N}$, не превышала 3 %.

Все спектры состоят из трех пиков, которые, согласно сложившейся терминологии, называют главным, диффузным и псевдопиками. Угловые положения пиков определяются величиной угла отклонения образца от брэгговского положения α . Главный пик связан с центральной частью пучка, отраженной монохроматором, и «хвостами» собственной кривой отражения образца. В нем содержится информация о структуре исследуемого монокристалла. Если образец является совершенным монокристаллом, интенсивности главного и псевдопика соизмеримы (рис. 1). В случае, если поверхностный слой кристалла имеет измененный период решетки по отношению к совершенной матрице, соотношение интенсивностей главного и псевдопиков меняется (рис. 2).

Различного рода дефекты вызывают появление на ТРД-спектрах диффузных максимумов. Их интенсивность, угловое положение, форма целиком определяются сортом дефектов. Так, если дефекты представлены кластерами сферической формы, распределенными статистически, то диффузное рассеяние будет сосредоточено в пике, положение которого определяется формулой [4]

$$\theta_k = 2\alpha \sin^2 \theta_B, \quad (1)$$

где θ_k — угловое положение максимума пика диффузного рассеяния; θ_B — угол Вульфа-Брэгга для данного отражения; α — угол отворота образца от точного брэгговского положения.

Как показано в работе [5], интенсивность асимптотического диффузного рассеяния, обусловленная присутствием дефектов, зависит от их концентрации и мощности:

$$I_{\text{dif}(q)} = N_d |f|^2 \frac{CH}{V^2 q^2} \psi(m, n), \quad (2)$$

где N_d — общее число рассеивающих центров; f — структурная амплитуда; $\mathbf{H}$ — вектор дифракции; $\mathbf{q} = \mathbf{H} - \mathbf{G}$ ($\mathbf{G}$ — ближайший к $\mathbf{H}$ вектор обратной решетки); ψ — функция, зависящая от угла между $\mathbf{q}$ и $\mathbf{H}$; m, n — орты $\mathbf{q}$ и $\mathbf{H}$ соответственно; V — объем элементарной ячейки; C — мощность дефекта, кото-

рая характеризует вызываемое дефектом изменение объема кристалла и для конкретного типа микродефекта может быть выражена через его параметры. Например, для дислокационных петель с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ и радиусом R_0 $C = \pi \mathbf{b} R_0^2$.

Результаты и их обсуждение

Была исследована зависимость интенсивности главного пика от угла поворота образца α (рис. 3). Наблюдаемое периодическое изменение интенсивности обусловлено наличием слоя с увеличенным периодом решетки. Интерференция лучей, рассеянных этим слоем и совершенной частью кристалла, создает систему периодических осцилляций, аналогичных полосам «равной толщины» в оптике видимого диапазона. По периоду этих осцилляций можно определить толщину нарушенного слоя t :

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta}, \quad (3)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ_B — угол Брэгга для системы отражающих плоскостей; $\Delta\theta$ — расстояние между двумя соседними максимумами осцилляций.

Для образца, подвергнутого последовательной имплантации протонами с энергией $E_p = 100 + 200 + 300$ кэВ, эта толщина составила $L_{nc} = 2,4$ мкм. Это значение хорошо коррелирует с ранее сделанными оценками [6] и свидетельствует о том, что такая многоступенчатая имплантация позволяет формировать толстые нарушенные слои с достаточно однородным распределением радиационных дефектов и вызванных ими деформаций. Наличие такого слоя позволило провести измерения интенсивности диффузного рассеяния, связанного с дефектами.

Зафиксированные в экспериментах авторов пики диффузного рассеяния в большинстве случаев не подчиняются зависимости (1), что свидетельствует об их более сложном строении или об упорядоченном расположении анизотропных кластеров радиационных дефектов.

Для определения количественных характеристик дефектов были построены зависимости интенсивности диффузного рассеяния от знака и величины q_z — составляющей вектора рассеяния (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что во всех изученных случаях в образцах присутствуют дефекты с противоположным знаком дилатации (вакансионного и междоузельного типа). Область отрицательных q_z соответствует рассеянию дефектами вакансионного типа, а область положительных q_z — междоузельного. Непосредственно после облучения преобладающей является интенсивность диффузного рассеяния на дефектах вакансионного типа. Если считать, что количество введенных облучением междоузельных и вакансий одинаково, то это может быть связано с очень малой мощностью дефектов междоузельного ти-

па. Можно предположить, что это мелкие кластеры междоузельных атомов. В этом состоянии образца менее подвижные вакансионные дефекты сосредоточены в области формирования каскада смещений. Концентрация таких областей значительно меньше, однако они обладают большей мощностью, что обуславливает высокую интенсивность диффузного рассеяния в области отрицательных q_z . Это обстоятельство позволяет выделить на зависимости $Iq^3(-q_z)$ серию осцилляций. В соответствии с теорией, развитой в работе [7], появление таких осцилляций связано с интерференцией лучей, диффузно-рассеянных на дефектах характерного размера. Период этих осцилляций определяет мощность дефектов:

$$C = \frac{1}{H(q_2^{2/3} - q_1^{2/3})^3}, \quad (4)$$

где $q_i, i = 1, 2$ — координаты двух соседних максимумов на графике $Iq^3 = f(q)$.

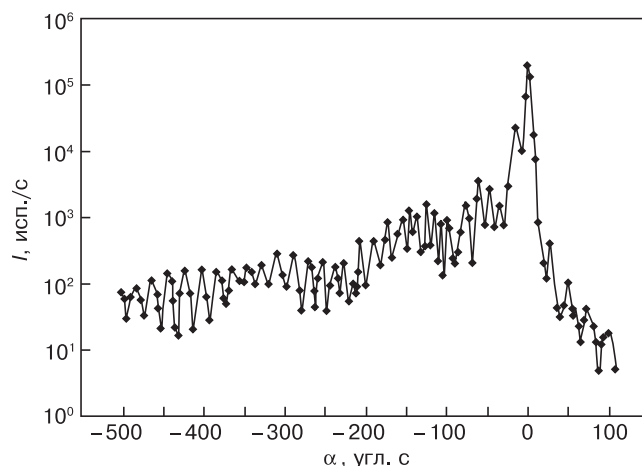


Рис. 3. Экспериментально измеренная зависимость интенсивности главного пика вдоль направления q_z в окрестности узла $[[333]]$ обратной решетки для кристалла кремния, облученного протонами с энергией $E_p = 100 + 200 + 300$ кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$

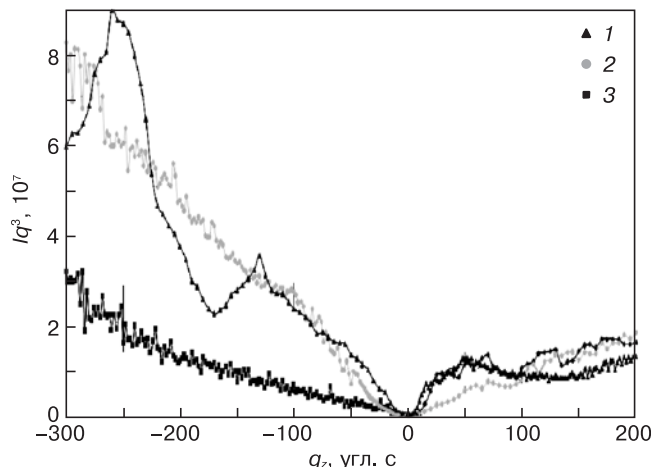


Рис. 4. Угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния в окрестности узла обратной решетки $[[111]]$ вдоль направления $q_z = (\Delta\theta \cos\theta_B)/\lambda$ для кристаллов Si, облученных протонами с энергией $E = 100 + 200 + 300$ кэВ и $D = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$: 1 — сразу после облучения; 2, 3 — после облучения и отжига при $T = 600$ и 1100 °C соответственно

Для кривой (1) на рис. 4 это соответствует мощности $3 \cdot 10^{-5}$ мкм³.

Кривая (2) на рис. 4 относится к тому же образцу, подвергнутому отжигу при температуре 600 °С. Очевидно, что в результате отжига происходит перераспределение интенсивности диффузного рассеяния в областях q_z разных знаков. Общая интенсивность, связанная с дефектами вакансионного типа, уменьшилась и выросла интенсивность диффузного рассеяния на дефектах междоузельного типа. Уменьшение интенсивности диффузного рассеяния связано с исчезновением определенной доли дефектов в результате отжига и одновременным изменением их размеров, а может быть и формы. Так, для дефектов вакансионного типа мощность, оцениваемая из периода осцилляций интенсивности диффузного рассеяния, увеличилась до значения $8 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Интенсивность диффузного рассеяния для дефектов междоузельного типа возросла вследствие увеличения их мощности. На зависимости $Iq^3(+q_z)$ появились три осцилляции, период которых отвечает мощности $7 \cdot 10^{-4}$ мкм³. Для оценки геометрических размеров дефектов преобладающего типа необходимы дополнительные данные об их природе. По-видимому, такие данные можно получить с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

При повышении температуры отжига до 1100 °С (см. рис. 4, кривая 3) интенсивность диффузного рассеяния на вакансионных дефектах резко падает, а период осцилляций уменьшается, отражая дальнейшее увеличение мощности этих дефектов при снижении их концентрации. Интенсивность диффузного рассеяния на междоузельных дефектах изменяется слабо. По сравнению с исходным состоянием рассеяние на этом типе дефектов начинает превалировать. Мощность дефектов этого типа растет, достигая значения $6 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Известно [8], что в имплантированных кристаллах кремния в результате отжига формируются дислокационные петли междоузельного типа. Очевидно, что наблюдаемые изменения интенсивности диффузного рассеяния в области $+q_z$ связаны с процессами роста таких петель.

Заключение

Методом ТРД показано, что в результате последовательного облучения протонами с энергией

$E = 100 + 200 + 300$ кэВ и дозой $D = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻² в исследованных кристаллах кремния формируется слой с увеличенным параметром кристаллической решетки, толщина которого составляет 2,4 мкм.

На основе анализа угловых зависимостей интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что после облучения в кристалле одновременно присутствуют комплексы радиационных дефектов вакансионного и междоузельного типов. Мощность преобладающих вакансионных дефектов составила $3 \cdot 10^{-5}$ мкм³.

Установлено, что в результате отжига облученных кристаллов в вакууме при температуре 600 °С происходит трансформация радиационных дефектов. Мощность вакансионных дефектов увеличивается до $8 \cdot 10^{-3}$ мкм³, а междоузельных — до $7 \cdot 10^{-4}$ мкм³.

В результате отжига облученных кристаллов при температуре 1100 °С преобладающими становятся дефекты междоузельного типа, мощность которых достигает $6 \cdot 10^{-3}$ мкм³. Предположительно, такими дефектами являются дислокационные петли.

Библиографический список

1. Kozlovskii, V. V. Modificirovanie poluprovodnikov puchkami protonov / V. V. Kozlovskii. — S.-Pb.: Nauka, 2003. — 268 s.
2. Zinchuk, O. Formation of insulating oxygen containing layer on the silicon wafer surface using low-temperature hydrogenation / O. Zinchuk, N. Drozdov, A. Fedotov, A. Mazanik, A. Saad, S. Kobeleva, A. Patryn, V. Pilipenko, A. Pushkarchuk // J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics — 2008. — V. 19. — P. S273—S276.
3. Gerasimenko, N. N. Radiation defects as nanocrystals in bulk crystalline silicon / N. N. Gerasimenko, V. V. Kozlovskii, A. N. Mikhailov // Book of abs. 25-th Internat. Conf. on Defects in Semiconductors. — 2009. — P. 250—251.
4. Bouen, D. K. Vysokorazreshayushaya rentgenovskaya diffraktometriya i topografiya / D. K. Bouen, B. K. Tanner. — S.-Pb.: Nauka, 2002. — 274 p.
5. Larson, B. C. X-ray diffuse scattering near bragg reflections for the study of clustered defects in crystalline materials / B. C. Larson — Diffuse scattering and the fundamental properties of materials. — N.-Y. (NY): Momentum Press, 2009.
6. Astahov, V. P. Sozdanie narushennykh sloev v kremnii dlya upravleniya harakteristikami $p-i-n$ -fotodiodov / V. P. Astahov, N. V. Kuznetsov, I. G. Saharova, I. S. Smirnov, G. G. Solov'ev, K. V. Sorokin // Izv. vuzov. Materialy elektron. tehniki — 2001. — N 1. — P. 16—19.
7. Lomov, A. A. Asimtoticheskoe diffuznoe rasseyanie rentgenovskikh luchej v monokristallakh GaAs, legirovannykh kremniem / A. A. Lomov, V. A. Bushuev, R. M. Imamov, K. Bokki, P. Francozi // Kristallografiya. — 1999 — T. 44, N 4. — P. 674—683.
8. Pan, G. Z. Silicon light emissions from boron implant-induced defect engineering / G. Z. Pan, R. P. Ostroumov, L. P. Ren, Y. G. Lian, K. L. Wang // J. Non-Crystalline Solids. — 2006. — V. 352. — P. 2506—2509.

Исследование осуществлено в рамках программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2012 г.

Алфавитный список авторов статей

Cröll Arne — Prof. Dr., Director of Institute of Geosciences of Albert-Ludwigs-Universität, Hermann-Herder-Str. 5, D-79104 Freiburg, Germany.

Аветисов Игорь Христофорович — доктор хим. наук, профессор, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Аветисов Роман Игоревич — аспирант, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Аккузина Алина Александровна — аспирант, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Акчурин Рауф Хамзиневич — профессор, доктор техн. наук., заведующий кафедрой, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: akchurin@mitht.ru

Аникеев Н. А. — аспирант, инженер кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, 400062, г. Волгоград, Университетский просп., д. 100.

Антипов Андрей Алексеевич — инженер, ООО «Галлий-Н», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: andrey.antipov@nitride-crystals.com.

Бузанов Олег Алексеевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «ФОМОС Материалс», 105023, г. Москва, ул. Буженинова, д. 16, e-mail: buzanov@newpiezo.com

Быков Александр Сергеевич — кандидат техн. наук, ассистент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: alexx1349@mail.ru

Ванюхин Кирилл Дмитриевич — инженер, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31.

Воронова Марина Игоревна — научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: mvorona@bk.ru.

Говорков Анатолий Васильевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: avgovorkov@gmail.com.

Гоник Михаил Александрович — кандидат техн. наук, директор, ООО «Центр материаловедения «Фотон», 601655 г. Александров, ул. Ческа Липа, д. 10.

Григорян Седрак Гургенович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Доронин Владимир Дмитриевич — аспирант, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: doroninvdt@gmail.com.

Дренин Андрей Сергеевич — инженер, каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Дьякова Ирина Геннадьевна — кандидат физ.-мат. наук, старший преподаватель, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@miem.edu.ru.

Емелин Евгений Валерьевич — кандидат физ.-мат. наук, ФГБНУ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 124232, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 6.

Жуков Роман Николаевич — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: rom_zhuk@mail.ru.

Запорожкова И. В. — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Волгоградский государственный университет, 400062, г. Волгоград, Университетский просп., д. 100.

Зараменских Ксения Сергеевна — старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: gradan@mail.ru.

Захарченко Роман Викторович — инженер, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31.

Каргин Николай Иванович — доктор техн. наук, профессор, начальник управления развития перспективных исследований, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: krgn@ya.ru

Киселев Дмитрий Александрович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: dm.kiselev@mis.ru.

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Кожухова Елена Абрамовна — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: kozhukhova@gmail.com.

Козлов Владимир Валентинович — Институт нефтехимического синтеза РАН, 117912, Москва, Ленинский просп., д. 29.

Костикова Анна Владимировна — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kostikova89@mail.ru.

Ксенич Сергей Владимирович — ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: sssr007@mail.ru

Кубасов Илья Викторович — студент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kubasovilya@gmail.com

Кузнецов Михаил Сергеевич — старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: gradan@mail.ru.

Курешов Владимир Александрович — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: ku7vlad@yahoo.com

Курин Сергей Юрьевич — инженер, ООО «Галлий-Н», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: sergey.kurin@nitride-crystals.com.

Лавров Сергей Дмитриевич — кандидат физ.-мат. наук, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики.

Лагов Петр Борисович — кандидат техн. наук, доцент, каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: lagov2000@mail.ru.

Леднев Артем Михайлович — аспирант, каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Лисицкий Игорь Серафимович — кандидат техн. наук, зав. лабораторией, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: gradan@mail.ru.

Мазалов Александр Владимирович — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: AleksandrMzl@yandex.ru

Макаров Николай Александрович — доктор техн. наук, профессор, кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Макаров Юрий Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, генеральный директор, ООО «Галлий-Н», Nitride Crystals Inc., 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: yuri.makarov@nitride-crystals.com.

Малинкович Михаил Давыдович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: malinkovich@yandex.ru

Мармалюк Александр Анатольевич — доктор техн. наук., технический директор, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: A.Marmalyuk@siplus.ru

Нгуен Хонг Вьет — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4

Новоселова Елена Григорьевна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@miem.edu.ru.

Падалица Анатолий Алексеевич — главный технолог, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: A.Padalitsa@siplus.ru

Папченко Борис Петрович — научный сотрудник, Национальный исследовательский университет «ИТМО», 197101, г. Санкт-Петербург, просп. Кронверкский, д. 49, e-mail: b.p.papchenko@gmail.com.

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: parkh@rambler.ru

Пашков М. В. — Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31.

Петрова Ольга Борисовна — кандидат хим. наук., доцент, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Поляков Александр Яковлевич — ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: aypolyakov@gmail.com

Попкова А. В. — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Роговский Евгений Станиславович — аспирант, каф. ППЭ и ФПП, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Рошупкин Дмитрий Валентинович — доктор физ.-мат. наук, ФГБНУ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, 124232, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 6.

Сабитов Дамир Равильевич — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: D.Sabitov@siplus.ru

Сагалова Тамара Борисовна — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Сайфутяров Расим Равильевич — аспирант, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Сахаров Сергей Александрович — ОАО «ФОМОС Материалс», 105023, г. Москва, ул. Буженинова, д. 16.

Сейдман Лев Александрович — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: seidl@yandex.ru.

Скрылева Елена Александровна — ведущий инженер, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: easkryleva@gmail.com.

Смирнов Игорь Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, профессор, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@miem.edu.ru.

Смирнов Николай Борисович — старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, с. 1, e-mail: nbsmirnov@gmail.com.

Табачкова Наталья Юрьевна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: ntabachkova@gmail.com.

Усков Александр Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер-технолог, ООО «Галлий-Н», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: sasha.us@mail.ru.

Хелая Хейки Илмари — Ph. D., CTO, Nitride Crystals Inc., 181 E Industry Court, Suite B, Deer Park, NY 11729, e-mail: heikki.helavala@nitride-crystals.com.

Хомяков Андрей Владимирович — ведущий инженер, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Чередниченко Александр Генрихович — кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, кафедра химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Щербачев Кирилл Дмитриевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: chterb@mail.ru.

Эйдельман Ксения Борисовна — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, I. S. Lisitsky, M. S. Kuznetsov, K. S. Zaramenskiy and A. Y. Polyakov,
Joint Stock Company «Giredmet»

The Influence of Growth Conditions and Donor Doping on Conductivity Mode and Deep Traps Spectra in TlBr Single Crystals 4

Studies of electrical characteristics, deep traps spectra, microcathodoluminescence (MCL) spectra of undoped and donor (Pb, Ca) doped TlBr crystals as influenced by growth conditions (Br pressure, Ar pressure, growth in air) are presented. It is shown that, for the 85–320 K temperature range, the crystal conductivity was determined not by ionic conductance but by the density of electrons and holes supplied by the ionization of deep centers. Centers with activation energies of 1–1.2 eV that pin the Fermi level in donor doped crystals are shown to play a prominent role in the recombination of nonequilibrium charge carriers. In undoped crystals the Fermi level is pinned near $E_v + 0.8$ eV and these centers are also active in the recombination of charge carriers and are responsible for the MCL band peak near 1.85 eV. The temperature dependence of photocurrent in undoped crystals is strongly influenced by electron trapping on relatively shallow centers located 0.1–0.2 eV below the conduction band edge. Deep traps spectra revealed the presence of centers with activation energies 0.36, 0.45, 0.6 eV whose concentration increases with donor doping. Doping with Pb or Ca increases the dark resistivity of the crystals by about an order of magnitude, but Pb doping enhances the density of deep traps, which is not favorable for use of this material in radiation detectors.

Key words: TlBr, deep levels, photoinduced current transient spectroscopy of deep traps, microcathodoluminescence, radiation detectors, ionic conductance, electronic conductance.

M. A. Gonik^{1,2}, A. Cröll³, *¹Termo Heat Engineering Research Center, ²Foton Materials Science Center, ³Crystallography, Institute of Geosciences of Albert-Ludwigs-Universität*

Possibility of Growing Bulk Si–Ge Crystals Using Axial Heat Flow Method near the Crystallization Front 12

A technique for crucibleless growth of single-crystal silicon and its alloys with germanium is developed. For this purpose, the setup of floating zone method was used, which was equipped with additional so-called AHP heater. The heater forms around itself a melt zone that is suspended between the growing crystal, the feeding rod and correspondingly the bottom and the top surfaces of the AHP heater by forces of surface tension. To protect the graphite casing of the heater against the aggressive action of molten silicon, the casing surface was coated with SiC having a special nano-crystalline structure. The system of automation control of the AHP crystallization mode is described. It allows controlling the thermal field near the growing crystal with an accuracy of about 0.05–0.1 K. Numerical computations of heat and mass transfer during the solidification of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloy with a 2% Si content, as well as shaping of the free Si–Ge melt surface during the crystal pulling were performed. Uniform bulk crystals were obtained. The range of the highest melt layer at which the shaping process remains stable was found to be 10–20 mm. The grown As-doped Si single crystals showed to have strong twinning directly caused by presence of the SiC inclusions revealed in the crystal bulk. The possibility to achieve a convex and nearly flat shape of the interface by means of the AHP heater was proved. The layered mechanism of Si crystallization was found to be present during crystal growth on a seed in the [111] direction, with the faceted area under certain conditions occupying almost the entire crystal cross section.

Key words: floating zone device and method, in-melt heater, silicon, faceted growth, linear and point defects

R. I. Avetisov, O. B. Petrova, A. A. Akkuzina, A. V. Khomyakov, R. R. Saifutayarov, A. G. Cherednichenko, T. B. Sagalova*, N. A. Makarov and I. Ch. Avetissov, D. I. Mendelev *Russian University of Chemical Technology, *National University of Science and Technology «MISIS»*

New Hybrid Materials for Organic Lightemitting Diode Devices ... 20

We studied regularities of polymorphous transitions in high-purity powder preparations of metal complex of 8-hydroxyquinoline with aluminum, gallium and indium (Meq_3 , where $\text{Me} = \text{Al, Ga, In}$) in the 300–712 K temperature range. According to the results of luminescent and Raman spectra measurements combined with XRD analysis, the general pattern of the polymorphous transitions in all the investigated compounds is $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$.

Hybrid materials (HM) were synthesized based on borate glass matrix with 0.02–0.1 wt % Meq_3 . Bulk samples were obtained by melting, and HM thin films were produced by high vacuum deposition. The luminescent properties of the hybrid materials were studied at room temperature. For the

bulk HM an increase in the synthesis duration resulted in the shift of the maximum luminescence peak towards short wavelengths relative to that of pure $\delta(\gamma)\text{-Meq}_3$ by 40 nm for Alq_3 , 15 nm for Gaq_3 , and 10 nm for Inq_3 .

Key words: metal complex, organic luminophor, polymorphism, hybrid material, electroluminescence.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

O. A. Buzanov, S. A. Sakharov, D. V. Roshchupkin¹, E. V. Emelin¹ and S. D. Lavrov², *FOMOS Materials Co., ¹Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, ²Moscow State Technological University of Radio Engineering, Electronics and Automatics*

LiTaO₃: a Multifunctional Crystal for Opto– and Acoustoelectronics 24

Results of application of a ferroelectric LiTaO₃ crystal in opto– and acoustoelectronics are presented. The large values of the piezoelectric constants in the LiTaO₃ crystal are favorable for designing bulk acoustic wave resonators. The possibility of direct electron beam repolarization of LiTaO₃ crystals was used for the fabrication of ferroelectric domain structures sizing from few nanometers to tenth micrometers. The regular domain structures in the LiTaO₃ crystal were used as an optical diffraction grating and for the generation of second-harmonic optical radiation.

Key words: ferroelectric LiTaO₃ crystal, electron-beam repolarization, BAW-resonators

A. S. Bykov, S. G. Grigoryan, R. N. Zhukov, D. A. Kiselev, S. V. Ksenich, I. V. Kubasov, M. D. Malinkovich and Yu. N. Parhomenko,
National University of Science and Technology «MISIS»

Formation of Bidomain Structure in Single Crystal Lithium Niobate Qafers Using Steady-State External Heating Method ... 27

The method of bidomain structure synthesis in lithium niobate single crystal wafers based on the formation of a specific temperature gradient across the sample thickness has been developed. The lithium niobate wafer placed between two silicon wafers was heated due to the absorption of light annealing system radiation by silicon. The work cell design allows one to form and control the power of thermal fluxes entering the ferroelectric wafer thus creating temperature gradients required for a controlled process of formation of two domains with opposite polarization vectors («head to head» domain structure). The efficiency of light absorption for the formation of external thermal sources that allow one to implement symmetric and asymmetric heating, determining the position of the conditional surface with the zero temperature gradient and consequently the position of the domain boundary is experimentally confirmed.

In a lithium niobate wafer 1.6 mm in thickness and 60 mm in length, a symmetrical bidomain structure with opposite polarization vectors was formed. The bending strain of cantilevered samples vs applied voltage was investigated in the –300 to +300 V voltage range, the strain amplitude being more than 35 μm . The measurements showed a high linearity and repeatability of the bias voltage vs bending strain curve.

Key words: bidomain structure, lithium niobate single crystal, light heating, stationary thermal fluxes, electromechanical actuators.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

I. V. Zaporotskova, N. A. Anikeev, L. V. Kozhitov* and A. V. Popkova*, *Volgograd State University, *National University of Science and Technology «MISIS»*

Theoretical Investigation of the Hydrogenation Process in Single- and Double-Layered Pyrolyzed Acryl–Nitril Nanopolymer 34

The article reports a theoretical quantum chemical study of the adsorption mechanisms in atomic and molecular hydrogen on the surface of an advanced polymeric material – pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN). Three variants of atomic hydrogen orientation and five variants of molecular hydrogen orientation over one- and two-layer PPAN surface have been considered. The variants differed in the positions of nitrogen atoms in the close vicinity of a selected adsorption center in the polymer. Potential adsorption energy profiles of atomic hydrogen and hydrogen molecules have been constructed and analyzed, and the main power and geometrical characteristics of the processes have been defined. Charge redistributions in the systems have been studied. We show that neither a hydrogen atom, nor a hydrogen molecule can be adsorbed over the hexagon center of single-layer PPAN surfaces, and in other cases chemical adsorption occurs. For adsorption over the surface of two-layer PPAN, any orientation variants of a hydrogen molecule are possible. A negative influence of nitrogen atom of the polymer surface on the efficiency of atomic hydrogen adsorption has been established, whereas its influence on the adsorption of molecular hydrogen is positive.

Key words: pyrolyzed polyacrylonitrile, atomic hydrogen, molecular hydrogen, hydrogenation, adsorption, potential energy profile.

L. V. Kozhitov¹, N. Ch. V'et¹, A. V. Kostikova¹, I. V. Zaporotskova², and V. V. Kozlov³, ¹National University of Science and Technology «MISIS», ² Volgograd State University, ³Institute for Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

The Simulation of Carbon Material Structure Based on Polyacrylonitrile Obtained under IR Heating..... 39

We have for the first time determined using the MNDO semiempirical quantum chemical model for a carbon material (CM) structure based on heat treated polyacrylonitrile (PAN) that an increase in the N content from 14 to 18 atoms in CM monoatomic layers $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, and $C_{42}N_{18}H_{14}$ and in the H content from 12 to 22 atoms in CM monoatomic layers $C_{44}N_{16}H_{12}$ and $C_{44}N_{16}H_{22}$ leads to a decrease in the binding energy (E_b) from 7.40 and 7.12 to 6.88 and 6.25 eV, respectively, and to an increase in the difference between the maximum and minimum bond length (Δl), between the maximum and minimum valence angle ($\Delta \theta$), and between the maximum and minimum local charge (Δq) from 0.176 Å, 12.0°, and 0.487 to 0.238 Å, 20.8°, and 0.613, respectively, and promotes curving of the CM structure. Quantum chemical simulation results are confirmed by the element analysis of the CM specimens and $FeNi_3/C$ nanocomposite. When the IR heating temperature was increased from 30 to 500 °C, the concentrations of N (C_N) and H (C_H) in the CM and in the $FeNi_3/C$ nanocomposite decreased from 27 to 18 and 10 wt. % and from 6 to 1 and 0.5 wt. %, respectively.

Key words: polyacrylonitrile, simulation, structure, heating, nitrogen, carbon

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

A. V. Mazalov¹, D. R. Sabitov¹, V. A. Kureshov¹, A. A. Padalitsa¹, A. A. Marmalyuk^{1,2} and R. Kh. Akchurin², ¹Sigm Plus Co., ²Moscow State University of Fine Chemical Technologies

Research of Acceptor Impurity Thermal Activation in GaN: Mg Epitaxial Layers 43

The effect of thermal annealing of GaN:Mg layers on acceptor impurity activation has been investigated. Hole concentration increased and mobility decreased with an increase in thermal annealing temperature. The sample annealed at 1000 °C demonstrated the lowest value of resistivity. Rapid thermal annealing (annealing with high heating speed) considerably improved the efficiency of Mg activation in the GaN layers. The optimum time of annealing at 1000 °C has been determined. The hole concentration increased by up to 4 times compared to specimens after conventional annealing.

Key words: gallium nitride, GaN, MOCVD, Metal–organic chemical vapor deposition, rapid thermal annealing, magnesium bis–cyclopentadienyl, (Cp_2Mg), doping, p –type.

S. Yu. Kurin¹, V. D. Doronin², A. A. Antipov¹, B. P. Papchenko³, H. Helava⁴, M. I. Voronova⁵, A. S. Usikov¹, Yu. N. Makarov^{1,4} and K. B. Eidel'man⁵, ¹GaN–Crystals Ltd., ²National Research Nuclear University «MEPhI», ³National Research University «ITMO», ⁴Nitride Crystals Inc., ⁵National University of Science and Technology «MISIS»

Photoconverters in Solar Splitting System..... 46

This paper presents results on the simulation of photo converters in a spectral splitting system where solar radiation is separated into three spectral ranges ($\Delta\lambda_1 < 500$ nm, $\Delta\lambda_2 = 500$ –725 nm and $\Delta\lambda_3 > 725$ nm) by means of dichroic filters and then converted to electrical energy by photoconverters based on InGaP/GaN, GaAs/AlGaAs single–junction heterostructures and monocrystalline silicon c–Si. Special attention is paid to the absorption spectrum spreading due to more efficient conversion of the ultraviolet part of the spectrum. The total efficiency of the system varies from 21% to 37% depending on the design of heterostructures.

Key words: solar cell, spectral splitting, gallium nitride, gallium arsenide, photoconverter, Fresnel lens, dichroic filter.

P. B. Lagov, A. S. Drenin, E. S. Rogovskii and A. M. Lednev, National University of Science and Technology «MISIS»

Research of Possibilities for Improving the Energy and Mass Parameters of Solar Cells Using Plasma-Chemical Etching 51

Possible process options for thinning semiconductor substrates have been analyzed. Experiments have been conducted to assess the efficiency of plasma–chemical etching of (100) orientation single crystal germanium substrates used for growing heteroepitaxial structures of multi–cascade solar cells based on A^3B^5 semiconductor compounds. The specimens were etched on a reactive ion etching instrument with an induction type high–density plasma source in (SF_6 : Ar = 2 : 1) gas mixture through various photoresist masks. For FP–383 photoresist masks with 2, 4 and 6.5 μm windows, the etched layer was 20 μm in depth. For a FN–11 photoresist mask with a 95 μm window, etching reached a depth of 58 μm . The FP–383 masks exhibited thinning from 1.5 to 0.87 μm , and the FN–11 mask thinned from 10 to 8 μm .

We show that the etching rate which was 2.1–3.3 $\mu m/min$ decreases with an increase in mask window width following a power law. We have concluded that plasma–chemical etching is a promising tool for improving the energy and mass parameters of multi–cascade solar cells with conventional and metamorphic structures at the final stage of their fabrication.

Keywords: germanium, multi–cascade solar cell, plasma–chemical etching, etching rate.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

E. A. Skryleva, N. Yu. Tabachkova, K. D. Scherbachev and M. I. Voronova, National University of Science and Technology «MISIS»

Investigation of Effects Induced by Weak Magnetic Fields in Iron Powders..... 54

The effect of magnetic field treatment on the structure and chemical composition of reduced iron powders has been studied. The methods of transmission electron microscopy, X–ray diffraction and X–ray photoelectron spectroscopy have been used, and corrosion rate has been measured. We show that the processing of powders in an installation having an alternating magnetic field of 0.1 T and a frequency of 21 Hz does not result in any changes to the structure and phase composition.

Reduced iron powder particles are spherical; the average diameter is of 2–3 microns, the particles being covered with an amorphous shell. Surface chemical composition studies have shown the shell to be a layer of natural ferric oxide/hydroxide forming in air. A method has been developed for determining the thickness of the oxide shell covering the spherical particles based on the relation of photoelectron lines intensities of the zero–valent and oxidized iron. We show that the shell thickness in magnetic field treated specimens is by 10–20% less than that in untreated powder. Corrosion rate measurements in a corrosive environment have shown that magnetic treatment significantly reduces the oxidation rate of the powders: the more the processing time, the lower the corrosion rate.

Key words: iron powders, magnetic field treatment, structural parameters, chemical composition, oxide coating.

K. D. Vanyukhin, R. V. Zakharchenko, N. I. Kargin, M. V. Pashcov and L. A. Seidman, IFNE NRNU «MEPhI»

Research of Structure and Surface Morphology of Two–Layer Contact Ti/Al Metallization 60

Ti/Al/Ni/Au metallization widely used in the technology of GaN base devices have a very important imperfection: rough surface. There are different opinions about the causes of this imperfection: balling–up of molten aluminum or the appearance intermetallic melt phases in the Au–Al system. To check the effect of the former cause, we have studied the formation of rough surface after annealing of Ti/Al metallization which is used as a basis of many metallization systems for GaN. The substrates were made from silicon wafers covered with Si_3N_4 films (0.15 microns). On these substrates we deposited the Ti(12 nm)/Al(135 nm) metallization system. After this deposition the substrates were annealed in nitrogen for 30 s at 850 °C. The as–annealed specimens were tested for metallization sheet resistivity, appearance and surface morphology. We have shown that during annealing of the Ti/Al metallization system, mutual diffusion of metals and active interaction with the formation of intermetallic phases occur. This makes the metallization system more resistant to following anneals, oxidation and chemical etching. After annealing the surface of the Ti/Al metallization system becomes gently matted. However, large hemispherical convex areas (as in the Ti/Al/Ni/Au metallization system) do not form. Thus, the hypothesis on the balling–up of molten aluminum on the surface of the Ti/Al metallization system has not been confirmed.

Key words: ohmic contacts, contact metallizations, GaN, titanium–aluminum metallization, electron beam deposition method, thermal annealing of metallization.

ATOMIC STRUCTURES AND METHODS OF STRUCTURAL INVESTIGATIONS

I. S. Smirnov, I. G. Dyachkova and E. G. Novoselova, Moscow Institute of Electronics and Mathematic, Higher School of Economics

High–Resolution X–ray Diffractometry of Proton Irradiated Silicon..... 66

We have studied the transformation of radiation defects generated by proton implantation in n –type silicon crystals with a resistivity of 100 $\Omega \cdot cm$. The measurements were conducted using high–definition X–ray diffraction (HDD). We show that sequential implantation of protons with energies of 100 + 200 + 300 keV and a fluence of $2 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ results in the formation of a damaged layer with an increased lattice parameter and a thickness of 2.4 nm. This layer is formed by radiation–induced defects both of vacancy and interstitial types. Vacuum annealing of the irradiated crystals at 600 °C enlarges the radiation–induced defects while reducing their number. After annealing at 1100 °C interstitial type defects prevail.

Key words: silicon, H^+ implantation, annealing, high–definition X–ray diffractometry.