

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ** 2'13

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, С. П. Кобелева

Ответственный секретарь редакции

А. А. Космынина

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф.

Асеев А. Л., акад. РАН

Белогорохов А. И., д-р физ.-мат. наук, проф.

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.

Гераськин В. В., д-р физ.-мат. наук, проф.

Гуляев Ю. В., акад. РАН

Дашевский М. Я., проф.

Двуреченский А. В., проф., член-кор. РАН

Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук

Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф.

Кибизов Р. В., канд. физ.-мат. наук

Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф.

Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф.

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».

Фото на обложке — микрофотография порошка гексаферрита стронция, измельченного в воде (предоставлено авторами статьи «Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в воде и толуоле с последующим отжигом» Т. А. Булатовым, С. В. Кетовым, В. П. Менушенковым и Ю. Д. Ягодкиным, см. с. 65—68).

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 02.09.2013. Формат 60×90/8. Печать офсетная.

Бумага мелованная. Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

Редактор М. И. Воронова, корректор К. С. Чарчян

Набор М. В. Саморукова, компьютерный дизайн, верстка А. А. Космынина

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

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2013

© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2013

© НИТУ «МИСиС», 2013

СОДЕРЖАНИЕ №2(62), 2013

Ю. Ю. Эрвье

О накоплении примеси в адсорбционном слое в процессе легирования при молекулярно–лучевой эпитаксии 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

В. Е. Рогалин

Прозрачные материалы для мощных импульсных CO₂–лазеров 11

Е. И. Поздняков, В. А. Воробьев, О. Я. Манаширов

Синтез и исследование ИК–люминесценции твердых растворов (Y_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂ при лазерном возбуждении 19

Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, О. А. Бузанов

Формирование сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах LiTaO₃ методом прямой электронно–лучевой переполаризации 23

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

М. М. Филиппов, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар, Ю. В. Бабушкин

Применение математической модели для сопровождения процесса выращивания кристаллов в многозонных термических установках 26

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С. В. Михляев

Оптический мониторинг выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава методом Чохральского 32

Л. С. Лунин, Г. Я. Карапетян, В. Г. Днепровский, В. Ф. Катаев

Датчик перемещения на поверхностных акустических волнах 39

А. С. Гусев, С. М. Рындя, А. В. Зенкевич, Н. И. Каргин, Д. В. Аверьянов, М. М. Грехов

Исследование морфологии и структуры тонких пленок 3C–SiC на кремнии методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии 44

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

В. А. Гусев, В. В. Старков, А. В. Тетерский

Солнечные элементы с зарядовой подкачкой: теоретические перспективы и технологические аспекты применения 49

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, П. В. Середин,

Д. А. Минаков, Б. Л. Агапов, В. Н. Ципенюк

Влияние обработки поверхности пористого кремния в растворе полиакриловой кислоты на его фотoluminesцентные свойства 55

К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, Л. А. Сейдман

Технологические особенности формирования прозрачных проводящих контактов из пленки ITO для светодиодов на основе нитрида галлия 60

Т. А. Булатов, С. В. Кетов, В. П. Менушенков, Ю. Д. Ягодкин

Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в воде и толуоле с последующим отжигом 65

С. Н. Нагорных, В. И. Павленков, А. Н. Михайлов, А. И. Белов,

В. А. Бурдов, Л. В. Красильникова, Д. И. Крыжков, Д. И. Тетельбаум

О температурной зависимости фотoluminesценции квантовых точек кремния 68

CONTENTS AND ABSTRACTS 73

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 75

УДК 621.315.592:621.793

О НАКОПЛЕНИИ ПРИМЕСИ В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ В ПРОЦЕССЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО–ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2012 г. Ю. Ю. Эрвье

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Предложена модель захвата и поверхностной сегрегации примеси при легировании в условиях молекулярно–лучевой эпитаксии. Сделано предположение, что встраивание примеси в поверхностный слой легируемого кристалла происходит как в результате блокирования атомов примеси в изломах на ступенях атомами основного вещества, так и путем обмена адсорбированных атомов примеси с атомами основного вещества в поверхностном слое. Поверхностная сегрегация рассмотрена как накопление примеси в адсорбционном слое вследствие «перескоков» адсорбированных атомов примеси через ступени и путем перехода атомов примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой. Показано, что увеличение пересыщения вблизи ступени при понижении температуры и увеличении скорости роста приводит к подавлению поверхностной сегрегации из-за более эффективного блокирования примеси в изломах. Образование двумерных островков на террасах и формирование неравновесных изломов на краях островков приводит к частичному сбросу пересыщения и ослаблению влияния температуры и скорости роста на поверхностную сегрегацию. При интенсивном переходе атомов примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой имеет место очень резкое (суперэкспоненциальное) увеличение размытия профиля легирования с увеличением температуры роста. Это связано с экспоненциальной зависимостью вероятности «замуровывания» примеси в поверхностном слое движущейся ступенью от константы скорости перехода примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой. Модель воспроизводит характерные зависимости ширины переходной концентрационной области легирования от температуры и скорости роста, полученные в экспериментах по легированию кремния сурьмой.

Ключевые слова: эпитаксия, молекулярный пучок, легирование, поверхностная сегрегация, ступени, изломы, островки.

Введение

Благодаря характерным для молекулярно–лучевой эпитаксии (МЛЭ) низким температурам кристаллизации, позволяющим исключить десорбцию и диффузию примеси в объеме кристалла, и относительной простоте варьирования потоков основных и примесных атомов имеется принципиальная возможность получения сверхрезких концентрационных профилей легирования и δ -легируемых слоев [1, 2]. Однако легирование полупроводников, как правило, сопровождается сильной поверхностной сегрегацией примеси, приводящей к существенному размытию профилей легирования. Термин «поверхностная сегрегация» в данном случае означает, что на поверхности образуется «резервуар» из частиц примеси, перемещающийся вместе с поверхностью растущего кристалла. Встраивание примеси в кристалл происходит не мгновенно, а по мере накопления примеси в резервуаре (в случае легирования путем соосаждения примеси и основного вещества) или по мере исчерпания резервуара (при δ -легировании).

Экспериментальные исследования поверхностной сегрегации при легировании кремния различными примесями [3–5] показали, что зависимость ширины переходной концентрационной области (ПКО) легирования Δ от температуры роста T имеет вид кривой с максимумом. Выделяют следующие основные режимы поверхностной сегрегации примеси.

Низкотемпературный или кинетический режим характеризуется возрастающей зависимостью $\Delta(T) \sim \exp(-E_A/k_B T)$, где E_A — характерная энергия активации ($E_A > 0$); k_B — постоянная Больцмана. Близкий к максимуму участок убывающей зависимости $\Delta(T)$ соответствует так называемому режиму равновесной сегрегации примеси. Здесь $\Delta(T) \sim \exp(E_{\text{segr}}/k_B T)$ с положительной энергией сегрегации E_{segr} . При более высоких температурах реализуется десорбционный режим, при котором $\Delta(T) \sim \exp(E_{\text{des}}/k_B T)$, где энергия активации десорбции $E_{\text{des}} > E_{\text{segr}}$. Следует отметить, что в экспериментах по легированию кремния сурьмой при низких температурах наблюдался переход от относительно плавного увеличения ширины ПКО с повышением температуры к очень резкому (суперэкспоненциальному) увеличению $\Delta(T)$ [6, 7]. В десорбционном режиме ширина ПКО увеличивается пропорционально скорости роста (потоку атомов основного вещества) F [8]. При относительно низких температурах, когда десорбцией примеси можно пренебречь, Δ уменьшается с увеличением F [3, 9], в частности при легировании кремния (поверхность (100)) фосфором и сурьмой $\Delta \sim F^{-1/2}$ [10].

Теоретические модели легирования используют различные представления о механизме поверхностной сегрегации примеси. В известной модели «двух состояний», предложенной в работе [3], полагали, что накопление примеси происходит в поверхностном слое.

Учитывали, что прохождение ступени над атомом примеси в поверхностном слое переводит его в приповерхностный слой, и считали, что атом примеси путем обмена с атомом основного вещества способен вернуться из приповерхностного слоя в энергетически более выгодное положение в поверхностном слое. При этом переход из поверхностного слоя в приповерхностный слой связан с преодолением дополнительного потенциального барьера. В относительно недавней модификации рассмотренной в работе [3] модели, предложенной авторами работы [11], дополнительно была учтена возможность ускоренного перехода примеси из приповерхностного слоя в поверхностный слой в локальной области за краем движущейся ступени. В этих моделях сильная поверхностная сегрегация имеет место, если возвращение примеси из приповерхностного слоя в поверхностный происходит за время, которое существенно меньше времени роста монослоя (МС).

Модели, предложенные в работах [3, 11], позволяют воспроизвести полученную в эксперименте немонотонную зависимость ширины ПКО от температуры, включая участок суперэкспоненциального увеличения Δ , наблюдавшийся в экспериментах по легированию кремния сурьмой [3, 6, 7]. Кроме того, из результатов работ [3, 11] следует убывающая зависимость ширины ПКО от скорости роста в области низких температур, что на качественном уровне согласуется с экспериментом. Однако лежащее в основе этих моделей предположение о том, что энергетически наиболее выгодным положением для примеси является положение в поверхностном слое, может быть неверным по отношению к ряду примесей. Так, результаты экспериментов [12] и квантово-химических расчетов [13—15] указывают на то, что наиболее выгодными положениями атомов и димеров Sb на поверхности Si(100) являются положения над поверхностным слоем кремния, т. е. положения адсорбции на данной поверхности.

Накопление примеси в адсорбционном слое в результате перескоков адсорбированных атомов (далее адатомов) примеси, плохо встраивающихся в кристалл, через движущиеся ступени рассматривали в работах [10, 16—18]. Разработанные на основе данного подхода модели воспроизводят переход от режима равновесной сегрегации примеси к десорбционному режиму и зависимость ширины ПКО от скорости роста при низкотемпературном легировании. Однако они не дают корректного описания немонотонной зависимости ширины ПКО от температуры. Исключением могут служить работы [17—19], где такую зависимость связывают с оттеснением адатомов примеси движущимися ступенями. Однако этот эффект существен лишь в случае медленной поверхностной диффузии примеси. Резкую (суперэкспоненциальную) зависимость $\Delta(T)$, характерную для легирования кремния сурьмой [3, 6, 7], нельзя описать в рамках моделей, предложенных в работах [10, 16—18].

Ниже предложено обобщение разработанных авторами ранее моделей легирования и поверхностной сегрегации при МЛЭ [17—19], позволяющее воспроизвести характерные особенности поведения ширины ПКО с изменением температуры и скорости роста при различных режимах легирования. Такое обобщение включает учет возможности возвращения примеси из поверхностного слоя в адсорбционный (процесс диффузионной релаксации) и учет особенностей захвата примеси ступенями при сильных отклонениях от равновесия.

Модель

Пусть миграция адатомов примеси по поверхности происходит достаточно интенсивно, так что примесь практически однородно распределена в адсорбционном слое. Допустим, что встраивание атома примеси в поверхностный слой происходит как на ступенях, за счет блокирования в изломах атомами основного вещества [20], так и путем непосредственного («вертикального») перехода из адсорбционного слоя в поверхностный. Следовательно, поверхностная сегрегация примеси связана как с перескоками адатомов примеси через ступени, так и с возвращением атомов примеси из поверхностного слоя в адсорбционный. В отличие от моделей [3, 11], полагаем, что атом примеси, оказавшийся в приповерхностном слое, с большой вероятностью встраивается в кристалл. Таким образом, считаем, что примесь накапливается в основном в адсорбционном, а не в поверхностном слое. Согласно модели, «вертикальный» переход адатома примеси в поверхностный слой происходит за счет прямого обмена с атомом основного вещества, а обратный переход в адсорбционный слой — путем непосредственного отрыва атома примеси, без участия адатома основного вещества. Рассмотрим легирование путем соосаждения примеси и основного вещества при росте по механизму перемещения прямолинейных вицинальных ступеней, удаленных друг от друга на одинаковое расстояние l . Полагаем, что относительная (в расчете на один центр адсорбции) концентрация адатомов примеси $c_1 \ll 1$.

При сделанных предположениях уравнение материального баланса для концентрации адатомов примеси имеет вид

$$\frac{dc_1}{dt} = J - (k_{\text{des}} + K_d F + k_{\text{ex}})c_1(t) + k_{\text{dex}}\bar{c}_s(t), \quad (1)$$

где J — поток адсорбирующихся атомов примеси; $\bar{c}_s = \int_0^l c_s(x, t) dx / l$ — средняя концентрация примеси в поверхностном слое (здесь x — расстояние до набегающей ступени; $c_s(x, t)$ — локальная концентрация примеси в поверхностном слое); k_{des} , k_{ex} и k_{dex} — константы скоростей десорбции, перехода в поверхностный слой и перехода из поверхностного слоя в адсорбционный слой соответственно; K_d — коэффици-

ент захвата примеси изломом [20]. Здесь и далее все расстояния выражены в межатомных расстояниях. Полагаем, что для констант скоростей элементарных процессов справедливы аррениусовские выражения $k = \nu \exp(-E/k_B T)$, где ν — частотный множитель; E — соответствующая энергия активации.

Пренебрегая латеральной миграцией атомов примеси в поверхностном слое, для локальной концентрации этих атомов можно записать уравнение

$$\frac{\partial c_s(x, t)}{\partial t} = V \frac{\partial c_s(x, t)}{\partial x} - k_{\text{dex}} c_s(x, t) + k_{\text{ex}} c_1(t), \quad (2)$$

где первое слагаемое в правой части уравнения представляет собой дрейфовый поток, возникающий вследствие перехода к системе координат, связанной со ступенью, движущейся со скоростью V (в отсутствие десорбции основного вещества $V = Fl$).

Обычно характерное время установления стационарного режима легирования гораздо больше времени роста МС $1/F$, а время, требуемое для перевода атома примеси из поверхностного слоя в приповерхностный, не превышает $1/F$. Поэтому переходы между состояниями примеси в адсорбционном слое и в поверхностном можно рассматривать в квазистационарном приближении, пренебрегая производной по времени в уравнении (2). Будем полагать, что концентрация примеси в поверхностном слое непосредственно за фронтом движущейся ступени равна концентрации примеси, захваченной изломом, т. е. $c_s(l, t) = K_d c_1(t)$. В отсутствие миграции атомов примеси между поверхностным и приповерхностным слоями прохождение ступени над атомом примеси, находящимся в поверхностном слое, приводит к необратимому переходу данного атома в объем кристалла. В этом случае концентрация примеси, окончательно захваченной кристаллом, $c_d(t)$ равна концентрации примеси в поверхностном слое перед краем набегающей ступени $c_s(0, t)$. В непрерывном пределе $c_d(t) = c_d(z)$, где $z = Ft$ — толщина легируемого слоя. Решение (с использованием квазистационарного приближения) уравнений (1) и (2) приводит к стандартной формуле $c_d(z) = c_d(1 - e^{-z/\Delta})$ [8]. При этом стационарная концентрация захваченной кристаллом примеси и ширина ПКО равны:

$$c_d = \frac{K_d e^{-k_{\text{dex}}/F} + \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{dex}}} (1 - e^{-k_{\text{dex}}/F})}{k_{\text{des}} + K_d F e^{-k_{\text{dex}}/F} + \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{dex}}} F (1 - e^{-k_{\text{dex}}/F})} J; \quad (3)$$

$$\Delta = \frac{F}{k_{\text{des}} + K_d F e^{-k_{\text{dex}}/F} + \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{dex}}} F (1 - e^{-k_{\text{dex}}/F})}. \quad (4)$$

В отсутствие десорбции примеси ($k_{\text{des}} = 0$) из выражения (3) следует $c_d = J/F$, что соответствует полному захвату адсорбирующихся атомов примеси. Можно также показать, что в этом случае $\Delta = k_{\text{segr}}$,

где $k_{\text{segr}} = c_1/c_d$ — коэффициент поверхностной сегрегации примеси [3]. Кроме того, следует отметить, что выражение (4) можно использовать и для оценки степени размытия концентрационного профиля при δ -легировании [18].

Входящий в выражения (3) и (4) коэффициент захвата примеси изломом K_d представляет собой комбинацию элементарных частот присоединения и отрыва основных и примесных атомов, отражающую кооперативный характер процесса встраивания этих атомов в излом [20]. Согласно работе [20], K_d зависит не только от температуры, но и от пересыщения вблизи излома σ и, следовательно, от скорости роста F . Выражение для K_d можно представить в следующем виде [17]:

$$K_d = \frac{(1 + \sigma) e^{-E_{\text{eq}}/k_B T}}{1 + \sigma e^{E_1/k_B T} + \sigma(1 + \sigma) e^{(E_2 - E_{\text{eq}})/k_B T}}, \quad (5)$$

где $E_{\text{eq}} = E_{\text{AA}}^- - E_{\text{AA}}^+ + E_{\text{AB}}^+ - E_{\text{AB}}^- + E_{\text{BA}}^+ - E_{\text{BA}}^-$; $E_1 = E_{\text{BA}}^- - E_{\text{AA}}^-$; $E_2 = E_{\text{AB}}^+ - E_{\text{AA}}^+$. Здесь $E_{\alpha\beta}^\pm$ — энергии активации элементарных актов присоединения «+» и отрыва «-». Индексы «А» и «В» относятся к основному веществу и примеси соответственно. Первый индекс указывает сорт атома, к которому присоединяется или от которого отрывается атом. Вторым индекс обозначает сорт присоединяющегося или отрывающегося атома. Подробный анализ возможных, согласно формуле (5), зависимостей $K_d(\sigma)$ проведен в работе [17].

Зависимости ширины переходной концентрационной области от температуры и скорости роста

Эффект блокирования примеси в изломах. Фигурирующая в уравнениях (3) и (4) величина $e^{-k_{\text{dex}}/F}$ имеет смысл вероятности того, что атом примеси в поверхностном слое не успеет вернуться в адсорбционный слой за время роста МС, т. е. до встречи с набегающей ступенью. Если $k_{\text{dex}} \ll F$ и $k_{\text{ex}} \ll k_{\text{des}} + K_d F$ (например, из-за больших энергий активации E_{dex} и E_{ex}), то процессы «вертикального» обмена несущественны, и из уравнения (4) следует классическое выражение для ширины ПКО: $\Delta = F/(k_{\text{des}} + K_d F)$ [8]. При высоких температурах (малых F), когда пересыщение $\sigma \ll 1$, коэффициент захвата примеси изломом равен равновесному коэффициенту захвата: $\tilde{K}_d = e^{-E_{\text{eq}}/k_B T}$. В этом случае при $k_{\text{des}} \gg \tilde{K}_d F$ ширина ПКО уменьшается с увеличением T и увеличивается с увеличением F (десорбционный режим поверхностной сегрегации), а при $k_{\text{des}} \ll \tilde{K}_d F$ ширина ПКО уменьшается с увеличением T и не зависит от F (равновесный режим, при котором $E_{\text{segr}} = E_{\text{eq}}$).

Наблюдаемое в эксперименте при низких температурах увеличение Δ с увеличением T и уменьшение Δ с увеличением F возможно, если $E_1 = E_{\text{BA}}^- - E_{\text{AA}}^- < 0$, т. е. если примесь в изломе плохо блокируется

атомами основного вещества [17, 20]. Здесь при $\sigma^* > \sigma \gg 1$ (где $\sigma^* \approx e^{(E_{eq} - E_2)/2k_B T}$) из выражения (5) следует $K_d \approx \sigma e^{-E_{eq}/k_B T}$. Заметим, что скорость перемещения ступени $V = Fl = \theta_k V_k$, где θ_k — концентрация изломов на ступени и $V_k = \omega_{AA}^- \sigma$ — скорость перемещения излома ($\omega_{AA}^- = 2\nu e^{-E_{AA}/k_B T}$ — частота отрыва атома из излома на одну из соседних террас). Используя эти соотношения и полагая, что θ_k равна равновесной концентрации изломов: $\theta_k = \theta_k^- \approx 2e^{-\epsilon_k/k_B T}$ (ϵ_k — энергия формирования излома) [21], в отсутствие десорбции примеси имеем

$$\Delta \approx \frac{1}{\sigma} e^{E_{eq}/k_B T} \approx \frac{4\nu}{Fl} e^{-(E_{AA} + \epsilon_k - E_{eq})/k_B T}. \quad (6)$$

Согласно выражению (6), ширина ПКО уменьшается с увеличением скорости роста и увеличивается с повышением температуры, если $E_{AA} + \epsilon_k > E_{eq}$ (данное неравенство выполняется при типичных значениях E_{AA} и E_{eq}), что на качественном уровне согласуется с результатами экспериментов по низкотемпературному легированию полупроводников рядом примесей. Такое поведение $\Delta(F, T)$ связано с тем, что увеличивающееся с ростом F и с уменьшением T пересыщение вблизи ступени способствует более эффективному блокированию примеси в изломах и уменьшению, таким образом, поверхностной сегрегации.

Диффузионная релаксация. Допустим теперь, что энергии активации E_{dex} и E_{ex} относительно невелики. Повышение температуры в области средних температур, когда $k_{dex} \sim F$, приводит к резкому уменьшению вероятности сохранения примеси в поверхностном слое и, следовательно, к резкому увеличению ширины ПКО при условии, что второе слагаемое (в числителе) в правой части выражения (4) превосходит как константу скорости десорбции, так и третье слагаемое. При достаточно высоких T (когда $k_{dex} \gg F$) примесь с большой вероятностью покидает поверхностный слой до встречи со ступенью. Роль процессов встраивания в ступени в этом случае не существенна и $\Delta \approx F/(k_{des} + k_{ex}F/k_{dex})$. Если $k_{des} \ll \ll k_{ex}F/k_{dex}$, то ширина ПКО уменьшается с увеличением температуры и не зависит от скорости роста, что соответствует равновесному режиму поверхностной сегрегации примеси (здесь $E_{segr} = E_{ex} - E_{dex}$). С повышением температуры данное неравенство меняется на противоположное, и $\Delta \approx F/k_{des}$ — десорбционный режим поверхностной сегрегации.

На рис. 1, а представлены зависимости $\Delta(T)$, полученные из уравнения (4) с учетом выражения (5) для коэффициента захвата примеси K_d и выражения

$$\sigma = \frac{Fl}{\theta_k \omega_{AA}^-} = \frac{Fl}{4\nu} e^{(E_{AA} + \epsilon_k)/k_B T} \quad (7)$$

для пересыщения вблизи излома, при следующих значениях параметров модели $E_{ex} = 2,4$ эВ, $E_{des} = 2,9$ эВ, $E_{eq} = 0,6$ эВ, $E_1 = E_2 = -0,6$ эВ, $E_{AA} = 1,5$ эВ,

$\epsilon_k = 0,2$ эВ, $l = 100$, $F = 1$ МС/с. Предэкспоненциальный множитель ν в частоте отрыва атома основного вещества полагали равным 10^{12} с $^{-1}$, а при расчете констант скоростей k_{des} , k_{ex} и k_{dex} принимали $\nu = 10^{10}$ с $^{-1}$. Как следует из рис. 1, а, при относительно небольшом значении энергии активации E_{dex} имеется участок суперэкспоненциальной зависимости $\Delta(T)$. Увеличение E_{dex} от 1,4 до 1,8 эВ приводит к исчезновению такого участка. Это обусловлено уменьшением разности $E_{ex} - E_{dex}$, являющейся движущей силой перехода примеси из поверхностного слоя в адсорбционный. При $E_{dex} = 1,8$ эВ значение $E_{ex} - E_{dex}$ равно работе E_{eq} по переводу атома примеси из адсорбционного слоя в торец ступени. Зависимость $\Delta(T)$ в этом случае совпадает с имеющей место в отсутствие диффузионной релаксации.

Представленные на рис. 1, б зависимости коэффициента поверхностной сегрегации r_{segr} от температуры и скорости роста следуют из уравнения (4) с учетом выражений (5) и (7) при $k_{des} = 0$ и $E_{dex} = 1,4$ эВ (значения остальных параметров модели соответствуют использованным выше для зависимостей $\Delta(T)$). Следует отметить сходство этих за-

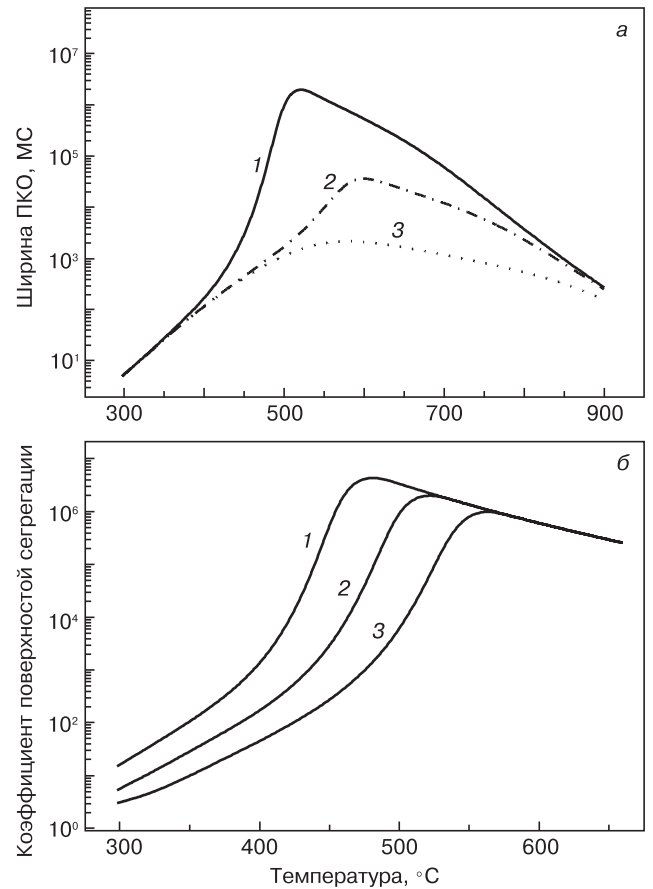


Рис. 1. Зависимости ширины ПКО от температуры при различных значениях энергии активации перехода примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой (а) и зависимости коэффициента поверхностной сегрегации от температуры при различных значениях скорости роста (б): а: 1 — $E_{dex} = 1,4$ эВ; 2 — $1,6$ эВ; 3 — $1,8$ эВ, переход отсутствует; б: 1 — $0,3$ МС/с; 2 — 1 ; 3 — 3

висимостей с полученными в экспериментах [3] по легированию кремния сурьмой. В соответствии с экспериментом [3], увеличение скорости роста F приводит к увеличению температуры, при которой $r_{\text{segr}}(T)$ достигает максимума, и к некоторому уменьшению максимального значения этой величины. Однако увеличение F в области низких T ведет к более резкому, чем наблюдалось в работе [10], уменьшению r_{segr} , что связано с ограничениями модели роста по механизму перемещения вицинальных ступеней.

Поверхностная сегрегация примеси при росте по механизму образования 2D-островков

Изложенная модель захвата и поверхностной сегрегации примеси предполагает рост по механизму перемещения вицинальных ступеней, тогда как кинетический режим поверхностной сегрегации наблюдается, как правило, при температурах, характерных для роста за счет образования 2D-островков [22].

Захват и поверхностную сегрегацию примеси при росте по механизму образования 2D-островков изучали в рамках следующей модели. Рассматривали ансамбль одинаковых 2D-островков, имеющих форму дисков толщиной в 1 МС и растущих за счет атомов, адсорбирующихся в пределах ячеек радиуса ρ_0 , содержащих островки. Радиус ячейки связан с концентрацией 2D-островков на исходной поверхности N соотношением $\rho_0 \sim N^{-1/2}$. Полагали, что к началу роста в пределах участка поверхности, подходящегося на один островок, находится N_0 атомов примеси. Осаждение дополнительных атомов и десорбцию не учитывали. Рассматривали случай одноуровневого роста, когда формирование кристаллических слоев происходит в результате периодического образования и слияния 2D-островков.

При сделанных предположениях количество атомов примеси на открытом участке поверхности законченного кристаллического слоя и количество атомов примеси на поверхности 2D-островка, растущего в пределах ячейки радиуса ρ_0 , удовлетворяют уравнениям баланса $dN_1/dt = -G_{\text{inc},1} - G_{\text{cl}}$ и $dN_2/dt = -G_{\text{inc},2} - G_{\text{cl}}$, где $G_{\text{inc},1}$ и $G_{\text{inc},2}$ — потоки атомов примеси, встраивающихся в ступень, ограничивающую 2D-островок, (в край 2D-островка) с нижней и верхней террас соответственно; G_{cl} — результирующий поток атомов примеси с нижней террасы, пересекающих ступень без встраивания в изломы.

При выводе выражений для $G_{\text{inc},1}$, $G_{\text{inc},2}$ и G_{cl} принимали, что примесь однородно распределена в пределах открытого участка поверхности законченного слоя и поверхности островка. Кроме того, считали, что потенциальные барьеры для присоединения атома примеси к краю островка с ближайших позиций адсорбции на нижней и верхней террасах одинаковы. В этом случае

$$G_{\text{inc},1} = 2\pi\rho\beta_{\text{inc}} \frac{N_1}{S_0 - S}; \quad G_{\text{inc},2} = 2\pi\rho\beta_{\text{inc}} \frac{N_2}{S},$$

где ρ — радиус 2D-островка, S и S_0 — площадь островка и площадь ячейки соответственно. Поток атомов примеси, пересекающих край островка, равен

$$G_{\text{cl}} = 2\pi\rho\beta_p \frac{N_1}{S_0 - S} - 2\pi\rho\beta_p \frac{N_2}{S}.$$

В приведенных выражениях β_{inc} и β_p — кинетические коэффициенты, характеризующие интенсивность встраивания атомов примеси в край островка и интенсивность перескоков атомов примеси через край островка без встраивания соответственно. Эти коэффициенты могут быть выражены через константы скоростей элементарных процессов на ступени с использованием предложенного в работе [23] метода вычисления коэффициентов встраивания и проницаемости ступени для атомов основного вещества. В случае примеси, легко отрывающейся от гладкого (без изломов) участка края островка, такие вычисления дают: $\beta_{\text{inc}} = K_d V/2$ и $\beta_p = (k_{\text{AB}}^+ - K_d V/2)/2$. Здесь V — скорость перемещения края 2D-островка: $V = F\rho_0 / (2\sqrt{\theta})$, где $\theta = S/S_0 = Ft$ — степень покрытия поверхности. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{d\theta} &= -\frac{\Lambda_+(\theta)}{1-\theta} N_1 + \frac{\Lambda_-(\theta)}{\theta} N_2; \\ \frac{dN_2}{d\theta} &= \frac{\Lambda_-(\theta)}{1-\theta} N_1 - \frac{\Lambda_+(\theta)}{\theta} N_2, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Lambda_{\pm}(\theta) = k_{\text{AB}}^+ \sqrt{\theta} / (F\rho_0) \pm K_d(\theta)/4$. Здесь зависимость коэффициента захвата примеси K_d от θ связана с периодическим изменением длины ступеней, ограничивающих 2D-островки, и, следовательно, с периодическим изменением входящего в выражение (5) пересыщения вблизи края островка σ . Зависимость $\sigma(\theta)$ определяли с использованием соотношений $V = \theta_k \omega_{\text{AA}}^- \sigma = F\rho_0 / (2\sqrt{\theta})$. Рассматривали два механизма формирования изломов:

- за счет тепловых флуктуаций $\theta_k = \tilde{\theta}_k$;
- за счет формирования одномерных островков вдоль края 2D-островка по механизму Воронкова [24] ($\theta_k = \tilde{\theta}_k \sqrt{1 + \sigma}$).

Число атомов примеси, встраивающихся в k -й кристаллический слой (нумерация от исходной поверхности) за единицу времени, равно $dN_{\text{inc}}^{(k)} / dt = G_{\text{inc},1}^{(k)} + G_{\text{inc},2}^{(k)}$. Данное соотношение можно представить как

$$\frac{dN_{\text{inc}}^{(k)}}{d\theta} = \frac{K_d(\theta)}{2} \left(\frac{N_1^{(k)}(\theta)}{1-\theta} + \frac{N_2^{(k)}(\theta)}{\theta} \right). \quad (9)$$

Полное количество атомов примеси, встраивающихся в k -й кристаллический слой, находили путем численного интегрирования уравнения (9) совместно с уравнениями (8) и с учетом выражения

(5) для K_d от момента появления 2D-островка k -го слоя до его слияния с соседними 2D-островками. Концентрацию примеси в k -м слое определяли как отношение количества встроившихся адатомов к площади участка. Полагали, что все адатомы примеси, находящиеся к моменту слияния островков на открытом участке поверхности завершеного слоя, переходят на поверхность островка, т. е. при слиянии 2D-островков происходит эффективное вытеснение примеси на поверхность завершающегося кристаллического слоя.

При численном интегрировании использовали те же значения параметров E_{eq} , E_1 , E_2 , E_{AA}^- , ϵ_k и v , что и в расчетах по формуле (4) в случае роста по механизму перемещения вицинальных ступеней. Размер участка определяли с использованием известного выражения для концентрации 2D-островков: $N = C_0(F/D_A)^{1/3} = C_0(F/v_A)^{1/3} e^{E_A/3k_B T}$ [25] при $C_0 = 0,25$ и $E_A = 0,67$ эВ (энергия активации поверхностной диффузии Si на Si(100) [26]). Время появления 2D-островка k -го слоя полагали равным времени ожидания адсорбции двух атомов на поверхность участка: $t_c = 2/(\pi r^2 F)$.

Результаты численного интегрирования показали, что переход к росту по механизму образования 2D-островков приводит к ослаблению влияния температуры и скорости роста на ширину ПКО. Это обусловлено уменьшением среднего расстояния между ступенями (краями островков) с увеличением F и уменьшением T и, как следствие, уменьшением пересыщения вблизи ступени. Уменьшение пересыщения приводит к ослаблению эффекта блокирования примеси в изломах атомами основного вещества и, следовательно, к усилению поверхностной сегрегации примеси. Аналогичное влияние оказывает и появление неравновесных изломов на краях остров-

ков. Если концентрация изломов θ_k равна равновесной концентрации θ_k , то при относительно низкой температуре ($T = 320$ °C) $\Delta \sim F^{-0,8}$. При этом в случае плохо блокируемой подвижной примеси модель захвата примеси вицинальными ступенями дает $\Delta \sim F^{-1}$. Если изломы формируются за счет образования одномерных островков по механизму Воронкова [24], то $\Delta \sim F^{-0,55}$ (в случае вицинальных ступеней $\Delta \sim F^{-2/3}$). Зависимость $\Delta \sim F^{-0,55}$ находится в хорошем соответствии с зависимостями $\Delta \sim F^{-0,5}$, полученными в экспериментах [10] по легированию кремния (поверхность (100)) фосфором и сурьмой.

Переход к росту по механизму образования 2D-островков происходит в конечном температурном интервале при постепенном уменьшении (с понижением T) вклада процессов встраивания адатомов в вицинальные ступени в рост кристалла. Описание захвата примеси в таком переходном режиме роста является нетривиальной задачей. Однако ввиду относительной узости указанного температурного интервала, модели захвата примеси, разработанные отдельно для каждого механизма роста, в совокупности должны дать достаточно полное описание процесса легирования при различных условиях роста.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента сегрегации r_{segr} от температуры, следующие из модели захвата примеси вицинальными ступенями (с учетом диффузионной релаксации) и из модели захвата примеси при росте по механизму образования 2D-островков (с учетом и без учета формирования неравновесных изломов).

Зависимости получены при $F = 1$ нм/с (0,737 МС/с для Si(100)), $E_{dex} = 1,5$ эВ, $E_{ex} = 2,6$ эВ и $E_{eq} = 0,5$ эВ. Значения остальных параметров те же, что использовали в предыдущих численных расчетах. Следует отметить хорошее качественное и количественное соответствие верхней кривой (неравновесные изломы при низких T) с результатами экспериментов [6, 7] по легированию кремния сурьмой.

Заключение

Предложена теоретическая модель поверхностной сегрегации примеси при легировании в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии, учитывающая особенности захвата примеси движущимися ступенями и возможность возвращения атомов примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой (процесс диффузионной релаксации).

Показано, что характерное для низкотемпературного режима легирования уменьшение ширины ПКО с уменьшением температуры и увеличением скорости роста может быть обусловлено увеличением пересыщения вблизи ступени и, как следствие, более эффективным захватом примеси ступенями (краями 2D-островков). Данный эффект должен быть существен для примесей, плохо блокируемых в изломах атомами основного вещества, когда энергия

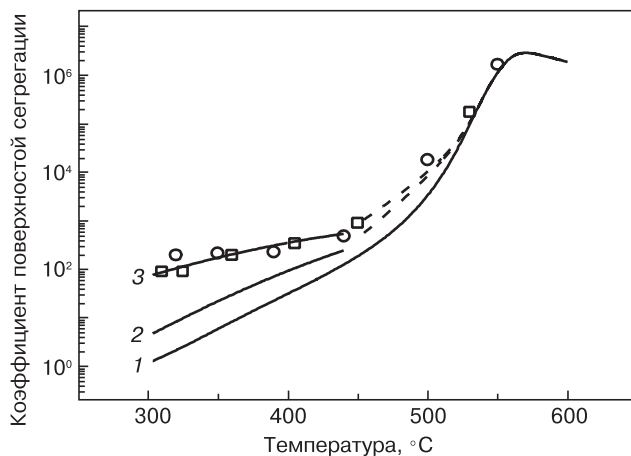


Рис. 2. Зависимости коэффициента поверхностной сегрегации от температуры при росте по механизму перемещения вицинальных ступеней (1) и при росте по механизму образования 2D-островков, без учета (2) и с учетом (3) формирования неравновесных изломов на крае островка: «○», «■» — экспериментальные данные, полученные в работах [6] и [7] соответственно; штриховые линии — условное изображение поведения $r_{segr}(T)$ при смене механизмов роста

активации отрыва атома основного вещества из излома с примесью меньше, чем из «чистого» излома.

Учет процесса диффузионной релаксации позволяет воспроизвести наблюдаемую в эксперименте по легированию кремния сурьмой суперэкспоненциальную зависимость ширины ПКО от температуры. Такое резкое увеличение $\Delta(T)$ обусловлено тем, что вероятность «замуровывания» примеси в поверхностном слое движущейся ступенью экспоненциально зависит от константы скорости перехода примеси из поверхностного слоя в адсорбционный слой.

Согласно проведенным расчетам, переход от роста за счет движения вицинальных ступеней к росту по механизму образования 2D-островков приводит к ослаблению зависимостей ширины ПКО от температуры и скорости роста. Это связано с частичным сбросом пересыщения из-за появления дополнительных стоков для адатомов — ступеней, ограничивающих 2D-островки. Аналогичное влияние на зависимости $\Delta(T)$ и $\Delta(F)$ оказывает и образование неравновесных изломов на ступенях. Учет данных эффектов позволяет объяснить зависимости $\Delta(T)$ и $\Delta(F)$, полученные в экспериментах по низкотемпературному легированию кремния фосфором и сурьмой.

Библиографический список

1. **Bean, J. C.** Arbitrary doping profiles produced by Sb-doped Si MBE / J. C. Bean // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – V. 33. – P. 654–656.
2. **Gossmann, H.-J.** Delta doping in silicon / H.-J. Gossmann, E. F. Schubert // *Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci.* – 1993. – V. 18. – P. 1–67.
3. **Jorke, H.** Surface segregation of Sb on Si(100) during molecular beam epitaxy growth / H. Jorke // *Surf. Sci.* – 1988. – V. 193. – P. 569–578.
4. **Кузнецов, В. П.** О накоплении примеси на (001) поверхности слоев Si при автоэпитаксии в вакууме / В. П. Кузнецов, А. Ю. Андреев // *Поверхность. Физ., хим., механика.* – 1990. – № 3. – С. 49–52.
5. **Nützel, J. F.** Comparison of P and Sb as n-dopants for Si molecular beam epitaxy / J. F. Nützel, G. Abstreiter // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 937–940.
6. **Hobart, K. D.** Surface segregation and structure of Sb-doped Si(100) films grown at low temperature by molecular beam epitaxy / K. D. Hobart, D. J. Godbey, M. E. Twigg, M. Fatemi, P. E. Thompson, D. S. Simons // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 334. – P. 29–38.
7. **Yurasov, D. V.** Usage of antimony segregation for selective doping of Si in molecular beam epitaxy / D. V. Yurasov, M. N. Drozdov, A. V. Murel, M. V. Shaleev, N. D. Zakharov, A. V. Novikov // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 113533(7).
8. **Iyer, S. S.** Sharp profiles with high and low doping levels in silicon grown by molecular beam epitaxy / S. S. Iyer, R. A. Metzger, F. A. Allen // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52. – P. 5608–5612.
9. **Андреев, А. Ю.** Легирование фосфором слоев Si при эпитаксии на (001) Si из молекулярного пучка / А. Ю. Андреев, Н. В. Гудкова, В. П. Кузнецов, В. С. Красильников, Р. А. Рубцова, В. А. Толмачев // *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы.* – 1988. – Т. 24, № 9. – С. 1423–1425.
10. **Nützel, J. F.** Segregation and diffusion on semiconductor surfaces / J. F. Nützel, G. Abstreiter // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 13551–13558.
11. **Arnold, C. B.** Unified kinetic model of dopant segregation during vapor–phase growth / C. B. Arnold, M. J. Aziz // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 195419(17).
12. **Rogge, S.** Surface polymerization of epitaxial Sb wires on Si(001) / S. Rogge, R. H. Timmerman, P. M. L. O. Scholte, L. J. Geerligs, H. W. M. Salemink // *Ibid.* – 2000. – V. 62. – P. 15341–15344.
13. **Ramamoorthy, M.** Chemical trends in impurity incorporation into Si(100) / M. Ramamoorthy, E. L. Briggs, J. Bernholc // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 81. – P. 1642–1645.
14. **Martínez-Guerra, E.** Adsorption of Sb₄ on Ge(001) and Si(001) surfaces: Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations / E. Martínez-Guerra, G. Falkenberg, R. L. Johnson, N. Takeuchi // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 075302(8).
15. **Wang, J.-T.** Two-stage rotation mechanism for group-V precursor dissociation on Si(001) / J.-T. Wang, C. Chen, E. G. Wang, D.-S. Wang, H. Mizuseki, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 046103(4).
16. **Andrieu, S.** Surface segregation mechanism during two-dimensional epitaxial growth: the case of dopants in Si and GaAs molecular-beam epitaxy / S. Andrieu, F. A. d'Avitaya, J. C. Pfister // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 65. – P. 2681–2687.
17. **Hervieu, Yu. Yu.** Surface processes of impurity incorporation during MBE growth / Yu. Yu. Hervieu, M. P. Ruzaikin // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 408. – P. 57–71.
18. **Filimonov, S. N.** On the kinetics of delta-doping during MBE / S. N. Filimonov, Yu. Yu. Hervieu // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 1998. – N 7/8. – P. 91–100.
19. **Filimonov, S. N.** The dopant incorporation and surface segregation during 2D islands growth in MBE: A computer simulation study / S. N. Filimonov, Yu. Yu. Hervieu // *Phys. Low-Dim. Struct.* – 1998. – N 9/10. – P. 141–151.
20. **Воронков, В. В.** Захват примеси при движении элементарной ступени / В. В. Воронков, А. А. Чернов // *Кристаллография.* – 1967. – Т. 12, вып. 2. – С. 222–229.
21. **Бартон, В.** Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей / В. Бартон, Н. Кабрера, Ф. Франк // *Элементарные процессы роста кристаллов / Под ред. Г. Г. Лемлейна, А. А. Черно-ва.* – М.: ИЛ, 1959. – С. 10–109.
22. **Jernigan, G. G.** Temperature dependence of atomic scale morphology in Si homoepitaxy between 350 and 800 °C on Si(100) by molecular beam epitaxy / G. G. Jernigan, P. E. Thompson // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2001. – V. 19. – P. 2307–2311.
23. **Filimonov, S. N.** Terrace–edge–kink model of atomic processes at the permeable steps / S. N. Filimonov, Yu. Yu. Hervieu // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 553. – P. 133.
24. **Воронков, В. В.** Движение элементарной ступени посредством образования одномерных зародышей / В. В. Воронков // *Кристаллография.* – 1970. – Т. 15, вып. 1. – С. 1.
25. **Venables, J. A.** Nucleation and growth of thin films / J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken // *Rep. Prog. Phys.* – 1984. – V. 47. – P. 399–459.
26. **Mo, Y. W.** Activation energy for surface diffusion of Si on Si(001): A scanning-tunneling-microscopy study / Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, M. G. Lagally // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66. – P. 1998–2001.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61

ПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ CO₂-ЛАЗЕРОВ

© 2012 г. В. Е. Роголин
ФГУП «НПО Астрофизика»

В одном эксперименте при апертуре луча, сопоставимой с размерами образца, проведено сравнение реальной оптической стойкости основных прозрачных материалов для CO₂-лазеров: BaF₂, NaCl, KCl, KBr, RbI, AgCl, CsI, KPC-5, KPC-6, ZnSe, ZnS, GaAs и Ge. Экспериментально и теоретически сопоставлены нелинейные потери в 13 кристаллах при прохождении излучения в диапазоне 10^7 — $4 \cdot 10^8$ Вт/см². Обнаружено, что «хвост» импульса практически полностью поглощается плазмой низкого порога оптического пробоя воздуха, а «пик», лишь частично, — «горячими» неравновесными носителями заряда в кристалле. Установлено, что потери излучения экспоненциально зависят от ширины запрещенной зоны материала. Исследованы особенности поражения монокристаллов германия импульсом мощного CO₂-лазера. Впервые разработаны, изготовлены и испытаны окна из Ge диаметром 420 мм. Исследовано влияние на процесс лазерного объемного порообразования в щелочно-галогидных кристаллах параметров кристаллической решетки, примесного состава, структуры радиационных дефектов, варьируемой путем воздействия проникающей радиации и отжига. Выявлена зависимость размера пор от условий воздействия, параметров лазера, энергии кристаллической решетки. Изучена кинетика термического отжига этих пор и предложен механизм их залечивания.

Ключевые слова: импульсные CO₂-лазеры, окно, оптическая стойкость, Ge, GaAs, ZnSe, KPC-5, KPC-6, NaCl, KCl, BaF₂, монокристалл, щелочно-галогидные кристаллы, плазмообразование, примесные центры, оптический пробой, поглощающие микронеоднородности, микроразрушения, поры.

Введение

Создание мощных лазерных систем на CO₂, излучающих в области 10 мкм, — одно из основных направлений развития лазерной техники. Такие системы широко применяют для стимулирования химических реакций, лазерного термоядерного синтеза, разделения изотопов, в лазерных технологиях и т. д. [1—3].

Предельно достижимая интенсивность излучения импульсных CO₂-лазеров ограничивается недостаточной лучевой стойкостью оптики — окна или полупрозрачного зеркала, разделяющего активное вещество и атмосферу. Рост выходной энергии достигается в основном за счет увеличения апертуры лазера. Апертуры таких лазерных систем с энергией порядка десятков кДж достигают 700×700 мм² [1], что приводит к резкому росту напряжения в цепях питания.

Поэтому и актуальна задача исследования физики взаимодействия мощного лазерного луча с оптическим элементом. Изучению оптической стойкости различных материалов в области 10 мкм посвящено множество работ, например [4—6]. Но основные усилия сосредоточены в направлении исследования порогов так называемого

собственного механизма разрушения, т. е., по сути дела, определения стойкости идеального материала или порогов разрушения на включениях. Технически это осуществляется собиранием излучения малоомощного одночастотного лазера короткофокусной линзой в объем (или на поверхность) материала в пятно диаметром ~50 мкм. При таком режиме воздействия порог достигает 10^{10} — 10^{11} Вт/см² [7, 8], тогда как реальные оптические элементы заметно повреждаются уже при $\sim 10^7$ Вт/см². Различие вызвано рядом причин, в первую очередь — наличием в материале многочисленных структурных дефектов, резко снижающих его стойкость, т. е. размерным эффектом.

Исследование влияния дефектов структуры на оптическую стойкость также принято проводить путем измерения порогов повреждения при малых зонах воздействия, что позволяет с максимальной возможной точностью воспроизводить от импульса к импульсу параметры лазерного излучения [9]. Изучение реальной оптической стойкости, что важно для практики, непосредственно на опыте эксплуатации лазерной оптики практикуется редко [10, 11] ввиду трудности получения таким образом однозначных данных о физике процесса.

Цель работы — сопоставление в одной серии экспериментов в условиях, максимально приближенных к реальным, оптической стойкости материалов ИК-техники, прозрачных в районе 10 мкм, а также выявление перспективы их использования для изготовления выходных элементов мощных импульсных CO_2 -лазеров. Кроме того, в задачи исследования входило выяснение причин выхода из строя реальных оптических элементов, поиски путей их реставрации и технологических резервов улучшения качества материала.

Образцы для исследования

Коэффициент усиления активной среды CO_2 -лазеров обычно составляет 0,03—0,05 см^{-1} . При типичной длине модуля 1—2 м пропускание выходного зеркала — 50—70 %. В этих лазерах наиболее распространены полукофакальные резонаторы, состоящие из «глухого» (обычно медного) зеркала с радиусом 10—50 м и плоского полупрозрачного зеркала, одновременно являющегося окном между атмосферой и активной средой. Применяют и телескопические неустойчивые резонаторы. Излучение выводится через окно [1].

Традиционные оптические материалы — стекла — из-за поглощения на ионах кислорода в большинстве своем непригодны в области спектра 10 мкм. Прозрачные материалы можно разделить по свойствам на следующие группы:

- ионные монокристаллы;
- полупроводниковые монокристаллы;
- халькогенидные стекла;
- оптическая керамика;
- поликристаллические материалы;
- нелинейные кристаллы тройных соединений.

На практике же по ряду причин в CO_2 -лазерах используют лишь некоторые кристаллы: Ge, GaAs, ZnSe, KPC-5, KPC-6, NaCl, KCl, BaF₂.

Германий имеет самую большую твердость из них, что позволяет формировать высокоточные оптические детали, удобные в эксплуатации, не взаимодействующие с атмосферной влагой, нетоксичные, прочные, с хорошими теплофизическими свойствами. Германий широко применяют в ИК-оптике. Монокристаллы Ge выращивают диаметром до 600 мм [12]. В работах [13, 14] исследована взаимосвязь между электрофизическими параметрами кристаллов и коэффициентом поглощения. К недостаткам Ge относится наличие резкой температурной зависимости коэффициента поглощения. Механические свойства GaAs и ZnSe хуже, но эти кристаллы перспективны, особенно для непрерывных лазеров. Кристаллы KPC-5 и KPC-6 выращивают диаметром до 450 мм [15], но они мягки, пластичны и очень токсичны, что резко сужает возможности их использования. Фторид бария по физико-химическим свойствам

неплохой материал, технологичен (выращивают кристаллы диаметром до 600 мм) [11], но высокий коэффициент поглощения на длине волны 10,6 мкм ($\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$) резко снижает возможности его использования в мощных CO_2 -лазерах. Широко применяют щелочно-галогидные кристаллы (**ЩГК**) NaCl и KCl, имеющие хорошие оптические свойства, однако они обладают крупным недостатком — водорастворимы и хрупки [16].

Для исследований также были выбраны следующие материалы:

- AgCl — пластичный материал [17], пригодный для изготовления оптических деталей методом штамповки и сохраняющий свои свойства при контакте с морской водой;
- CsI — материал, широко используемый в ИК-технике, технология получения которого хорошо отработана;
- KBr и RbI для исследования (в сопоставлении с NaCl и KCl) влияния кристаллической решетки на оптическую стойкость ЩГК;
- ZnS, часто используемый для нанесения покрытий.

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе исследовали порог реальной оптической стойкости 11 кристаллов: NaCl, KCl, KBr, RbI, AgCl, CsI, KPC-5, KPC-6, ZnSe, GaAs, Ge. Облучение импульсным электроразрядным CO_2 -лазером этих материалов проводили в условиях, максимально приближенных к реальным. Параметры использованных лазеров приведены в работах [2, 3]. Излучение собирали длиннофокусной линзой в пятно площадью 0,67 см^2 , т. е., во-первых, на образец воздействовал почти параллельный лазерный луч, а во-вторых, это позволило усреднить влияние отдельных микродефектов кристалла на оптическую стойкость в целом. Проведен анализ морфологии повреждений.

За энергетический порог оптической стойкости реальных оптических элементов принимали такую среднюю плотность энергии импульса лазерного излучения, попадающего на образец W_E , при которой возникали заметные обратимые или необратимые изменения оптических характеристик детали, либо такие повреждения, которые препятствовали бы ее дальнейшей эксплуатации.

При плотности энергии воздействующего излучения $W_{E1} \sim 10 \text{ Дж/см}^2$ перед поверхностями большинства образцов возникал низкопороговый оптический пробой воздуха [18]. Плазма генерировалась вблизи как входной, так и выходной грани образца или обеих одновременно (рис. 1). В материалах с низким показателем преломления n плазма несколько чаще возникала на выходной грани. Последовательный рост W_{E1} приводил к пробую только вблизи входной грани, в воздухе, без сопри-

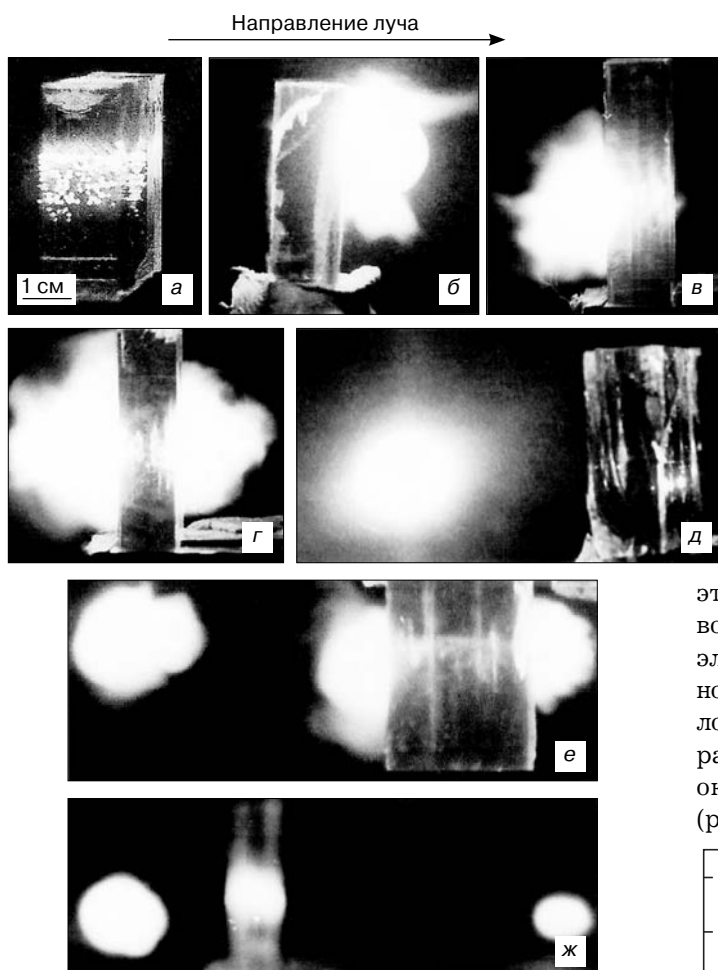


Рис. 1. Оптический пробой в объеме и вблизи поверхности ШГК, различные варианты плазмообразования (а—ж)

косновения с поверхностью. Увеличение n влечет рост вероятности плазмообразования вблизи входной грани. Так, при облучении Ge ($n = 4$) и GaAs ($n = 3,28$) плазму наблюдали лишь перед входной поверхностью. Время жизни плазмы факела $\tau_f \sim 20 \div 25$ мкс существенно выше длительности лазерного импульса $\tau_i \sim 5$ мкс (рис. 2). Разница между порогами пробоя на образцах различных материалов практически не превышала величину разброса порогов пробоя разных образцов одного кристалла. Порог пробоя у поверхности прозрачного кристалла на порядок ниже порога оптического пробоя воздуха при том же сечении луча и близок к порогу возникновения «низкопорогового оптического пробоя воздуха перед непрозрачной преградой» [18]. Плазма заметно поглощала лазерный луч, и поэтому порог пробоя, даже в отсутствие заметных следов повреждения образца, принимали за реальный порог оптической стойкости. Излучение допороговой интенсивности существенных повреждений в кристаллах, вызывающих их последующую непригодность, не создавало.

Плазма факела — источник разных вторичных воздействий на оптический элемент. Ее температура составляет $\sim 10^4$ К, а скорость разлета достаточно

высока [18]. Образование плазмы вблизи поверхности большинства материалов сопровождается характерными повреждениями, видимыми невооруженным глазом.

Повреждение ШГК заключалось прежде всего в растрескивании приповерхностного слоя грани, соприкасавшейся с плазмой. Глубина трещин достигала 1 мм. В этом слое также возникали короткоживущие центры окраски, отжигавшиеся при комнатной температуре за 2—3 мин. Эти эффекты имели место и вне зоны воздействия на образцы, «опаленных» факелом. Поверхность пластичных кристаллов, соприкасавшаяся с плазмой, деформировалась и приобретала достаточно устойчивую окраску; заметно снижалось пропускание кристалла в ИК-области. Кристаллы Ge и GaAs факелом не поражались.

Повреждения собственно излучением при этом режиме воздействия незначительны и не приводят к немедленному выходу из строя оптического элемента, но ухудшают его качество и имеют склонность к накоплению. В объеме большинства кристаллов после воздействия с $W_E \approx 2 \div 5$ Дж/см² возникали рассеивающие центры размером до 30—100 мкм, окруженные полями внутренних напряжений (рис. 3). Повреждения вызваны пробоем поглощаю-

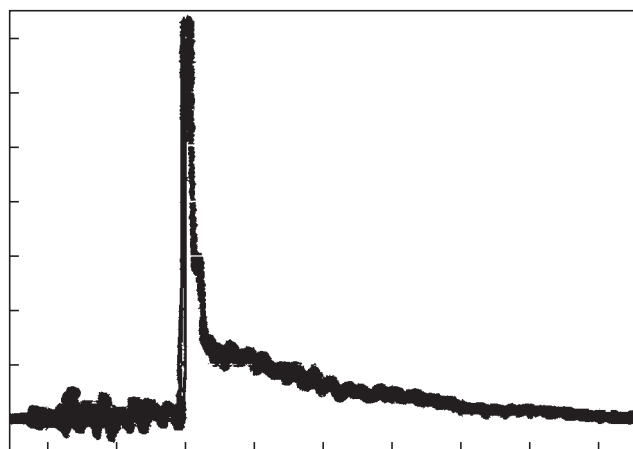


Рис. 2. Форма лазерного импульса (1 мкс/дел.)

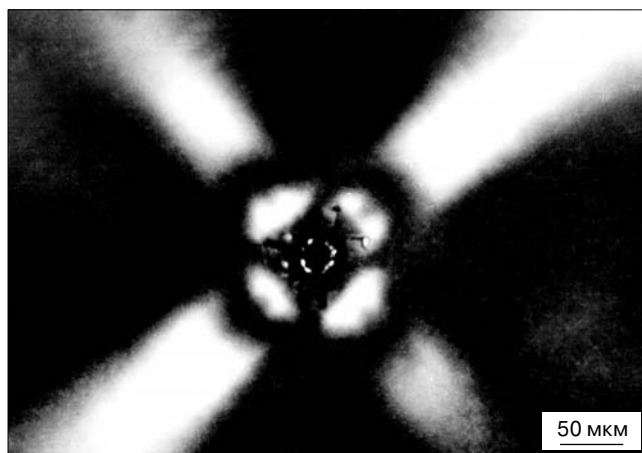


Рис. 3. Поле внутренних напряжений вокруг «лазерной поры» в KCl, визуализированное в поляризованном свете

щих микронеоднородностей, которые нельзя выявить с помощью микроскопа. Подобные структурные дефекты в приповерхностном слое зачастую приводят к образованию микрократеров (рис. 4).

Сопоставление полученных результатов с физико-химическими свойствами материалов позволило сделать следующий вывод: для оптики мощных импульсных CO_2 -лазеров перспективны Ge, способный без катастрофического разрушения выдерживать значительные лучевые перегрузки, и NaCl, обладающий хорошими оптическими свойствами.

Влияние плазмообразования перед поверхностью на прохождение лазерного импульса исследовали для определения предельных значений плотностей энергии и мощности, которые могут быть выведены через прозрачный элемент.

Прохождение импульса лазера через исследуемые кристаллы в диапазоне $W_{P1} = (0,1 \div 4) \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ измеряли по двухлучевой схеме [19—21]. Излучение фокусировали длиннофокусной линзой. Размеры луча на поверхности кристалла составляли $3 \times 4 \text{ мм}^2$. Импульсы генерации W_{P1} и излучения W_{P2} , прошедшего через образец, регистрировали фотоприемниками на эффекте фотонного увлечения дырок в Ge.

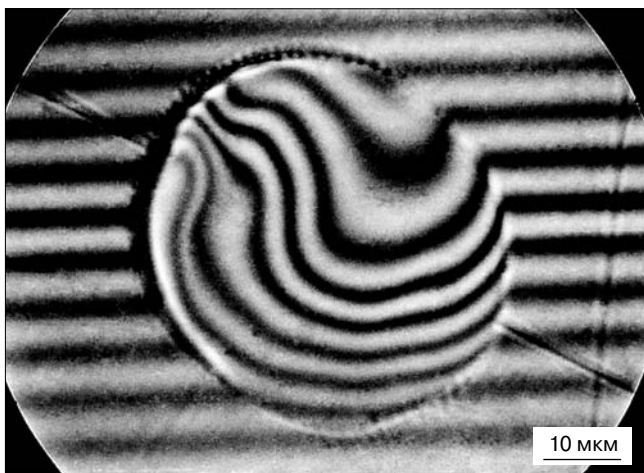


Рис. 4. Микроинтерферограмма поверхности пластины из германия после воздействия (1 импульс, $W_{P1} \approx 20 \text{ МВт/см}^2$)

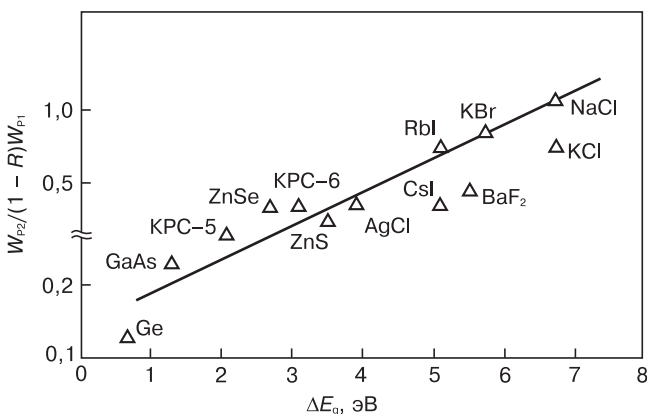


Рис. 5. Зависимость отношения амплитуд прошедшего через образец сигнала к воздействию ($W_{P2}/(1-R)W_{P1}$) от ширины запрещенной зоны (ΔE_g). $W_{P1} = 370 \text{ МВт/см}^2$

Измеряли также время отсечки $\tau_{\text{отс}}$, под которым понимали время прозрачности оптического элемента, т. е. время от начала генерации до момента, когда максимальная интенсивность прошедшего излучения снижалась на порядок.

Пробой воздуха лабораторного помещения при размере сечения луча $3 \times 4 \text{ мм}^2$, измеренный с целью калибровки, происходил при плотности мощности $W_{P1} \approx 200 \text{ МВт/см}^2$ с вероятностью 0,5, что соответствует данным работы [22]. Пик импульса проходил через плазму без заметных искажений — амплитуда практически не уменьшалась. При этом время отсечки $\tau_{\text{отс}}$ флуктуировало случайным образом от импульса к импульсу.

Кристалл в фокусе луча резко снижает порог и заметно меняет картину пробоя. Плазма пробоя воздуха становится непрозрачной, т. е. наблюдается эффект отсечки: $\tau_{\text{отс}} \sim 0,2 \div 1,2 \text{ мкс}$, уменьшается с ростом W_{P1} и устойчиво наблюдается при $W_{P1} = 20 \div 50 \text{ МВт/см}^2$. Эффект хорошо воспроизводится от импульса к импульсу (в пределах точности — 20 %). Следовательно, поглощение «хвоста» импульса происходит главным образом в плазме пробоя воздуха.

Измерены потери при прохождении пика импульса (при $W_{P1} = (0,1 \div 4) \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$) через BaF_2 , NaCl, KCl, KBr, RbI, AgCl, CsI, KPC-5, KPC-6, ZnSe, ZnS, GaAs и Ge. В течение действия переднего фронта поле излучения инициирует появление в кристалле горячих неравновесных носителей заряда, поглощающих воздействующее излучение. Нелинейные потери экспоненциально растут с уменьшением ширины запрещенной зоны ΔE_g кристалла (рис. 5). При обработке этих данных получена зависимость

$$W_{P2} \approx 0,365(1-R)W_{P1} \exp(0,23\Delta E_g). \quad (1)$$

Коэффициент $0,365 \approx 1/e$ (где e — основание натурального логарифма), а коэффициент 0,23 имеет размерность $1/(2kT)$, где T — характеристическая температура; k — постоянная Больцмана; R — коэффициент отражения. Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$W_{P2} = \frac{(1-R)W_{P1}}{\exp\left(1 - \frac{\Delta E_g}{2kT}\right)}, \quad (2)$$

где $T \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ К}$.

При многократном воздействии сверхпороговым излучением ШГК выдерживают не более 6—8 импульсов, после чего катастрофически разрушаются. Интенсивность прошедшего излучения снижается на 1,5—2 порядка. Пластичные кристаллы, хотя и не разрушаются катастрофически, но возникшие в них повреждения также препятствуют прохождению излучения. Наиболее стабильны в этом случае кристаллы Ge. Они снижают интенсивность прошедшего света только вдвое после 5—10 импульсов,

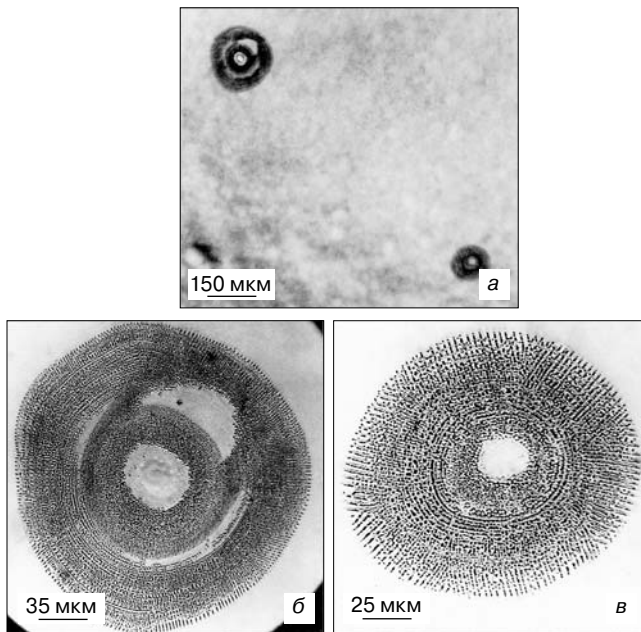


Рис. 6. Микрофотографии дефектов на поверхности Ge. На большом кратере различают две зоны: дальняя — с ориентированными «иголками» и ближняя — с неориентированными «иголками» (направление роста «иголок» — $\langle 110 \rangle$): а — общий вид большого и малого кратеров; б — большой кратер; в — малый кратер

а повреждения локализуются в приповерхностном слое. Очевидно, что с помощью профилирования заднего фронта импульса можно увеличить пиковую мощность проходящего через оптический элемент излучения.

Полученные результаты дали основание провести более подробное исследование морфологии «лазерных» повреждений в монокристаллах Ge [23]. Эксперименты проводили как на промышленных кристаллах марки ГМО (германий монокристаллический оптический), обработанных механически по технологии оптической промышленности, так и на бездислокационных кристаллах, полированных химически.

Методами световой и электронной микроскопии, а также рентгеновской топографии исследовали особенности повреждения кристаллов Ge излучением лазера. В диапазоне амплитуд $W_{P1} \sim 2 \cdot 10^6 \div 4 \cdot 10^8$ Вт/см² реализуются два основных типа повреждений. При $W_{P1} < 4 \cdot 10^7$ Вт/см² наблюдаются очаги локальных микроразрушений приповерхностного слоя (рис. 6), а при больших нагрузках в зоне воздействия происходит оплавление слоя глубиной 1—3 мкм.

Локальные микроразрушения, возникающие при $W_{P1} < 4 \cdot 10^7$ Вт/см² вследствие пробоя или на поглощающих микронеоднородностях типа кластеров, находящихся в приповерхностном слое, или на дефектах оптической обработки (рис. 7), являются результатом микровзрыва. Они приводят к образованию кратеров на поверхности, окруженных характерной пленкой продуктов выброса. Вокруг кратеров часто наблюдают волновую картину, являющуюся, видимо, результатом последствия поверхностных

ударных волн с давлением на фронте выше предела упругости материала (рис. 8).

Излучение с $W_{P1} \geq 4 \cdot 10^7$ Вт/см² вызывает лавинный пробой в приповерхностном слое Ge глубиной 1—3 мкм. Поглощение неравновесными носителями заряда приводит к выделению большей части энергии импульса в этом слое и предохраняет объем оптического элемента от повреждения излучением сверхпороговой интенсивности. Благодаря этому эффекту детали из Ge повреждаются излучением лишь частично, что позволяет полностью восстанавливать их путем переполитровки.

На рис. 9 приведена фотография выходного узла экспериментального CO₂-лазера с четырьмя окнами из монокристаллического Ge диаметром 420 мм.

Для выявления эксплуатационных возможностей промышленных кристаллов NaCl и KCl провели серию экспериментов [24—26]. Исследовали морфологию повреждений NaCl, KCl, KBr и RbI излучением мощного импульсного CO₂-лазера. Исследовали

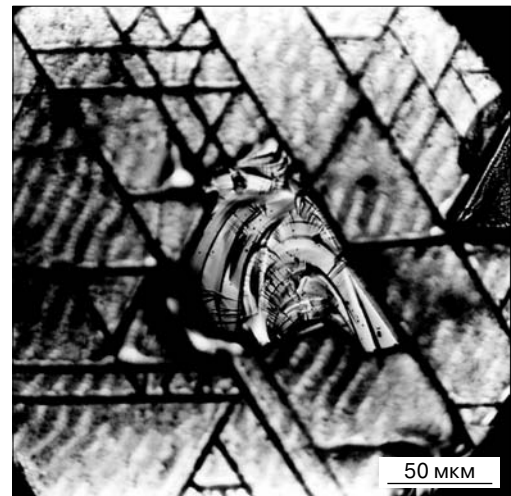


Рис. 7. Поверхностное трещинообразование по плоскостям спайности на поверхности лазерного зеркала из Ge после воздействия 1000—2000 импульсами с энергией ~1—8 Дж/см²

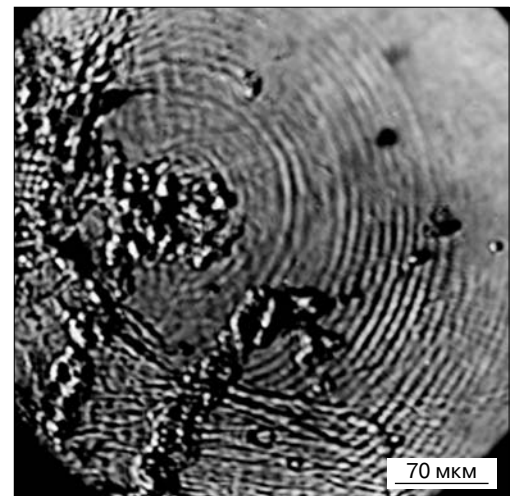


Рис. 8. Край зоны повреждений на поверхности бездислокационного кристалла Ge после воздействия излучением с $W_{P1} = 230$ МВт/см²

как серийно выпускаемые ЦГК, так и специально выращенные образцы с контролируемым уровнем примесей; как оптически полированные пластины, так и образцы, выкалываемые из блока по плоскостям спайности {100}. Эти поверхности соприкасались с лабораторным воздухом не более 1 мин, что во многом снижало влияние атмосферной влаги на результаты.

В ЦГК, выращенных в атмосфере воздуха, в результате воздействия импульса CO_2 -лазера с $W_{\text{P1}} \sim 10^6 \div 10^7$ Вт/см² возникают микропоры размером до 30—100 мкм (рис. 10). Их объемная плотность достигает $\sim 10^5$ см⁻³. Проведен статистический анализ концентрации и распределения пор по размерам в зависимости от параметров излучения.

Поры возникают вследствие оптического пробоя на поглощающих микродефектах, вероятнее всего являющихся результатом коагуляции посторонних примесей, преимущественно анионных. Причем природа этих примесных центров сходна в NaCl, KCl, KBr и RbI. Фотоионизация примесных центров коротковолновой составляющей излучения плазмы факела заметно снижает порог пробоя на этих микронеоднородностях. В NaCl и KCl, специально очищенных от посторонних примесей выращиванием в атмосфере фосгена (содержание как анионных, так и катионных примесей не превышало 10^{-6} % (вес.) [24, 28], следы объемного пробоя отсутствовали и при заметном превышении порога образования факела перед поверхностью (при $W_E \leq 50$ Дж/см²).

Размеры и концентрация пор, возникших при воздействии излучением длительностью до 1 мкс, прошедшим через плазму пробоя воздуха перед входной гранью, идентичны в NaCl, KCl, KBr и RbI. В среднем они составляют ~ 20 мкм и $\sim 3 \cdot 10^4$ см⁻³ соответственно.

Размеры пор в ЦГК, возникших при воздействии длительностью до 5 мкс, т. е. в «доплазменном» режиме, определяются свойствами материала. При таком режиме выявляется максимальный размер пор d_{max} . При использованных в работе условиях эксперимента d_{max} является константой материала, так как определяется предельно допустимой энергией, выделившейся в микроучастке кристалла при фиксированной форме импульса, и не приводит к макроразрушению вследствие развития магистральных трещин. Для KCl предельный размер пор в рассматриваемом случае составляет ~ 45 мкм. Предположим, что полости — это результат действия точечного источника тепла. Тогда

$$\tau = \frac{cd^2}{4K} \approx 10^{-4} \text{ с}, \quad (3)$$

где τ — время разогрева области 45 мкм; $c = 1,347$ Дж/(см³ · К) — теплоемкость KCl [24]; $K = 0,065$ Вт/(см · К) — теплопроводность [24].

Температурными зависимостями c и K (с ростом температуры теплоемкость увеличивается, а те-

плопроводность снижается) пренебрегали. Поэтому время τ несколько выше истинного значения. Тем не менее эта величина заметно выше длительности импульса. Однако форма пор, грушевидно утолщающихся навстречу воздействию лучу, — наглядный признак формирования полостей в основном в течение действия лазерного импульса. Размеры пор в этом случае подчиняются экспериментально найденной зависимости среднего значения массы материала $m_{\text{ср}}$, вынесенного из полости (в сферическом приближении), от энергии кристаллической решетки ξ (рис. 11):

$$m_{\text{ср}} \approx 0,07 \exp(-0,09\xi). \quad (4)$$

Принимая, что в выражении (4) коэффициент 0,09 имеет размерность $1/RT$ (где R — универсальная газовая постоянная), $T \approx 5500$ К — характеристическая температура, имеющая физический смысл средней температуры $T_{\text{п}}$.

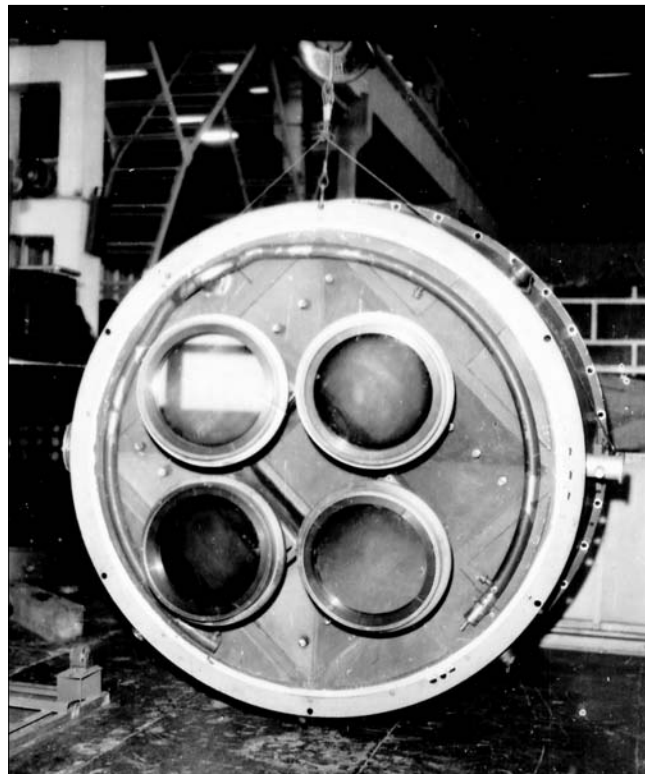


Рис. 9. Выходной узел экспериментального импульсного CO_2 -лазера с окнами из монокристаллов германия диаметром 420 мм

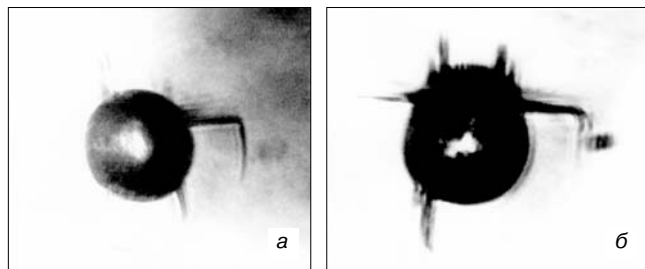


Рис. 10. «Лазерные» поры в KCl. Вид дефекта в плоскости: а — нормальной к лучу лазера; б — параллельной лучу лазера

Анализ данных позволяет считать, что полости образуются вследствие пробоя поглощающих включений, инициирующего создание плазменного образования со средней температурой $T_p \sim 5500$ К и давлением $\sim 10^4$ кг/см². Формирование пор происходит в основном во время действия импульса за счет двух основных процессов: испарения на фронте волн поглощения (их скорость оценивается из эксперимента, ~ 5 м/с) и пластической деформации. Данные численно согласуются с теоретическими [27].

Микрополости — центры значительных внутренних напряжений, выявляемых по розеткам двойного лучепреломления размером до ~ 1 мм (см. рис. 3). Кинетика отжига микропор при температуре 973 К (на образцах из кристалла KCl) [26] показала, что полости залечиваются термическим отжигом при атмосферном давлении благодаря релаксации внутренних напряжений, локализованных вокруг них (рис. 12). Это явление может быть использовано для частичной реставрации элементов лазерной оптики из ЦГК.

Экспериментально изучено влияние ионизирующей радиации на процесс объемного порообразования в NaCl при поражении импульсом мощного CO₂-лазера [25]. Показано, что ни F-, ни M-центры сами по себе не способствуют возникновению пор. Однако эти центры склонны к термически активируемой коагуляции с образованием коллоидальных частиц металла, резко снижающих порог пробоя и инициирующих порообразование [29]. Эти данные необходимо учитывать при разработке оптики электроионизационных и других лазеров, использующих для накачки ионизирующее излучение.

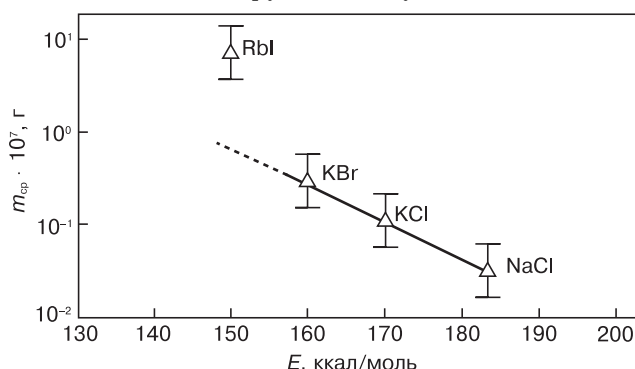


Рис. 11. Зависимость среднего значения массы материала, вынесенного из полости ($m_{ср}$), от энергии кристаллической решетки (E)

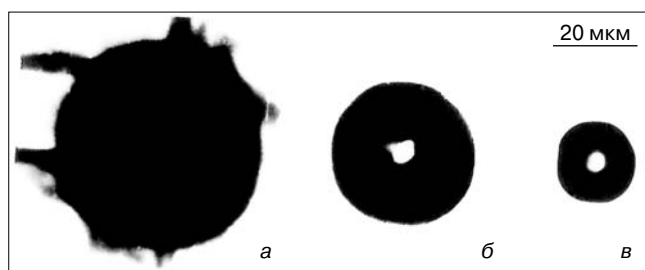


Рис. 12. Кинетика отжига «лазерной» поры в KCl при $T = 973$ К: а — до отжига; б — после 6 часов отжига; в — после 15 ч отжига

Изложенные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего поиска оптического материала для CO₂-лазеров, что способствовало бы дальнейшему прогрессу в области создания мощных газовых лазеров ИК-диапазона. Перспективным материалом для этого является алмаз. Он прозрачен в ИК-диапазоне, всепогоден, обладает рекордными физико-химическими характеристиками [30]. Существует технология получения пластин поликристаллических алмазов диаметром до 200 мм и толщиной до 2 мм методом химического осаждения из газовой фазы при давлении менее атмосферного. Этот материал уже применяется в непрерывных CO₂-лазерах [30]. Однако для использования в импульсных системах необходимо решить проблему графитизации границ зерен.

Заключение

В одном эксперименте при апертуре луча, сравнимой с размерами образца, сопоставлена реальная оптическая стойкость основных материалов для оптики CO₂-лазеров, а именно: BaF₂, NaCl, KCl, KBr, RbI, AgCl, CsI, KPC-5, KPC-6, ZnSe, ZnS, GaAs и Ge. Показано, что для большинства этих кристаллов основным поражающим фактором является плазма низкого порога пробоя воздуха у поверхности оптического элемента. Определены уровни предельно допустимых лучевых нагрузок на прозрачные оптические элементы мощных широкоапертурных импульсных CO₂-лазеров. Выбраны наиболее перспективные материалы для этих систем — монокристаллы хлористого натрия и германия.

Экспериментально сопоставлены нелинейные потери в 13 кристаллах при прохождении лазерного импульса с плотностью мощности $(0,1—4) \cdot 10^8$ Вт/см². Хвостовая часть импульса практически полностью поглощается в плазме низкого порога оптического пробоя воздуха вблизи поверхности кристалла, а пиковая частично — «горячими» неравновесными носителями заряда, генерируемыми в материале полем лазерного излучения. Экспериментально и теоретически показано, что потери излучения в кристалле экспоненциально зависят от ширины запрещенной зоны материала.

Исследованы особенности поражения Ge излучением мощного импульсного CO₂-лазера. Показано, что поражается только приповерхностный слой, лавинный пробой в котором приводит к генерации неравновесных носителей заряда, поглощающих лазерное излучение. Этот слой, толщиной несколько мкм, фактически является аналогом нелинейного фильтра, предохраняющего объем кристалла от повреждения. Обоснована и практически апробирована возможность реставрации германиевых окон и зеркал путем реполировки.

Разработаны, изготовлены и испытаны в составе экспериментального лазерного комплекса окна из монокристалла Ge диаметром 420 мм.

Исследованы особенности процесса объемного порообразования в ЦГК в результате воздействия лазерного импульса при апертуре луча, сопоставимой с размерами образца. Исследована статистика распределения пор по размерам в NaCl, KCl, KBr и RbI.

Выявлена зависимость размера «лазерных» пор от условий воздействия, параметров лазерного импульса, энергии кристаллической решетки.

Исследовано влияние конгломератов точечных дефектов, полученных путем воздействия проникающей радиации и последующего термического отжига, а также благодаря целенаправленному легированию кристалла различными примесями, на процесс «лазерного» порообразования.

Обнаружен эффект залечивания «лазерных» пор в процессе термического отжига при атмосферном давлении окружающей среды. Изучена кинетика данного явления.

Библиографический список

1. Баранов, Г. А. Мощные импульсные CO_2 -лазеры высокого давления и их применения / Г. А. Баранов, А. А. Кучинский // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35, № 3. – С. 219–229.
2. Ашурлы, З. И. Электроразрядный импульсный CO_2 -лазер для исследовательских целей / З. И. Ашурлы, Ю. М. Васковский, И. А. Гордеева, Л. В. Малышев, Р. Е. Ровинский, А. А. Холодилов // Там же. – 1980. – Т. 7, № 7. – С. 1456–1460.
3. Аполлонов, В. В. Мощный электроразрядный CO_2 -лазер с добавками в смесь легкоионизируемых веществ / В. В. Аполлонов, Ю. М. Васковский, М. И. Жаворонков, А. М. Прохоров, Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, Н. Д. Устинов, К. Н. Фирсов, И. С. Ценина, В. А. Ямщиков // Там же. – 1985. – Т. 12, № 1. – С. 5–9.
4. Шмаков, В. А. Силовая оптика / В. А. Шмаков. – М.: Наука, 2004. – 318 с.
5. Атаманюк, В. М. Взаимодействие лазерного излучения с материалами оптико-электронной техники / В. М. Атаманюк, О. В. Володин, И. В. Дяченко, Н. С. Захаров, А. Ф. Коваленко, А. В. Козлов, С. А. Комаров, Т. А. Михайлова, А. В. Никонов, В. Е. Роголин, М. В. Сахаров, И. П. Суханов, Я. А. Суханов, А. В. Федичев. – Сергиев Посад: ЦФТИ МО РФ, 2004. – 176 с.
6. Marsh, J. Infrared optical materials for 8–13 μm / J. Marsh, J. Savage // Infrared Phys. – 1974. – V. 14, N 12. – P. 85–91.
7. Yablonovitch, E. Optical dielectric strength of alkali-halide crystals obtained by laser-induced breakdown / E. Yablonovitch // Appl. Phys. Lett. – 1971. – V. 19, N 11. – P. 495–497.
8. Milam, D. Method and apparatus for determining the mechanism responsible for laser induced damage / D. Milam, R. A. Bradbury, R. H. Picard., M. Bass // Pat. USA, 356–239/G01N21/16, № 3999865; Заявл. 09.12.74; Опубл. 28.12.76.
9. Горшков, Б. Г. Размерный эффект и статистика лазерного разрушения ЦГК на длине волны 10,6 мкм. / Б. Г. Горшков, Ю. К. Данилейко, А. А. Маненков, А. М. Прохоров, А. В. Сидорин // Квантовая электроника. – 1981. – Т. 8, № 1. – С. 148–154.
10. Дацкевич, Н. П. Оптическая прочность ИК-материалов для импульсных CO_2 -лазеров при больших пятнах облучения. / Н. П. Дацкевич, Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, А. А. Нестеренко, Е. В. Сисакян // Краткие сообщения по физике. – 1983. – № 6. – С. 3–7.
11. Казанцев, С. Г. Проходная оптика мощных широкоапертурных импульсных лазеров среднего ИК-диапазона / С. Г. Казанцев. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. – М.: МИСиС, 2002. – 49 с.
12. Смирнов, Ю. М. Взаимодействие термических условий при росте монокристаллов с диаметрами до 600 мм / Ю. М. Смирнов, И. А. Каплунов // Физика кристаллизации. – Тверь, 1994.
13. Левинзон, Д. И. Поглощение ИК-излучения в германии / Д. И. Левинзон, Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, Е. П. Рыкун, И. С. Ценина, В. А. Шершель // Материалы IX совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. – Л., 1982. – С. 123–126.
14. Ровинский, Р. Е. Оптические свойства и области применения полупроводниковых монокристаллов германия / Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, В. А. Шершель // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1983. – Т. 47, № 2. – С. 432–435.
15. Артюшенко, В. Г. Кристаллы галогенидов таллия с малыми оптическими потерями / В. Г. Артюшенко, Э. П. Бочкарев, С. А. Воронина, Г. Г. Главин, В. Ф. Голованов, Т. И. Дарвойт, Е. И. Дианов, Ю. В. Кормилицин // Квантовая электроника. – 1980. – Т. 7, № 8. – С. 2037–2039.
16. Горилецкий, В. И. Автоматизированное вытягивание из расплава крупногабаритных щелочно-галогидных монокристаллов / В. И. Горилецкий, В. А. Неменов, В. Г. Проценко, А. В. Радкевич, Л. Г. Эйдельман // Расширенные тез. VI Межд. конф. по росту кристаллов. – М., 1980. – Т. 3. – С. 17–19.
17. Роголин, В. Е. Моделирование процессов проскальзывания на границе на бикристаллах хлористого серебра / В. Е. Роголин, А. В. Шалимова, М. П. Шаскольская // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1976. – Т. 41, № 7. – С. 1537–1541.
18. Конов, В. И. Оптический пробой газов вблизи поверхности твердых тел / В. И. Конов: Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – М.: ФИАН, 1982. – 48 с.
19. Куликов, В. Г. Прохождение излучения импульсного CO_2 -лазера через полупроводниковые кристаллы / В. Г. Куликов, Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, А. А. Холодилов // Тез. докл. IV Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. – Л.: Наука, 1978. – С. 243–244.
20. Ровинский, Р. Е. Прохождение излучения импульсного CO_2 -лазера через диэлектрические кристаллы / Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, А. А. Холодилов, В. М. Чутко // Там же. – Л.: Наука, 1978. – С. 321–322.
21. Ровинский, Р. Е. О нелинейном поглощении импульса излучения CO_2 -лазера при его прохождении через оптические материалы / Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин // Там же. – Л.: Наука, 1981. – С. 346–347.
22. Райзер, Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов / Ю. П. Райзер. – М.: Наука, 1974. – 308 с.
23. Левинзон, Д. И. Исследование монокристаллов профильного германия, облученных импульсным CO_2 -лазером / Д. И. Левинзон, Р. Е. Ровинский, В. Е. Роголин, Е. П. Рыкун, А. Л. Трайнин, И. С. Ценина, Э. Г. Шейхет // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1979. – Т. 43, № 9. – С. 2001–2005.
24. Роголин, В. Е. О порообразовании в щелочно-галогидных монокристаллах под действием импульса электромагнитного излучения / В. Е. Роголин, Т. И. Самойлова, Н. А. Тищенко, М. П. Шаскольская // ФТТ. – 1980. – Т. 22, № 12. – С. 3549–3554.
25. Роголин, В. Е. О взаимодействии импульса ИК-излучения с центрами окраски в NaCl / В. Е. Роголин, Н. А. Тищенко, М. П. Шаскольская // ЖТФ. – 1980. – Т. 50, № 5. – С. 1077–1079.
26. Роголин, В. Е. Кинетика отжига пор, возникающих при точечном микровзрыве в объеме кристалла / В. Е. Роголин, Т. И. Самойлова, М. П. Шаскольская // Кристаллография. – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1100–1101.
27. Поюровская, И. Е. О волне ионизации, поддерживаемой мощным лазерным излучением / И. Е. Поюровская, М. И. Трибельский, В. И. Фишер // ЖЭТФ. – 1982. – Т. 82, вып. 6. – С. 1840–1852.
28. Voszka, R. Growth of single crystals at the research laboratory for crystal physics / Voszka R. // Acta Physica Acad. Sci. Hung. – 1979. – V. 47, N 1–3. – P. 5–11.
29. Савостьянова, М. В. О природе окрашенной каменной соли / М. В. Савостьянова // Изв. физ.-мат. ин-та им. В. А. Стеклова АН СССР. – 1929. – № 3. – С. 169; Z. Physik. – 1930. – N 64. – С. 262.
30. Роголин, В. Е. Поликристаллические алмазы – новый конструкционный материал для силовой оптики и электроники / В. Е. Роголин // Матер. конф. V Междуна. форума «Лазерные и оптические системы и технологии». – М., 2009. – С. 12–18.

Автор выражает глубокую признательность проф. Р. Е. Ровинскому, руководившему данной работой. Очень ценная помощь в работе была оказана проф. М. П. Шаскольской — основателем кафедры кристаллографии МИСиС, привившей интерес к научной работе и любовь к кристаллам.

УДК 628.9.03:535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК–ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

© 2013 г. Е. И. Поздняков, В. А. Воробьев*, О. Я. Манаширов*
ФГАОУ ВПО «Северо–Кавказский федеральный университет,
*ООО НПФ «ЛЮМ»

Исследованы люминесцентные свойства твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при лазерном возбуждении. Получены спектры ИК–люминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ спектров люминесценции для твердых растворов с различной концентрацией ионов иттербия в составе и установлены зависимости интенсивности люминесценции от активаторного состава. Установлено, что в диапазоне концентраций ионов иттербия в составе $(0,03 \leq x \leq 0,09)$ происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции в области 1032 нм и достигает максимума. При дальнейшем увеличении концентрации ионов иттербия в диапазоне $(0,09 \leq x \leq 0,115)$ наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции. Уменьшение интенсивности люминесценции вызвано действием мультипольных и миграционных взаимодействий между ионами иттербия, а также тем, что при повышенных концентрациях возрастает вероятность рекомбинации энергии между ионами иттербия и различными тушащими центрами.

Установлено, что изменение концентрации ионов иттербия оказывает также сильное влияние на кинетические характеристики ИК–люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$. При увеличении концентрации активатора до 0,03 мольных долей постоянная времени послесвечения τ монотонно увеличивается с 1040 до 1120 мкс. При дальнейшем увеличении содержания активатора в составе твердого раствора τ монотонно уменьшается и при концентрации активатора, равной 0,15 мольных долей, составляет 744 мкс. Для твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ с максимальной интенсивностью ИК–люминесценции в полосе 1032 мкм постоянная затухания составляет примерно 794 мкс.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, люминесценция, $Y_3Al_5O_{12}$, твердый раствор, лазерное излучение.

Введение

На современном этапе развития науки и техники люминесцентные материалы находят очень широкое применение. Их используют в качестве активных элементов лазеров (монокристаллы, керамики, стекла), покрытий для светодиодов, меток, маркеров для защиты ценных бумаг (порошковые люминофоры). При разработке новых люминесцентных материалов очень важным этапом является выбор основы. При этом необходимо учитывать физико-химические свойства материала-основы и ее устойчивость при различных эксплуатационных воздействиях. Согласно литературным данным [1–3], к числу наиболее устойчивых соединений, на базе которых можно создавать различные люминесцентные материалы, относятся алюминаты редкоземельных элементов со структурой граната, поскольку они обладают высокой химической и радиационной стойкостью, хорошими механическими, оптическими и тепловыми свойствами. Изучению монокристаллических и керамических люминофоров на основе алюмоиттриевого граната, активированного ионами иттербия, способного преобразовывать энергию в ближнем ИК–диапазоне длин волн, посвящены работы [2–11]. Однако до настоящего времени практически не проводили исследований образцов полидисперсных люминофоров на основе алюмоиттриевого граната, активированного ионами иттербия. В то же время

люминесцентные и кинетические свойства полидисперсных люминофоров во многом отличаются от свойств монокристаллических люминофоров, и их изучение позволит найти новое применение для поликристаллических люминофоров $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ в тех случаях, где невозможно использовать монокристаллические. Цель работы — изучение люминесцентных и кинетических характеристик полидисперсных твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940–980 нм.

Экспериментальная часть

Исследовали серию образцов поликристаллических люминофоров состава $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ с различной концентрацией $0 \leq x \leq 1$. Поскольку светотехнические параметры люминофоров чрезвычайно чувствительны к микропримесям посторонних редкоземельных элементов [1], для синтеза образцов использовали особо чистые оксиды иттрия и иттербия с содержанием основного вещества 99,995–99,999 %. Концентрационную серию образцов готовили с помощью твердофазного синтеза при температуре 1450 °С в течение 24 ч.

Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи рентгенофазового анализа (дифрактометр D–591, фирма Siemens, CuK_{α} –излучение, Ni–фильтр). Съемку для определения параметров элементарной ячейки проводили на модернизи-

рованном рентгеновском дифрактометре ДРОН-1. Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы Unitcell, непосредственно предназначенной для порошкообразных образцов. Для ряда образцов измерения осуществляли на автодифрактометрическом комплексе CAD-4-ENX-SPD.

Стоксовое ИК-излучение образцов, возбуждаемое лазером Л-940/50/30 с длиной волны излучения 0,942 мкм, в слое порошка без связующего (геометрия 0—45°) регистрировали в области 0,96—1,1 мкм с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 и монохроматора МДР-204 для исследуемого и опорного образца промышленно выпускаемого люминофора Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции в области 0,96—1,1 мкм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности стоксовой ИК-люминесценции.

Кинетику затухания стоксовых ИК-полос люминесценции синтезированных образцов записывали с использованием монохроматора МДР-204 и фотоприемного устройства ФПУ-1. Возбуждение осуществляли импульсным полупроводниковым лазерным диодом АТС-С1000-100-АМФ-940-5-Ф200 с рабочей мощностью 800 мВт. Постоянную времени затухания определяли по кривой спада интенсивности послесвечения.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограммах всех полученных образцов наблюдали четкие дифракционные максимумы, характерные для граната $Y_3Al_5O_{12}$, кристаллизующегося в кубической структуре (пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O_h^h)) [2]. Обработка экспериментальных данных позволила установить, что в системе $Y_3Al_5O_{12}-Yb_3Al_5O_{12}$ при увеличении содержания Yb^{3+} наблюдается линейная зависимость параметров кристаллической решетки от состава (рис. 1). Это свидетельствует о существовании в этой системе непрерывного ряда твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$. Полученные результаты полностью совпадают с данными, представленными в работе [3].

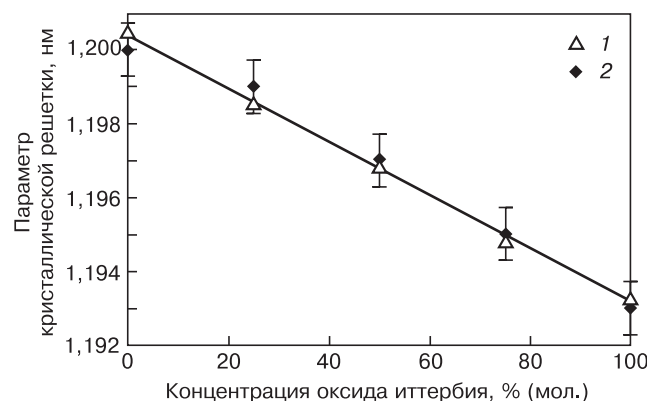


Рис. 1. Зависимость параметров решетки a твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ от концентрации ионов Yb^{3+} : 1 — эксперимент; 2 — данные работы [3]

Таким образом, можно сделать вывод, что все синтезированные образцы представляют собой однокомпонентные люминофоры с кубической структурой без примесных фаз.

На рис. 2 (см. третью стр. обложки) приведены спектры стационарной стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ в области 0,96—1,1 мкм при возбуждении лазерным излучением 0,942 мкм. Все спектры имеют схожую форму и содержат четыре полосы излучения с максимумами примерно при 0,970, 1,010, 1,036 и 1,055 мкм. В соответствии с известными в литературе сведениями [4—10], указанные выше стоксовые ИК-полосы люминесценции связаны с оптическими переходами между штарковскими компонентами основного ($^2F_{7/2}$) и возбужденного ($^2F_{5/2}$) уровней иона Yb^{3+} (рис. 3).

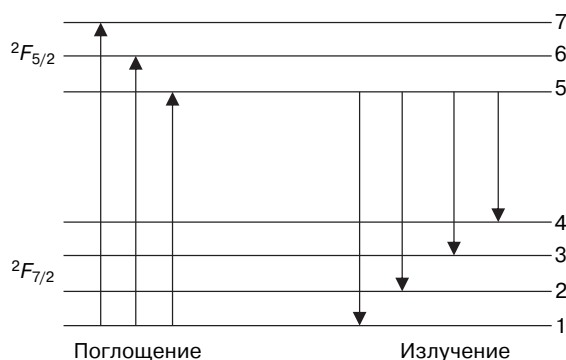


Рис. 3. Схема возможных оптических переходов Yb^{3+} в неорганических кристаллах [11]

Из приведенных на рис. 2 (см. третью стр. обложки) спектров видно, что только максимум в полосе 1036 нм, обусловленный переходом $^2F_{5/2}(5) \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$ между нижними штарковскими компонентами уровней $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ имеет достаточно четкую выраженную структуру и характеризуется относительно небольшим уширением, в то время как переходы между другими штарковскими компонентами в заметной степени уширены в основном благодаря электронно-фононному взаимодействию. Изменение концентрации ионов Yb^{3+} во всем исследованном диапазоне ($0 \leq x \leq 1$) не изменяет существенно структуру указанных выше ИК-полос люминесценции и не приводит к появлению новых спектральных линий. Это позволяет предположить, что наблюдаемая при комнатной температуре при возбуждении лазерным излучением 0,942 мкм стоксовая ИК-люминесценция в твердых растворах $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ связана в основном с ионами Yb^{3+} , локализованными преимущественно в одной позиции, а именно С-позиции [2].

Сравнительный анализ спектров люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении излучением 0,942 мкм (см. рис. 2 (третья стр. обложки)) позволяет сделать вывод, что с увеличением концентрации Yb^{3+} существенно меняется интенсивность ИК-полос излучения с максимумами 0,970, 1,010, 1,036 и 1,055 мкм в пользу более длин-

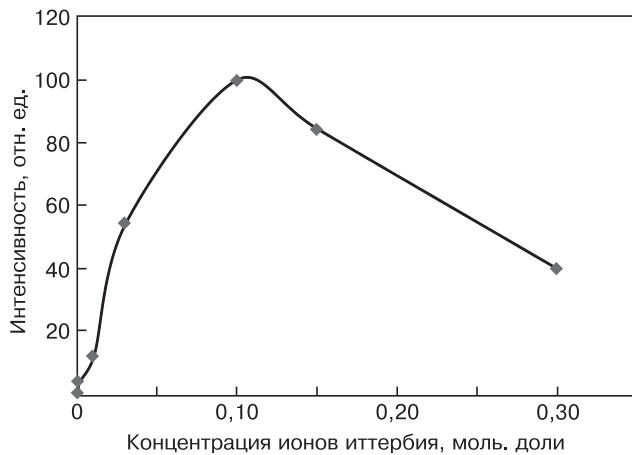


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ в полосе 1036 нм от концентрации ионов Yb^{3+} при возбуждении излучением 942 нм

новолновых полос. Такое изменение соотношения интенсивностей ИК-полос люминесценции Yb^{3+} может быть связано как с тривиальной реабсорбцией, так и с изменением при увеличении концентрации Yb^{3+} характера миграции энергии возбуждения по объему кристалла люминофора, в результате чего преимущественно оказываются заселенными низко расположенные по энергии метастабильные уровни ионов иттербия.

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ от концентрации ионов иттербия, которая имеет вид кривой с максимумом. Такой характер концентрационной зависимости не случаен и обусловлен совместным конкурирующим действием нескольких процессов, из которых один способствует усилению, а другие — ослаблению стоксовой ИК-люминесценции ионов Yb^{3+} в $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при ИК-возбуждении. В области низких концентраций Yb^{3+} ($0 \leq x < 0,03$) увеличение их содержания в $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ приводит почти к пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции в области 0,96—1,1 мкм, что объясняется симбатным увеличением количества поглощающих и излучающих ионов иттербия. При таких концентрациях иттербия из-за невысокой скорости миграции возбуждения по ионам активатора роль процессов, приводящих к тушению стоксовой ИК-люминесценции иттербия в области 0,96—1,1 мкм, весьма незначительна.

При дальнейшем повышении концентрации ионов иттербия ($0,03 \leq x \leq 0,11$) происходит значительное увеличение вероятности безызлучательной рекомбинации энергии. Увеличение концентрации ионов Yb^{3+} приводит к пространственному сближению возбужденных ионов с различными тушащими центрами и, как следствие, к развитию процесса тушения. В результате действия указанных выше процессов дальнейший рост интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 0,96—1,1 мкм замедляется, и при $x = 0,09 \div 0,11$ она достигает своего максимального значения.

Согласно приведенным на рис. 4. данным, интенсивность стоксовой люминесценции ИК-люминофора оптимального состава $(Y_{0,9}Yb_{0,1})_3Al_5O_{12}$ в области 0,96—1,1 мкм превышает интенсивность ИК-люминесценции в той же области промышленного люминофора Л-54. При концентрации ионов иттербия выше оптимальных границ ($x > 0,09 \div 0,11$) наблюдается снижение интенсивности стоксовых ИК-полос люминесценции в области 0,96—1,1 мкм. Для определения механизма тушения, полученные экспериментальные данные были обработаны в виде зависимости $\lg I = f(\lg x)$ и рассмотрены в соответствии с теорией Декстера—Шульмана [12, 13].

Для определения мультипольности взаимодействия использовали формулу, описанную ранее [14]:

$$I = (1 + \alpha x + \beta x^{Q/3})^{-1},$$

где α , β — константы тушения люминесценции по миграционному и мультипольным взаимодействиям соответственно.

Сравнение полученных в ходе исследования кривых с набором теоретических кривых, рассчитанных для различных типов взаимодействий, показало, что общий ход их не может быть описан приведенной выше формулой при использовании только одного значения Q . По-видимому, экспериментально установленные концентрационные зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ в области 0,96—1,1 мкм при лазерном возбуждении имеют сложный характер, отражающий как миграционные процессы, так и мультипольные взаимодействия между ионами Yb^{3+} , а также и взаимодействия между этими ионами иттербия и примесными простыми и комплексными ионами. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работ [14—18], посвященных изучению механизма концентрационного тушения люминесценции ионов иттербия в других матрицах.

Изменение концентрации ионов иттербия оказывает также заметное влияние на кинетику стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ (рис. 5 (см. третью стр. обложки))

При увеличении концентрации активатора до 0,03 мольных долей постоянная времени послесвечения (τ) монотонно увеличивается с 810 до 1040 мкс (рис. 6). При дальнейшем увеличении содержания активатора в составе твердого раствора τ монотонно уменьшается и при концентрации активатора, равной 0,15 мольных долей, составляет 830 мкс. Для твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ с максимальной интенсивностью ИК-люминесценции в полосе 1036 нм постоянная затухания составляет ~960 мкс.

Анализируя данные, приведенные на рис. 4 и 6, можно сделать вывод о том, что концентрационные зависимости интенсивности и времени затухания стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов в области концентрации x от 0,1 до 0,15 однотипны,

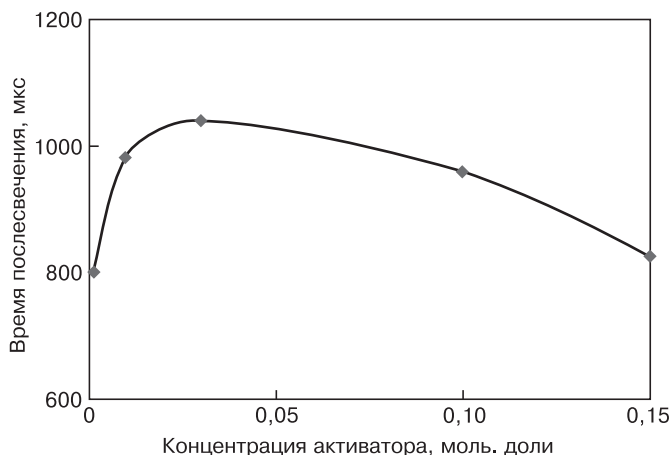


Рис. 6. Зависимость постоянной затухания ИК-люминесценции в полосе 1036 нм от концентрации ионов иттербия в образцах твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$

что свидетельствует об общности влияющих на них при ИК-возбуждении каналов тушения ИК-люминесценции ионов иттербия. В соответствии с данными работ [7, 15—19], можно выделить три основных канала тушения ИК-люминесценции ионов Yb^{3+} в твердых растворах $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении ИК-излучением диапазона 0,94—0,98 мкм.

1. Миграция энергии возбуждения по ионам $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ с последующим статическим переносом

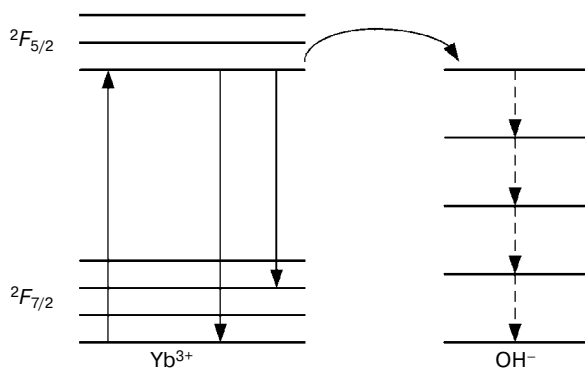


Рис. 7. Схема тушения ИК-люминесценции ионов Yb^{3+} гидроксильными группами OH^- [18]

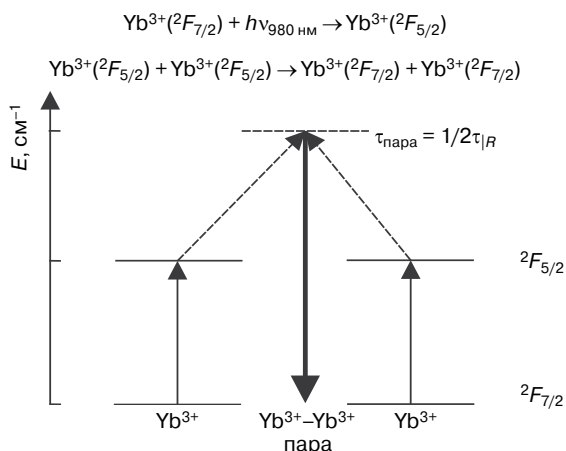


Рис. 8. Схема оптических переходов в парных центрах $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ [19]

энергии в результате диполь-дипольного взаимодействия гидроксильных групп OH^- . Схематически этот процесс представлен на рис. 7.

2. Миграция энергии возбуждения по ионам $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ с последующей передачей парным центрам $[Yb^{3+}-Yb^{3+}]$, которые при возбуждении ИК-излучением диапазона 0,94—0,98 мкм проявляют кооперативную люминесценцию в видимой области спектра. Процесс преобразования энергии возбуждения в этом случае осуществляется по приведенной на рис. 8 схеме. Согласно этой схеме, происходит взаимодействие двух ионов иттербия, что создает виртуальное промежуточное состояние, распадающееся с испусканием реального фотона суммарной энергии. Этот процесс начинает эффективно действовать при повышенных концентрациях ионов иттербия, когда в концентрированных твердых растворах наблюдаются эффекты кластеризации иттербия на поверхности и в объеме матрицы люминофора.

3. Миграция энергии возбуждения по ионам $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ с последующей передачей энергии возбуждения микропримесям ионов РЗЭ. Механизмы тушения ИК-люминесценции ионов иттербия в области 0,96—1,1 мкм за счет передачи возбуждения микропримесям РЗЭ более подробно рассмотрены в работах [4, 20].

Заключение

Проведены исследования люминесцентных свойств твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$, установлено, что в диапазоне 960—1100 нм на всех спектрах стоксовой ИК-люминесценции имеется четыре основных максимума интенсивности люминесценции (0,970, 1,010, 1,036 и 1,055 мкм). Обнаружено, что изменение концентрации ионов Yb^{3+} сильно сказывается на интенсивности основных максимумов. Так, максимальную интенсивность люминесценции в полосе 1,036 мкм наблюдали при концентрации $x = 0,09 \pm 0,11$. Показано, что изменение концентрации ионов Yb^{3+} также влияет на кинетику стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов указанного состава.

Проведено исследование влияния концентрации ионов Yb^{3+} на постоянную затухания люминесценции в полосе 1036 нм. В частности, при увеличении концентрации активатора до 0,03 мольных долей постоянная времени послесвечения τ монотонно увеличивается с 810 до 1040 мкс, а при дальнейшем увеличении содержания активатора в составе твердого раствора монотонно уменьшается и при концентрации активатора, равной 0,15 мольных долей, составляет 830 мкс.

Библиографический список

1. Манаширов, О. Я. Влияние чистоты исходных веществ на интенсивность люминесценции эрбия в антистоксовых люминофорах / О. Я. Манаширов, Н. И. Смирдова, Н. П. Ефрюшина, Н. С. Полуэктов // Высокочистые вещества. — 1988. — № 3. — С. 198—201.

2. Geller, S. Crystal chemistry of the garnets / S. Geller // Z. Kristallographic. – 1967. – V. 125. – N 1–6. – P. 1–47.
3. Зими́на, Г. В. Синтез и исследование алюмоиттриевых гранатов, легированных неодимом и иттербием / Г. В. Зими́на, А. В. Новоселов, И. Н. Смирнова, Ф. М. Спиридонов, Г. Я. Пушкина, Л. Н. Комиссарова // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1945–1948.
4. Манаширов, О. Я. Синтез и исследование ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{1-x}Yb_x)_2O_3$ при лазерном возбуждении / О. Я. Манаширов, В. А. Воробьев, Б. М. Синельников, Е. М. Зверева // Вестн. СевКавГТУ. – 2011. – № 8. – С. 14–24.
5. Чу́гунова, М. М. Люминесцентные свойства прозрачных керамик $Y_3Al_5O_{12} : Yb$ / М. М. Чу́гунова, И. А. Каменских, В. В. Михайлин, С. А. Усенко // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109, № 6. – С. 925–957.
6. Esmailzadeh, M. Experimental study on temperature dependence of absorption and emission properties of Yb : YAG crystal as a disk laser medium / M. Esmailzadeh, H. Roohbakhsh, A. Ghaedzadeh // World Acad. of Sci., Eng. and Technol. – 2012. – V. 63. – P. 436–439.
7. Schmitt, R. L. Design and performance of a high-repetition-rate single-frequency Yb : YAG microlaser / R. L. Schmitt, Binh T. Do // Proc. of SPIE. – 2008. – V. 6871. – P. 39–48.
8. Niklas, A. Disclosure of defects in YAG crystals by the thermoluminescence method / A. Niklas // Appl. Phys. – 1984. – V. 35. – P. 249–253.
9. Taira, T. Modeling of quasi-three-level lasers and operation of cw Yb : YAG lasers / T. Taira, W. M. Tulloch, R. L. Byer // Appl. Optics. – 1997. – V. 36, N 9. – P. 1867–1874.
10. van Pieterse, L. Charge transfer luminescence of Yb³⁺ / L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, A. Meijerink // J. of Luminescence. – 2000. – V. 91. – P. 177–193.
11. Laversenne, L. Optimization of spectroscopic properties of Yb³⁺-doped refractory sesquioxides: cubic Y₂O₃, Lu₂O₃ and monoclinic Gd₂O₃ / L. Laversenne, Y. Guyot, C. Coutaudier // Optical Mater. – 2001. – V. 16. – P. 475–483.
12. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescent in solids / D. L. Dexter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, N 5. – P. 836–850.
13. Dexter, D. L. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors / D. L. Dexter, L. Shulman // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22, N 6. – P. 1064–1070.
14. Полуэктов, Н. С. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров / Н. С. Полуэктов, Н. П. Ефрюшина, С. А. Гава. – Киев : Наукова думка, 1976. – 212 с.
15. Boulon, G. Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials? / G. Boulon // J. Alloys and Compounds. – 2008. – V. 452. – P. 1–11.
16. Yoshikawa, A. Growth and spectroscopic analysis of Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ fiber single crystals / A. Yoshikawa, G. Boulon, L. Laversenne // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P. 5479–5488.
17. Bensalah, A. Spectroscopic properties of Yb³⁺ : LuLiF₄ crystal growth by the Gzochralski method for laser applications and evaluation of quenching processes: a comparison with Yb³⁺ : LuLiF₄ / A. Bensalah, Y. Guyot, A. Brenier // J. Alloys and Compounds. – 2004. – V. 380. – P. 15–26.
18. Zhang, L. Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺ in tetraphosphate glass / L. Zhang, H. Hu // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 292. – P. 108–114.
19. Boulon, G. Radiative and non-radiative energy transfers in Yb³⁺-doped sesquioxide and garnet laser crystals from combinatorial approach based on gradient concentration fibers / G. Boulon, L. Laversenne, C. Goutaudier // J. Luminescence. – 2003. – V. 102–103. – P. 417–425.
20. DeLoach, L. D. Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser applications / L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase // IEEE J. Quantum Electronics. – 1993. – V. 29, N 4. – P. 1179–1191.

УДК 537.2:547.7

ФОРМИРОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В КРИСТАЛЛАХ LiTaO₃ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОННО–ЛУЧЕВОЙ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2012 г. Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, О. А. Бузанов*

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
*ОАО «Фомос–Материалс»**

Исследован процесс переполаризации сегнетоэлектрического кристалла LiTaO₃ методом прямой электронно-лучевой литографии. Продемонстрирована возможность формирования доменной структуры с шириной доменов ~1 мкм. Показано, что в 127° Y-срезе кристалла LiTaO₃ сегнетоэлектрические домены формируются под углом 37° к поверхности кристалла и растут от отрицательной поверхности к положительной вдоль поляриной оси Z.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический кристалл LiTaO₃, электронно-лучевая литография.

Введение

Возможность формирования доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах LiNbO₃ и LiTaO₃ играет большое значение для развития опто- и акустоэлектроники. В оптоэлектронике доменные структуры применяют для удвоения частоты оптического излучения и в качестве оптических дифракционных решеток [1–3], а в акустоэлектронике доменные структуры являются эффективным устройством для генерации

поверхностных и объемных акустических волн [4–7].

Для формирования доменных структур сегодня можно использовать как ростовые [8–10], так и послеростовые методы [11–14]. Наибольший интерес представляют послеростовые методы формирования доменных структур, с помощью которых, используя методы прямой электронно-лучевой переполаризации или атомно-силовой микроскопии, можно формировать доменные структуры с шириной доменов менее 1 мкм.

Ниже рассмотрены вопросы формирования доменной структуры в $127^\circ Y'$ -срезе кристалла $LiTaO_3$ с использованием метода прямой электронно-лучевой переполаризации. Использование метода электронно-лучевой литографии потенциально позволяет формировать в кристаллах большие массивы доменных структур с размерами доменов от нескольких микрометров до нескольких нанометров. Формирование наноразмерных доменных структур позволит расширить их применение в акусто- и оптоэлектронике, в области создания элементов памяти.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 схематично представлен процесс электронно-лучевой переполаризации $127^\circ Y'$ -среза кристалла $LiTaO_3$. Для исследований использовали образцы толщиной 300 мкм. Образцы были отполированы с двух сторон. Шероховатость поверхности образцов не превышала 0,8 нм. В $127^\circ Y'$ -срезе кристалла $LiTaO_3$ полярная ось Z составляет 37° с поверхностью подложки. Процесс электронно-лучевой переполаризации осуществляется на $-Z'$ -поверхности подложки. На положительную поверх-

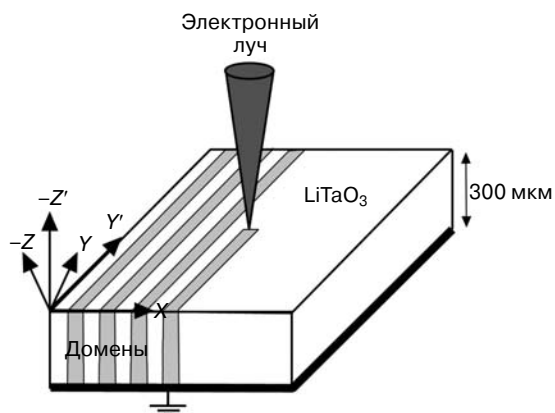


Рис. 1. Процесс электронно-лучевой переполаризации $127^\circ Y'$ -среза кристалла $LiTaO_3$

ность подложки был напылен тонкий слой алюминия толщиной 60 нм и эта поверхность была заземлена. 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 осуществляется также путем электронно-лучевой литографии на отрицательной поверхности подложки, а процесс переполаризации начинается с положительной поверхности и идет к отрицательной, т. е. процесс переполаризации начинается с противоположной стороны образца.

Процесс переполаризации $127^\circ Y'$ -среза кристалла $LiTaO_3$ был выполнен на установке Zeiss EVO50 при ускоряющем напряжении электронного зонда

$E = 12$ кВ и токе первичного электронного зонда $I = 1$ пА. На рис. 2 приведены микрофотографии доменной структуры, сформированной методом прямой электронно-лучевой переполаризации. Ширина доменов составляет 1 мкм, общая площадь переполаризации на поверхности подложки — 400×400 мкм². Для визуализации доменной структуры использовали метод селективного химического травления в смеси кислот $HF : HNO_3$, так как соседние домены имеют разные скорости травления вдоль положительных и отрицательных направлений полярных осей Z и Y . На $-Z'$ -поверхности, на которой осуществляется процесс электронно-лучевой литографии, в процессе травления формируются пирамидки травления (см. рис. 2, а). На рис. 2, б хорошо видны $-Z'$ - и $+Z'$ -поверхности подложки (оптический микроскоп

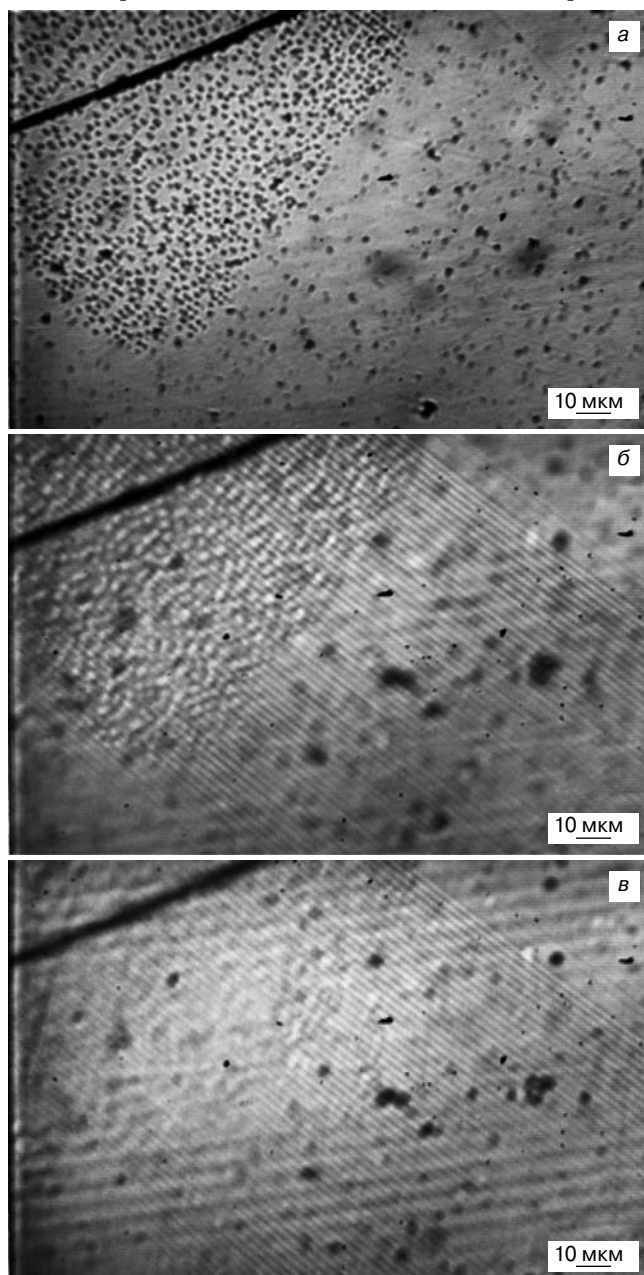


Рис. 2. Доменная структура с шириной доменов 1 мкм: а — изображение $-Z'$ -поверхности; б — $-Z'$ - и $+Z'$ -поверхностей; в — $+Z'$ -поверхности

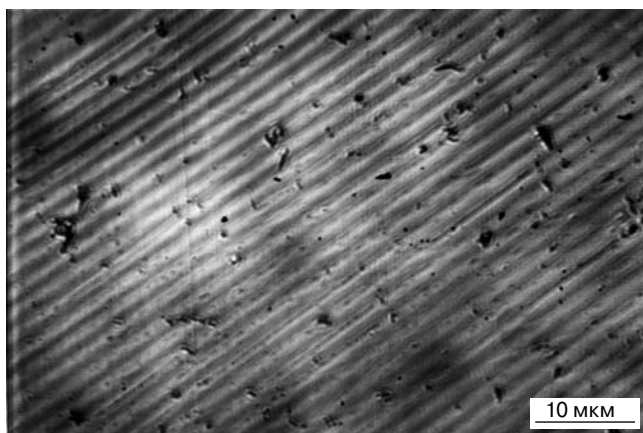


Рис. 3. Изображение $+Z'$ -поверхности кристалла LiTaO_3 при более высоком увеличении

настроен на объем образца). Причем изображения доменных структур на двух поверхностях смещены друг относительно друга. Это означает, что доменная структура растет не по нормали к поверхности подложки, а вдоль полярной оси Z под углом 37° к поверхности кристалла. Так как процесс рисования осуществляли на поверхности подложки вдоль оси Y' , то и смещение доменной структуры происходило строго вдоль оси Y' . На рис. 2, в приведено изображение $+Z'$ -поверхности подложки, на которой доменная структура выявлена в виде строго периодических канавок, период которых составляет 2 мкм при ширине домена 1 мкм.

На рис. 3 представлено изображение $+Z'$ -поверхности подложки кристалла LiTaO_3 при более высоком увеличении.

Заключение

Продemonстрирована возможность формирования 180° -сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах LiTaO_3 методом прямой электронно-лучевой переполаризации. Показано, что метод электронно-лучевой литографии позволяет формировать большие массивы 180° -сегнетоэлектрических доменов с шириной доменов ~ 1 мкм.

Библиографический список

1. Ito, H. Fabrication of periodic domain grating in LiNbO_3 by electron beam writing for application of nonlinear optical processes / H. Ito, C. Takyu, H. Inaba // *Electron. Lett.* – 1991. – V. 27. – P. 1221–1226.
2. Fujimura, M. Quasi-phase-matched self-frequency doubling waveguide laser in Nd : LiNbO_3 / M. Fujimura, T. Kodama, T. Suhara, H. Nishihara // *IEEE Photon. Tech. Lett.* – 2000. – V. 12. – P. 1513–1515.
3. Sasaki, Y. Terahertz-wave surface-emitted difference frequency generation in slant-stripe-type periodically poled LiNbO_3 crystal / Y. Sasaki, Yu. Avetisyan, K. Kawase, H. Ito // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 3323–3325.
4. 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, T. Fournier, M. Brunel, O. A. Plotitsyna, N. G. Sorokin // *Ibid.* – 1993. – V. 60. – P. 23303–23304.
5. Roshchupkin, D. V. Reflection of surface acoustic waves on domain walls in a LiNbO_3 crystal / D. V. Roshchupkin, M. Brunel, R. Tucoulou, E. Bigler, N. G. Sorokin // *Ibid.* – 1994. – V. 64. – P. 164–165.
6. Cheng, S. Growth and transducer properties of an acoustic superlattice with its periods varying gradually / S. Cheng, Y. Zhu, Y. Lu, N. Ming // *Ibid.* – 1995. – V. 66. – P. 291–292.
7. Wan, Z. Fabrication of acoustic superlattice LiNbO_3 by pulsed current induction and its application for crossed field ultrasonic excitation / Z. Wan, Q. Wang, Y. Xi, Y. Lu, Y. Zhu, N. Ming // *Ibid.* – 2000. – V. 77. – P. 1891–1892.
8. Ishigame, Y. LiNbO_3 waveguide second-harmonic-generation device phase matched with a fan-out domain-inverted grating / Y. Ishigame, T. Suhara, H. Nishihara // *Opt. Lett.* – 1991. – V. 16. – P. 375–377.
9. Yamamoto, K. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO_3 and LiTaO_3 waveguides for second harmonic generation / K. Yamamoto, K. Mizuuchi, T. Takeshige, Y. Sasai, T. Taniuchi // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – P. 1947–1951.
10. Bermudez, V. Bulk periodic poled lithium niobate crystals doped with Er and Yb / V. Bermudez, M. D. Serrano, E. Dieguez // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V. 200. – P. 185–190.
11. Gupta, M. C. Second-harmonic generation in bulk and waveguided LiTaO_3 with domain inversion induced by electron beam scanning / M. C. Gupta, W. Kozlovsky, A. C. G. Nutt // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. – P. 3210–3212.
12. Rosenman, G. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy / G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, Y. Rosenwaks, M. Molotskii // *Ibid.* – 2003. – V. 82. – P. 103–105.
13. Terabe, K. Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO_3 crystal / K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, Y. Cho // *Ibid.* – 2003. – V. 82. – P. 433–435.
14. Yamada, M. First-order quasi-phase matched LiNbO_3 waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation / M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe // *Ibid.* – 1993. – V. 62. – P. 435–436.

Исследования по формированию 180° -сегнетоэлектрических доменных структур в кристаллах LiTaO_3 проведены в рамках ГК 16.513.12.3002.

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592+004.942

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ СОПРОВОЖДЕНИЯ ПРОЦЕССА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МНОГОЗОННЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

© 2012 г. М. М. Филиппов, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар, Ю. В. Бабушкин*
Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
*Томский политехнический университет

Разработана система управления технологическим процессом выращивания кристаллов в многозонной термической установке Бриджмена с интегрированной математической моделью. Описана процедура настройки параметров математической модели. Для работы системы управления использована экспериментальная информация о распределении температуры в установке, а также информация о скорости роста кристалла и положении фронта кристаллизации, полученная расчетным путем. Последовательная коррекция уставок регуляторов многозонной термической установки в процессе выращивания кристалла на основе расчетной информации направлена на снижение отклонений осевой скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера. Представлены результаты вычислительных экспериментов по применению математической модели в составе системы автоматического управления.

Ключевые слова: многозонная термическая установка, рост кристаллов, фронт кристаллизации, скорость роста кристалла, метод Бриджмена.

Введение

Монокристаллы нелинейно-оптических материалов являются основной элементной базой при создании источников излучения высокой интенсивности, предназначенных для систем дистанционного мониторинга природных и техногенных объектов. Например, монокристаллы соединения ZnGeP_2 относятся к наиболее эффективным материалам для преобразования оптического излучения в терагерцовую область спектра частот.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в получении монокристаллов различных материалов, однако потребности разработчиков электронной аппаратуры и оптических систем постоянно стимулируют ужесточение требований к геометрическим размерам и качеству выращиваемых кристаллов [1]. Экспериментальные исследования показали [2, 3], что в кристаллах больших размеров, выращенных методом Бриджмена, часто наблюдается пространственная неоднородность свойств, которая в первую очередь

определяется составом, а при фиксированном составе существенно зависит от скорости роста и формы фронта кристаллизации [4]. Например, локальные осевые неоднородности кристаллической структуры связаны с отклонениями мгновенной скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера, а радиальные неоднородности определяются формой фронта кристаллизации.

Проблема поиска режимов функционирования многозонной термической установки (МТУ), обеспечивающих условия, благоприятно влияющие на качество выращиваемых кристаллов, заключается в том, что в настоящее время нет технических средств контроля и управления ни фактической скоростью роста кристалла, ни формой фронта кристаллизации непосредственно в процессе выращивания кристалла по методу Бриджмена. С другой стороны, появились эффективные средства математического моделирования мультифизических процессов в сложных с геометрической точки зрения конструкциях. Поэтому представляется перспективным

применение методов и средств математического моделирования для получения дополнительной информации при сопровождении процесса выращивания кристаллов в МТУ и ее использование в целях улучшения качества получаемых образцов.

Цель работы — исследование возможности применения методов математического моделирования при создании условий контролируемого роста кристаллов больших размеров в МТУ методом Бриджмена.

Описание многозонной термической установки

МТУ состоит из кольцеобразных нагревательных модулей и теплоизолирующих прокладок, установленных поочередно друг на друга и скрепленных внешним каркасом. Каждый модуль оснащен резистивным нагревательным элементом и датчиками температуры.

В рабочем объеме установки, представляющем собою полый цилиндр диаметром ~6 см и высотой, равной высоте установки, реализовано осевое распределение температуры, состоящее из трех зон: низкотемпературной (М18–М23), высокотемпературной (М1–М10) и градиентной (М11–М17) (рис. 1).

Физико-химические свойства ZnGeP_2 , в частности его диссоциация при высоких температурах (>1300 К), обуславливают использование герметичных ростовых контейнеров для выращивания кристаллов.

Технологический процесс выращивания кристалла состоит из трех режимов: разогрев, кристаллизация и охлаждение, каждый из которых определяется длительностью, распределением уставок регуляторов мощности нагревателей установки $T^*(i)$, $i=1, N$ (где N — количество нагревательных элементов) и скоростью перемещения ростового контейнера V . Совокупность этих параметров для всех режимов составляет программу технологического процесса выращивания кристаллов. Длительность режима кристаллизации t и скорость перемещения ростового контейнера задаются из условий выращивания конкретного вещества. Время разогрева МТУ обычно определяется максимально допустимой скоростью нагрева, а длительность охлаждения — максимально допустимой скоростью охлаждения установки и выросшего кристалла. В режиме кристаллизации ростовой контейнер, в котором расположено расплавленное рабочее вещество, медленно (~0,5—1 мм/ч) перемещается из высокотемпературной зоны в низкотемпературную. Расплав, проходя через точку кристаллизации, превращается в кристалл.

Пример программы технологического процесса выращивания монокристалла ZnGeP_2 методом Бриджмена в рассматриваемой МТУ приведен в табл. 1.

Распределение уставок (в рассматриваемом случае — желаемых значений температуры) регуляторов мощности нагревателей $T^*(i)$ для каждого режима определяется в процессе калибровки термической установки при формировании в рабочем объеме МТУ необходимого температурного поля.

Описание системы управления многозонной термической установкой

Схема системы управления процессом выращивания кристаллов в МТУ на основе двух информационных потоков (экспериментально измеряемых данных и результатов моделирования) представлена на рис. 2.

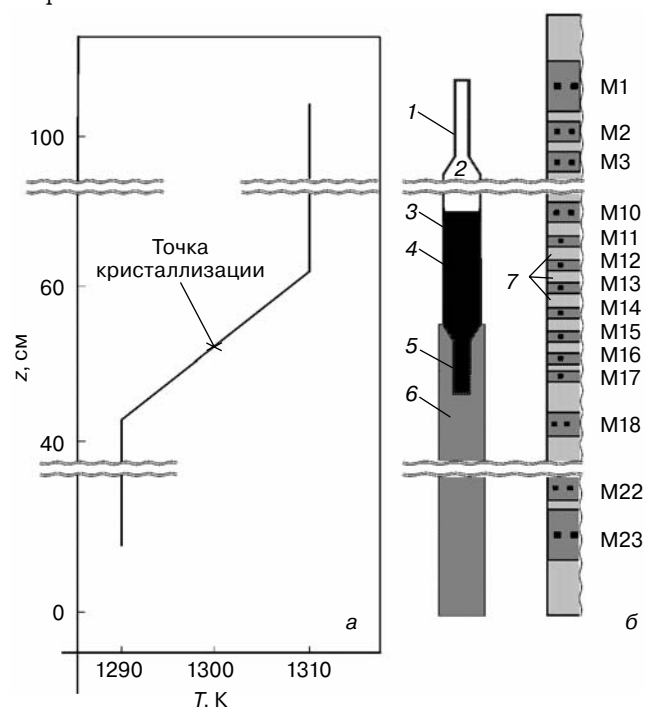


Рис. 1. Схема осевого распределения температуры (а) и фрагмент рабочего объема термической установки (б): 1 — ампула; 2 — паровая фаза над расплавом кристаллизующего вещества; 3 — тигель; 4 — рабочее вещество (расплав); 5 — затравочный кристалл; 6 — подставка ростового контейнера; 7 — теплоизолятор; М1–М23 — нагревательные модули

Таблица 1

Программа процесса выращивания монокристалла ZnGeP_2

Параметр	Режим			
	Старт	Разогрев	Кристаллизация	Охлаждение
t , мин	—	1200	21600	1200
$T^*(1)$, К	293	1323	1323	293
$T^*(2)$, К	293	1303	1303	293
...	...	...	...	...
$T^*(23)$, К	293	1283	1283	293
V , мм/ч	0	0	0,5	0

Контроллер МТУ содержит модули ввода–вывода необходимой информации и предназначен для управления термической установкой. Тепловые мощности нагревательных модулей управляются пропорционально–интегрально–дифференциальными регуляторами контроллера.

ПЭВМ используется для формирования законов управления технологическим процессом выращивания кристалла, моделирования, обработки, хранения и визуализации экспериментальных и расчетных данных. Имитационная модель, получая на вход такие же управляющие сигналы, что и МТУ, должна давать расчетную информацию о температурном поле термической установки, положении и форме фронта кристаллизации, осевой скорости роста кристалла.

В качестве экспериментальной информации используют следующие величины:

- вектор температур $T^0(i)$ ($i = \overline{1, N}$, N — количество датчиков температуры), К;
- положение ростового контейнера относительно термической установки h , м.

Как правило, вектор температур делится на две части. В первую часть входят $T^0(i)$ ($i = \overline{1, S}$), где S — количество датчиков температуры, используемых для управления температурным полем установки. Во вторую часть $T^0(i)$ ($i = S + 1, N$) входят показания контрольных датчиков температуры, установленных на поверхности рабочего объема установки в области образования кристалла.

Для определения прогнозируемой скорости роста кристалла и формы фронта кристаллизации математическая модель должна обладать следующими свойствами:

- учет не только наличия, но и перемещения ростового контейнера внутри рабочего объема;
- возможность одновременного получения температурного поля в МТУ и ростовом контейнере;
- учет изменения относительных объемов и теплофизических свойств кристалла и расплава.

Математическая модель тепловых процессов для сопровождения процесса выращивания кристаллов

Для сопровождения процесса выращивания кристаллов разработаны геометрическая и математическая модели МТУ. Геометрическая модель максимально учитывает особенности конструктивных элементов МТУ и ростового контейнера, в том числе его перемещение. Математическая модель основана на классических представлениях о тепловых процессах, имеющих место при выращивании кристаллов с учетом изменений в рабочем объеме, связанных с

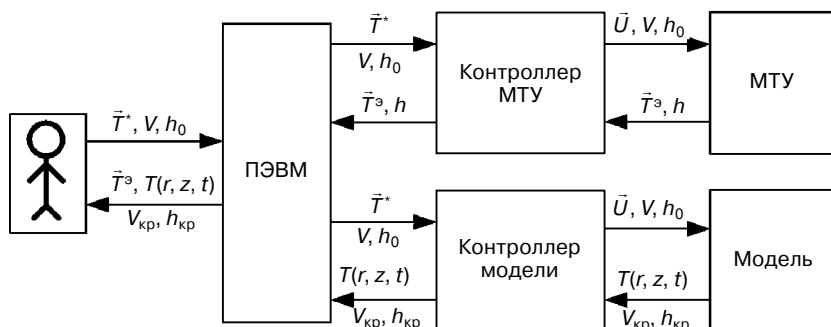


Рис. 2. Структурная схема системы управления экспериментальной установкой: ПЭВМ — персональная электронно–вычислительная машина; T^* — уставки регуляторов мощности; V — скорость перемещения ростового контейнера; h_0, h — начальное и текущее положение ростового контейнера соответственно; U — управления тепловыми мощностями нагревателей; $T^0, T(r, z, t)$ — измеряемое и расчетное распределения температуры; $h_{кр}$ — расчетная оценка положения фронта кристаллизации; $V_{кр}$ — расчетная осевая скорость роста кристалла

перемещением ростового контейнера, и относительных долей кристалла и расплава.

В силу азимутальной симметрии тепловые процессы в элементах установки и ростового контейнера описываются двумерным уравнением теплопроводности:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q_v = c \rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

где c — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К); λ — коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м · К); T — температура, К; Q_v — удельная мощность тепловыделения, Вт/м³; ρ — плотность, кг/м³;

Граничные условия запишем в следующем виде.

1. На внешней поверхности термической установки имеем

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_r = \alpha (T_r - T_0) + \varepsilon \sigma (T_r^4 - T_0^4), \quad (2)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² · К); ε — приведенная степень черноты; σ — постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(м² · К⁴); T_0 — температура окружающей среды, К, r — радиус внешней поверхности установки.

2. На внутренних границах элементов конструкции как МТУ, так и ростового контейнера температура и тепловые потоки непрерывны:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_+ = \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_-; \quad T|_+ = T|_-. \quad (3)$$

3. Теплообмен между ростовым контейнером и поверхностью рабочего объема МТУ можно описать как

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_1} = \varepsilon_p \sigma (T_{r_2}^4 - T_{r_1}^4), \quad (4)$$

где r_1, r_2 — радиусы ростового контейнера и рабочего объема установки соответственно, м; ε_p — приведенная степень черноты системы «ростовой контейнер — рабочая поверхность МТУ»;

4. Вдоль оси $r = 0$ — условие осевой симметрии

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (5)$$

В качестве начального условия принято, что

$$T(0) = T_0 = 293 \text{ К}. \quad (6)$$

Удельная мощность тепловыделения в уравнении (1) не равна нулю только в управляемых нагревательных элементах МТУ. В остальных элементах установки и ростового контейнера она принимается равной нулю.

Перемещение ростового контейнера в рабочем объеме МТУ описывается выражением

$$h = h_0 - V(t - t_0), \quad (7)$$

где t_0 — начало режима кристаллизации; h_0 — начальное положение ростового контейнера.

Положение и форма поверхности, разделяющей кристалл и расплав (фронт кристаллизации), определяются изотермой кристаллизации. Предположим, что вблизи фронта кристаллизации существует переходная зона с линейной зависимостью теплофизических свойств рабочего вещества от кристалла до расплава. В связи с малой скоростью перемещения ростового контейнера влиянием выделения скрытой теплоты кристаллизации на температурное поле можно пренебречь.

Математическая модель (1) и (7) с граничными условиями (2)–(5) и начальным условием (6) позволяет получить оценки распределения температур термической установки, включая те области, где фактическое измерение температур либо невозможно, либо технически сложно. На основании расчетных распределений оценивают форму и положение фронта кристаллизации, а также определяют прогнозные значения скорости роста кристалла в любые моменты времени процесса кристаллизации.

Настройка параметров математической модели

Настройку параметров математической модели проводят на основании данных, полученных на этапе изготовления (размеры, теплофизические свойства используемых материалов, состав рабочего вещества и т. д.) и в процессе экспериментов непосредственно на термической установке. Измерения реального осевого распределения температуры выполняют с использованием термопары платиновой группы с градуировкой ПП(S) с помощью прецизионного измерительного прибора ТЕРКОН. Перед измерением температуры в фиксированной точке термопару выдерживают в ней в течение 10 мин. Значения термоЭДС поступают на вход аналого-цифрового преобразователя измерительного прибора, а затем в компьютер, где проводится последующая обработка.

Для исключения влияния случайных помех формируется массив из 60 значений температур, измеренных в этой точке за период, равный 1 мин. Для этого массива вычисляют среднее значение температуры, которое берется в качестве достоверного и используется в дальнейших расчетах.

Процедура настройки параметров математической модели состоит из двух этапов:

- создание расчетной схемы;
- настройка теплофизических параметров модели.

В расчетной схеме устанавливается положение ростового контейнера и высота области рабочего вещества в соответствии с реальными значениями. Структурная схема процесса настройки теплофизических параметров модели изображена на рис. 3.

Процедура настройки теплофизических параметров модели выглядит следующим образом. С помощью уставок регуляторов мощности $\bar{T}^*$, полученных в процессе калибровки МТУ, в рабочем объеме установки и ее модели реализуются осевые распределения температуры $T^*(z)$ и $T(z)$, значения которых в контрольных точках сравнивают между собой в блоке сравнения. Условием окончания процедуры настройки является достижение заданного значения e суммой квадратов отклонений температур в контрольных точках:

$$\min \sum_{i=1}^M (T_i^* - T_i)^2 \leq e, \quad (8)$$

где M — количество контрольных точек; e — заданная величина рассогласования температур.

Если условие (8) не выполняется, то производится коррекция теплофизических параметров материалов и пересчитывается температурное поле модели. При коррекции теплофизических параметров необходимо отслеживать, чтобы они были физически реализуемы, а геометрия модели соответствовала моделируемой МТУ.

Алгоритм работы системы управления

Вычислительные эксперименты показали, что процессы, протекающие в рабочем объеме рассматриваемой установки (перемещение подставки и ростового контейнера, изменение относительных

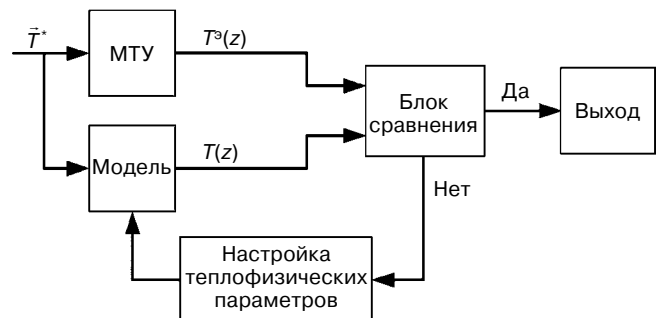


Рис. 3. Структурная схема настройки теплофизических параметров модели

[illegible]

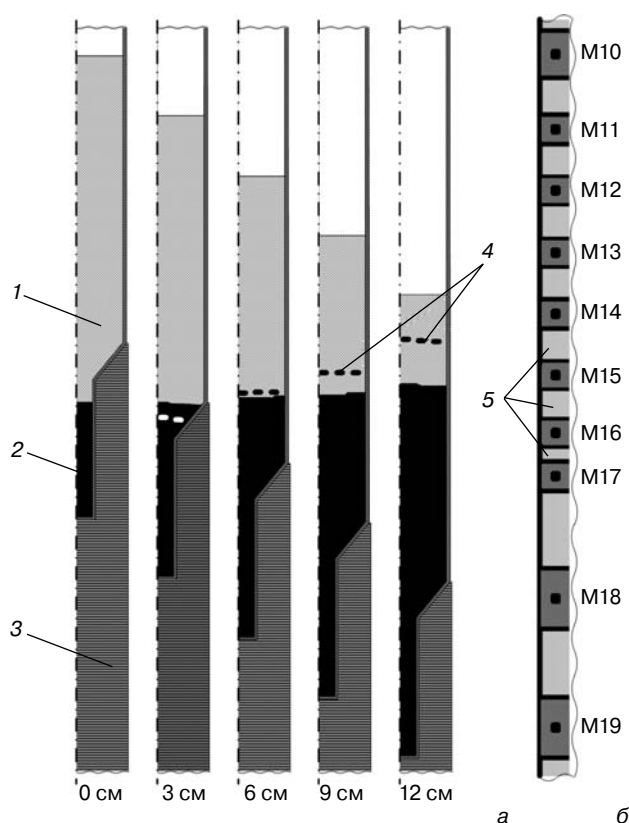


Рис. 4. Результаты применения математической модели в составе САУ:

а — положение ростового контейнера; б — фрагмент МТУ;

1 — расплав; 2 — кристалл; 3 — подставка ростового контейнера; 4 — положение фронта кристаллизации без коррекции (штриховая линия); 5 — теплоизолирующие прокладки; M10–M19 — нагревательные модули

Результаты применения разработанного алгоритма с математической моделью, реализованной в пакете COMSOL Multiphysics и направленной на снижение отклонений осевой скорости роста кристалла от скорости перемещения ростового контейнера, приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что при моделировании процесса выращивания кристалла без коррекции температурного поля положение фронта кристаллизации существенно отклоняется от исходного состояния. Коррекция температурного поля в процессе кристаллизации позволяет значительно снизить отклонения осевой скорости роста кристалла от скорости движения ростового контейнера, что является благоприятным фактором и должно положительно влиять на

качество растущего кристалла. Следует отметить, что при обоих вариантах моделирования процесса выращивания кристалла форма фронта кристаллизации несколько раз инвертируется от вогнутой до выпуклой в сторону расплава.

Заключение

Использование математической модели в составе системы управления термической установкой дает принципиальную возможность стабилизировать положение фронта кристаллизации и приблизить осевую скорость роста кристалла к скорости перемещения ростового контейнера. Приближение фактической скорости роста кристалла к скорости перемещения ростового контейнера предложенным методом на реальной термической установке позволяет рассчитывать на повышение качества (улучшение пространственной однородности) выращиваемых монокристаллов ZnGeP_2 .

Изложенный метод сопровождения процессов выращивания кристаллов по Бриджмену в настоящее время проходит апробацию в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН при получении монокристаллов ZnGeP_2 .

Библиографический список

1. Грибенюков, А. И. Нелинейно-оптические кристаллы ZnGeP_2 : ретроспективный анализ технологических исследований / А. И. Грибенюков // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15, № 1. – С. 71–80.
2. Verozubova, G. A. Growth and defect structure of ZnGeP_2 crystals / G. A. Verozubova, A. O. Okunev, A. I. Gribenyukov, A. Yu. Trofimov, E. M. Trukhanov, A. V. Kolesnikov // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312, N 8. – P. 1122–1126.
3. Марков, А. В. Выращивание монокристаллов арсенида галлия с высоким структурным совершенством методом вертикально направленной кристаллизации / А. В. Марков // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 6. – С. 16–19.
4. Глазов, В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков. – М.: Наука, 1967. – 272 с.
5. Филиппов, М. М. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольно-осевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов / М. М. Филиппов, Ю. В. Бабушкин, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 104–109.
6. Филиппов, М. М. Алгоритм оценки мощностей нагревательных элементов в многозонной установке для выращивания кристаллов по Бриджмену / М. М. Филиппов, Ю. В. Бабушкин, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар // Там же. – 2009. – Т. 315, № 2. – С. 110–112.
7. Официальный сайт COMSOL Multiphysics [Электронный ресурс]. — режим доступа: <http://www.comsol.com/>. — 07.05.2011.

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.592

ОПТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЛАВА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2012 г. С. В. Михляев

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Рассмотрены вопросы оптического мониторинга уровня расплава и диаметра кристалла, выращиваемого из высокотемпературного расплава методом Чохральского. Представлены результаты исследований, выполненных в Институте автоматики и электрометрии СО РАН при разработке системы технического зрения для цифровых комплексов управления автоматическими ростовыми установками. В состав системы входят лазерный триангуляционный сенсор, измеряющий уровень расплава в тигле, и цифровая видеосистема со средствами обработки данных, осуществляющая контроль диаметра выращиваемого кристалла. Проанализированы метрологические проблемы, имеющие важное значение для корректного управления процессом выращивания кристаллов, связанные с нестационарностью и вариациями кривизны поверхности расплава, а также с проявлением параллакса изображения зоны кристаллообразования, формируемого оптической измерительной системой. Обсуждены схемы совместных измерений уровня расплава и диаметра кристалла, позволяющие исключить систематическую составляющую погрешности измерений, связанную с вращением расплава.

Ключевые слова: оптический мониторинг, метод Чохральского, уровень расплава, диаметр кристалла, изображение мениска, лазерная триангуляция, параллакс.

Введение

Производство кристаллических материалов с заданными характеристиками является одним из основных условий, определяющих уровень развития электронной промышленности. Подавляющая часть кристаллов для этих целей, в частности кремния, производится методом Чохральского. Несмотря на известность и широкую распространенность этого метода, он продолжает оставаться предметом изучения и исследования ученых и технологов. Это связано с необходимостью совершенствования технологии производства, повышения качества и размеров выращиваемых кристаллов, разработкой новых более эффективных автоматических ростовых установок повышенной производительности. Для этого требуется не только глубокое изучение явлений тепломассопереноса, чему уделяется достаточно много внимания [1, 2], но также проведение исследований, направленных на выявление таких физических параметров процесса выращивания, которые могут быть измерены с необходимой точностью и использованы для эффективного автоматического регулирования этого

процесса. В современных ростовых установках, предназначенных для выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава и оснащенных системами технического зрения (СТЗ), такими параметрами, определяемыми с помощью СТЗ, являются температура нагревателя и расплава, уровень расплава в тигле, а также диаметр выращиваемого кристалла. Измерение температуры осуществляют, как правило, пирометрами, для определения уровня расплава используют лазерные триангуляционные сенсоры или весовые системы, а для контроля диаметра выращиваемого кристалла — телевизионные или цифровые видеосистемы со средствами цифровой обработки данных [3—7].

Ниже рассмотрены вопросы мониторинга оптическими средствами уровня расплава и диаметра кристалла. Представлены результаты приоритетных исследований, выполненных в Институте автоматики и электрометрии СО РАН при разработке СТЗ, входящих в состав цифровых комплексов управления автоматическими ростовыми установками. Детально обсуждены метрологические проблемы, не исследованные ранее, но имеющие важное значение для

корректного управления процессом выращивания кристаллов, связанные с нестационарностью и вариациями кривизны поверхности расплава, а также с параллаксом изображения зоны кристаллообразования, формируемого оптической измерительной системой. Изображение зоны кристаллообразования формируется в основном за счет излучения нагревателя, отраженного от зеркальных поверхностей расплава и кристалла. Поэтому любые изменения конфигурации 3D-сцены, участвующей в формировании изображения, приводят к параллаксу, который проявляется в специфических искажениях изображения. Для исследования этого эффекта применено компьютерное моделирование, позволяющее синтезировать изображения зоны кристаллообразования и варьировать различные технологические параметры процесса выращивания. Проанализированы погрешности измерений уровня расплава и диаметра кристалла, обусловленные как физическими факторами, так и алгоритмами, применяемыми при цифровой обработке данных. Предложены схемы совместных измерений уровня расплава и диаметра кристалла, позволяющие исключить систематическую составляющую погрешности измерений, связанную с вращением расплава.

Особенности контроля уровня расплава

В методе Чохральского кристалл формируется из жидкой фазы (высокотемпературного расплава, находящегося в тигле) путем вытягивания [8]. Кристалл и тигель с расплавом при этом могут вращаться с различными угловыми скоростями и независимо перемещаться по вертикальной координате (рис. 1). Для достижения оптимальных условий роста кристалла необходимо в сложной динамической системе «кристалл—расплав» обеспечить стабилизацию уровня расплава в зоне кристаллообразования (зоне мениска кристалла) относительно нагревателя, а также измерение и автоматическое регулирование диаметра кристалла на различных стадиях процесса выращивания. Используемые для измерений оптические системы устанавливают над иллюминаторами вакуумной камеры ростовой установки и осуществляют оперативный контроль уровня расплава и диаметра кристалла. Точность измерений этих параметров имеет определяющее значение для обеспечения оптимальных условий роста кристалла и работы автоматизированной системы управления ростовой установкой.

Особенности контроля уровня расплава и возникающие при этом метрологические проблемы связаны с нестационарностью его отражающей зеркальной поверхности, а также с наличием у поверхности регулярной составляющей кривизны, обусловленной вращением расплава.

В традиционной схеме триангуляционных измерений зондирующий лазерный пучок направлен

под определенным углом α на свободную поверхность расплава в периферийной области тигля, расположенную на некотором расстоянии $r = r_1$ от его центра (точка М на рис. 1). Измерения уровня расплава вблизи центра вращения при этом невозможны в силу значительного (от единиц до сотен миллиметров) изменения диаметра кристалла в процессе выращивания. Принцип триангуляционных измерений основан на определении положения отраженного от поверхности зондирующего светового пучка, координата которого изменяется при изменении уровня расплава h . Диапазон измерений триангуляционного сенсора для плоской зеркальной поверхности определяется выражением $h \leq D/(4\sin \alpha)$, где D — апертура оптической системы сенсора. Нестационарность поверхности расплава, обусловленная явлениями тепломассопереноса, вибрациями оборудования, неустойчивостью скорости вращения тигля и другими факторами, приводит к вариациям угла отклонения отраженного зондирующего пучка, вызывает его виньетирование апертурой объектива и служит причиной дополнительных погрешностей измерений. Апертура объектива при этом играет роль режекторного углового фильтра, ограничивающего возможные предельные углы отклонения $\varphi^\pm$ отраженного зондирующего пучка, а значит, и углы наклона поверхности:

$$\operatorname{tg} \varphi^\pm(h) = \pm \frac{D}{2d_1} \frac{1 \pm 4h \sin \alpha / D}{1 - h \cos 2\alpha / d_1 \cos \alpha}, \quad (1)$$

где d_1 — расстояние от поверхности расплава до сенсора вдоль его оптической оси [9]. Действие фильтра

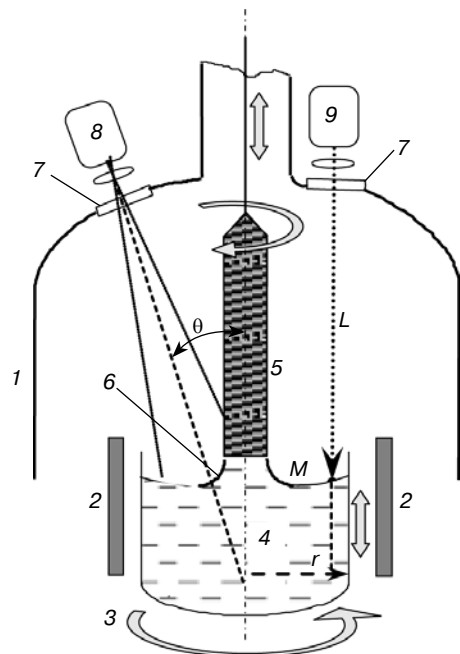


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского:
1 — вакуумная камера; 2 — нагреватель; 3 — тигель; 4 — расплав; 5 — кристалл; 6 — мениск кристалла; 7 — иллюминаторы; 8, 9 — оптические системы контроля диаметра кристалла и уровня расплава (L — зондирующий световой пучок)

(см. уравнение (1)) приводит к тому, что профиль поверхности в результате может быть определен лишь в локальных областях или зонах видимости сенсора, соответствующих полосе пропускания фильтра. Параметры поверхности в этом случае могут быть определены лишь после статистической обработки результатов измерений. Виньетирование вызывает искажение светового распределения в выходной плоскости сенсора. При отсутствии дефокусировки оптической системы, когда область зондирования на поверхности расплава оптически сопряжена с плоскостью фотоприемника, искажения проявляются в анизотропном уширении светового распределения без смещения его центра. С увеличением дефокусировки характер искажений существенно меняется: на выходе сенсора формируется френелевское изображение апертуры объектива, что приводит к изменению вычисляемого положения светового пятна и появлению значительных погрешностей измерений. Для исключения дефокусировки необходимо применять оптические системы, выходная плоскость которых (плоскость фотоприемного устройства) наклонена к оптической оси под определенным углом β , удовлетворяющим условию Шеймпфлюга: $\operatorname{tg} 2\alpha = M \operatorname{tg} \beta$, где M — увеличение оптической системы [9, 10]. Детальный анализ погрешностей измерений, присущих двум основным схемам триангуляционных измерителей — с ортогональной и наклонной к оптической оси плоскостью фотоприемника, приведен в работе [9]. Погрешности измерений существенным образом зависят от параметров оптической системы и выбранной схемы измерений, амплитудных и частотных характеристик поверхностных волн, уровня

расплава. Эффективным способом снижения погрешностей измерений является также предварительная фильтрация анализируемых оптических сигналов с целью отбора сигналов, удовлетворяющих определенным критериям качества, т. е. сигналов с малым уровнем искажений, обусловленных виньетированием отраженного зондирующего пучка. В качестве таких критериев могут использоваться допуски на вариации амплитуды, ширины или формы анализируемого светового распределения. Дополнительной мерой снижения погрешностей измерений является использование анизотропного зондирующего пучка, позволяющего существенно снизить требования к точности юстировки системы контроля и уровню вибраций оборудования, что особенно важно при проведении измерений в промышленных условиях.

Другим фактором, вызывающим отклонение зондирующего светового пучка, является изменение угловой скорости вращения расплава ω , приводящее к вариациям регулярной составляющей кривизны его поверхности. Форму свободной поверхности вращающегося расплава в полярной системе координат можно описать выражением

$$z = \frac{\omega^2(r^2 - R_t^2/2)}{2g} + h_t, \quad (2)$$

где r — расстояние от центра вращения; g — ускорение свободного падения; R_t — радиус тигля; h_t — координата тигля. При увеличении угловой скорости вращения расплава отраженный зондирующий световой пучок отклоняется от своего первоначального направления (в соответствии с изменением направления нормали к поверхности расплава в точке зондирования) и при определенном значении ω может выйти за пределы апертуры объектива, при этом измерения становятся невозможными. Расширение диапазона допустимых угловых скоростей вращения расплава обеспечивается при использовании разработанной авторами схемы многолучевого зондирования, в которой применено несколько световых пучков, наклоненных под различными углами к исходному и пересекающих его в точке зондирования на поверхности расплава [11]. Направляющий вектор каждого из этих k пучков выбирают таким образом, чтобы пучок попадал в апертуру объектива лишь при определенном диапазоне изменения угловой скорости. В результате общий диапазон угловых скоростей вращения тигля, в котором возможно измерение уровня расплава триангуляционным сенсором, может быть увеличен в $\sqrt{k}$ раз. Следует отметить, что при $\omega \neq 0$ возникают также дополнительные погрешности измерения уровня расплава Δ_1 и Δ_2 , обусловленные как общим прогибом его поверхности, так и нелинейной зависимостью измеряемой z -координаты поверхности в точке зондирования от ω и h_t (рис. 2). Погрешность Δ_1 зависит от расстояния точки зондирования до оси вращения тигля и может достигать единиц миллиметров, в то время как Δ_2

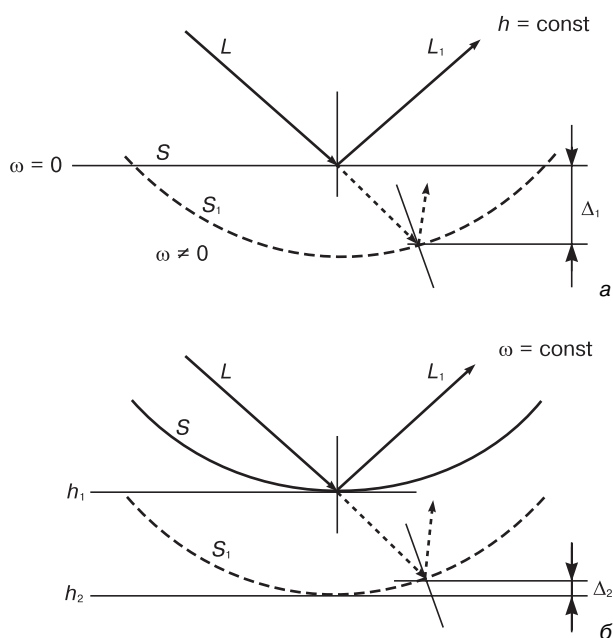


Рис. 2. Погрешности измерений Δ_1 и Δ_2 , обусловленные изменением угловой скорости вращения расплава (а) или его уровня (б). L, L_1 — падающий и отраженный световые пучки соответственно; S, S_1 — различные положения поверхности расплава

существенно меньше и проявляется лишь при больших значениях ω [11]. Эти погрешности могут быть скорректированы расчетным путем, если известна геометрия схемы измерений и угловая скорость вращения расплава.

Комплексный учет отмеченных особенностей триангуляционного лазерного зондирования нестационарной поверхности вращающегося расплава позволил создать датчик уровня расплава для цифрового комплекса управления автоматическими ростовыми установками, имеющий следующие метрологические характеристики: диапазон измерений ± 20 мм, чувствительность 0,01 мм, погрешность измерений $\pm 0,1$ мм, допустимая угловая скорость вращения расплава 18 об/мин (при двухлучевой схеме зондирования).

Методы совместных измерений уровня расплава и диаметра кристалла

Диаметр кристалла определяется по изображению зоны кристаллообразования, формируемому проекционной оптической системой, наклоненной к оси кристалла под некоторым углом θ (см. рис. 1). В изображении при этом выделяют точки границы между расплавом и кристаллом (контур кристалла), измеряют их координаты, по результатам аппроксимации которых вычисляют диаметр кристалла. Для формирования точек контура могут применяться различные алгоритмы, основанные, в частности, на использовании градиентных операторов [12]. При аппроксимации точек окружностью необходимо учитывать, что из-за затенения изображения мениска телом кристалла точки контура расположены на дуге, угловой размер которой зависит от стадии роста кристалла. Данное обстоятельство требует применения специальных алгоритмов обработки, дающих оценки параметров окружности, не зависящие от угловых размеров аппроксимируемой дуги. В частности, метод определения параметров окружности по трем точкам здесь неприемлем в силу больших смещений даваемых им оценок радиуса и положения центра кристалла. Более адекватными решаемой задаче представляются многоточечные итерационные методы оценки параметров окружности. При ограниченных вычислительных ресурсах для этих целей можно использовать также более простой четырехточечный аналитический метод расчета, обеспечивающий малый уровень смещения получаемых оценок [13].

Для определения диаметра кристалла оптическим методом необходимо знать уровень расплава в зоне кристаллообразования, который задает расстояние до измерительной системы и, следовательно, масштаб анализируемого изображения кристалла. Из-за прогиба поверхности расплава, вызванного его вращением, это расстояние может изменяться в широких пределах. Максимальный прогиб поверх-

ности расплава относительно его плоскости при $\omega = 0$ задается квадратичной зависимостью от ω : $h_0 = \omega^2 R^2 / 4g$. В свою очередь, для измерения уровня расплава непосредственно в зоне кристаллообразования необходимо знать расстояние этой зоны от центра кристалла, т. е. его радиус. Таким образом, неизвестные параметры — уровень расплава и диаметр кристалла — могут быть определены лишь в результате совместных измерений. Для этих целей авторами предложены два метода измерений: расчетный и метод прямых измерений.

Расчетный метод позволяет определять контролируемые параметры по результатам измерения триангуляционным сенсором уровня расплава h_1 вне зоны кристаллообразования на расстоянии $r = r_1$ от центра тигля и компенсировать систематическую составляющую погрешности измерения диаметра кристалла, зависящую от угловой скорости вращения расплава. Уровень расплава h_m непосредственно в зоне мениска кристалла и диаметр кристалла D_k определяются при этом из выражений

$$h_m = H + \frac{4gH^2}{\omega^2 K^2} - \frac{2H}{K} \left[r_1^2 + \frac{2gH}{\omega^2} \left(1 - \frac{h_1}{H} + \frac{2gH}{\omega^2 K^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (3)$$

$$D_k(h_m) = K \left(\frac{1 - h_m}{H} \right),$$

где H — расстояние от центра объектива оптической системы измерения диаметра кристалла до горизонтальной плоскости, соответствующей началу отсчета ($h = 0$) уровня расплава; $K = D_1 / (1 - h_1/H)$; D_1 — измеренное значение диаметра кристалла, соответствующее нескорректированному уровню расплава $h = h_1$.

Результаты, иллюстрирующие возможность коррекции систематической составляющей погрешности измерения диаметра кристалла, обусловленной вращением расплава, представлены на рис. 3. Как следует из рис. 3, поправка на диаметр $D_k - D_1$ может быть значительной, особенно при больших

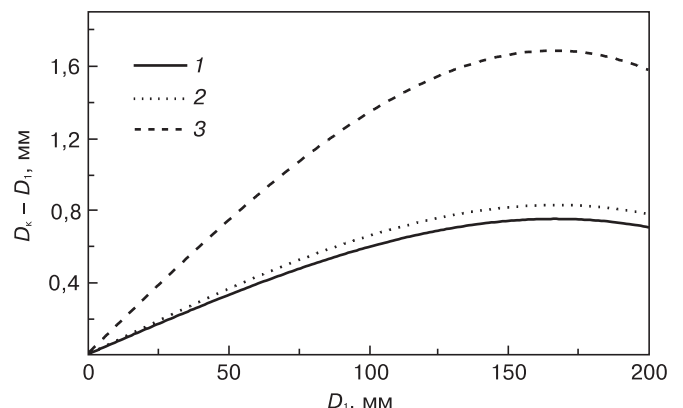


Рис. 3. Зависимости поправок на диаметр кристалла $D_k - D_1$ для различных угловых скоростей вращения расплава $N = 30\omega/\pi$ от значений диаметра D_1 , соответствующих уровню расплава, измеренному вне зоны мениска ($r_1 = 145$ мм; $H = 700$ мм; $h_1 = 0$): 1 — $N = 20$ об/мин; 2 — 21; 3 — 30

угловых скоростях вращения расплава. Учет этой поправки позволяет существенно снизить общую погрешность измерения диаметра кристалла и обеспечить условия для выращивания кристаллов заданной геометрии.

В методе прямых измерений диаметр кристалла и уровень расплава определяются непосредственно в зоне кристаллообразования с помощью более сложной бинокулярной оптической системы [11]. Бинокулярный сенсор состоит из двух проекционных подсистем, расположенных под различными углами к оси ростовой установки и формирующих два изображения зоны мениска кристалла. Предлагаемый метод, как и рассмотренный выше, также основан на цифровой обработке изображений мениска кристалла, но уровень расплава, задающий масштаб изображения, определяется по двумерным координатам сопряженных точек разноракурсных изображений.

Из преимуществ метода прямых измерений отметим возможность измерения уровня расплава непосредственно в зоне мениска и отсутствие ограничений на допустимую скорость вращения расплава. К недостаткам следует отнести невозможность измерения уровня расплава на начальной стадии процесса выращивания, когда отсутствует изображение мениска, а также особые требования к конструкции ростовой установки, которая должна обеспечивать возможность размещения оптических подсистем бинокулярного сенсора под заданными углами для обеспечения требуемых метрологических характеристик.

Особенности изображения зоны кристаллообразования

Характеристики изображения мениска, используемого для определения диаметра растущего кристалла, непосредственно и существенно влияют на метрологические параметры систем контроля и автоматического регулирования. Несмотря на это, в литературе, посвященной системам контроля, практически отсутствуют данные об исследованиях особенностей этого изображения и зависимостей его характеристик от стадий роста кристалла и параметров технологического процесса. Отдельные сведения, представленные в основном в патентной литературе, носят описательный характер и не могут быть использованы в практических приложениях.

Изображение зоны кристаллообразования в виде узкой яркой полосы вокруг кристалла формируется оптической проекционной системой в результате отражения поверхностью мениска излучения нагревателя, а также собственного излучения расплава и кристалла. Определенный вклад дает также излучение стенок ростовой камеры и отраженное излучение. В силу существенно более высокой температуры нагревателя вклад его излучения в формирование изображения является наиболее значимым.

Параметры изображения определяются излучением, попадающим в апертуру объектива, поэтому зависят от формы мениска, оптических и геометрических характеристик кристалла, расплава и нагревателя, а также от взаимного расположения всех элементов трехмерной сцены, участвующих в формировании изображения.

Рассмотрим некоторые особенности изображения зоны кристаллообразования, выявленные в результате компьютерного моделирования оптической системы формирования изображения мениска кристалла [14]. Заметим, что в силу различных причин компьютерное моделирование является практически единственным методом, позволяющим исследовать характеристики изображения кристалла, выращиваемого из высокотемпературного расплава методом Чохральского. Для определенности в дальнейшем изложении ограничимся анализом процесса выращивания монокристаллического кремния. Характерные параметры этого процесса следующие: температура расплава $\sim 1420^\circ\text{C}$, температура нагревателя $\sim 1800^\circ\text{C}$, диаметр кристалла на различных стадиях выращивания $\sim 3\text{—}300\text{ мм}$.

Форма мениска кристалла $z = z(r)$ в полярной системе координат, ось z которой направлена по оси кристалла, а начало координат совпадает с поверхностью расплава, описывается капиллярным уравнением Лапласа:

$$\tilde{z}''\tilde{r} + \tilde{z}'(1 + \tilde{z}'^2) \pm 2(q - \tilde{z})(1 + \tilde{z}'^2)^{3/2}\tilde{r} = 0, \quad (4)$$

где $\tilde{z} = z/a$; $\tilde{r} = r/a$; $a = \sqrt{2\gamma/\rho g}$; $q = pa/2\gamma$; ρ — плотность расплава; γ — поверхностное натяжение; g — ускорение силы тяжести; p — давление при $z = 0$.

В общем виде уравнение (4) не имеет аналитического решения, поэтому при моделировании в качестве профильной функции мениска $r = r(z)$ было выбрано приближенное решение [8] уравнения Лапласа при граничных условиях $z' = 0$ (при $z = 0$) и $z = z_0$ (при $r = R$):

$$r = R + \left(\sqrt{4k - z_0^2} - \sqrt{4k - z^2} \right) + \\ + \sqrt{k} \ln \frac{z_0 \left(2\sqrt{k} + \sqrt{4k - z^2} \right)}{z \left(2\sqrt{k} + \sqrt{4k - z_0^2} \right)},$$

где R — радиус кристалла; $k = \gamma R z_0 / (\rho g R z_0 + \gamma \sin \beta)$; β — угол между горизонтальной линией и касательной к поверхности мениска в точке его соприкосновения с кристаллом (угол роста кристалла). Высоту мениска z_0 определяли согласно работе [15]:

$$z_0 = \left[\frac{2\gamma(1 - \cos \beta)}{\rho g} + \left(\frac{\gamma \sin \beta}{2R\rho g} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma \sin \beta}{2R\rho g}. \quad (5)$$

Конфигурация моделируемой 3D-сцены показана на рис. 4. Она включает тигель с расплавом,

кристалл, тепловой экран и оптическую проекционную систему, оптическая ось которой наклонена к оси кристалла под углом θ , а центр проекции объектива с апертурой D расположен в точке $(L, 0, H)$ глобальной системы координат $x_1y_1z_1$. Расстояния d_1 и d_2 удовлетворяют условию оптического сопряжения: $1/d_1 + 1/d_2 = 1/F$, где F — фокусное расстояние объектива. Поэтому любая точка m_2 плоскости изображения $z_2 = 0$ сопряжена с соответствующей точкой m_1 плоскости $z_1 = 0$. Уровень расплава задается параметром h , радиусы кристалла, экрана и тигля — параметрами R , R_s и R_t соответственно, высота стенки тигля — h_t , высота экрана — h_s . Смещение оси кристалла относительно центра глобальной системы координат определяется параметрами dx , dy . Кроме того, зада-

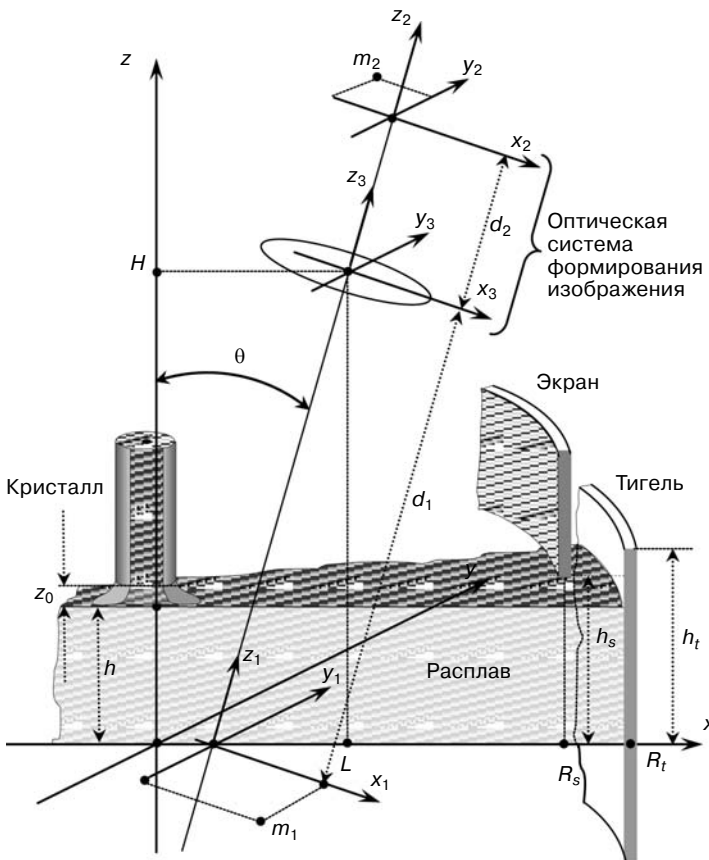


Рис. 4. Схема 3D-сцены для моделирования процесса формирования изображения зоны кристаллообразования

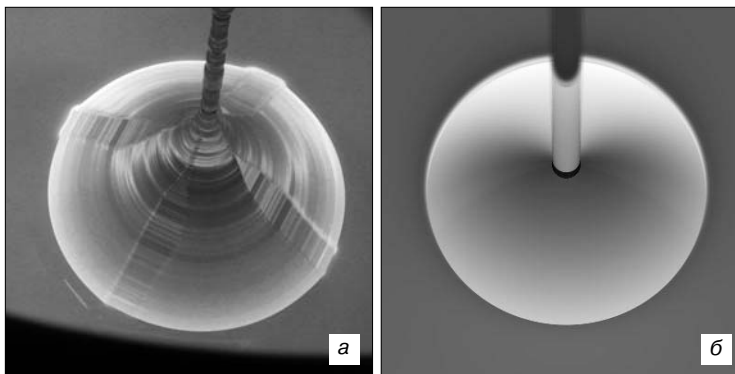


Рис. 5. Примеры реального (а) и синтезированного (б) изображений кристалла при выращивании его конусной части ($R \sim 20$ мм)

ются параметры, определяемые физической природой кристалла (плотность, поверхностное натяжение и т. д.) и влияющие на форму мениска, а также температура и законы распределения температуры по длине кристалла и высоте свободной стенки тигля.

Для расчета формируемых оптической системой световых распределений (синтезированных изображений) применяли метод обратной трассировки лучей, при этом интенсивность светового распределения в некоторой точке изображения m_2 определялась совокупностью лучей, проходящих через эту точку и попадающих в апертуру оптической системы. Траектории лучей при многократных отражениях прослеживали до попадания отраженного луча в стенку тигля, тепловой экран или до выхода его за пределы моделируемой сцены. Собственное излучение стенок ростовой камеры, как и отраженное от них излучение, в расчет не принимали. Интенсивность луча, попавшего в стенку тигля, определяется собственным излучением тигля, которое, в соответствии с законом Планка, зависит от распределения температуры по его поверхности. Существенными факторами, влияющими на интенсивность луча, являются количество отражений от кристалла и расплава, коэффициенты отражения, углы падения, координаты точки пересечения с тиглем. Аддитивная фоновая составляющая луча формируется при каждом отражении от поверхности расплава и кристалла, зависит от их температуры, углов падения, коэффициентов отражения, координат точек отражения.

Получаемые в результате расчетов синтезированные изображения (рис. 5) использовали для оценки влияния различных факторов на метрологические характеристики оптической системы контроля диаметра кристалла. В частности, исследовали параллакс изображения мениска, который проявляется при вариациях технологических параметров процесса выращивания, приводящих к любым изменениям 3D-структуры анализируемой сцены и, следовательно, к искажению изображения. Алгоритм обработки изображений для определения параметров мениска и диаметра кристалла включал вычисление субпиксельных координат границы (контура) изображения мениска, компенсацию перспективных искажений оптической системы и аппроксимацию полученных точек окружностью. Координаты границы определяли по положению точки перегиба в радиальном распределении интенсивности света во внешней границе изображения мениска.

На рис. 6 приведены результаты расчетов, относящиеся к параллаксу изображения мениска, вызванному изменениями уровня расплава. Как следует из приведенных зависимостей, погрешности измерения диаметра кристалла dD ,

обусловленные параллаксом, возрастают с увеличением диаметра и практически линейно зависят от уровня расплава h . При изменении уровня расплава в диапазоне ± 20 мм вариации измеряемого диаметра могут превышать 2 мм при $D = 200$ мм.

Следует отметить, что параллакс возникает и при смещениях оси кристалла, которые могут происходить в процессе выращивания. Расчеты показали, что уровень погрешностей измерения диаметра кристалла при этом оказывается заметно меньше: погрешность линейно зависит от смещения dx оси кристалла и может достигать десятых долей миллиметра (при $|dx| = 20$ и $R = 100$ мм). Влияние смещений по координате y менее существенно. Для компенсации погрешностей необходимо использовать алгоритмы аппроксимации окружности, обеспечивающие получение несмещенной оценки координат ее центра.

Наиболее заметно параллакс проявляется при изменении диаметра кристалла. Зависимости погрешностей измерения dD от диаметра D представлены на рис. 7 для различных значений угла роста кристалла β при центральном угле аппроксимируе-

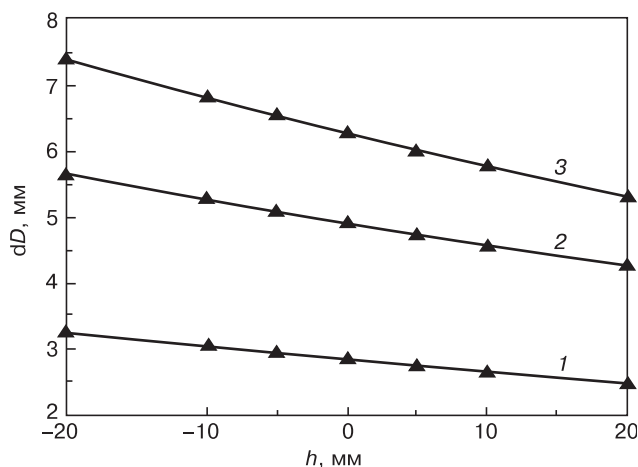


Рис. 6. Погрешности определения диаметра кристалла dD в зависимости от уровня расплава h при $\beta = 79^\circ$ для различных значений D , мм: 1 — 10; 2 — 100; 3 — 200

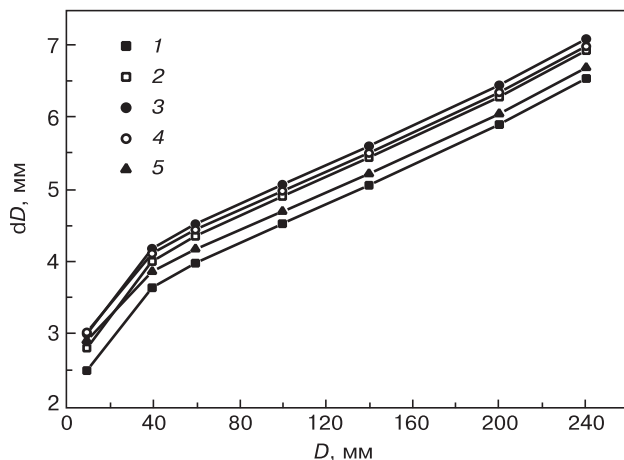


Рис. 7. Погрешности определения диаметра кристалла dD в зависимости от его диаметра D для различных значений угла роста β : 1 — $\beta = 70^\circ$; 2 — 79° ; 3 — 90° ; 4 — 100° ; 5 — 110°

мой дуги контура мениска $d\varphi = 140^\circ$. Погрешности измерений возрастают с увеличением диаметра и существенно зависят от угла роста кристалла. При изменении D от 40 до 240 мм систематическая погрешность измерения диаметра кристалла может достигать значительной величины — 7 мм. Как показали проведенные авторами исследования, снижение зависимости погрешностей измерений от вариаций радиуса кристалла может быть обеспечено путем коррекции положения плоскости измерения оптической системы, что в значительной степени определяется метрологическими характеристиками используемой системы контроля уровня расплава [14].

Таким образом, при оптическом мониторинге уровня расплава и диаметра кристалла в современном технологическом процессе выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава методом Чохральского необходимо учитывать нестационарность и кривизну поверхности расплава, а также параллакс изображения мениска кристалла, формируемого оптической измерительной системой. Игнорирование этих факторов может приводить на практике к погрешностям регулирования процесса выращивания, значительным неконтролируемым вариациям геометрии кристалла и не позволяет в итоге получать кристаллы с заданными характеристиками.

Заключение

Установлено, что нестационарность поверхности расплава, вызываемая явлениями тепломассопереноса, вибрациями оборудования, нестабильностью скорости вращения тигля и другими обстоятельствами, а также прогиб его поверхности, обусловленный вращением расплава, являются факторами, существенно влияющими на погрешности измерения и регулирования уровня расплава и диаметра кристалла. Снижение влияния этих факторов при контроле уровня расплава обеспечивается при использовании триангуляционных схем измерений с компенсацией дефокусировки, удовлетворяющих принципу Шеймпфлюга, а также специальных алгоритмов фильтрации и статистической обработки данных оптического зондирования, учитывающих значительные изменения амплитуды и формы сигналов, вызываемые возможными отклонениями лазерного луча за пределы апертуры оптической системы. Установлено, что при контроле геометрии кристалла необходимо использовать алгоритмы расчетов требуемых параметров, основанные на совместных измерениях диаметра кристалла и уровня расплава, поскольку только в этом случае может быть обеспечена независимость результатов измерений от вариаций угловой скорости вращения расплава. Для этих целей могут быть применены предложенные авторами расчетный метод и метод прямых измерений в зоне кристаллообразования.

Диаметр кристалла в процессе выращивания определяется путем измерения параметров изображения мениска кристалла, формируемого оптической проекционной системой. В процессе формирования изображения мениска участвует собственное излучение нагревателя, расплава и кристалла, а также излучение, отраженное от их зеркальных поверхностей. В результате компьютерного моделирования установлено, что в погрешность измерений значительный вклад вносит параллакс изображения мениска, проявляющийся в специфических искажениях анализируемого изображения при любых вариациях технологических параметров, приводящих к изменению геометрии формирующей изображение мениска 3D-сцены.

В частности, с помощью численных расчетов, выполненных в рамках принятой модели, показано, что при выращивании кристаллов кремния и типичных параметров ростовой установки погрешности измерения диаметра кристалла, обусловленные смещениями его оси в диапазоне ± 20 мм могут составлять десятки доли миллиметра, а погрешности, вызванные вариациями уровня расплава в том же диапазоне, могут достигать единиц миллиметров при радиусе кристалла 100 мм.

Библиографический список

1. Gevelber, M. Modelling requirements for development of an advanced Czochralski control system / M. Gevelber, D. Wilson, N. Duanmu // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 230, N 1. – P. 217–223.
2. Бердников, В. С. Гидродинамика и теплообмен при вытягивании кристаллов из расплавов. Ч. 2. Численные исследования режима свободной конвекции / В. С. Бердников // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2008. – № 3. – С. 4–17.
3. Mikhlyayev, S. V. A computer vision system to control the process of crystal growth / S. V. Mikhlyayev, E. S. Nejevenko // Pattern Recognition and Image Analysis. – 1999. – V. 9, N 1. – P. 156–158.
4. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров – М.: Физматлит, 2004. – 160 с.
5. Gartner, K. J. An electronic device including a TV-system for controlling the crystal diameter during Czochralski growth / K. J. Gartner, K. F. Rittinghaus, A. Seeger, W. Uelhoff // J. of Cryst. Growth. – 1972. – V. 13–14. – P. 619–623.
6. Shiraishi, Y. Growth of silicon crystal with a diameter of 400 mm and weight of 400 kg / Y. Shiraishi, K. Takano, J. Matsubara, T. Iida, N. Takase, N. Machida, M. Kuramoto, H. Yamagishi // Ibid. – 2001. – V. 229, N 1. – P. 17–21.
7. Huang, L.Y. On the hot-zone design of Czochralski silicon growth for photovoltaic applications / L. Y. Huang, P. C. Lee, C. K. Hsieh, W. C. Hsu, C. W. Lan // Ibid. – 2004. – V. 261, N 4. – P. 433–443.
8. Шашков, Ю. М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания / Ю. М. Шашков – М.: Металлургия, 1982 – 312 с.
9. Михляев, С. В. Анализ оптических триангуляционных систем измерения профиля зеркальной поверхности / С. В. Михляев // Автометрия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 78–91.
10. Amann, M.-C. Laser ranging: a critical review of usual techniques for distance measurement / M.-C. Amann, T. Bosch, M. Lescure, R. Myllyla, M. Rioux // Opt. Eng. – 2001. – V. 40, N 1. – P. 10–19.
11. Михляев, С. В. Применение методов оптической триангуляции для измерения уровня расплава при выращивании кристаллов / С. В. Михляев // Автометрия. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 30–41.
12. Beaudet, P. R. Rotational invariant image operators / P. R. Beaudet // Proc. Fourth Int. Conf. on Pattern Recognition. – Kyoto (Japan), 1978. – P. 579–583.
13. Михляев, С. В. Исследование неитерационного метода наименьших квадратов для оценивания параметров аппроксимирующей окружности / С. В. Михляев // Вычислительные технологии. – 2008. – Т. 13, № 5. – С. 41–50.
14. Михляев, С. В. Информационные характеристики изображения зоны кристаллообразования в методе Чохральского / С. В. Михляев, О. И. Потатуркин // Автометрия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 35–48.
15. Щелкин, Ю. Ф. Определение формы жидкого столбика при выращивании монокристаллов методом Чохральского из расплава со свободной поверхностью / Ю. Ф. Щелкин // Физика и химия обработки материалов. – 1971. – № 3. – С. 29–33.

УДК 654.9:621.318

ДАТЧИК ПЕРЕМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

© 2011 г. Л. С. Лунин, Г. Я. Карапетян, В. Г. Днепровский, В. Ф. Катаев
Южный научный центр РАН

Разработан и изготовлен датчик перемещения на поверхностных акустических волнах (ПАВ), в котором перемещения измеряются по задержке сигнала, отраженного от валика, который движется вдоль поверхности распространения ПАВ. Датчик может работать в режиме отражения опрашивающего электромагнитного сигнала, т. е. быть пассивным и беспроводным. Максимальное измеряемое перемещение в таком датчике составляет 14 мм с точностью $\pm 0,1$ мм.

Ключевые слова: датчик, поверхностные акустические волны, беспроводной дистанционный контроль.

Введение

Проблемы беспроводного дистанционного контроля физических параметров (давления, температуры, влажности, напряженного состояния, радиационного фона) в настоящее время решают с помощью различных датчиков по радиосигналу: к датчику прилагается радиопередатчик, который осуществляет беспроводную

передачу информации от датчика. Но для передатчика требуется источник питания, который по мере необходимости заменяется. Вместе с тем датчик может быть установлен в труднодоступном месте или в условиях, когда для замены источника питания необходимо останавливать работу объекта, что не всегда возможно.

В работе [1] описан датчик перемещения на поверхностных

акустических волнах (ПАВ), который содержит два пьезоэлектрических звукопровода, закрепленных к разным, перемещающимся относительно друг друга поверхностям. На одном звукопроводе находится приемопередающий встречно-штыревой преобразователь (ВШП), который взаимодействует со считывателем либо непосредственно, либо через антенны; а на втором звукопроводе расположен отражающий ВШП. Время прихода отраженного импульса зависит от расстояния между ВШП, которое может меняться благодаря перемещению звукопроводов относительно друг друга. Измеряя это время, можно определять перемещение одного звукопровода относительно другого. Зазор между этими звукопроводами должен быть порядка длины волны. Это означает, что на высоких частотах, где длина ПАВ составляет порядка нескольких микрон, необходим зазор между звукопроводами также порядка нескольких микрон, что существенно усложняет конструкцию данного датчика. В предлагаемом ниже датчике второй звукопровод отсутствует вообще, а отражательный ВШП заменен валиком, который может перемещаться вдоль поверхности звукопровода и от которого происходит отражение ПАВ. Здесь также, как и в предыдущем случае, время прихода отраженного импульса зависит от расстояния между ВШП и валиком, что позволяет измерять изменение этого расстояния.

Описание конструкции

Датчик представляет собой линию задержки (ЛЗ) на ПАВ, содержащую один приемопередающий однонаправленный ВШП (рис. 1). Вдоль рабочей поверхности данной ЛЗ перемещается пластмассовый валик диаметром 4 мм. Валик расположен непосредственно на поверхности, вдоль которой распространяются ПАВ, что приводит к изменению граничных условий на поверхности в месте касания валика. Это, в свою очередь, вызывает изменение скорости ПАВ в области касания валика пьезоподложки (звукопровода) и, следовательно, обуславливает отражение ПАВ от области касания. Однонаправленный ВШП [2] расположен на пьезоподложке, изготовленной из $YX/128^\circ$ -среза ниобата лития, имеет период 42 мкм и содержит 17 внутренних отражателей, что обеспечивает направленность излучения в 15 дБ. Апертура

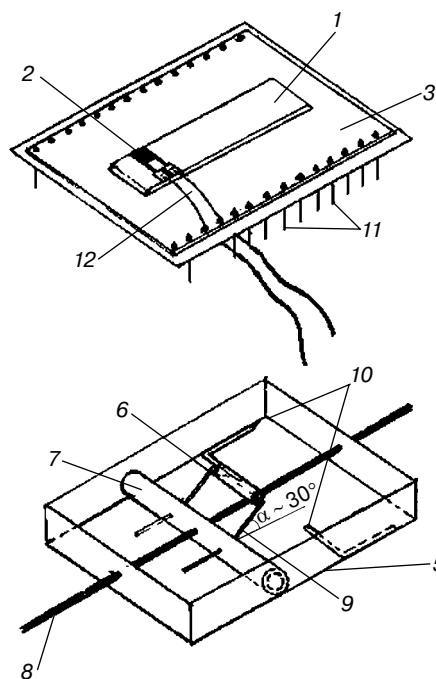


Рис. 2. Конструкция датчика на ПАВ

ВШП составляет 40 длин ПАВ на частоте акустического синхронизма (93 МГц), что приводит к хорошему согласованию импеданса ВШП в 50-омном тракте.

Края подложек сточены под углом примерно $25\text{--}30^\circ$ и отполированы, как показано на рис. 1; на них нанесен акустопоглотитель. Это необходимо для уменьшения отражений ПАВ от краев подложки, которые искажают амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики.

Датчик перемещения установлен в металлокерамическом корпусе типа «Терек» размером $29 \times 40 \text{ мм}^2$ с 28 ножками. К корпусу приклеена пьезоподложка. Для корпуса изготовлена специальная крышка, в этой крышке сделана направляющая из проволоки, по которой перемещается кусок полиэтиленовой трубки длиной, равной ширине корпуса. Это позволяет избавиться от смещений в направлении, перпендикулярном к направлению перемещения валика. В этом случае концы П-образной пружинящей проволоки упираются в дно крышки, что обеспечивает надежное прижатие валика к пьезоподложке и независимость от свойств полиэтиленовой трубки.

На рис. 2 показана конструкция датчика на ПАВ.

Датчик содержит звукопровод 1, на рабочей поверхности расположен приемопередающий ВШП 2, корпус 3, на который приклеен звукопровод 1. ВШП с помощью выводов из золота 12 подсоединен к выводам корпуса 11. В крышке 5 расположен прижимной валик 6, прижатый к звукопроводу 1 с помощью П-образной пружины 9. Концы П-образной пружины 9 так же, как и шток 8 (с помощью которого валик 6 может перемещаться вдоль поверхности звуко-

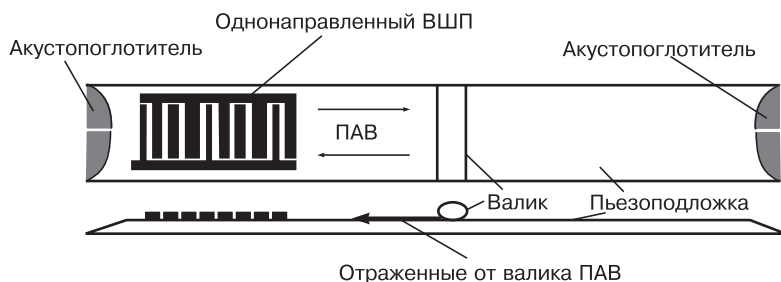


Рис. 1. Конструкция линии задержки на ПАВ

провода 1), проходят через пластмассовую трубку 7 и упираются в крышку 5, что и обеспечивает необходимый прижим валика к поверхности звукопровода. Параллельность хода валика 6 обеспечена штоком 8, который расположен параллельно направлению распространения ПАВ, а также тем, что длина трубки 7 равна ширине крышки 5 корпуса 3.

Когда происходит сильный прижим валика к поверхности, он деформируется, и площадь контакта валика с поверхностью увеличивается, что ведет к поглощению ПАВ материалом валика и, следовательно, к уменьшению коэффициента отражения от него. При слабом прижме площадь контакта и затухания ПАВ под ним меньше. За счет снижения давления изменение состояния поверхности меньше, чем в предыдущем случае, что также приводит к уменьшению коэффициента отражения. Поэтому существует оптимальное давление валика на поверхность, при котором коэффициент отражения будет максимальным, что экспериментально подбирали с помощью П-образной пружины, на которой находится валик.

Размеры звукопровода датчика — $28 \times 5 \times 0,5$ мм³, размеры корпуса — 29×39 мм². Коэффициент отражения от валика составляет 0,3 и меняется по мере перемещения валика в пределах 10 %. Ход валика вдоль звукопровода — 14 мм.

Описание работы датчика

Датчик работает следующим образом. Перед проведением измерений валик устанавливают в положение с помощью штока 8, при котором задержка сигнала между ВШП и отраженным от валика сигналом минимальна, что обеспечивается конструкцией датчика. Считыватель посылает опрашивающий радиоимпульс, который преобразуется в ПАВ с помощью приемопередающего ВШП 2. Эти ПАВ, встречая на своем пути валик 6, прижатый к поверхности звукопровода, частично от него отражаются, принимаются приемопередающим ВШП и снова преобразуются в электромагнитный сигнал, который принимается приемником считывателя. Считыватель может посылать опрашивающий радиоимпульс на датчик через антенну, подсоединенную к выходному каскаду считывателя, на антенну, подсоединенную к приемопередающему ВШП датчика. Отраженный от датчика радиоимпульс поступает на антенну считывателя, которая подсоединена к приемнику считывателя, после послышки считывающего радиоимпульса. Таким образом осуществляется дистанционный опрос датчика. Расстояние, на котором можно проводить дистанционный опрос, зависит от мощности передатчика и направленности антенны. Экспериментально было установлено, что при мощности передатчика в 25 мкВт при вносимых потерях в датчике 20 дБ (с учетом потерь на отражение от валика) это расстояние составляет 1 м при использо-

вании полуволнового вибратора в качестве антенн на считывателе и датчике. Тогда при использовании направленной антенны на считывателе и антенны типа полуволновой вибратор на датчике можно довести это расстояние до 20—30 м при средней мощности передатчика в несколько десятков милливатт.

Задержка этого сигнала, очевидно, зависит от местоположения валика относительно приемопередающего ВШП. Зная эту задержку и скорость ПАВ в данном звукопроводе, можно определить расстояние, на которое переместился валик относительно ВШП 2. Тогда измеряемое расстояние можно определить как разность между первоначальным положением валика и положением валика после проведения измерения (валик перемещается с помощью штока 8), т. е. измеренное расстояние $l_{\text{изм}} = V_{\text{ПАВ}} \times (\tau_2 - \tau_1)$, где τ_1 — задержка сигнала, отраженного от валика, в первоначальном положении; τ_2 — задержка сигнала, отраженного от валика, после проведения измерений; $V_{\text{ПАВ}}$ — скорость ПАВ в звукопроводе. Пластмассовая трубка 7 перемещается с помощью штока 8, служащего направляющей для ее движения, что обеспечивает прямолинейное перемещение валика вдоль звукопровода, а также линейную зависимость задержки отраженного сигнала от расстояния между валиком и ВШП. Постоянный прижим валика обеспечивается П-образной пружиной 9, упирающейся в дно крышки, параллельно звукопроводу. Таким образом, при движении валика вдоль звукопровода коэффициент отражения ПАВ от него постоянен, а задержка линейно зависит от расстояния между ВШП и валиком.

Результаты и их обсуждение

Для измерения расстояний на ВШП имеется специальное устройство, которое формирует радиоимпульсы с частотой, равной частоте акустического синхронизма ВШП. Этот импульс преобразуется ВШП в акустический импульс ПАВ, который отражается от валика и попадает опять на ВШП. За это время в специальном устройстве происходит переключение, и ВШП подключается на вход цифрового осциллографа В421 (рис. 3).

С осциллографа сигнал в цифровом виде подается на компьютер, где он обрабатывается специальной программой, позволяющей оценить время задержки. Далее по определенной задержке и скорости ПАВ при заданной температуре (вводится в программу как данное) оценивают расстояние.

Генератор импульсов формирует прямоугольные импульсы со скважностью до 1 : 100, которые подаются на формирователь радиоимпульсов, где содержится генератор непрерывных колебаний, с частотой, равной частоте акустического синхронизма ВШП датчика. Затем сформированные радиоимпульсы подаются на ВШП датчика, а потом на усилитель. Одновременно на усилитель подаются с

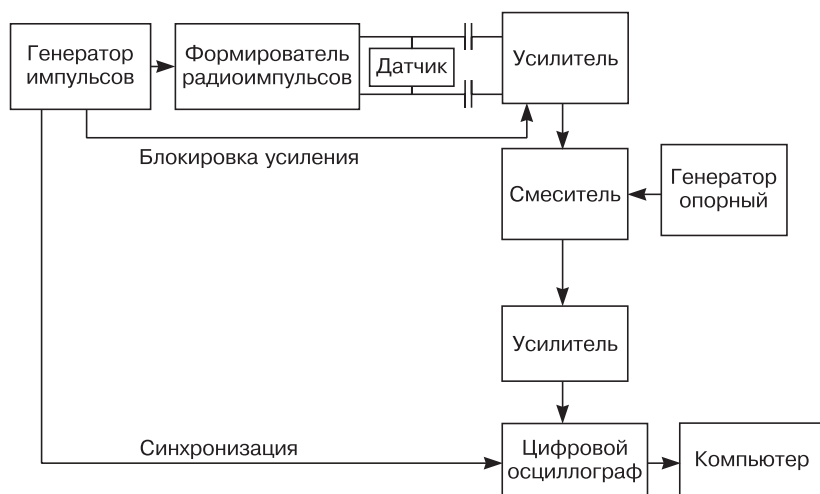


Рис. 3. Блок-схема специального устройства

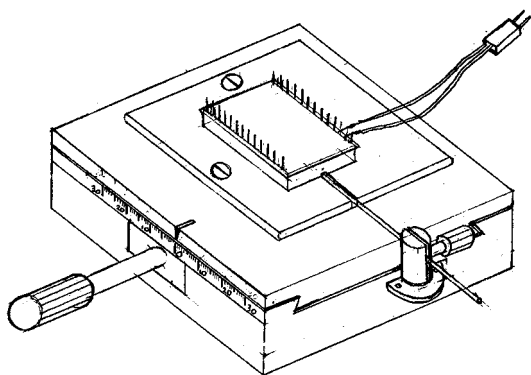


Рис. 4. Устройство для контроля датчика перемещения

генератора импульсов импульсы, блокирующие усилитель в начальный момент, чтобы не перегружать его. Таким образом, усилитель будет усиливать только отраженные в датчике радиоимпульсы, а во время подачи на ВШП возбуждающего радиоимпульса усилитель будет блокирован. Усиленный сигнал подается на смеситель, который формирует радиоимпульсы с частотой заполнения, равной разности частоты первоначального радиоимпульса и частоты опорного генератора. В данном случае получается, что частота заполнения составляет 2 МГц. Далее сигнал поступает на цифровой осциллограф, а затем на компьютер, где с помощью специальной программы проводится обработка данных, поступивших от датчика, и определяется измеряемое расстояние.

Для контроля датчика перемещения его помещают в специальное устройство (рис. 4), в котором есть линейка, позволяющая непосредственно измерять перемещение. В этом устройстве датчик установлен в специальном углублении в пенопласте, а шток датчика перемещения зажат и поставлен до упора в положение, когда валик находится на самом близком расстоянии от ВШП. Одновременно риска на линейке выставлена на ноль. В этом случае датчик измеряет минимальное расстояние от ВШП до валика, и это положение валика относительно ВШП считают началом отсчета. Далее шток перемещается

одновременно с риской, которая выставляется на измеряемое расстояние, тогда показания датчика должны быть близки к показаниям линейки. Ширина делений составляет $\sim 0,1$ мм. Поэтому измерения с помощью такой линейки можно проводить с точностью $\pm 0,1$ мм. Такой точности в ряде случаев достаточно для определения недопустимых деформаций, например строительных сооружений.

На рис. 5 показаны осциллограммы, снятые с датчика перемещения при различных расстояниях отражающего валика от ВШП. Из рис. 5 видно, что смещение валика на 1 мм приводит к смещению отраженного от валика импульса на

расстояние больше половины его длины, а смещение на 3 мм — к смещению на полную длину отраженного импульса, что позволяет легко различать отраженные от валика импульсы. Положение валика фиксируется по линейке относительно ближайшего расстояния валика от ВШП. Это расстояние выставляется передвиганием штока датчика до упора (см. рис. 4), что соответствует наибольшей длине штока между датчиком и креплением штока.

В таблице приведены результаты измерения расстояний датчиком на устройстве контроля датчика перемещения (см. рис. 4) и с помощью линейки.

Результаты измерения расстояний

№ п/п	Расстояние, мм	
	Линейка	Датчик
1	$0 \pm 0,1$	0,01
2	$1 \pm 0,1$	1,04
3	$3 \pm 0,1$	2,99
4	$5 \pm 0,1$	5,02
5	$10 \pm 0,1$	9,97
6	$14 \pm 0,1$	13,98

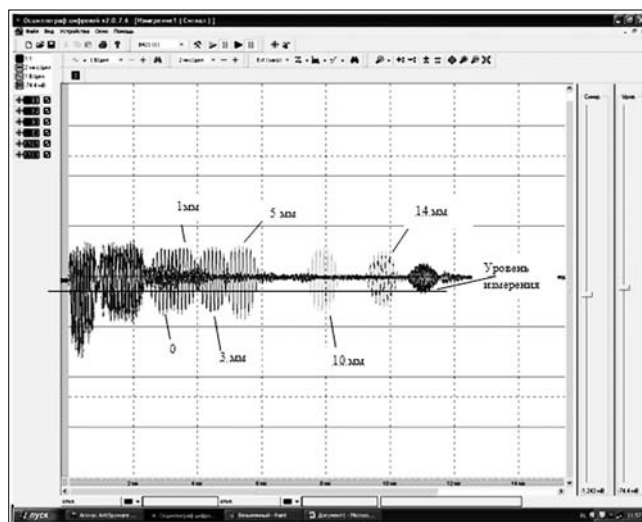


Рис. 5. Осциллограммы измерения датчика

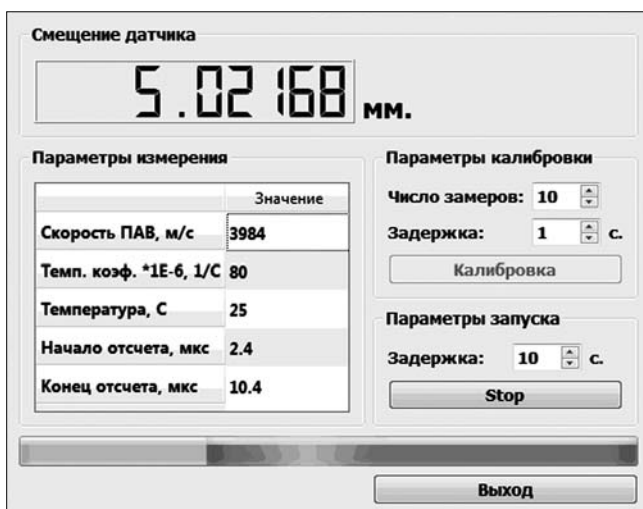


Рис. 6. Главное окно программы

Результаты работы программы представлены на рис. 6. В области «Смещение датчика» показано положение валика на поверхности звукопровода (относительно расстояния при максимальном приближении валика к ВШП), выраженное в метрических единицах длины (в рассматриваемом случае в миллиметрах). Индикатор прогресса ведет отсчет времени до следующего опроса датчика. Данные в области «Параметры измерения» заполнялись следующим образом (данные приведены для ниобата лития).

1. Скорость ПАВ — табличное значение при температуре 20 °C.

2. Температурный коэффициент — табличное значение.

3. Температура — температура помещения на момент проведения эксперимента.

4. Начало отсчета — определено из осциллограммы (см. рис. 5).

5. Конец отсчета — определено из осциллограммы (см. рис. 5).

Заключение

Разработана новая конструкция пассивного датчика перемещения, позволяющего проводить измерения перемещения по радиосигналу. Такой датчик может быть установлен в труднодоступных местах лишь однажды, а его опрос можно осуществлять с помощью считывателя по радиосигналу. Датчик позволяет измерять расстояния от 0 до 14 мм с точностью $\pm 0,1$ мм, такой точности в ряде случаев достаточно для определения недопустимых деформаций строительных сооружений.

Данный датчик имеет преимущество, так как в его конструкции предусмотрен только один звукопровод, и нет необходимости устанавливать зазор между звукопроводами в несколько микрометров, что существенно снижает стоимость таких датчиков.

Разработан стенд для контроля параметров датчика перемещения.

Разработана автоматизированная методика измерений с помощью такого датчика с использованием цифрового осциллографа «В-421» и ПК (ноутбука). При использовании направленной антенны на считывателе и антенны типа полуволнового вибратора на датчике можно довести это расстояние до 20—30 м при средней мощности передатчика в несколько десятков милливатт.

Библиографический список

1. Пат. РФ № 2344371. Датчик перемещения на поверхностных акустических волнах с температурной компенсацией / С. А. Багдасарян, Е. В. Бутенко, М. А. Назаренко, Н. А. Нефедова, А. В. Сарьян; Опубл. 20.01.2009. Бюлл. № 2.
2. Пат. РФ № 2195069. Однонаправленный преобразователь поверхностных акустических волн / Г. Я. Карапетьян, С. А. Багдасарян, Н. А. Багдасарян; Опубл. 20.12.2002. Бюлл. № 35.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №10-08-00700-а).

Реклама

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

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

УДК 537.9:539.23:539.198:621.315

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК 3C–SiC НА КРЕМНИИ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2013 г. А. С. Гусев, С. М. Рындя*, А. В. Зенкевич, Н. И. Каргин, Д. В. Аверьянов, М. М. Грехов
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
*ФГУП «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»

Методом вакуумного лазерного испарения керамической мишени получены субмикронные эпитаксиальные пленки карбида кремния на кремнии. Исследовано влияние температуры подложки на структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов.

Ключевые слова: тонкие пленки, карбид кремния, импульсное лазерное осаждение, эпитаксиальные пленки, морфология поверхности.

Введение

Тонкие пленки карбида кремния, благодаря уникальным свойствам последнего, привлекают к себе все большее внимание исследователей как в области физики полупроводников, так и в области технологии новых полупроводниковых приборов силовой, СВЧ- и оптоэлектроники. Доказательством этому служит большое число работ по выращиванию тонкопленочных структур на основе SiC, отличающихся широким спектром конструктивных решений и технологических параметров. Традиционным методом получения тонких пленок карбида кремния является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1] смесей силана, углеводородов, а также различных кремнийорганических соединений в потоке водорода. Эта технология позволяет формировать качественные эпитаксиальные слои карбида кремния, но основной недостаток CVD-метода — это осуществление процесса при достаточно высоких температурах (1400 °C и выше). Рост производства приборов на основе карбида кремния стимулирует поиск более экономичных и безопасных технологий синтеза слоев SiC [2, 3]. Одним из таких методов может стать импульсное лазерное осаждение (ИЛО) в вакууме. Эта технология исключает при-

менение химически агрессивных и взрывоопасных газов, позволяет формировать тонкие сплошные покрытия, начиная с единиц нанометров, при относительно низких температурах подложки. Выращенные методом ИЛО слои SiC на кремнии перспективны в качестве основы для производства изделий микросистемной техники [4], а также темплейтов для гетероэпитаксии нитридов металлов III группы (см., например, работу [5]).

Цель работы — изучение физико-технологических особенностей низкотемпературного синтеза тонких пленок карбида кремния методом ИЛО и, в частности, анализ влияния температуры и кристаллической ориентации подложки на состав, структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов.

Образцы и методы исследования

Осаждение слоев SiC проводили методом ИЛО из керамической мишени SiC стехиометрического состава в следующих условиях: длина волны 1,06 мкм, частота повторения 20—45 Гц, длительность лазерного импульса 10^{-8} с, энергия импульса 100 мДж, плотность мощности 10^9 Вт/см², размер пятна фокусировки ~ 1 мм². Процесс осуществляли при температурах подложки 30—1000 °C в условиях

Таблица 1

**Параметры экспериментальных образцов
синтезированных пленок SiC**

№ образца	Подложка	$T_{\text{подл.}}, ^\circ\text{C}$	Толщина, нм	Химический состав
1	Si (100)	30	240	$\text{Si}_1\text{C}_{0,95}$
2		300	240	$\text{Si}_1\text{C}_{0,95}$
3		500	260	$\text{Si}_1\text{C}_{0,97}$
4		700	230	$\text{Si}_1\text{C}_{0,97}$
5		950	45*	—
6	Si (111)	500	120**	—
7		600	130**	—
8		700	120**	—
9		950	70*	—

*По данным ПЭМ. ** Расчетная величина.

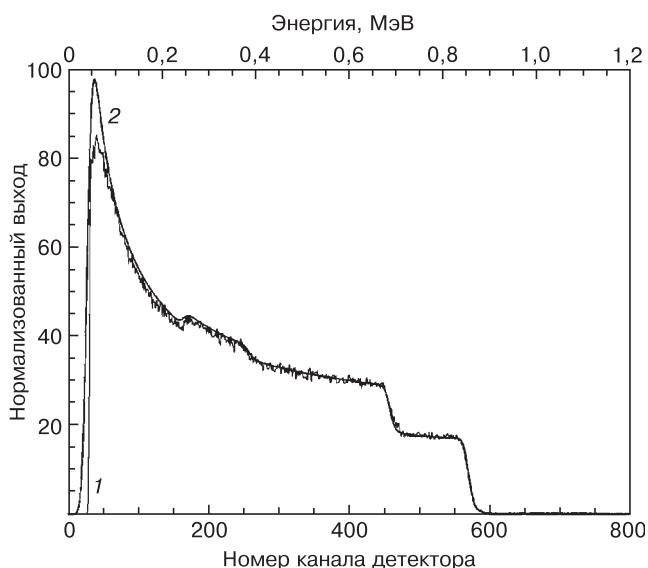


Рис. 1. Типичный спектр РОР (1) от пленки SiC, осажденной на Si (100), и результат его аппроксимации (2)

высокого вакуума $P \sim 10^{-5}$ Па. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100) и (111). Очистку поверхности кремниевых подложек от органических загрязнений проводили смесью пропанола-1 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и ацетона в ультразвуковой ванне с последующим травлением в 5%-ном растворе плавиковой кислоты для удаления естественного оксидного слоя и пассивации поверхности атомами водорода.

Перечень синтезированных образцов представлен в табл. 1. Толщину и элементный состав пленок 1—4 оценивали методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (РОР). Толщину образцов 6—8 рассчитывали по известной откалиброванной скорости роста за 1 имп лазерного излучения. Толщину образцов 5 и 9 определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В качестве примера на рис. 1 приведен спектр РОР-образца, полученного при температуре под-

ложки 500 $^\circ\text{C}$. Спектр является типичным для толстой подложки, содержащей на поверхности пленку с равномерным распределением атомов по толщине. Он состоит из сплошного спектра атомов подложки и отдельных пиков, принадлежащих атомам пленки.

Как следует из табл. 1, в ходе выполнения работы были синтезированы два температурных ряда экспериментальных образцов, отличающихся кристаллической ориентацией кремния. Анализ данных РОР показал, что образцы имеют химический состав, близкий к стехиометрическому при различных температурах синтеза. Получение пленок со стехиометрией, соответствующей материалу мишени, является важным преимуществом метода ИЛО.

Влияние условий нанесения на динамику структурных изменений в тонких пленках исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ПЭМ, электронно-дифракционным методом и методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием CuK_α -излучения. Морфологию поверхности изучали при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 3D. Приготовление образцов для ПЭМ осуществляли фокусированным ионным пучком (FIB): выполняли поперечный срез и последующее утонение фольги до толщины 100 нм с целью обеспечения достаточной прозрачности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок SiC, полученных при различной температуре подложки 30 (а), 300 (б), 500 (в) и 700 (г) $^\circ\text{C}$ (образцы 1—4 соответственно). Характерной особенностью морфологии их поверхности на микроуровне является наличие квазисферических частиц, так называемых микрокапель [6, 7], размеры которых в большинстве случаев колеблются от 100 до 300 нм. Анализ литературных данных показал, что присутствие таких частиц типично для пленок карбида кремния, сформированных методом ИЛО. В качестве возможных источников образования микрокапель рассматривают всплески расплавленного слоя поверхности мишени при его закипании и разбрызгивание жидкой фазы под действием ударных волн перепада давления [4].

Поверхность образцов 1 и 2, синтезированных при относительно низких температурах (30—300 $^\circ\text{C}$), в свободных от микродефектов (микрокапель) областях является гладкой. Это свидетельствует об аморфном характере пленочного покрытия. Поверхность пленок 3 и 4, полученных при температуре 500 и 700 $^\circ\text{C}$, становится шероховатой, что может говорить о начале процессов кристаллизации. Образование кристаллической фазы подтверждается методом ПЭМ и микродифракции электронов (рис. 3). Как известно, вид микроэлектроннограммы определя-

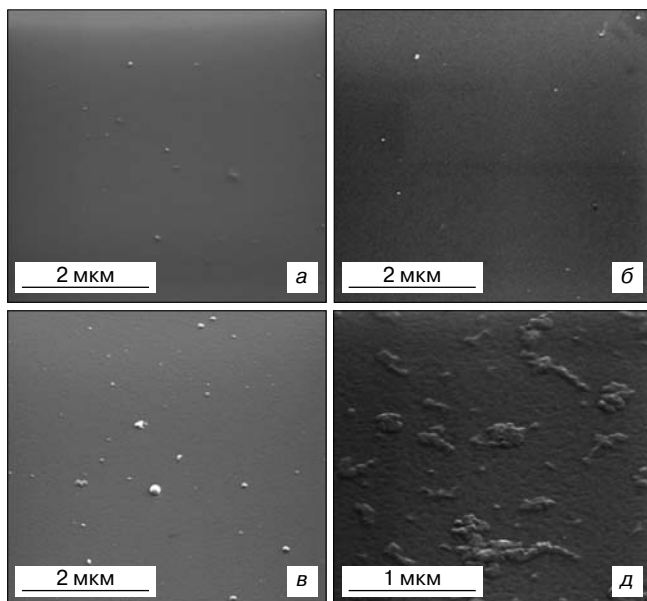


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности экспериментальных образцов, полученных на монокристаллическом кремнии (100) при различной температуре подложки T , °C: а — 30; б — 300; в — 500; г — 700

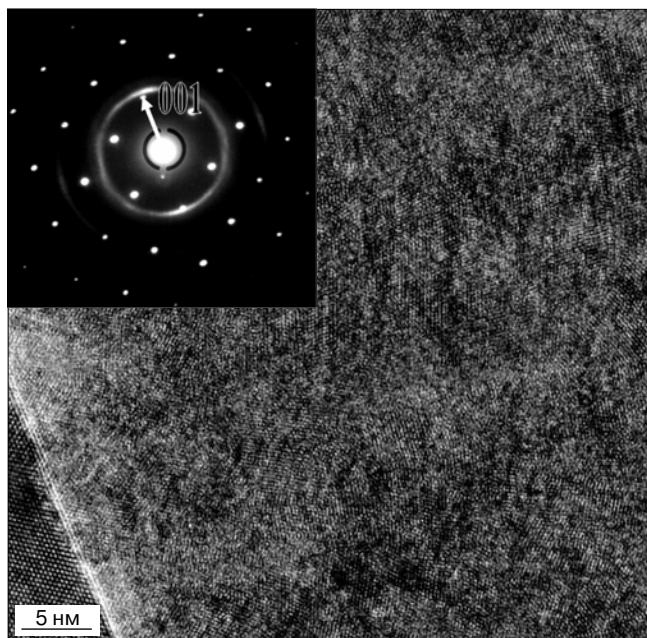


Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения поперечного среза образца 4 тонкой пленки SiC, полученной при 700 °C на подложке Si (100).

Вставка — микродифрактограмма исследуемой области

ется структурным состоянием материала. На вставке к рис. 3 видна кольцевая электронограмма с наложением сильно уширенных по азимуту рефлексов, что свидетельствует о начале формирования некоторой текстуры. Вместе с тем радиальное размытие первого дифракционного кольца и очень слабые последующие дифракционные кольца говорят о наличии аморфной фазы, заполняющей пространство между соседними кристаллитами. Причем средний размер кристаллитов, как это видно из рис. 3, не превышает 5 нм.

В свою очередь, на рис. 4 представлена морфология поверхности образца SiC 5, полученного при

950 °C на подложке Si (100), и светопольное ПЭМ-изображение его поперечного среза. На поверхности образца хорошо видны образования, имеющие ростовой характер и свидетельствующие об ориентированном росте пленки SiC относительно структуры подложки. Это предположение подтверждается данными ПЭМ высокого разрешения. Так, на рис. 5 приведено изображение области гетерограницы Si/SiC и данные микродифракции электронов, указывающие на формирование эпитаксиального слоя β -SiC. Качество гетерограницы, а также наблюдаемая точечная микродифрактограмма наглядно свидетельствуют о наследовании материалом пленки кристаллической структуры кремния.

Также, при данной температуре в объеме пленок наблюдаются микропоры (см. рис. 4, а). Их появление, по-видимому, связано с частичным окислением при высоких температурах кремниевой подложки кислородом, присутствующим в остаточных газах вакуумной камеры. Процесс образования микропор при сходных условиях описан в работе [8], и заключается в конденсации вакансий в кристалле кремния.

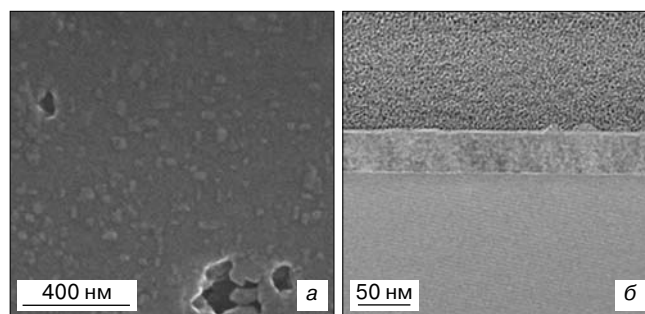


Рис. 4. РЭМ-изображение (а) поверхности образца 5, полученного при температуре 950 °C на подложке (100) Si, и светопольное ПЭМ-изображение его поперечного среза (б)

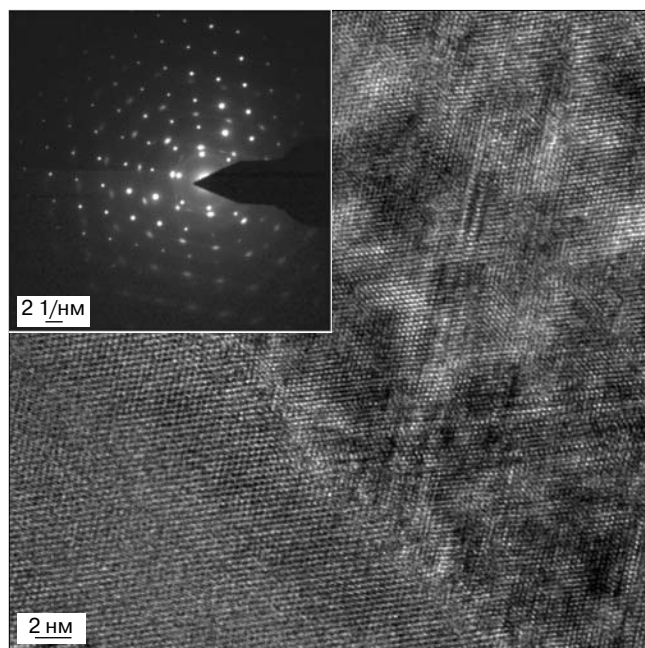


Рис. 5. ПЭМ-изображение высокого разрешения гетерограницы образца 5, полученного при температуре 950 °C на подложке Si (100).

Вставка — микродифрактограмма исследуемой области

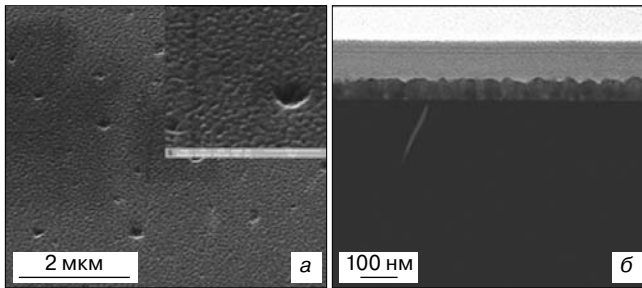


Рис. 6. РЭМ-изображение (а) поверхности образца 9, полученного при температуре 950 °С на подложке Si (111), и темнопольное ПЭМ-изображение (б) его поперечного среза

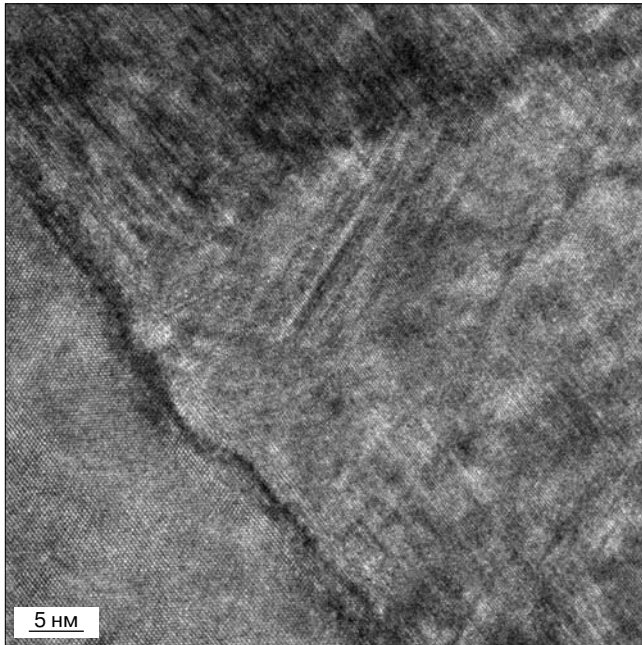


Рис. 7. ПЭМ-изображение высокого разрешения гетерограницы SiC/Si образца, полученного при температуре 950 °С на подложке Si (111)

Возникновение этих вакансий обусловлено термоактивированным переходом некоторых поверхностных атомов в положение адсорбированных, их связыванием с хемосорбированными атомами кислорода и последующей десорбцией молекул газа SiO.

В отличие от образца 5, полученного на Si (100), пленка, выращенная на Si (111) при той же температуре, имеет выраженную зернистую структуру с размером кристаллитов 50—100 нм (рис. 6, а). На рис. 6, б также приведено светопольное изображение поперечного среза тонкопленочной структуры, полученное с помощью метода ПЭМ.

На рис. 7 приведено изображение гетерограницы Si/SiC в пределах одного зерна, а на рис. 8 — данные микродифракции электронов для образца 9. Здесь так же, как и для образца на подложке Si (100), хорошо видны точечные рефлексы, соответствующие монокристаллическому состоянию участка, от которого получена микроэлектронограмма. Результаты ее расшифровки представлены в табл. 2.

Межплоскостное расстояние определяли по формуле

$$d(h,k,l) = \frac{B}{Lk},$$

где L — расстояние от какого-либо рефлекса до центра электронограммы; k — масштабный коэффициент, 1/нм; B — длина масштабного отрезка на электронограмме. Величина B/k является постоянной прибора, необходимой для расчета межплоскостного расстояния. Расстояния L и B определялись в пикселях по изображению электронограммы в программе ImageJ.

Из табл. 2 следует, что полученные экспериментальные значения межплоскостных расстояний очень близки к расчетным для кубической решетки β -SiC. Однако следует отметить, что, в отличие от образца 5 (рис. 5), помимо основных рефлексов, на рис. 8 наблюдается и ряд дополнительных. Расчет межплоскостных расстояний для этих рефлексов показывает, что они относятся к областям двойникования.

Зависимость топологии поверхности образцов 6—8 (см. табл. 1), полученных на подложках Si (111), от температуры синтеза в целом аналогична зависи-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, полученные при анализе микроэлектронограммы образца 9

Параметр решетки, нм	$d(hkl)$, нм		L , пикс	B , пикс	k , 1/нм	H	K	L
	Расчет	Эксперимент						
0,43596	0,21798	0,2160194	412	178	2	0	0	2
0,43596	0,2517016	0,2500000	356	178	2	1	–1	–1
0,43596	0,21798	0,2165450	411	178	2	0	0	–2
0,43596	0,2517016	0,2521246	353	178	2	–1	1	1
0,43596	0,1314469	0,1303075	683	178	2	1	–1	3
0,43596	0,1541351	0,1550523	574	178	2	–2	2	0
0,43596	0,1314469	0,1304985	682	178	2	–1	1	3
0,43596	0,1258508	0,1251758	711	178	2	–2	2	2

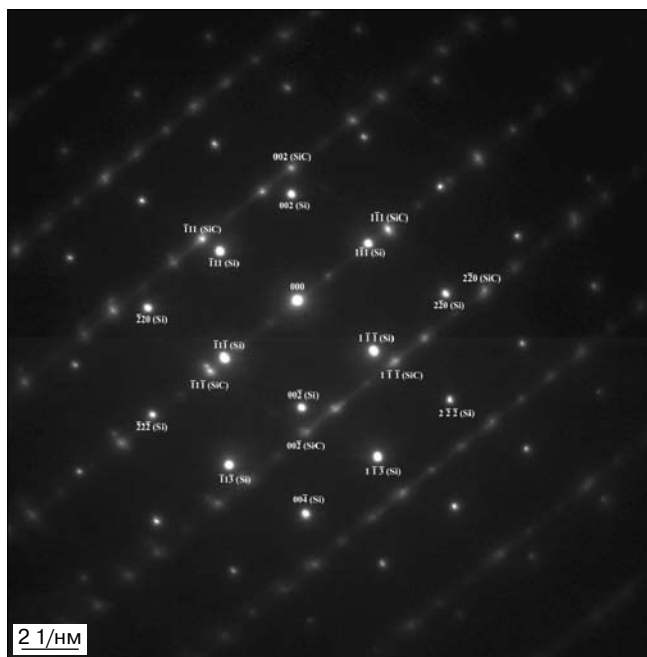


Рис. 8. Микродифрактограмма образца, полученного при температуре 950 °C на подложке Si (111)

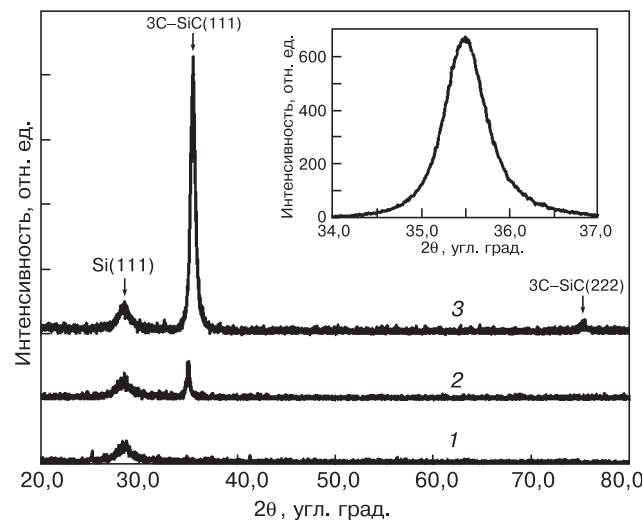


Рис. 9. Рентгенодифракционные спектры экспериментальных образцов, синтезированных при различных температурах подложки Si (111) $T_{\text{подл}}$, °C: 1 — 500; 2 — 600; 3 — 950.

Вставка — кривая качания для пика (111) β -SiC

мости, представленной на рис. 2 для образцов на Si (100), и отражает изменение структуры пленочного покрытия от аморфной к кристаллической. Данный переход наглядно иллюстрируют рентгенодифракционные спектры, приведенные на рис. 9. Карбиду

кремния на них соответствуют пики дифракционного отражения от плоскостей (111) и (222) β -SiC при углах 2θ 35,5 и 75,3° соответственно. Межплоскостные расстояния для этих рефлексов составляют 0,2520 и 0,1260 нм, что хорошо согласуется с данными табл. 2. На вставке к рис. 9 показана кривая качания от плоскостей (111), полученная в высоком разрешении (шаг сканирования 0,002° с экспозицией в каждой точке 4 с). Ширина кривой качания на половине высоты составляет $\sim 0,56^\circ$.

Заключение

Методом вакуумного лазерного испарения керамической мишени получены тонкие субмикрометровые пленки карбида кремния на монокристаллическом кремнии. Изучено влияние температуры подложки на структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов. Установлено, что при температуре выше 500 °C на Si (111) и (100) начинает формироваться кристаллическая фаза β -SiC. Обнаружено формирование текстурированных гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC при температуре подложки 950 °C.

Библиографический список

1. Nishino, S. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductors / S. Nishino, J. Powell, H. Will // Appl. Phys. Lett. — 1983. — V. 42, Iss. 5. — P. 460—462.
2. Кукушкин, С. А. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Физика твердого тела. — 2008. — Т. 50, вып. 7. — С. 1188—1195.
3. Fissel, A. MBE-growth of heteropolytypic low-dimensional structures of SiC / A. Fissel, U. Kaiser, B. Schröter, J. Kräußlich, W. Richter // Thin Solid Films. — 2000. — V. 380. — P. 89—91.
4. Vendan, M. Ultra-short pulsed laser deposition and patterning of SiC thin films for MEMS fabrication / M. Vendan, P. Molian, A. Bastawros // Mater. Sci. in Semiconductor Processing. — 2005. — V. 8, Iss. 6. — P. 630—645.
5. Кукушкин, С. А. Светодиод на основе III-нитридов на кремниевой подложке с эпитаксиальным нанослоем карбида кремния / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, С. Г. Жуков, Е. Е. Заварин, В. В. Лундин, М. А. Силицын, М. М. Рожавская, А. Ф. Цацульников, С. И. Трошков, Н. А. Феоктистов // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 38, вып. 6. — С. 90—95.
6. Ghica, C. Growth and characterization of β -SiC films obtained by fs laser ablation / C. Ghica // Appl. Surf. Sci. — 2006. — V. 252, Iss. 13. — P. 4672—4677.
7. Ristoscu, C. Femtosecond pulse shaping for phase and morphology control in PLD: Synthesis of cubic SiC / C. Ristoscu // Ibid. — 2006. — V. 252, Iss. 13. — P. 4857—4862.
8. Borman, V. D. Roughening of a Si(100) surface induced by the adsorption of oxygen near the solidoxide nucleation threshold / V. D. Borman, Yu. Yu. Lebedinskii, V. I. Troyan // J. Experimental and Theoretical Phys. — 1998. — V. 87, N. 1. — P. 133—145.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ с применением оборудования центра коллективного пользования «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников» НИЯУ МИФИ.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ЗАРЯДОВОЙ ПОДКАЧКОЙ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2012 г. В. А. Гусев, В. В. Старков*, А. В. Тетерский*
Севастопольский национальный технический университет, Украина,
*ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН»

Рассмотрены первые результаты применения концепции зарядовой подкачки в структуре электрических фотопреобразователей (ФЭП). Проведен анализ скорости процессов разделения и коллектирования фотогенерированных носителей заряда в традиционной структуре кремниевых солнечных элементов с зарядовыми насосами. Зарядовые насосы представляли собой локальные p^+ -области в Si-базе p -типа проводимости. Предложена эквивалентная схема замещения в виде многоэмиттерного биполярного транзистора. Представлены экспериментальные результаты влияния зарядовых насосов на световую вольт-амперную характеристику ФЭП. Рассмотрены технологические аспекты формирования структуры ФЭП с зарядовыми насосами.

Ключевые слова: фотоэлектрические преобразователи, зарядовые насосы, солнечные элементы.

Введение

Развитие современной гелиоэнергетики связано с постоянным стремлением более полного использования доступного энергетического спектра солнечного излучения, с одной стороны, а также снижения уровня антропогенного влияния на окружающую среду — с другой. При этом около 58 % энергии солнечного излучения конвертируется в тепло. На преобразовании этой части солнечной энергии уже созданы и работают электростанции. Одним из таких крупных проектов можно назвать станцию Gemasolar, построенную в Испании и уже подключенную к энергетической сети. Станция работает за счет концентрации и накопления тепла и последующей генерации электроэнергии традиционными методами. Накопитель тепла в Gemasolar способен обеспечивать комплекс энергией в течение целых 15 ч после захода солнца, и станция способна снабжать энергией круглосуточно до 25 тыс. домов, при этом расчетная экономия выбросов CO_2 составляет 30 тыс. т в год.

Оставшуюся часть энергетического спектра (~42 %) можно конвертировать с различным уровнем КПД в электрическую энергию, используя разнообразные электрические фотопреобразователи (ФЭП), в первую очередь на основе известных полупроводниковых материалов. Стоимость и КПД фотопреобразователей в значительной мере определяются свойствами полупроводникового материала и технологией его изготовления. За полвека развития технологии солнечных ФЭП (рис. 1, а) были исследованы десятки различных материалов. Эти исследования и результаты опытной эксплуатации показали, что основным кандидатом на широкое масштабное применение является кремний. В настоящее время ~90 % производимых в мире солнечных элементов (СЭ) изготавливается из монокристаллического, поликристаллического (мультикремний) и аморфного кремния. Несмотря на положительную динамику развития мирового рынка солнечной энергетики, ключевой проблемой широкого применения в энергетике до настоящего времени яв-

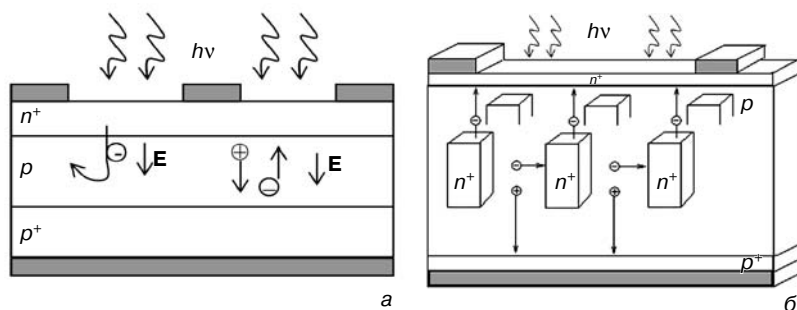


Рис. 1. Схематическое изображение структуры ФЭП:
а — традиционная структура ФЭП; б — структура СЭЗН (структура типа «булочка с изюмом»)

ляется сравнительно высокая стоимость генерации электроэнергии. В то же время прогноз изменения цен на электроэнергию свидетельствует о том, что производство 1 кВт энергии с помощью ФЭП, начиная с 2025 г., будет сравнимо по стоимости с электроэнергией, производимой из углеводородного сырья (нефть, газ), а с 2030 г. станет ниже [1]. Существенное влияние на снижение стоимости выработанной солнечной электроэнергии оказывает уровень достигнутого КПД фотопреобразователей. Анализ, проведенный в работе [2], показал, что увеличение КПД с 14,4 до 21,5 % снижает стоимость производства 1 Вт электроэнергии с 5,73 до 3,55 долл. США.

Цель работы — повышение эффективности ФЭП за счет уменьшения времени разделения и коллектирования фотогенерированных носителей заряда в традиционной структуре на базе кремния $n^+—p—p^+$ -типа, достигаемое за счет формирования в базовой области так называемых зарядовых насосов (рис. 1, б) — солнечных элементов с зарядовыми насосами (СЭЗН) [3].

Анализ скорости разделения и коллектирования фотогенерированных носителей заряда в традиционной структуре и структуре солнечных элементов с зарядовыми насосами

Преобладающее число разработанных полупроводниковых ФЭП в настоящее время функционирует на внутреннем фотоэффекте, заключающемся в генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике фотонами излучения с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны E_g . В качестве элемента, пространственно разделяющего отрицательно заряженные электроны и положительно заряженные дырки и создающего источник фотоЭДС, используют $p—n$ -переход. Контактное поле неподвижных ионов акцепторов и доноров, определяемое уровнем легирования p - и n -областей с потенциалом в диапазоне $(0,5—0,8)E_g/q$ (где q — заряд электрона), осуществляет сбор фотогенерированных носителей с глубин p - и n -областей порядка диффузионных длин неравновесных (неосновных) носителей заряда в этих областях (L_n и L_p соответственно). Про-

цесс разделения неравновесных носителей сопровождается их рекомбинацией. Поэтому полезная доля поглощенного излучения, преобразованного в электрическую энергию, или эффективность фотопреобразователя для наиболее распространенных монокристаллических солнечных элементов на базе кремния не превышает 18—20 %.

Одной из основных проблем развития фотоэнергетики является снижение стоимости кремниевых структур с $p—n$ -переходом большой площади (150—200 см^2). Из экономических соображений в последние годы осуществляют перевод фотоэнергетики на более дешевые подложки из поликремния, мультикремния, листового и тонкопленочного кремния, в которых темп рекомбинации неравновесных носителей заряда на порядки выше, чем у монокристаллического кремния.

Существенным шагом по повышению эффективности явилось создание ФЭП с каскадным последовательным включением структур с разной шириной запрещенной зоны, обеспечивающим полное поглощение энергетического спектра солнечного излучения. Однако это направление требует привлечения дорогостоящих технологий. Поэтому была разработана концепция введения в базу локальных областей, способствующих более эффективному разделению фотогенерированных носителей заряда и снижению их рекомбинации. По своему функциональному назначению они были названы зарядовыми насосами. Оптимизация конструктивно-технологического исполнения ФЭП с зарядовой подкачкой при минимальных затратах на технологическое совершенствование существующего процесса производства практически позволит приблизиться к уровню КПД, теоретически предельного для ФЭП на основе кремния.

Основные необратимые потери энергии в ФЭП определяются следующим:

- отражением части солнечного излучения от поверхности преобразователя;
- прохождением части излучения без поглощения (длинноволновая часть спектра);
- рассеянием на фононах избыточной энергии фотонов (короткие волны спектра);
- рекомбинацией генерированных носителей заряда в объеме и на поверхности ФЭП;
- внутренним омическим сопротивлением объема и контактной системы ФЭП;
- падением фотоЭДС с ростом температуры.

Первые три вида потерь относятся к оптическим потерям ($\eta_{\text{опт}}$), остальные три — к рекомбинационным потерям ($\eta_{\text{рек}}$). Общая эффективность η или КПД может быть представлена в виде

$$\eta = \eta_{\text{опт}} \eta_{\text{рек}} \quad (1)$$

Эффективность $\eta_{\text{рек}}$ характеризует долю фотоносителей заряда, разделяемых (коллектируемых) p — n —переходом и создающих фотоЭДС, от общего количества генерированных электронно—дырочных пар в объеме структуры ФЭП.

Максимальное значение оптической эффективности определяется спектральным составом солнечного излучения и шириной запрещенной зоны полупроводника, и для монокристаллического кремния оно составляет $\eta_{\text{max}} = 0,29$ при отсутствии рекомбинационных потерь ($\eta_{\text{рек}} = 1$) [4]. Дальнейшее повышение оптической эффективности связано с увеличением внутреннего квантового выхода в «голубой» (коротковолновой) области ФЭП и коэффициента фотоэлектрического поглощения в длинноволновой («красной») области структуры. Одновременно обеспечиваются условия «захвата света» (*light trapping*) за счет внутреннего отражения от фронтальной и тыльной поверхностей элемента.

Традиционные кремниевые структуры, в зависимости от уровня рекомбинационных потерь, имеют реальные значения эффективности в диапазоне $\eta = 0,15 \div 0,20$, что соответствует $\eta_{\text{рек}} = 0,517 \div 0,69$. До последнего времени основным направлением повышения КПД преобразователя считалось снижение как темпа рекомбинации в объеме (увеличение объемного времени жизни неравновесных носителей заряда τ), так и скорости поверхностной рекомбинации S . Применяемые подложки из мульти- и поликристаллического кремния, полученные методом Чохральского, и традиционная низкотемпературная технология **RTP** (*rapid thermal processing*) обеспечивают эффективное время жизни электронов в p -базе элемента на уровне $(10—25) \cdot 10^{-6}$ с и диффузионную длину $L_n \cong 180 \div 260$ мкм. При толщине подложки $d \sim 200$ мкм приведенные выше рекомбинационные характеристики обеспечивают КПД в диапазоне 14—18 %. Снижение рекомбинационных потерь за счет увеличения времени жизни до 500—1000 мкс требует использования дорогостоящих подложек из кремния, полученного методом зонной плавки, и технологий изготовления, что противоречит основной задаче фотоэнергетики — снижению стоимости преобразованной энергии.

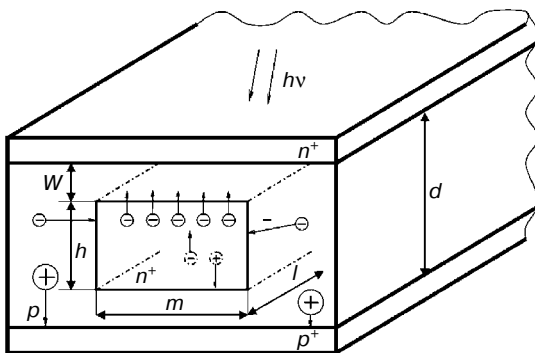


Рис. 2. Фрагмент двухсекционной структуры элемента СЭЗН полоскового типа

Другой метод уменьшения рекомбинационных потерь в структуре фотопреобразователя заключается во встраивании зарядовых насосов, способных перекачивать неравновесные (фотогенерированные) носители заряда из удаленной «красной» области вблизи тыльного контакта в «голубую» — область фронтального p — n —перехода (см. рис. 1, б). Встраивание в p -базу локальных n^+ -областей с плавающим потенциалом приводит к изменению механизма разделения и коллектирования фотогенерированных неравновесных носителей заряда по сравнению с традиционными структурами [5].

Проведем качественную оценку инерционности разделения фотогенерированных носителей в структуре ФЭП с зарядовыми насосами. Время пролета p -базы традиционной структуры в этом случае составляет

$$t_{\text{пр.1}} = \frac{d^2}{2D_n} = \frac{(2 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 26} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ с},$$

где D_n — коэффициент диффузии электронов.

Время пролета электронами p -базы в структуре с зарядовыми насосами определяется диффузионным пролетом слоя W (неосновные носители) и временем заряда локальной n^+ -области, интенсивностью светового потока и дрейфом основных носителей заряда:

$$t_{\text{пр.2}} = t_{\text{диф}} + t_{\text{др}} = \frac{W^2}{2D_n} + \tau_{RC},$$

где R и C — сопротивление и зарядная емкость локальной n^+ -области.

Зарядная емкость определяется площадью сторон параллелепипеда (рис. 2).

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta(u)} (2lm + 2mh) \cong 2lm \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta(u)}; \quad l \gg h,$$

$$\text{где } \delta(u) = \left[\frac{2\epsilon \epsilon_0 (U_0 - U_{XX})}{qN_A} \right]^{\frac{1}{2}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}; \quad N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

Если полагать, что электроны вводятся в n^+ -область из тыльного контакта (худший случай), то сопротивление заряда можно выразить в виде

$$R = \rho^+ \frac{h}{ml},$$

$$\text{где } \rho^+ = \frac{1}{q\mu_n N_D} \cong 2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

Тогда постоянная времени заряда

$$\begin{aligned} \tau_{RC} &= RC = 2\rho^+ h \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta(u)} = \\ &= 2 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \frac{10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}. \end{aligned}$$

Таким образом, инерционность пролета базы электронами для секции ФЭП с зарядовыми насосами будет определяться временем диффузии электронов как неосновных носителей заряда через базу, толщиной $W = 2 \cdot 10^{-3}$ см:

$$t_{\text{диф}} = \frac{W^2}{2D_n} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 26} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ с.}$$

По сравнению с традиционной структурой (см. рис. 1, а) время разделения зарядов в предлагаемых структурах ФЭП с зарядовыми насосами (см. рис. 1, б) снижается на порядок и более, что существенно уменьшает рекомбинационные потери.

Эквивалентная схема замещения солнечного элемента с n^+ —зарядовым насосом может быть представлена многоэмиттерным транзистором (рис. 3).

Генератор тока I_{L0} отражает коллектирование носителей заряда объема, определяемого площадью n^+ — p —перехода S_0 и толщиной W («голубая» область, $\lambda < 0,5$ мкм). Толщина W , ориентированная на полное поглощение «голубого» спектра солнечного излучения ($W > 3^{0,5}$), составляет для кремния $W > 3 \cdot 10^{-4}$ см. Из соображений упрощения технологии, а также меньшего влияния «голубого» спектра на генераторы токов зарядовых насосов I_{L1} — I_{Li} выбираем с запасом $W = 20 \cdot 10^{-4}$ см.

Роль диода рекомбинационного тока (темновой ток) в диодной схеме замещения играет коллекторный переход со значительно меньшим током насыщения при одинаковой площади $I_{KO} \sim \text{th}(W/L)$. Многоэмиттерный транзистор работает в режиме насыщения. Для качественного анализа можно суммировать все токи генераторов в цепи эмиттера:

$$I_{L\Sigma} = I_{L1} + I_{L2} + \dots + I_{Li}.$$

Тогда выражение для тока короткого замыкания (граница активного режима) будет иметь вид

$$I_{K.3} = I_{L0} + \alpha_N I_{L\Sigma},$$

где α_N — коэффициент передачи тока эмиттера в нормальном включении ($\alpha_N > 0,9$).

Напряжение холостого хода из модели Эберса—Молла для транзистора (двухсекционного S_1 и S_2) можно рассчитать как

$$U_{x.x} = \varphi_T \ln \frac{I_{L0} + \alpha_N I_{L\Sigma}}{I_{KO}},$$

где $I_{KO} = S_1 J_{KO} \text{th} \frac{d}{L_n} + S_2 J_{KO} \text{th} \frac{W}{L_n}$; $S_1 + S_2 = S_0$; S_2 — площадь насосов.

В зависимости от рекомбинационных параметров исходной структуры (τ_n , L_n) определяют ограничения на соотношения площадей S_1 и S_2 :

$$S_2 < S_0 \left(\frac{L_n}{W} \text{th} \frac{d}{L_n} \right) \left[\frac{I_{L0}}{I_{L\Sigma}} - (1 - \alpha_N) + \frac{L_n}{W} \text{th} \frac{d}{L_n} \right]^{-1}.$$

Это условие соответствует большему по модулю смещению эмиттерных p — n —переходов по сравнению с коллекторным и перемещению электронов из «красной» области к фронтальному n^+ — p —переходу (коллектору, см. рис. 2).

Например, при $\frac{I_{L0}}{I_{L\Sigma}} = 1,5$; $\frac{L_n}{W} = 10$; $S_2 < 0,83S_0$;

при $\frac{I_{L0}}{I_{L\Sigma}} = 1,5$; $\frac{L_n}{W} = 1$; $S_2 < 0,33S_0$.

Эффективность солнечного элемента оценивают из достигнутого уровня технологии. Пусть фотопреобразователь имеет следующие значения параметров: $d = 180$ мкм; $\eta = 15$ %. КПД по рекомбинационным потерям определяется как доля дошедших до p — n —перехода (диффузия) фотоносителей заряда. В первом приближении

$$\eta_{\text{рек}} = \frac{\Delta n(0)}{\Delta n(d)} = \exp \left(-\frac{d}{L_n} \right);$$

$$\Delta n(x) = \Delta n(d) \exp \left(-\frac{d-x}{L_n} \right). \quad (2)$$

Тогда измеряемая эффективность (0,15) может быть представлена в виде уравнения (1). Подставив в уравнение (2) выражение (1), получим оценку основного рекомбинационного параметра:

$$L_n = \frac{d}{\ln(\eta_{\text{рек}} / \eta)} = \frac{0,018}{\ln(29/15)} = 0,0273 \text{ см.}$$

Оценим эффективность двухсекционной структуры фотопреобразователя со встроенными зарядовыми насосами. Эффективность пропорциональна плотности тока короткого замыкания:

$$I_{K.3} = J_{K.3} S_0 = J_{L0} S_1 + J_{L\Sigma} S_2;$$

$$\eta S_0 = \eta_1 S_1 + \eta_2 S_2; \quad \eta = \eta_1 \frac{S_1}{S_0} + \eta_2 \frac{S_2}{S_0}.$$

Проведем оценку эффективности области зарядового насоса

$$\begin{aligned} \eta_{\text{рек}} &= \frac{\Delta n(0)}{\Delta n(W)} = \exp \left(-\frac{W}{L_n} \right) = \\ &= \exp \left(-\frac{2 \cdot 10^{-3}}{2,73 \cdot 10^{-2}} \right) = 0,929. \end{aligned}$$

Значительное уменьшение времени разделения фотоносителей приводит к увеличению $\eta_{\text{рек}}$ и эффективности области ФЭП с насосами (η_2):

$$\eta_2 = \eta_{\text{рек}} \cdot \eta_{\text{рек}} = 0,29 \cdot 0,93 = 0,2694.$$

В заключение вычислим интегральную эффективность двухсекционной структуры с зарядовыми насосами:

— для структуры с $\frac{S_2}{S_0} = 0,3$

$$\eta = \frac{S_1}{S_0} \eta_1 + \frac{S_2}{S_0} \eta_2 = 0,7 \cdot 0,15 + 0,3 \cdot 0,27 = 0,186;$$

— при $S_1 = 0,5S_0$ и $S_2 = 0,5S_0$

$$\eta = 0,5\eta_1 + 0,5\eta_2 = 0,5 \cdot 0,15 + 0,5 \cdot 0,27 = 0,21;$$

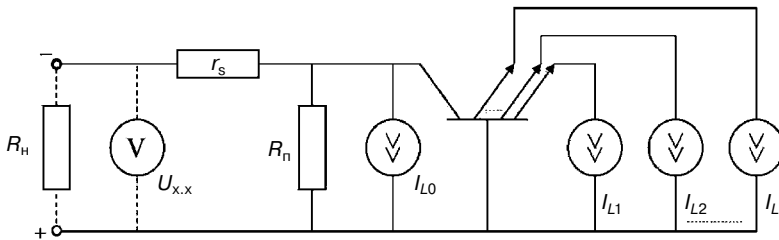


Рис. 3. Эквивалентная схема замещения СЭЗН

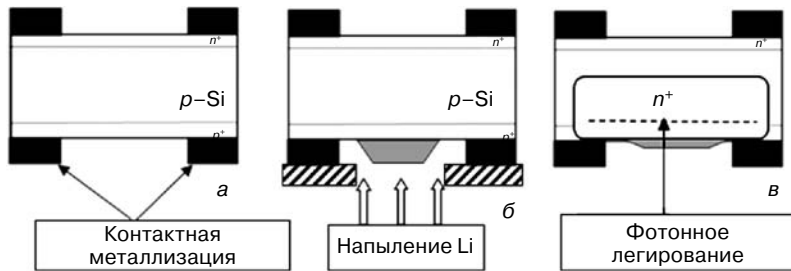


Рис. 4. Схема формирования зарядовых насосов в структуре ФЭП

– при $S_1 = 0,3S_0$ и $S_2 = 0,7S_0$

$$\eta = 0,3\eta_1 + 0,7\eta_2 = 0,3 \cdot 0,15 + 0,7 \cdot 0,27 = 0,234;$$

Таким образом, оценки показывают, что предложенная двухсекционная структура СЭЗН на базе традиционной подложки и технологии RTP позволяет повысить эффективность до 20 % и более. Аналогичные результаты дает расчет с помощью эквивалентной схемы, в которой рекомбинационные потери учитываются коэффициентом переноса:

$$\eta_{\text{сб}} = \beta = \text{sch} \frac{W}{L}.$$

Экспериментальная часть

В качестве зарядовых насосов в фотопреобразователях с p -базой могут быть использованы локальные n^+ -элементы с «плавающим потенциалом». Такие локальные области могут быть созданы различными известными в технологии методами, например эпитаксией и ионной имплантацией, локальной диффузией и отжигами. Области должны быть пространственно разделены между собой на расстояние порядка двух диффузионных длин неосновных носителей заряда в рассматриваемой области и иметь высоту h от одной десятой до толщины W слоя, необходимого для разделения локальных n^+ -областей от коллектирующего n^+ - p -перехода ($d \sim W$, см. рис. 2). При этом нижняя плоскость n^+ -области отделена от тыльного омического электрода p^+ -областью.

Для подтверждения рассмотренной физической модели СЭЗН предложена схема изготовления экспериментальной структуры, которая представлена на рис. 4. Структуру ФЭП изготавливали из кремния p -типа проводимости марки КДБ 7,5 (100). Толщина пластин составляла 340–350 мкм. Коллекторный n^+ - p - и контактный торцевой p^+ - p -переходы (см. рис. 1, а) формировали с помощью пленок на

основе тетраэтилортосиликата (ТЭОС) быстрым фотонным отжигом по методике, изложенной в работе [6]. Перед формированием контактной разводки поверхность пластин подвергали термическому окислению. Металлические контакты формировали методами стандартной шелкографии. В отличие от традиционной структуры ФЭП (см. рис. 1, а), топологию металлического контакта с тыльной стороны пластины формировали тем же фотошаблоном, что и лицевой контакт (см. рис. 4, а). Общая площадь ФЭП структуры составляла $5 \times 2,5 \text{ см}^2$. Необходимо отметить, что хотя такая конструкция не обеспечивает необходимого снижения сопротивления контакта с тыльной стороны пластины ФЭП, она позволяет реализовать предложенную схему создания, проверки работоспособности и последующей оптимизации

структуры СЭЗН.

На следующем этапе на тыльную сторону пластины через металлическую маску локально напыляли пленки лития (см. рис. 4, б). Маска представляла собой пластину из нержавеющей стали соответствующего размера со сквозными прорезами в виде полосок, которые расположены между контактными полосками ФЭП. Напыление лития проводили в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ из резистивного испарителя, толщина металлической пленки составляла $2 \pm 0,5 \text{ мкм}$. Таким образом, осуществляли локальное формирование полосок металлического лития на тыльной поверхности кремния в промежутках между дорожками тыльного контакта ФЭП. Непосредственно после извлечения из вакуумной камеры пластину помещали в установку фотонного отжига. Фотонное легирование кремния из металлической пленки лития осуществляли на воздухе на экспериментальной установке фотонного отжига, технологические возможности которой описаны в работе [6]. В результате в структуре базового p -слоя формируются локально встроенные n^+ -области полоскового типа (см. рис. 2).

Результаты и их обсуждение

Выбор лития в качестве диффузанта, формирующего n -области в p -кремнии, в первую очередь связан с низкой температурой его введения, а также его способностью осаждаться в рекомбинационных преципитатах «кислородной и дислокационной» природы, приводящей к подавлению темпа локальной рекомбинации, а следовательно, увеличению тока короткого замыкания. Предельная диффузионная растворимость лития в кремнии может достигать уровня 10^{19} см^{-3} при температуре $\sim 670^\circ \text{C}$ [7]. Для создания n^+ -областей концентрационный профиль примеси n -типа должен быть таким, чтобы не перекомпенсировать уровень легирования при-

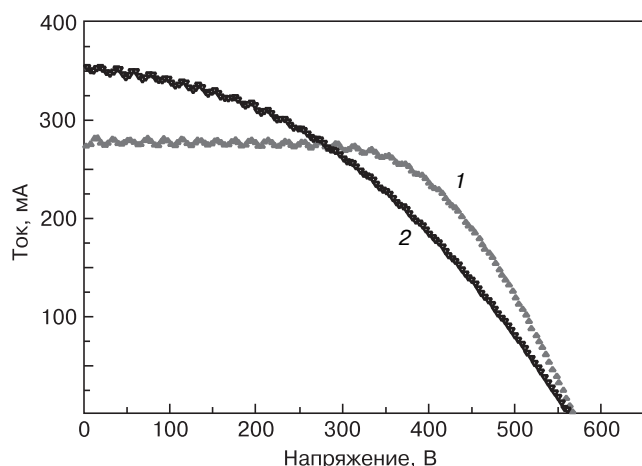


Рис. 5. Световые ВАХ экспериментальных ФЭП: 1 — исходная структура ФЭП; 2 — та же структура ФЭП после формирования в базовой области зарядовых насосов

контактного p^+ -слоя и, наоборот, возможно сильнее перекомпенсировать уровень легирования p -базы. Кроме того, глубину легирования выбирали такой, чтобы не происходило диффузионного перекрытия n^+ -областей в латеральном направлении, а также электрического закорачивания коллекторного и тыльного слоев.

Зарядовые насосы в виде n^+ -областей в базе p -типа проводимости в экспериментальной структуре ФЭП формировали в следующем режиме фотонного отжига: мощность ламп нагрева $P = 37 \text{ Вт/см}^2$, время 20 с. Глубина диффузии лития, определенная по глубине залегания n^+ - p -перехода в этом режиме, составила $h = 158 \pm 5 \text{ мкм}$.

На рис. 5 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) экспериментальных ФЭП-структур при стандартизованной освещенности поверхности 835 Вт/м^2 (AM1.5). Из рис. 5 видно, что введение в структуру ФЭП зарядовых насосов по предложенной схеме позволяет увеличить ток короткого замыкания с $I_{к.з.} = 274 \text{ мА}$ у исходной структуры до $I_{к.з.} = 354 \text{ мА}$ у СЭЗН-структуры. Напряжение холостого хода у исходных структур составило $U_{х.х.} = 0,565 \text{ В}$ и его значение несколько выше для СЭЗН-структур, $U_{х.х.} = 0,577 \text{ В}$. С другой стороны, для СЭЗН-структур заметно уменьшение фактора заполнения. Это вероятнее всего является следствием увеличения резистивных потерь на тыльном контакте в рассмотренном варианте экспериментальной ФЭП-структуры и требует дальнейшей оптимизации ее конструктивно-технологического исполнения.

Заключение

В работе представлены теоретические оценки скорости разделения и коллектирования фотогенерированных носителей заряда в традиционной структуре ФЭП и структуре СЭЗН. Показано, что зарядовые насосы в структуре n^+ - p - p^+ -типового ФЭП в виде локальных n^+ -областей с плавающим потенциалом изменяют механизм разделения фото-

генерированных носителей между n^+ -фронтальным слоем и p -базой. При этом доля коллектируемых электронов из локальных n^+ -областей, заряженных фотоэлектронами, может превышать долю электронов, поставляемых диффузией из p -базы. Время пролета n^+ -области определяется дрейфом электронов (основных носителей заряда), которое на порядки меньше, чем время диффузии электронов (неосновных носителей) в p -базе. Кроме того, варьируя геометрическими размерами, конфигурацией и расположением зарядовых насосов, практически возможно минимизировать рекомбинационные потери. Оценки показывают, что предложенная двухсекционная структура солнечного элемента с зарядовыми насосами на базе традиционной технологии позволяет повысить эффективность до 20 % и более.

Предложена эквивалентная схема замещения солнечного элемента с n^+ -зарядовым насосом в виде многоэмиттерного транзистора.

Впервые предложена экспериментальная технология локальной диффузии лития в структуру традиционных ФЭП. Технология локального фотонного легирования позволила сформировать зарядовые насосы в базовой области СЭ. Экспериментально продемонстрирована эффективность применения зарядовых насосов в традиционной структуре ФЭП. Ток короткого замыкания на 29,2 % превысил $I_{к.з.}$ исходного СЭ после формирования в ее структуре зарядовых насосов. При этом на 2 % возросло значение $U_{х.х.}$.

Необходимо также отметить, что развитие концепции зарядовых насосов в структуре ФЭП предполагает дальнейшее проведение исследований по оптимизации как конструктивного, так и технологического исполнения СЭЗН, а относительная простота и дешевизна реализации этой концепции методами дефектно-примесной инженерии определяют перспективность этого направления дальнейшего развития фотовольтаики на основе кремния.

Библиографический список

1. Наумов, А. В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья в 2006—2010 гг. / А. В. Наумов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2006. — № 2. — С. 29—35.
2. Woodhouse, M. An economic analysis of photovoltaics versus traditional energy sources. / M. Woodhouse // IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (PVSC). — Seattle ; Washington, 2011. — P. NREL/PR-6A20-52311.
3. Гусев, В. А. Солнечные элементы с зарядовой подкачкой / В. А. Гусев, В. В. Старков // Матер. XII Междунар. науч.-практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». — СПб, 2011. — Т. 2. С. 157—158.
4. Алферов, Ж. И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // ФТП. — 2004. — Т. 38, вып. 8. — С. 937—948.
5. Гусев, В. А. Фотопреобразователи на основе зарядовых насосов / В. А. Гусев // Вестн. СевНТУ. Сер. Информатика, электроника, связь. — 2011. — Вып. 114. — С. 199—203.
6. Кравченко, В. А. Диффузионное легирование кремния бором и фосфором в условиях быстрого термического отжига / В. А. Кравченко, В. В. Старков, Н. В. Абросимов, В. Н. Абросимова // Электронная техника. Сер. Материалы. — 1989. — Вып. 4(241). — С. 20—23.
7. Reiss, H. Solubility of lithium in doped and undoped silicon, evidence for compound formation / H. Reiss, C. S. Fuller, Pietruszkiewicz. // J. Chem. Phys. — 1956. — V. 25, N 4. — P. 650—655.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В РАСТВОРЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2012 г. В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, П. В. Середин,
Д. А. Минаков*, Б. Л. Агапов, В. Н. Ципенюк
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,
*ФГКВОУ ВПО «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

Пористый кремний обладает уникальным набором физико-химических характеристик — развитой поверхностью и, как следствие, существенной сорбционной активностью. В зависимости от технологии изготовления в нем можно сформировать поры и кластеры нанометровых размеров, что делает этот материал перспективным для разработок в области оптоэлектроники и сенсорики. Однако высокая активность поверхности обуславливает нестабильность пористого кремния при его контакте с атмосферой. Исследовано влияние обработки поверхности пористого кремния в водном растворе полиакриловой кислоты на состав и фотолюминесценцию материала. Установлено, что такая обработка, в зависимости от технологии получения пористого кремния, может усиливать и стабилизировать фотолюминесценцию этого материала или изменять положение полосы фотолюминесценции и значительно увеличивать ее интегральную интенсивность.

Ключевые слова: пористый кремний, наноматериалы, электронное строение, фотолюминесценция.

Введение

Пористый кремний (**por-Si**) представляет собой материал с уникальными физико-химическими характеристиками. Он пронизан многочисленными порами и характеризуется хорошо развитой поверхностью, удельная площадь которой достигает $400\text{—}600\text{ м}^2/\text{см}^3$ [1]. Поперечный размер пор составляет от нескольких нанометров до нескольких микрометров, а толщина пористого слоя может достигать до нескольких десятков микрометров в зависимости от длительности обработки. Пористый слой, сформированный на поверхности монокристаллической пластины кремния, обычно содержит кластеры и квантовые нити кремния нанометровых размеров, поверхность которых частично окислена, частично покрыта атомами водорода и гидроксильными группами. Наличие таких комплексов в пористом слое, вероятно, обуславливает достаточно интенсивную фотолюминесценцию (**ФЛ**) этого материала в видимой области спектра, в отличие от монокри-

сталлического кремния [2]. Высокая удельная поверхность **por-Si** обеспечивает его значительную сорбционную способность, что весьма привлекательно с точки зрения создания различных сенсоров на его основе [3, 4].

Пористый слой на монокристаллическом кремнии сравнительно легко получить методом электрохимического травления в спиртовых растворах на основе плавиковой кислоты. В этом процессе можно контролировать размер и глубину пор, пористость слоя (отношение объема, занимаемого порами, к общему объему пористого слоя), а при изменении состава электролита можно в определенной степени управлять составом поверхности пор. В то же время наличие слабых кремний-водородных связей на поверхности пор обуславливает нестабильность свойств **por-Si** во времени [5]. Постепенное окисление пористого слоя при его хранении на воздухе за счет разрушения связей **Si—H** и их замена кремний-кислородными связями, а также гидроксильными группами приводят к

снижению ФЛ, ухудшают сорбционные характеристики материала и не позволяют создавать качественные сенсоры на основе por-Si [6].

В связи с этим в последнее время ведутся активные поиски способов пассивации поверхности por-Si . Это позволяет подавить деградацию поверхностных слоев в порах. С другой стороны, модификация поверхности por-Si позволяет получить определенные параметры этого материала, которые важны при разработке сенсорных устройств, а также подложек, используемых для фиксирования биологических объектов микро- и субмикрометровых размеров: бактерий, вирусов и даже фрагментов ДНК [7]. Для предотвращения деградации поверхности при хранении por-Si на воздухе были предложены различные варианты пассивации поверхности. Они включают быстрое окисление образцов в кислородной среде, покрытие поверхности тонкими полимерными пленками малой толщины и другие [8, 9].

Однако все указанные способы требуют проведения непростых технологических операций с учетом относительно невысокой механической прочности и химической стойкости por-Si по отношению к нагреву и нанесению покрытий на поверхность пор. В работах [10, 11] было предложено обрабатывать поверхность por-Si в различных органических соединениях. Тогда, по мнению авторов, непосредственно на поверхности пор будет формироваться слой, обогащенный связями Si-C , которые являются стабильными во времени и не ухудшают фотолюминесцентные свойства материала [10]. Более того, в работе [12] было показано, что нанокристаллы por-Si , обработанные в акриловой кислоте, обладают устойчивой ФЛ в течение достаточно длительного времени.

Цель работы — исследование электронного строения и морфологии por-Si , полученного электрохимическим травлением при разных условиях процесса до и после обработки в растворе полиакриловой кислоты.

Образцы и методы исследования

Состав и морфология поверхности por-Si , направление роста пор и толщина пористого слоя зависят от типа легирования и кристаллической ориентации монокристаллической пластины Si , состава раствора и режима травления. Por-Si получали электрохимическим травлением пластин Si с ориентацией [100], легированных фосфором, с удельным сопротивлением $0,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При получении por-Si использовали два разных раствора на основе плавиковой кислоты. В первом варианте применяли стандартный раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [13, 14]. Травление образцов проводили в течение 10 мин при плотности тока 15 мА/см^2 . Полученный кремний (серия 1) имел достаточно четкую систему пор, направленных вдоль оси [100] перпендикулярно к гра-

нице раздела, а на боковых стенках пор наблюдали ответвления, преимущественно направленные вдоль оси [111]. Средний поперечный размер пор составлял менее 50 нм, а толщина пористого слоя — ~10 мкм.

Во втором варианте раствор для травления готовили из смеси плавиковой кислоты и диметилформамида (**ДМФА**), который обладает слабым окисляющим действием по отношению к кремнию, при минимальной добавке перекиси водорода. Травление проводили при плотности тока 50 мА/см^2 в течение 10 мин. В результате был получен пористый слой толщиной ~20 мкм, причем на поверхности образца присутствовали поры размером порядка 1—2 мкм, а также поры меньшего размера (серия 2).

После травления все образцы промывали в изопропиловом спирте, затем одну половину приготовленных образцов высушивали на воздухе, а на остальные образцы наносили водный раствор полиакриловой кислоты (соотношение воды и кислоты составляло 4 : 1). В дальнейшем образцы высушивали на воздухе.

Анализ образцов проводили методами растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) и спектроскопии рентгеновского поглощения (**XANES** — *X-ray adsorption near edge structure*). Изображения поверхности образцов были получены на растровом электронном микроскопе JEOL-JSM 6380LV, спектры рентгеновского поглощения — на канале MARK V синхротрона SRC Университета Мэдисон (Висконсин, США) в режиме измерения тока полного квантового выхода. Энергетическое уширение указанных спектров составляло 0,1 эВ, глубина анализа методом XANES — ~5 нм.

Также были проведены исследования ФЛ для всех образцов. Измерения спектров ФЛ выполняли на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4.

Для исключения второго порядка излучения применяли фильтры KC10 и KC11. Для возбуждения ФЛ использовали лазер с длиной волны излучения 445 нм, что соответствует энергии 2,79 эВ. Оценочная глубина возбуждения ФЛ указанным источником составляет ~30 нм, что сопоставимо с глубиной анализа состава поверхности пористого кремния (**ПК**).

Результаты и их обсуждение

Анализ спектров рентгеновского поглощения (рис. 1) показал, что в исходном образце кремния (серия 1), который был выдержан на воздухе в течение 7 мес., наблюдается основной край поглощения в области 103,6 эВ, отвечающий оксиду кремния, и узкий пик поглощения с энергией 106 эВ. Помимо этого, присутствует пик меньшей относительной интенсивности с энергией 108,4 эВ, а также заметен слабовыраженный край поглощения в области энергий ~100 эВ, в котором практически отсутствует тонкая структура спектра. Этот край соответствует

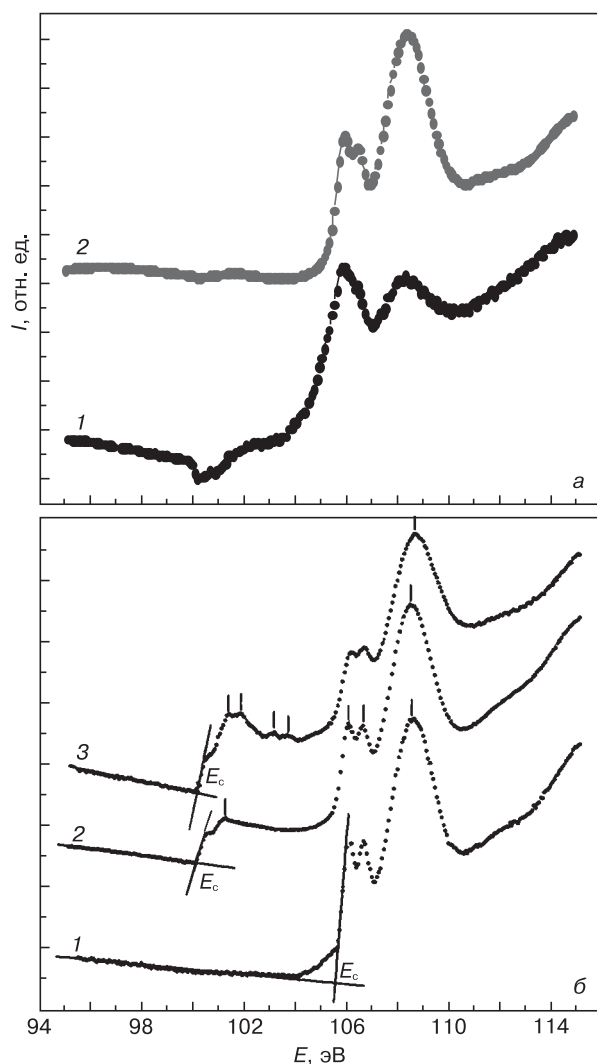


Рис. 1. XANES-спектры образцов серии 1 (а) и спектры эталонных образцов (б):
а: 1 — без обработки; 2 — после обработки в полиакриловой кислоте;
б: 1 — SiO_2 ; 2 — $\alpha\text{-Si}:\text{H}$; 3 — c-Si

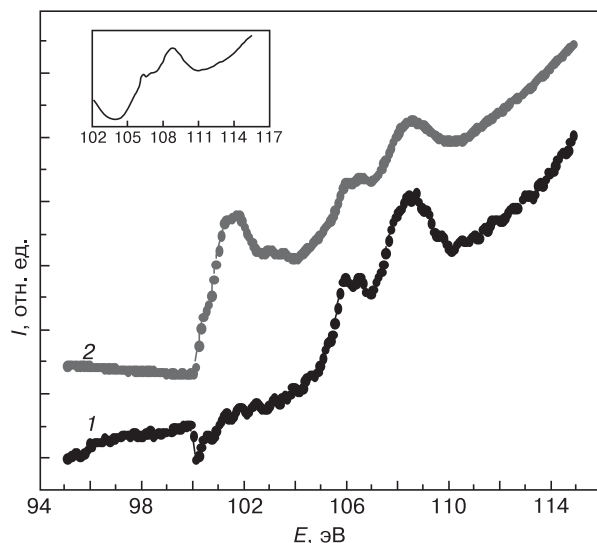


Рис. 2. XANES-спектры образцов серии 2:
1 — без обработки; 2 — после обработки в полиакриловой кислоте.
Вставка — спектр водной дисперсии нанокристаллов карбида кремния

существенно разупорядоченному кремнию [15]. Пик поглощения с энергией 106 эВ имеет слабый «наплыв» с энергией 106,5 эВ, что примерно соответствует величине спин-орбитального расщепления $L_{2,3}$ -уровня в атоме кремния. Соотношение интенсивностей пиков 106 и 108,4 эВ свидетельствует о присутствии большой доли дефектного оксида кремния на поверхности пор в por-Si .

Наиболее характерной особенностью образца нанопористого кремния, обработанного в растворе полиакриловой кислоты, является существенное изменение формы спектра с перераспределением интенсивности двух наиболее интенсивных максимумов, а также почти полное исчезновение края поглощения в области ~100 эВ. По форме и положению полос поглощения, а также по соотношению интенсивностей пиков спектр поглощения указанного образца становится похожим на спектр совершенного оксида кремния SiO_2 [15], а край поглощения в области кристаллического кремния практически полностью исчезает.

Можно предположить, что разупорядоченный кремний образует малые кластеры нанометрового размера, поверхность которых покрыта водородом. Более того, анализ воздействия раствора полиакриловой кислоты на поверхность нанокристаллов кремния и пористого диоксида кремния показал, что карбоксильная кислота, представляющая собой анионный полиэлектролит, может связываться с поверхностью кремния [16] и переводить оксид кремния на поверхности в гелеобразное состояние [16, 17]. Вероятно, в процессе промывания образцов в дистиллированной воде для удаления остатков акриловой кислоты нанокристаллы кремния на поверхности пористого слоя, погруженные в оксид кремния, находящийся в гелеобразном состоянии, удаляются с поверхности. Оставшиеся связи типа SiO_x на поверхности слоя доокисляются при контакте с атмосферой. В результате этого в данном образце наблюдается спектр поглощения, близкий к спектру SiO_2 . Удаление нанокристаллического кремния при промывке происходит не до конца, поэтому в спектре присутствует весьма слабый край разупорядоченного кремния.

В исходных образцах серии 2 происходит формирование оксида кремния на стенках пор, который по составу близок к SiO_2 из-за содержания в составе травителя диметилформамида $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H})$, обладающего слабой окисляющей способностью по отношению к кремнию. Выдержка образцов кремния из серии 2 в водном растворе полиакриловой кислоты приводит к частичному удалению слоя оксида кремния с поверхности пор. В результате на поверхности появляется неокисленный кристаллический кремний. Его появление сопровождается четко наблюдаемым краем рентгеновского поглощения в области 100 эВ с резко выраженной тонкой структурой (рис. 2).

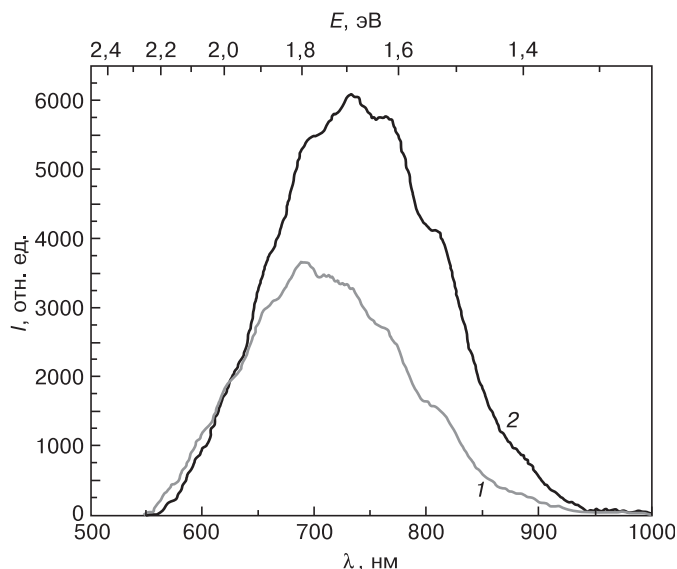


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов серии 1 до (1) и после (2) обработки в растворе полиакриловой кислоты

Оксид кремния удаляется с поверхности пор при его взаимодействии с акриловой кислотой и последующей промывке. Отметим, что подобная форма спектра поглощения в области 105—106 эВ (см. рис. 2) может соответствовать не только полосе, характерной для связей Si—O, но и связям типа Si—C—O. Можно предположить, что при обработке образцов в акриловой кислоте атомы кремния на поверхности образуют связи с молекулами кислоты, с заменой связей типа Si—H и Si—O на связи типа Si—C—O или Si—O—C (так называемая реакция силилирования) [18].

На рис. 3 представлены спектры ФЛ образцов por-Si серии 1 как до, так и после обработки в растворе полиакриловой кислоты при возбуждении источником с длиной волны 445 нм. Спектры ФЛ были зарегистрированы через 2 нед. после получения образцов.

Полоса ФЛ образцов пористого кремния серии 1 имеет сложную форму. В ней выделяется ряд особенностей, которые могут соответствовать как люминесценции нанокристаллов различного размера в пористом слое, так и более сложным процессам излучательной/безызлучательной рекомбинации на поверхности [19, 20]. Увеличение интенсивности ФЛ образцов после обработки в полиакриловой кислоте

может быть объяснено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации при доокислении дефектного субоксида SiO_x до SiO_2 [20].

При одинаковой ширине и форме полосы ФЛ до и после обработки в полиакриловой кислоте положение максимума ФЛ для обработанных образцов смещено относительно необработанных в сторону больших длин волн, что также свидетельствует о сложном влиянии обработки поверхности на центры люминесценции в поверхностном слое.

Для спектров ФЛ образцов серии 1, выдержанных на воздухе в течение 1 мес., наблюдается такая же ситуация, как и для спектров образцов, выдержанных в течение двух недель: сохраняется форма, ширина полосы и соотношение интенсивностей ФЛ образцов por-Si до и после обработке в полиакриловой кислоте. При этом происходит общее снижение интенсивности ФЛ образцов и незначительный сдвиг максимума ФЛ (~0,1 эВ) в сторону больших длин волн. Подробные данные представлены в таблице.

Образцы серии 2, полученные с ДМФА, до обработки не проявляли выраженной ФЛ при возбуждении источником с длиной волны излучения 370—445 нм. После обработки образцов в полиакриловой кислоте при возбуждении тем же источником

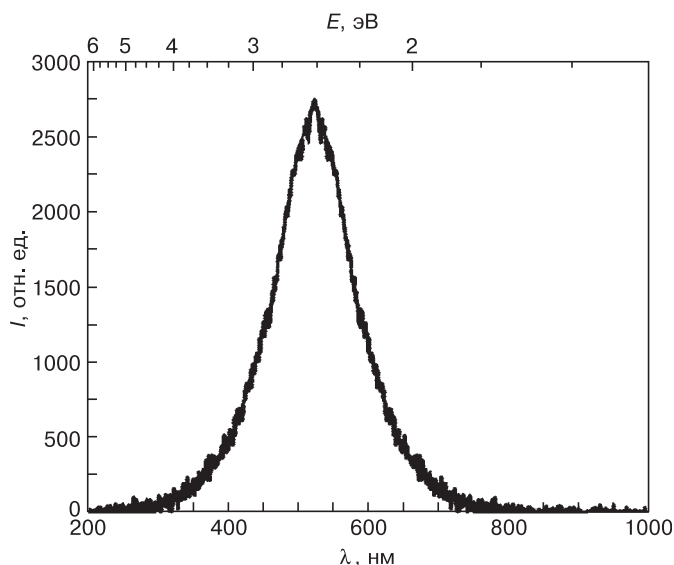


Рис. 4. Спектр ФЛ образцов серии 2 после обработки в растворе полиакриловой кислоты. Длина волны возбуждающего излучения составляет 445 нм. Выдержка на воздухе более 1 мес.

Сравнительные характеристики образцов

Образец	I, отн. ед.			I _{ФЛ} , усл. ед.	Полуширина пика ФЛ, эВ	Пик ФЛ E, эВ
	101,5 эВ	106 эВ	108,5 эВ			
Мезопористый Si	0,08	0,8	0,7	3600 (2 нед.) 600 (4 нед.)	0,4	1,8(1) 1,7(2)
Мезопористый Si + ПАК*	~0	0,55	0,95	6000 (2 нед.) 1000 (4 нед.)	0,4	1,7(1) 1,6(2)
Макропористый Si	0,05	0,45	0,7	—	—	—
Макропористый Si + ПАК	0,5	0,63	0,8	2900	0,46	2,36

*ПАК — полиакриловая кислота.

была зарегистрирована достаточно яркая ФЛ образцов (рис. 4) с максимумом в районе длины волны $\lambda = 520$ нм (зеленый). Учитывая данные XANES, появление ФЛ может быть вызвано удалением оксида кремния с поверхности por-Si и появлением на ней нанокристаллического кремния.

Заключение

Показано, что обработка por-Si в водном растворе полиакриловой кислоты является достаточно интересным методом для улучшения и модификации его фотолюминесцентных свойств. При этом наблюдаются два параллельных механизма взаимодействия полиакриловой кислоты с поверхностью por-Si : доокисление поверхностного субоксида кремния и растворение и удаление оксида с поверхности, степень влияния которых на конечный результат зависит от морфологии и исходного состава пористого слоя.

Показано, что увеличение интенсивности ФЛ por-Si , полученного травлением в растворе HF с изопропиловым спиртом, может быть связано с уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации при доокислении дефектного оксида на поверхности нанокристаллов, а появление ФЛ на образцах, полученных с ДМФА, — с удалением оксидного слоя и появлением нанокристаллического кремния на поверхности. При этом соотношение между интенсивностями ФЛ обработанных и необработанных образцов сохраняется со временем. Образцы por-Si с микрометровым поперечным размером пор проявляют фотолюминесценцию только после обработки в полиакриловой кислоте.

Библиографический список

1. Bisi, O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – V. 38. – P. 126.
2. Canham, L. T. Silicon quantum wire fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – P. 1046–1048.
3. Baratto, C. Multiparametric porous silicon sensors / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Panzeri, C. Oton, L. Pavesi // *Sensors*. – 2002. – V. 2. – P. 121–126.
4. Rossi, A. M. Porous silicon biosensor for detection of viruses / A. M. Rossi, L. Wang, V. Reipa, T. E. Murphy // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2007. – V. 23. – P. 741–745.
5. RoyChaudhuri, C. Electrical sensing of biochemicals using macroporous silicon / C. RoyChaudhuri, J. Kanungo, R. Dev Das, S. K. Dutta, S. RoyChaudhuri, S. Majhi, H. Saha // *Smart sensors and sensing technology*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – P. 101–116.
6. Moshnikov, V. A. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. Gracheva, A. S. Lenshin, Y. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // *J. Non-Crystal. Solids*. – 2012. – V. 358, Iss. 3. – P. 590–595.
7. Mathew, F. P. Porous silicon-based biosensor for pathogen detection / F. P. Mathew, E. C. Alcolija // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2005. – V. 20, N 8. – P. 1656–1661.
8. Eppel, M. Porous polyglycolide / M. Eppel, O. Herzberg // *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*. – 1998. – V. 43. – P. 83–88.
9. Kim, S.-J. Organic vapour sensing by current response of porous silicon layer / S.-J. Kim, S.-H. Lee, C.-J. Lee // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – V. 34. – P. 3505–3509.
10. Орлов, А. М. Влияние паров ацетона на фотолюминесценцию пористого кремния / А. М. Орлов, А. А. Скворцов, А. В. Синдяев // *Неорган. материалы*. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 519–526.
11. Li, Z. F. Water-soluble poly(acrylic acid) grafted luminescent silicon nanoparticles and their use as fluorescent biological staining labels / Z. F. Li, E. Ruckenstein // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4, N 8. – P. 1463–1467.
12. Wang, Q. Synthesis of water-dispersible photoluminescent silicon nanoparticles and their use in biological fluorescent imaging / Q. Wang, H. Ni, A. Pietzsch, F. Hennies, Y. Bao, Y. Chao // *J. Nanopart. Res.* – 2010. – V. 13, N 1. – P. 405–413.
13. Кашкаров, В. М. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co / В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, А. Е. Попов // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2008. – Т. 72, № 4. – С. 484–490.
14. Kashkarov, V. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V. Kashkarov, I. Nazarov, A. Lenshin, V. Terekhov, S. Turishchev, B. Agapov, K. Pankov, E. Domashevskaya // *Physic. status solidi. C*. – 2009. – V. 6, N 7. – P. 1557–1560.
15. Домашевская, Э. П. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, В. М. Кашкаров, Э. Ю. Мануковский, С. Ю. Турищев, С. Л. Молодцов, Д. В. Вялых, А. Ф. Хохлов, А. И. Машин, В. Г. Шенгуров, С. П. Светлов, В. Ю. Чалков // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 335–340.
16. Heikkinen, J. J. Grafting of functionalized silica particles with poly(acrylic acid) / J. J. Heikkinen, J. P. Heiskanen, O. E. O. Hormi // *Polymers for advanced technologies*. – 2006. – V. 17, N 6. – P. 426–429.
17. Foll, H. Formation and application of porous silicon / H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // *Mater. Sci. and Eng. R*. – 2002. – V. 280. – P. 1–49.
18. Кашутина, М. В. Силирование органических соединений / М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский // *Успехи химии*. – 1975. – Т. 44. – С. 1620.
19. Леньшин, А. С. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, С. Ю. Турищев, М. С. Смирнов, Э. П. Домашевская // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Т. 37, вып. 17. – С. 1–8.
20. Гонгальский, М. Б. Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния методом фотолюминесценции / М. Б. Гонгальский, Е. А. Константинова, Л. А. Осминкина, В. Ю. Тимошенко // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44, вып. 1. – С. 92–95.

ОАО «НПП «Пульсар» совместно с МНТОРЭС им. А.С. Попова

приглашают Вас принять участие в XII Всероссийской научно-технической конференции,
посвященной 60-летию юбилею предприятия —
«Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА»

Конференция состоится с 24 по 25 октября 2013 года в г. Москва

Прием текстов докладов осуществляется по электронной почте designcenter@pulsarnpp.ru до 28 сентября 2013 года.
Более подробную информацию о конференции Вы можете получить на сайте <http://www.pulsarnpp.ru>

Телефон для справок: (495) 365-04-70

УДК 621.315.592

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ КОНТАКТОВ ИЗ ПЛЕНКИ ИТО ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

© 2013 г. К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, Л. А. Сейдман
ИФЯЭ НИЯУ «МИФИ»

Исследованы свойства пленок ИТО, полученных электронно-лучевым испарением в широком диапазоне режимов: давление кислорода составляло от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ Па, скорость испарения 0,075—0,4 нм/с. Испарение проведено из гранул размером 3—6 мм, состоящих из смеси стехиометрических оксидов индия и олова в соотношении 9 : 1. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливалось по достижении заданной толщины пленки 200 нм. После нанесения пленки проведен отжиг образцов в течение 30 с в среде азота или воздуха при температуре 300—700 °С. Изучение свойств полученных пленок проведено с целью выбора оптимальных условий нанесения и последующего отжига. Полученные в оптимальных условиях пленки ИТО были успешно использованы в структурах светодиодов в качестве прозрачных проводящих контактов в светодиодах на основе GaN.

Ключевые слова: пленки оксидов индия и олова, прозрачные и омические контакты, светодиоды, нитрид галлия, электронно-лучевое испарение, термический отжиг.

Введение

Смесь из стехиометрических оксидов индия и олова (ИТО) представляет собой широкозонный полупроводник *n*-типа проводимости с низким электрическим сопротивлением $(5—10) \cdot 10^{-4}$ Ом · см. Благодаря этим своим свойствам пленки ИТО создают омический контакт к *p*-GaN и обеспечивают хорошее растекание электрического тока по площади окна контакта. Поэтому их широко применяют в качестве прозрачных контактов в светодиодах на основе GaN [1—7]. Для получения прозрачных и проводящих пленок ИТО используют в основном два способа нанесения: магнетронное распыление и электронно-лучевое испарение. В работах [1, 8] было показано, что магнетронное распыление создает дефекты кристаллической структуры в подложке, существенно повышающие контактное сопротивление. Напротив, пленки, полученные электронно-лучевым испарением, не портили поверхность полупроводника, но после нанесения были непрозрачны и имели высокое удельное сопротивление [1, 2, 8].

В работах [1, 8—11] установили, что непрозрачность пленок ИТО после их нанесения электронным лучом на ненагретые подложки связана с двумя факторами. Во-первых, с их аморфной структурой, которая превращается в поликристаллическую после отжига,

как это показал анализ рентгенограмм отожженных образцов [1]. Во-вторых, в работах [10, 12—15] пришли к выводу, что непрозрачность пленок ИТО после их нанесения связана и с образованием дефицита кислорода в пленке из-за разложения оксидов при их испарении на субоксиды и кислород. В пленке были даже обнаружены частицы металлического индия [10, 12]. Компенсировать этот дефицит пытались с помощью последующего отжига пленок в среде, содержащей кислород. Однако его оптимальные условия (температура, атмосфера, продолжительность), по данным разных источников, различны и часто противоречат друг другу. Например, в работах [4, 5, 13] использовали отжиг в азоте, а в работах [10, 14—17] — отжиг в кислороде или на воздухе. В работах [4—6] применяли кратковременный отжиг (несколько минут) при высоких температурах 550—600 °С, а в работах [10, 11, 14—17] — длительный (десятки минут или несколько часов) при сравнительно низких температурах 200—350 °С. Эти противоречивые данные были получены на различных установках для нанесения пленок и их термообработки. Поэтому трудно сопоставлять режимы. Кроме того, существуют и отдельные технологические особенности используемых процессов, одна из которых — испарение ИТО в вакууме [5, 6, 9, 11] или с напуском кислорода в камеру [4, 13—17].

Ниже рассмотрены различные технологические режимы формирования прозрачных проводящих пленок ITO, прослежена взаимосвязь их с параметрами пленок после термообработки и проведена оптимизация режимов их термообработки после нанесения с целью использования в качестве контактов к областям GaN *p*-типа проводимости в светодиодах.

Образцы и методы исследования

Нанесение тонких пленок ITO проводили методом электронно-лучевого испарения, позволяющим исключить негативное воздействие плазмы на кристаллическую структуру полупроводника. Нанесение слоя ITO осуществляли в установке Kurt J. Lesker PVD 250. Испарение вели электронным лучом из гранул размером 3—6 мм, состоящих из смеси стехиометрических оксидов индия и олова в соотношении 9 : 1. Расстояние от испарителя до подложек — 520 мм. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливали по достижении заданной толщины пленки (200 нм), наиболее часто используемой в светодиодах.

После нанесения пленок ITO следовало формирование нужного рисунка контакта с помощью технологии обратной фотолитографии (техника lift-off), использующей двухслойную фоторезистивную маску. Поэтому нагрев подложек во время нанесения пленки не применяли. После формирования заданного рисунка следовал кратковременный (как правило, 30 с) термический отжиг при различной температуре 100—700 °С. Отжиг проводили при атмосферном давлении в печи RTP-600 в среде азота или воздуха.

В качестве подложек использовали стандартные покровные стекла размером 15 × 15 мм² толщиной 0,17 мм. Перед загрузкой в вакуумную камеру стекла подвергали стандартным процедурам отмывки. Кроме них, в качестве подложек использовали сапфировые пластины диаметром 50,8 мм с гетероструктурами на основе GaN (рис. 1), на которых предварительно формировали контакты к *n*-области GaN в виде четырехслойной металлизации Ti(20 нм)/Al(120 нм)/Ni(55 нм)/Au(45 нм), технология получения которой хорошо известна [7]. Непосредственно перед напылением системы металлизации или слоя ITO проводили химическую обработку в растворе HCl : HNO₃ (3 : 1) в течение 10 мин для удаления оксидов с поверхности *p*-GaN.

Кроме того, для сравнения были изготовлены светодиодные структуры, в которых вместо контактов ITO применяли контакты из двухслойного покрытия никель—золото толщиной 60 и 600 нм соответственно.

Толщину пленок измеряли на профилометре DektalXT Stylus Profiling System производства фир-

мы Bruker Nano GmbH (Германия), а их поверхностное сопротивление — на четырехзондовой установке RMS-EL. Оптическое пропускание пленок на стеклянной подложке измеряли на спектрофотометре СФ-26. Вольт-амперные характеристики (**ВАХ**) контактов оценивали на установке Agilent B1500A.

Результаты и их обсуждение

При электронно-лучевом испарении металлов давление в вакуумной камере установки обычно понижается из-за поглощающего (геттерирующего) действия растущей пленки. В противоположность этому при испарении стехиометрических гранул ITO давление в вакуумной камере возрастало от $5 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 2,7 \cdot 10^{-3}$ Па за счет разложения молекул оксидов на субоксиды и свободный кислород. Из-за этого формирующаяся пленка содержала субоксиды индия и олова и имела дефицит кислорода. Поэтому полученные в первой серии экспериментов пленки ITO после нанесения без напуска кислорода были непрозрачные с высоким поверхностным электрическим сопротивлением 990 Ом/□.

После отжига в течение 30 с в азоте при 200 °С их электрическое сопротивление упало на два порядка (табл. 1). Как показано в работах [1, 8, 9, 11, 13, 14], это связано с тем, что нанесенные на ненагретые подложки пленки аморфны, и только отжиг при температуре выше 200 °С приводил к кристаллизации пленок, сопровождавшейся резким падением их электрического сопротивления. При дальнейшем повышении температуры отжига до 300 °С происходит рост размеров кристаллитов и увеличение концентрации вакансий в пленке, расположенных по границам зерен [8].

Тем не менее после отжига в азоте пленка оставалась непрозрачной из-за некомпенсированного дефицита кислорода. Поэтому следующие отжики пленок в течение 30 с проводили в среде воздуха (см. табл. 1). После отжига в воздухе также произошло резкое падение электрического сопротивления пленок. У пленок, отожженных в воздухе, кислородные вакансии в пленке заполняются атомами кислорода, что снижает концентрацию свободных носителей заряда [8]. Поэтому их сопротивление выше, чем у пленок, отожженных в азоте.

<i>p</i> -GaN (Mg) 0,12 мкм
<i>p</i> -AlGaIn (Mg) 0,03 мкм
Система InGaIn/GaN МКЯ 0,07 мкм
<i>n</i> -GaN (Si) 3 мкм
GaN 1 мкм
Сапфир 430 мкм

Рис. 1. Структура подложки для светодиодов на основе GaN

Таблица 1

**Параметры пленок ИТО, нанесенных
без напуска кислорода, после их отжига**

Темпе- ратура отжига, °C	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после от- жига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без от- жига	990	990	Непрозрачная
100	960	—	То же
200	7,6	—	— « —
300	6,8	—	— « —
400	6,9	16	— « —
450		18	— « —
500	8,25	27	Частично прозрачная
550		39	Почти прозрачная
600	10,1	30	Прозрачная

У пленок, отожженных в воздухе при температуре 400 °C, начались изменения цвета поверхности пленки. Но частично прозрачной пленка стала только после отжига при 550 °C, а совершенно прозрачной — после отжига при 600 °C (ее пропускание показано на рис. 2, кривая 1). Таким образом, оптическое пропускание образцов пленок ИТО после отжига в воздухе растет с ростом температуры отжига, что соответствует результатам работ [9, 13, 14].

Во второй серии экспериментов для снижения дефицита кислорода в получаемых пленках провели их нанесение с напуском в вакуумную камеру кислорода до давления $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Это давление близко к предельно допустимому давлению для безопасной работы электронно-лучевого испарителя. Результаты отжига пленок ИТО, полученных с напуском

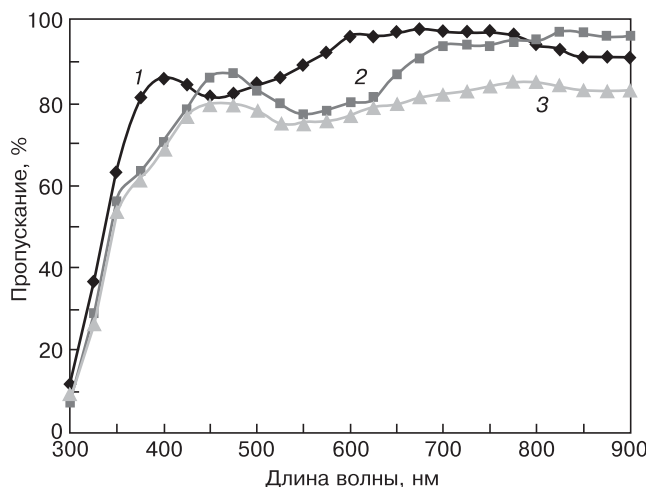


Рис. 2. Относительное пропускание образцов пленок ИТО, полученных в различных режимах нанесения и последующего отжига в воздухе:
1 — без напуска кислорода, после отжига 30 с при 600 °C;
2 — с напуском кислорода, после отжига 30 с при 600 °C;
3 — без напуска кислорода, после отжига 2 ч при 450 °C

кислорода, после их отжига в течение 30 с в азоте и воздухе, приведены в табл. 2.

У полученных с напуском кислорода пленок уже при температуре отжига 300 °C произошло резкое падение сопротивления пленки при отжиге как в азоте, так и на воздухе (табл. 2). При дальнейшем повышении температуры отжига поверхностное сопротивление медленно нарастает (см. табл. 2), как и у пленок, нанесенных без напуска кислорода (см. табл. 1). Кроме того, при отжиге в азоте сопротивление также падает значительно сильнее, чем при отжиге в воздухе, что согласуется с результатами работ [8, 14].

Таблица 2

**Параметры пленок ИТО, нанесенных
с напуском кислорода, после их отжига**

Темпе- ратура отжига, °C	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после от- жига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без от- жига	1450	1450	Непрозрачная
100	1240	1200	То же
200	586	532	— « —
300	10	19,5	— « —
400	7,0	31,7	Частично прозрачная
500	7,3	39	Почти прозрачная
600	8,65	80	Прозрачная
700	10,1	—	—

Считали, что пленки, полученные с напуском кислорода, будут становиться прозрачными при термообработке даже в азоте, как это происходило в работах [3, 4, 13]. Однако это не подтвердилось. Эксперимент показал, что такие пленки, отожженные в азоте, оставались непрозрачными, вплоть до максимальной температуры отжига 700 °C. В то же время пленки, отожженные на воздухе, стали частично пропускающими свет уже при 400 °C, почти прозрачными при 500 °C, и совсем прозрачными при 600 °C (рис. 3, кривая 2). Отличие от результатов работ [3, 4, 13] объясняется, по-видимому, тем, что в них нанесение пленок проводили на нагретые до 300—350 °C подложки, на которых сразу формировались поликристаллические пленки.

Для дальнейшего снижения дефицита кислорода в пленках провели третью серию экспериментов, в которой их нанесение осуществляли не только с напуском в вакуумную камеру кислорода до давления $4 \cdot 10^{-2}$ Па, но и при существенно сниженной скорости нанесения пленки — 0,075 нм/с. Результаты термообработки таких пленок приведены в табл. 3.

У полученных с напуском кислорода и с низкой скоростью пленок после отжига при температуре

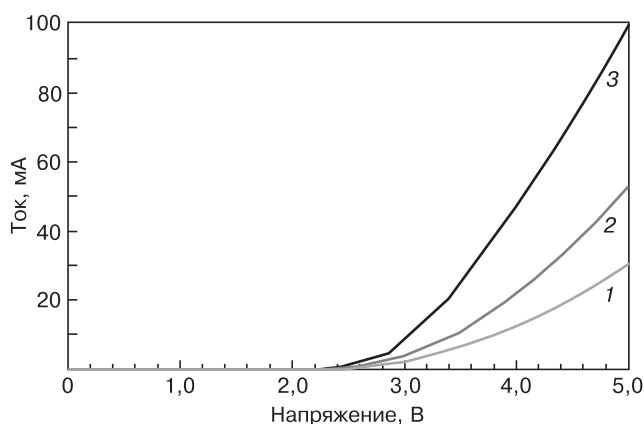


Рис. 3. ВАХ светодиодной структуры с контактом из пленки ИТО (без его металлизации) после отжига на воздухе при различных температурах T , °C: 1 — 550; 2 — 600; 3 — 650

Таблица 3

Параметры пленок ИТО, полученных с напуском кислорода и пониженной скоростью нанесения, после их отжига

Температура отжига, °C	Электрическое сопротивление, Ом/□		Внешний вид пленки после отжига на воздухе
	Отжиг в азоте	Отжиг на воздухе	
Без отжига	53300	53300	
400	9,7	50	Частично прозрачная
450	11	48	Почти прозрачная
500	13	66	То же
550	15	117	Прозрачная
600	20	—	—

400 °C произошло резкое падение сопротивления пленок (см. табл. 3), даже более сильное, чем в предыдущих случаях (см. табл. 2). Здесь при отжиге в азоте сопротивление также падает значительно сильнее, чем при отжиге на воздухе.

На рис. 2 показано относительное пропускание полученных пленок в оптическом диапазоне, т. е. отношение пропускания стеклянной пластины с пленкой к пропусканию ее без пленки. Оно достаточно высокое, соответствующее требованиям к прозрачному контакту светодиода на основе GaN. Из рис. 2 видно, что при толщине полученных пленок 200 нм поглощение в них невысокое, а потери пропускания связаны с отражением света от новых границ раздела пленка—воздух и пленка—стекло.

Во всех трех описанных выше экспериментах пленки ИТО становились прозрачными только при термообработке на воздухе. Причем пленки, полученные с напуском кислорода и пониженной скоростью нанесения, содержали изначально, как и ожидалось, больше кислорода, из-за чего они становились прозрачными после отжига на воздухе при

более низкой температуре, но имели более высокое поверхностное сопротивление, чем пленки в предыдущих экспериментах.

Как видно из табл. 1—3, во время отжига на воздухе при определенных температурах в пленке был скомпенсирован образовавшийся при ее нанесении дефицит кислорода. Доокисление пленки при отжиге на воздухе идет благодаря диффузии послойно, начиная с поверхности, что проявляется сначала в изменении цвета поверхности пленки. Факт диффузии кислорода в пленку ИТО подтвержден в работе [10], где наблюдали диффузию кислорода в пленку ИТО и обратный процесс — выход кислорода из пленки при ее отжиге в вакууме.

Если рассматривать доокисление пленки как диффузионный процесс, то в проведенных экспериментах за 30 с пленка не успевала окислиться при температуре 550 °C и ниже. Однако и при более низких температурах (450 °C) можно достичь получения прозрачной пленки, но для этого требуется существенно более длительный отжиг. Это подтвердилось экспериментально: в рассматриваемом случае на это потребовалось ~2 ч (см. рис. 2). Это хорошо согласуется с результатами, полученными в других работах, в которых режим отжига мог варьироваться в широких пределах — от кратковременного отжига при высоких температурах [3—6] до низкотемпературного отжига в течение длительного времени: до 1000 мин при 125—165 °C [11] и 30—60 мин при 200—300 °C [10, 15, 16].

Полученные в настоящей работе пленки ИТО имели достаточно низкое удельное электрическое сопротивление $(5,5—7,0) \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Механизм повышения электропроводности пленки ИТО в результате отжига описан в работах [8, 14], в которых установили, что на электрическое сопротивление пленок существенно влияют кислородные вакансии, являющиеся донорами, создающими в пленках свободные носители заряда — электроны. С ростом температуры отжига растет концентрация свободных электронов. При высоких температурах отжига на воздухе имеет место обратная тенденция: сопротивление растет с повышением температуры отжига из-за того, что больше атомов кислорода диффундируют по границам зерен, заполняя вакансии, что снижает концентрацию свободных носителей заряда [8].

Таким образом, полученные авторами результаты, в отличие от результатов работ [1, 2], показали, что среда, в которой проводят отжиг, существенно влияет на свойства пленок. Отличие результатов, по-видимому, связано с тем, что нанесение осуществляли на ненагретую подложку, а в работах [1, 2] — на нагретые до 350—450 °C, благодаря чему пленки росли сразу же поликристаллическими, и затем в той же вакуумной камере их обрабатывали в кислороде. Такие температуры подложки не могли быть использованы в настоящей работе, так как их не выдерживали бы фоторезистивные маски, сформированные перед

нанесением пленки ИТО и используемые для последующего придания контактам ИТО заданного рисунка с помощью обратной фотолитографии.

Важно было не только получить пленки ИТО с заданными свойствами, но и сделать их пригодными для применения в конструкции светодиодов на основе GaN. В этом смысле главное — получить низкие контактные сопротивления. Качество сформированных авторами прозрачных контактов оценивали путем сравнения прямых ветвей ВАХ полученных диодных структур (см. рис. 3) с пленкой ИТО без металлического контакта к ней с ВАХ диодов с контактами из двухслойного покрытия никель—золото, как это делалось в работе [4].

Как видно из рис. 3, ток растет экспоненциально с ростом напряжения. При одинаковом прямом токе через диодную структуру, равном 20 мА (плотность тока — $13,2 \text{ А/см}^2$), напряжение на диоде составляло 4,5 В после отжига при 550°C , 3,95 В после 600°C и 3,4 В после 650°C (см. рис. 3). Таким образом, чем выше температура отжига, тем меньше сопротивление полученного диода в прямом направлении.

Для получения той же плотности тока к диоду с контактами к *p*-области в виде двухслойной пленки никель—золото необходимо было приложить напряжение 3,4 В. То есть сравнение ВАХ изготовленных светодиодных структур с контактами из пленки ИТО с диодами с контактами из двухслойного покрытия никель—золото, показало, что их ВАХ практически одинаковы и соответствуют обычным значениям для светодиодных структур [3], что свидетельствует о достаточно низком контактном сопротивлении прозрачного проводящего контакта из пленки ИТО даже без нанесенного на него металлического электрода.

Заключение

Показано, что режим нанесения и среда, в которой осуществляют нанесение пленок ИТО электронно-лучевым методом, слабо влияют на их оптические и электрические свойства. В то же время среда, в которой проводят отжиг, его температура и длительность существенно влияют на достигаемые свойства пленок ИТО. Установлено, что отжиг в азоте снижает сопротивление пленок, но не обеспечивает получения прозрачных пленок. А заданное оптическое пропускание пленок 80—90 % достигается только отжигом в воздухе при $500\text{—}600^\circ\text{C}$ при достаточно низком удельном сопротивлении пленок $(5,5\text{—}7,0) \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Используя такие прозрачные и проводящие пленки ИТО в качестве контактов к *p*-области GaN, получены структуры светодиодов. Их ВАХ были не хуже, чем у структуры с металлическими контактами из двухслойного покрытия никель—золото

вместо ИТО. При напряжении 3,4 В плотность тока составляла $13,2 \text{ А/см}^2$, что соответствует обычным значениям для такой структуры. Это говорит о том, что данная технология создания прозрачных проводящих контактов к *p*-GaN пригодна для использования в производстве светодиодов.

Библиографический список

1. Марков, Л. К. Отражающий *p*-контакт на основе тонких пленок ИТО для флип-чип-светодиодов AlGaInN / Л. К. Марков, И. П. Смирнова, А. С. Павлюченко, Е. М. Аракчеева, М. М. Кулагина // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т. 43, № 11. — С. 1564—1569.
2. Смирнова, И. П. AlGaInN-светодиоды с прозрачным *p*-контактом на основе тонких пленок ИТО. / И. П. Смирнова, Л. К. Марков, А. С. Павлюченко, М. В. Кукушкин // Там же. — 2012. — Т. 46, № 3. — С. 384—388.
3. Kow-Ming Chang. Highly reliable GaN-based light-emitting diodes formed by *p*-In_{0.1}Ga_{0.9}N-ITO structure / Kow-Ming Chang, Jiunn-Yi Chu, Chao-Chen Cheng // IEEE Photonics Technol. Lett. — 2004. — V. 16, N 8. — P. 1807—1809.
4. Kow-Ming Chang. Investigation of indium-tin-oxide ohmic contact to *p*-GaN and its application to high-brightness GaN-based light-emitting diodes. / Kow-Ming Chang, Jiunn-Yi Chu, Chao-Chen Cheng // Solid State Electron. — 2005. — V. 49. — P. 1381—1386.
5. Kim, D. W. A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to *p*-GaN / D. W. Kim, Y. J. Sung, J. W. Park, G. Y. Yeom // Thin Solid Films. — 2001. — V. 398—399. — P. 87—92.
6. Hou Wenting. Evaluation of metal/indium-tin-oxide for transparent low-resistance contacts to *p*-type GaN / Wenting Hou, Ch. Stark, Shi You, Liang Zhao, Theeradetch Detchprohm, Ch. Wetzel. // Appl. Optics. — 2012. — V. 51, N 23. — P. 5596—5600.
7. Кузй, Р. Электроника на основе нитрида галлия / Р. Кузй. — М.: Техносфера, 2011. — 587 с.
8. Morgan, D. V. Annealing effects on opto-electronic properties of sputtered and thermally evaporated indium-tin-oxide films / D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunco, A. Salehi // Thin Solid Films. — 1998. — V. 312. — P. 268—272.
9. Habibi, M. H. The effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nanostructured tin doped indium oxide thin films / M. H. Habibi, N. Talebian // Acta Chim. Slov. — 2005. — V. 52. — P. 53—59.
10. Neubert, T. Investigations on oxygen diffusion in annealing processes of non-stoichiometric amorphous indium tin oxide thin films / T. Neubert, F. Neumann, K. Schiffmann, P. Willich, A. Hangleiter // Thin Solid Films. — 2006. — V. 513. — P. 319—324.
11. Paine, D. C. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide / D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, Cleve Ow Yang, B. Lewis // J. Appl. Phys. — 1999. — V. 85, N 12. — P. 8446—8450.
12. Zhu, F. Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy / F. Zhu, C. H. A. Huan, K. Zhang, A. T. S. Wee // Thin Solid Films. — 2000. — V. 359. — P. 244—250.
13. Neng Wan. Indium tin oxide thin films for silicon-based electroluminescence devices prepared by electron beam evaporation method / Neng Wan, Tao Wang, Hongcheng Sun, Guran Chen, Lei Geng, Xinhui Gan, Sihua Guo, Jun Xu, Ling Xu, Kunji Chen // J. Non-Crystalline Solids. — 2010. — V. 356. — P. 911—916.
14. Sonia Alves Cardoso Diniz, A. The effects of various annealing regimes on the microstructure and physical properties of ITO (In₂O₃: Sn) thin films deposited by electron beam evaporation for solar energy applications / A. Sonia Alves Cardoso Diniz // Renewable Energy. — 2011. — V. 36. — P. 1153—1165.
15. Belo, G. S. A simplified reactive thermal evaporation method for indium tin oxide electrodes / G. S. Belo, B. J. P. da Silva, E. A. de Vasconcelos, W. M. de Azevedo, E. F. da Silva Jr. // Appl. Surface Sci. — 2008. — V. 255. — P. 755—757.
16. Raoufi, D. Multifractal analysis of ITO thin films prepared by electron beam deposition method / D. Raoufi, H. R. Fallah, A. Kiasatpour, A. S. H. Rozatian // Appl. Surface Sci. — 2008. — V. 254. — P. 2168—2173.
17. George, J. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films / J. George, C. S. Menon // Surface and Coatings Technol. — 2000. — V. 132. — P. 45—48.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ с использованием оборудования ЦКП «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

УДК 621.318.1

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПОСЛЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ВОДЕ И ТОЛУОЛЕ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ

© 2013 г. Т. А. Булатов, С. В. Кетов, В. П. Менушенков, Ю. Д. Ягодкин
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и лазерной дифракции исследованы структурные изменения в порошке гексаферрита стронция при измельчении в воде и толуоле, а также при последующем отжиге. Кроме того, изучено изменение магнитных свойств порошка. Установлено, что измельчение крупнозернистого порошка гексаферрита стронция приводит к значительному уменьшению размера частиц порошка, снижению размера областей когерентного рассеяния и увеличению микродеформации решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Обнаружено, что остаточная намагниченность и намагниченность насыщения при измельчении в обеих средах уменьшаются, а коэрцитивная сила меняется мало с увеличением продолжительности измельчения. В результате последующего отжига магнитные свойства порошка гексаферрита стронция резко увеличиваются, что обусловлено формированием нанокристаллической структуры. Для отожженных порошков характерны следующие свойства: $\mu_0 H_{ci} = 0,42 \div 0,49$ Тл, $\mu_0 J_r = 0,23 \div 0,24$ Тл, $(BH)_{\max} = 8,0 \div 9,6$ МДж/м³. Показано, что магнитные свойства отожженных порошков зависят от среды и длительности процесса измельчения.

Ключевые слова: гексаферрит стронция, магнитные материалы, наноматериалы, механическое измельчение, порошковая металлургия, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия.

Введение

Благодаря своим высоким магнитным свойствам, химической устойчивости и низкой стоимости гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ нашел широкое применение в производстве постоянных магнитов. Однако коэрцитивная сила таких магнитов $\mu_0 H_{ci}$ обычно не превосходит 0,3 Тл [1]. Увеличения магнитных свойств этого материала, в частности коэрцитивной силы, можно добиться путем получения стронциевого феррита в нанокристаллическом состоянии, например, с помощью механической активации и последующей термической обработки [2, 3]. В этом случае удастся повысить коэрцитивную силу до значений более 0,4 Тл.

Цель работы — изучение влияния кинетики измельчения в различных средах и последующей термообработки на магнитные свойства и структуру порошков гексаферрита стронция.

Образцы и методы исследования

В качестве исходного материала использовали крупнозернистый (с диаметром частиц $d \sim 10$ мкм) порошок стронциевого феррита. Измельчение порошка проводили в мельнице САНД1 со скоростью вращения водила 230 об/мин в толуоле и воде.

Фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния и микродеформацию решетки фаз

определяли с помощью рентгеноструктурного анализа путем съемок дифрактограмм на дифрактометре ДРОН 3М с использованием CoK_α -излучения. Фазовый состав, а также средний размер областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и среднюю микродеформацию решетки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ $\langle e \rangle$ определяли методом Ритвельда [4]. Распределение частиц порошка по размерам измеряли на лазерном анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech. Кроме того, морфологию частиц и их размеры определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F.

Магнитные свойства измеряли на вибромагнетометре LDJ VSM — 9600 при комнатной температуре. Погрешность определения коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и энергетического произведения не превышала 3 %.

Результаты и их обсуждение

Измельчение порошка гексаферрита стронция в обеих средах в течение 12 ч приводит к значительному уменьшению размера частиц порошка, резкому снижению размера областей когерентного рассеяния (до $\langle D \rangle = 30 \pm 5$ нм) и увеличению микродеформации кристаллической решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\langle e \rangle = 0,4 \pm 0,1$ %). При этом обнаружено, что в отличие от величин $\langle D \rangle$ и $\langle e \rangle$ распределение частиц по размерам зависело от среды измельчения (рис. 1). Также отметим, что на дифференциаль-

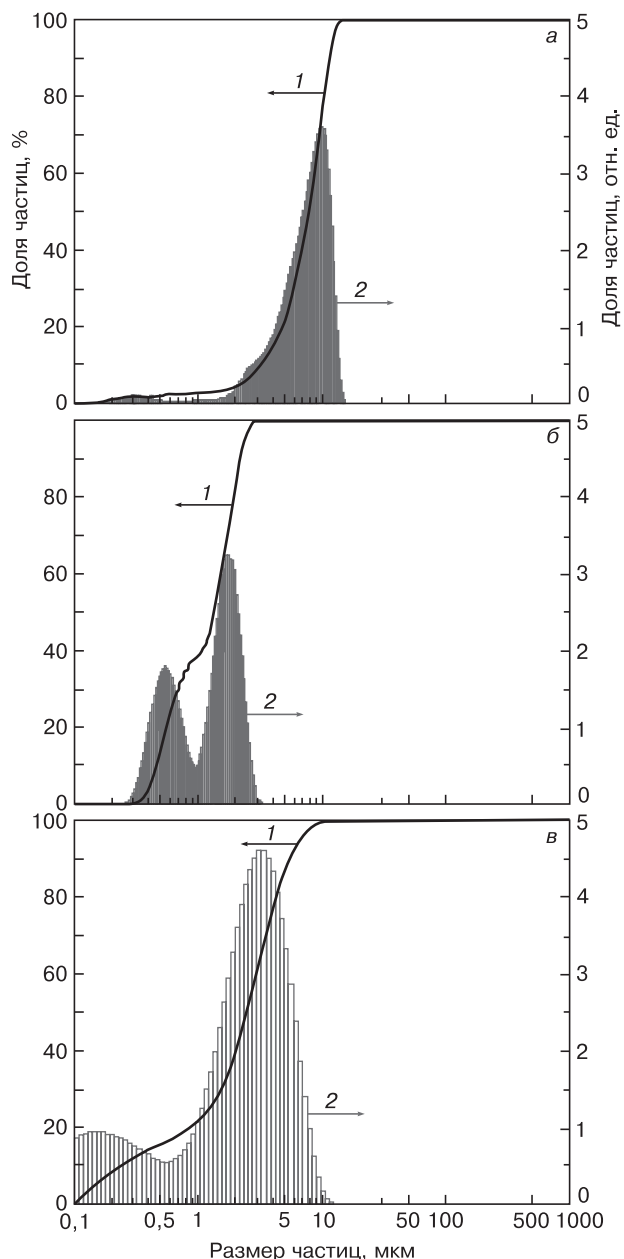


Рис. 1. Распределение частиц порошка гексаферрита стронция по размерам:
а — исходный порошок; б, в — порошок после 12 ч измельчения в воде и толуоле соответственно (1 — интегральная кривая распределения; 2 — дифференциальная кривая распределения)

ных кривых распределения частиц по размерам в измельченных порошках выявлена явная «двугорбость» (см. рис. 1, б и в).

Результаты электронно-микроскопического исследования не противоречили сказанному выше. В качестве примера на рис. 2 приведена микрофотография порошка после измельчения в воде, на которой видны частицы различного размера: как дисперсные (с размером менее 100 нм), так и значительно более крупные.

Как видно из рис. 3, различия свойств порошков, измельченных в разных средах, малы и обусловлены в основном не особенностями их микроструктуры, а различием в фазовом составе. По данным рентгено-

структурного анализа, измельчение в воде, в отличие от измельчения в толуоле, приводит к появлению небольшого количества оксида железа со структурой шпинели: до 20 % (об.) при измельчении в течение 12 ч. Такую структуру имеют магнетит Fe_3O_4 или маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем образующийся в порошке оксид по периоду решетки более близок к маггемиту. Поскольку значение намагниченности насыщения $\mu_0 I_s$ у упомянутых оксидов железа выше, чем у гексаферрита стронция (~6 и 5 кГс соответственно [1, 6]), то и значение остаточной намагниченности $\mu_0 I_r$ порошка после измельчения в воде оказалось несколько выше, чем после измельчения в толуоле (см. рис. 3, б). Коэрцитивная сила порошка при измельчении в толуоле практически не меняется, а при измельчении в воде немного возрастает с увеличением продолжительности измельчения (см. рис. 3, а). По-видимому, такое поведение может быть вызвано одновременным действием двух факторов: измельчением частиц и ростом дефектности их решетки.

Далее был проведен отжиг порошков гексаферрита стронция при 1000 °С в течение 1 ч в лабораторной печи на воздухе. Режимы отжига описаны в работах [2, 3].

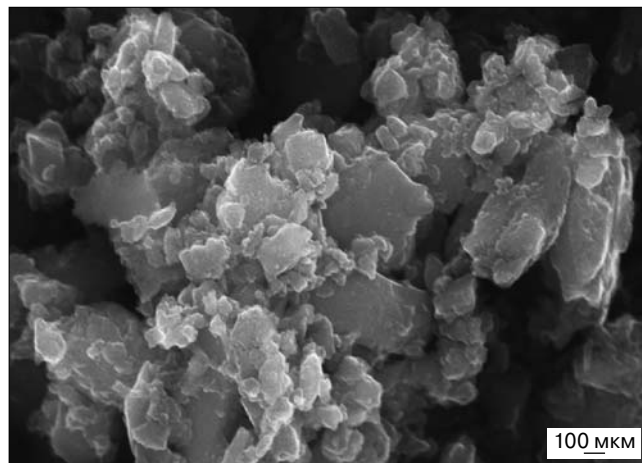


Рис. 2. Микрофотография порошка гексаферрита стронция, измельченного в воде

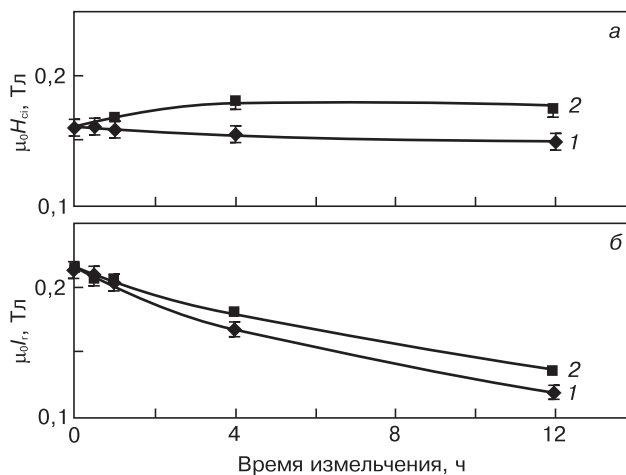


Рис. 3. Зависимости коэрцитивной силы (а) и остаточной намагниченности (б) порошков гексаферрита стронция от времени измельчения в толуоле (1) и воде (2)

Отжиг позволил получить гексаферрит стронция в нанокристаллическом состоянии. Размер кристаллитов фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ после отжига составлял величину порядка 100 нм (рис. 4). Следует отметить, что критический размер для однодоменной частицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приблизительно равен $\langle D_{\text{кр}} \rangle \approx 500$ нм [5]. Отметим, что, согласно данным работ [2, 3], формирование наноструктурного состояния в порошке вызвано протеканием в дефектных частицах процесса рекристаллизации вследствие измельчения.

Отжиг порошка приводил также к уменьшению микродеформаций решетки гексаферрита стронция: значение $\langle e \rangle$ снижалось приблизительно до $0,10 \pm 0,05$ %. Причем отжиг измельченного в толуоле порошка не вызывал изменения его фазового состава. В то же время в отожженном порошке, предварительно измельченном в воде, формировался гематит Fe_2O_3 (тип D5.1). Причем его количество зависело от времени предварительного измельчения и достигало 5 ± 2 % (об.) в отожженных порошках, подвергнутых измельчению в течение 12 ч.

Измерение магнитных свойств отожженных порошков показало, что измельчение в обеих средах и последующий отжиг приводят к увеличению

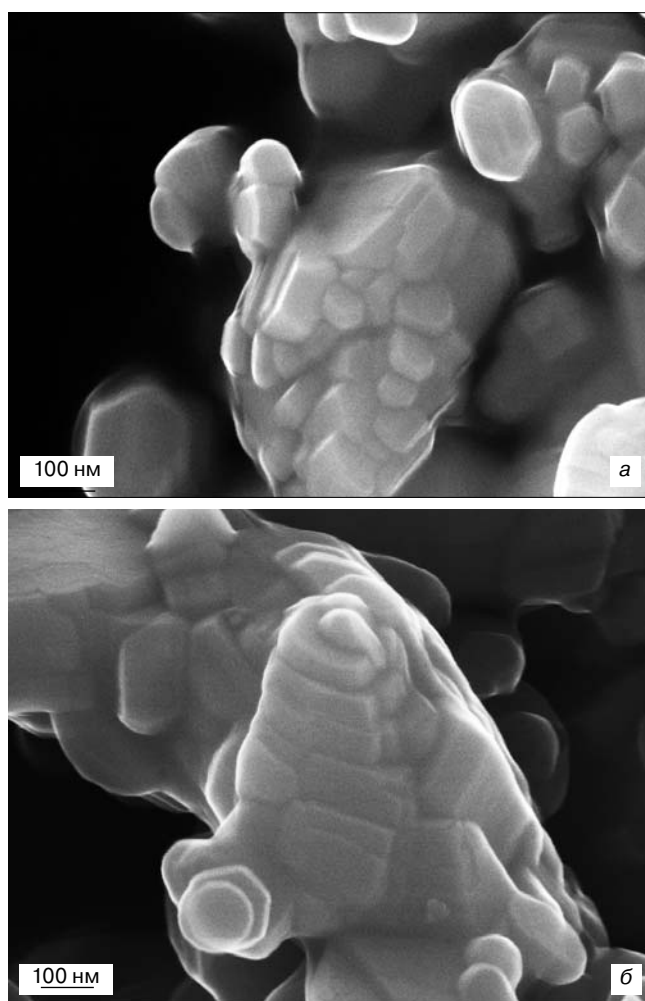


Рис. 4. Микрофотографии порошков гексаферрита стронция, отожженных при 1000°C в течение 1 ч после измельчения в течение 12 ч в воде (а) и толуоле (б)

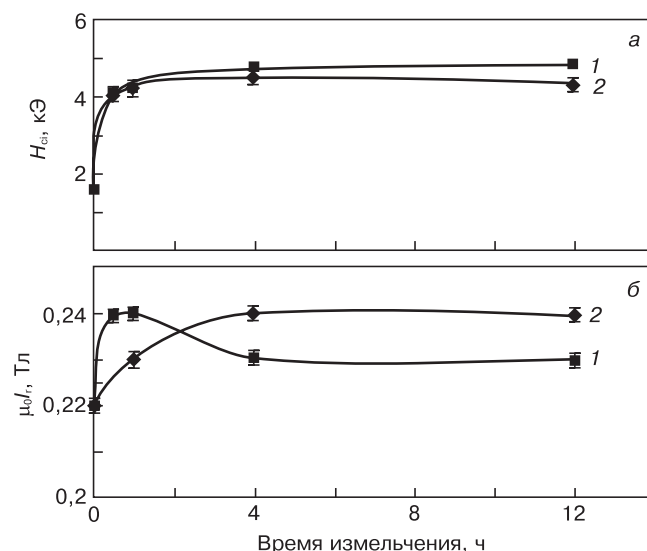


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы (а) и остаточной намагниченности (б) отожженных порошков от времени измельчения в воде (1) и толуоле (2)

коэрцитивной силы и остаточной намагниченности по сравнению с исходным состоянием (рис. 5).

Как видно из рис. 5, а, наилучшей коэрцитивной силой обладали порошки, измельченные в воде (0,49 Тл при измельчении в течение 12 ч). Однако при этом остаточная намагниченность уменьшалась с увеличением времени измельчения, так как при отжиге выделялся оксид железа. Наибольшим энергетическим произведением обладал порошок, измельченный в толуоле в течение 12 ч и отожженный при 1000°C в течение 1 ч: $(BH)_{\text{max}} \approx 9,6$ МДж/м³ (1,2 МГсЭ). При этом его коэрцитивная сила составляла $\mu_0 H_{\text{ср}} \approx 0,43$ Тл (4,4 кЭ), а остаточная намагниченность $\mu_0 I_r \approx 0,24$ Тл (2,4 кГс).

Заключение

Показано, что измельчение крупнозернистого порошка гексаферрита стронция (в толуоле или воде) приводит к уменьшению размера частиц порошка, снижению размера областей когерентного рассеяния и увеличению микродеформации кристаллической решетки фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Причем на дифференциальной кривой распределения частиц по размерам в измельченных порошках возникает «двугорбость». В отличие от измельчения в толуоле, измельчение порошка в воде приводит к появлению оксида железа со структурой типа H1.1 (вероятно, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Остаточная намагниченность и намагниченность насыщения при измельчении в обеих средах уменьшаются, а коэрцитивная сила практически не меняется с увеличением продолжительности измельчения.

Установлено, что отжиг измельченного порошка приводит к формированию нанокристаллической структуры. В результате отжига магнитные свойства порошка гексаферрита стронция резко увеличиваются. Причем их значение зависит от среды и длительности процесса измельчения. Толуол можно

считать наиболее благоприятной средой для измельчения, поскольку порошок, измельченный в толуоле в течение 12 ч и отожженный при 1000 °С в течение 1 ч, обладал наибольшим энергетическим произведением $(BH)_{\max} \approx 9,6 \text{ МДж/м}^3$. При этом его коэрцитивная сила составляла $\mu_0 H_{ci} \approx 0,43 \text{ Тл}$, а остаточная намагниченность $\mu_0 I_r \approx 0,24 \text{ Тл}$.

Библиографический список

1. Летюк, Л. М. Технология ферритовых материалов магнетозлектроники / Л. М. Летюк, В. Г. Костишин, А. В. Гончар. – М.: МИСиС, 2005. – 353 с.
2. Ketov, S. V. Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and

annealing / S. V. Ketov, Yu. D. Yagodkin, A. L. Lebed, Yu. V. Chernopyatova, K. Khlopkov // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – V. 300, Iss. 1. – P. e479—e481.

3. Ketov, S. V. Structure and magnetic properties of strontium ferrite anisotropic powder with nanocrystalline structure / S. V. Ketov, Yu. D. Yagodkin, V. P. Menushenkov // J. Alloys and Compd. – 2011. – V. 510. – P. 1065—1068.

4. Шелехов, Е. В. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов / Е. В. Шелехов, Т. А. Свиридова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – № 8. – С. 16—19.

5. Rezlescu, L. Magnetic glass-ceramic containing fine ferrite crystals / L. Rezlescu, E. Rezlescu, M. L. Craus, N. J. Rezlescu // J. Magn. and Magn. Materials. – 1999. – V. 196—197. – P. 463—464.

6. Тикадзуме, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. / С. Тикадзуме – М.: Мир, 1988. – 304 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ГК № 14.513.11.0026 от 18 марта 2013 г.).

УДК 621.315.592

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК КРЕМНИЯ

© 2012 г. С. Н. Нагорных, В. И. Павленков, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, В. А. Бурдов, Л. В. Красильникова*, Д. И. Крыжков*, Д. И. Тетельбаум
Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета имени Н. И. Лобачевского,
*Институт физики микроструктур РАН

Представлена модель излучательных и безызлучательных переходов в квантовых точках кремния, которая описывает температурную зависимость фотолюминесценции ионно-синтезированных массивов нанокристаллов Si в SiO_2 . Рассмотрена четырехуровневая схема переходов, учитывающая термоактивированные процессы и обменное расщепление основного энергетического состояния экситона в нанокристалле кремния на триплетный и синглетный уровни, переходы с которых в основное состояние ответственны за люминесценцию. На основе стационарного решения системы кинетических уравнений, описывающих заселенность уровней, получено выражение для температурной зависимости монохроматических составляющих фотолюминесценции, которое удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Найдены и сравнены с литературными данными величины расщепления энергетического состояния экситона в зависимости от энергии излучаемых фотонов.

Ключевые слова: кремний, диоксид кремния, нанокристалл, квантовая точка, ионная имплантация, фотолюминесценция, температурная зависимость, четырехуровневая схема электронных переходов.

Введение

Нанокристаллический кремний (nc-Si), обладая лучшими люминесцентными свойствами по сравнению с массивным кремнием, является перспективным материалом для применения в опто- и наноэлектронных устройствах [1]. Несмотря на то, что исследования механизмов люминесценции nc-Si интенсивно ведутся более 20 лет, до сих пор со времени открытия интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния [2] механизмы ФЛ служат предметом дискуссий. Одним из способов изучения природы ФЛ является анализ ее температурной зависимости в интервале температур от гелиевых до комнатной [3].

В работе [4] анализ температурной зависимости выполнен с использованием механизма ФЛ, основанного на модели [5], в которой предполагают, что экситоны

в возбужденных нанокристаллах (НК) кремния локализованы на димерах Si-Si, расположенных на поверхности НК. Однако эта модель была просчитана в работе [5] для НК малых размеров (менее 2 нм), и ее применение для систем типа SiO_2 : nc-Si, в которых средний размер НК существенно выше, проблематично. В соответствии с моделью, предложенной в работе [6], температурная зависимость интенсивности ФЛ кремния обусловлена обменным расщеплением энергетического состояния экситона, пространственно ограниченного в объеме квантовой точки (КТ), на триплетный и синглетный уровни. При этом, вообще говоря, как синглетное, так и триплетное состояния являются оптически активными. Однако имеющий большую энергию синглет обладает на 2—3 порядка меньшим излучательным временем жизни, чем нижележащий триплет. (По-

этому иногда эти экситонные состояния называют «ярким» и «темным» соответственно.) Заселенность синглетного уровня за счет термической активации увеличивается с ростом температуры, что обуславливает температурную зависимость интенсивности ФЛ. Обменное расщепление экситона растет с уменьшением размера НК [6]. Другим следствием размерного ограничения является увеличение ширины оптической щели НК кремния по сравнению с объемным материалом на величину, равную энергии квантового ограничения [7, 8]. Так как расщепление мало по сравнению с оптической щелью НК и энергиями излучаемых фотонов, то это дает возможность приписать каждую монохроматическую составляющую ФЛ излучению совокупности НК определенного размера и использовать анализ температурной зависимости монохроматических составляющих для определения параметров модели. Модель [6] дает согласующийся с экспериментом ход температурной зависимости интенсивности ФЛ пористого кремния в области достаточно низких температур, но не предсказывает экспериментально наблюдающегося для системы SiO_2 :nc-Si снижения интенсивности при более высоких температурах. В работе [9] данная модель была дополнена учетом безызлучательной рекомбинации, что позволило объяснить немонотонный ход температурной зависимости интенсивности ФЛ для системы SiO_2 :nc-Si, полученной путем ионной имплантации Si в SiO_2 . Однако выражение, приведенное в работе [9], предсказывает стремление интенсивности ФЛ к нулевому значению при $T \rightarrow 0$, что не соответствует эксперименту (см. ниже). В работе [10] температурная зависимость интенсивности ФЛ описывается выражением, которое также дает полное гашение ФЛ при $T = 0$. Следовательно, это выражение тоже неадекватно при низких температурах.

Ниже для описания температурной зависимости ФЛ НК кремния предложена новая (четырёхуровневая) энергетическая схема, и расчеты в соответствии с этой схемой применены для обработки собственных экспериментальных данных по спектрам ФЛ ионно-синтезированной системы SiO_2 :nc-Si.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала была использована пленка SiO_2 толщиной ~580 нм, полученная методом термического окисления кремния. С целью синтеза НК кремния проводили имплантацию ионов Si^+ с энергией 100 кэВ при дозах $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационный отжиг осуществляли в потоке N_2 при температуре 1100 °С в течение 2 ч. Согласно многочисленным литературным данным [1] и результатам, полученным авторами ранее [11], выбранные режимы обеспечивают формирование в пленках SiO_2 массивов НК кремния, излучающих свет с длинами волн 650—1000 нм. Данные электронной микроско-

пии, представленные в научно-технической литературе (см., например, работу [12]) для образцов, полученных в близких режимах, свидетельствуют о том, что средний размер НК кремния возрастает при увеличении дозы (от значений ~3 нм для дозы $\text{Si}^+ 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до 12 нм для дозы $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Измерения ФЛ проводили в диапазоне длин волн 600—1000 нм при температуре от 10 до 310 К, для чего образцы помещали в оптический криостат с гелиевым рефрижератором замкнутого цикла Advanced Research Systems DE-202. В качестве источника возбуждения применяли непрерывный лазер Nd:YAG, излучающий на длине волны 532 нм. Регистрацию ФЛ осуществляли с использованием монохроматора Acton Research 2300i и CCD-камеры Spec-10:256E (матрица 1024 × 256, 200—1050 нм). Форму спектров ФЛ корректировали с учетом спектральной зависимости чувствительности оптической схемы.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а (см. третью стр. обложки) приведены спектры ФЛ образца SiO_2 с НК Si, синтезированными при дозе $\text{Si}^+ 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, измеренные при различных температурах. Увеличение дозы ионов Si^+ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ привело к ослаблению ФЛ и сдвигу положения максимума в сторону больших длин волн (данные не приведены). Используя эти результаты, были найдены зависимости от температуры интенсивности монохроматических составляющих ФЛ. На рис. 1, б (см. третью стр. обложки) показано несколько таких зависимостей, построенных на основании данных, представленных на рис. 1, а (см. третью стр. обложки).

Для интерпретации температурных зависимостей интенсивности ФЛ рассмотрим следующую энергетическую схему. Будем считать, что энергия фотона зависит от размера НК только вследствие эффекта размерного квантования [7, 8]. При описании схемы излучательных и безызлучательных переходов в НК кремния вместо «экситонного» удобно использовать для наглядности «одноэлектронный» язык, что не влияет на адекватность расчетов. Схема энергетических переходов электрона показана на рис. 2. Введение в модель четвертого уровня (см. рис. 2) позволяет учесть возможность безызлучательных переходов в НК. Возбуждение под действием лазерного излучения соответствует переходу электрона $1 \rightarrow 2$ с вероятностью A_{12} (этот переход в случае нерезонансного возбуждения является двухступенчатым, т. е. происходит путем заброса электрона на некоторый высоколежащий уровень, отстоящий от уровня 1 на величину энергии возбуждающего фотона, с последующим быстрым безызлучательным переходом на уровень 2). Переходы $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$ будем предполагать совершающимися с помощью фононов и припишем им вероятности α_{23} , β_{32} и α_{24} соответственно. Пере-

ходы $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$ считаем излучательными, происходящими с вероятностями B_{21} и B_{31} , а переход $4 \rightarrow 1$ — безызлучательным, с вероятностью C_{41} . Для простоты не учитываем переход $3 \rightarrow 4$, поскольку его роль аналогична роли перехода $2 \rightarrow 4$, и ничего принципиально нового его учет не дает. Данная схема описывает ФЛ совокупности НК одинакового размера (формально она применима и к одному НК). Расчет интенсивности ФЛ всего ансамбля, вообще говоря, должен учитывать обмен возбужденными носителями между НК, что является более сложной задачей.

Обозначим через N_λ число НК определенного размера, потенциально способных излучать фотоны с данной длиной волны λ . Согласно квантово-размерному механизму ФЛ НК, каждому интервалу λ соответствует свой интервал размеров НК. Предположим, что под действием возбуждающего излучения в каждом НК может образоваться не более одного экситона, т. е. возбуждение не слишком сильное. Пусть N_1 — число НК, в которых не возникло возбуждения. (В отсутствие лазерного возбуждения $N_1 = N_\lambda$.) В рамках предлагаемой модели, как несложно показать, заселенность N_1 уровня 1 определяется отношением вероятностей возбуждения и возврата НК в основное состояние. Уровень 2 заселяется при любой температуре, а уровень 3 при низких температурах ($kT < E_{23}$) мало заселен, и возврат электронов на уровень 1 при таких температурах почти полностью определяется переходами с триплетного уровня 2, характеризующегося большим по сравнению с уровнем 3 временем жизни. С ростом температуры заселенность синглетного уровня 3 увеличивается за счет термического возбуждения (переход $2 \rightarrow 3$). Это приводит к быстрому переходу электрона на уровень 1, в результате чего его заселенность возрастает. Вместе с тем возрастает вероятность термического заброса электрона с уровня 2 на уровень 4 и, как следствие, увеличивается

число актов (в единицу времени) безызлучательного перехода $4 \rightarrow 1$.

Система кинетических уравнений, соответствующая представленной на рис. 2 схеме, имеет следующий вид:

$$\dot{N}_2 = A_{12}N_1 - \alpha_{23}N_2 - B_{21}N_2 + \beta_{32}N_3 - \alpha_{24}N_2; \quad (1)$$

$$\dot{N}_3 = \alpha_{23}N_2 - B_{31}N_3 - \beta_{32}N_3; \quad (2)$$

$$\dot{N}_4 = \alpha_{24}N_2 - C_{41}N_4. \quad (3)$$

Здесь N_2 , N_3 и N_4 — суммарное число электронов на соответствующих уровнях (2, 3, 4) во всем массиве НК. Поскольку в этой модели не предполагается наличие обмена экситонами между НК, в каждом НК, где произошло возбуждение, имеется один участвующий в переходах электрон, который находится на одном из указанных уровней. Систему (1)—(3) необходимо дополнить уравнением постоянства полного числа электронов, которое выражает также условие электронейтральности НК:

$$N_\lambda = N_1 + N_2 + N_3 + N_4. \quad (4)$$

Выражение для интенсивности монохроматической составляющей ФЛ, нормированной на энергию излучаемого фотона, можно записать как

$$I_{PL} = B_{21}N_2 + B_{31}N_3. \quad (5)$$

Первое слагаемое соответствует триплетной (не-термоактивированной) ФЛ, а второе — синглетной (термоактивированной) ФЛ. Зависящие от температуры коэффициенты в системе (1)—(3) определяют вероятности поглощения или испускания фотона и имеют на основе распределения Бозе—Эйнштейна для экситонов следующий вид:

$$\alpha_{23} = p_{23} \left(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1 \right)^{-1}; \quad (6)$$

$$\alpha_{24} = p_{24} \left(\exp \frac{E_{24}}{kT} - 1 \right)^{-1}; \quad (7)$$

$$\beta_{32} = p_{23} \left[\left(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1 \right)^{-1} + 1 \right]. \quad (8)$$

Здесь E_{23} и E_{24} — энергии активации излучательного и безызлучательного переходов $3 \rightarrow 1$ и $4 \rightarrow 1$ соответственно; p_{23} , p_{24} — коэффициенты, не зависящие от температуры.

Решая в стационарном случае систему уравнений (1)—(5) с учетом соотношений (6)—(8), получаем следующее выражение для температурной зависимости I_{PL} :

$$I_{PL}(T) = \left[A \left(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1 \right)^{-1} + B \right] L^{-1},$$

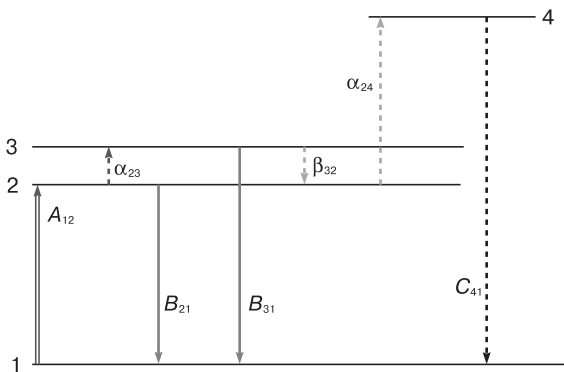


Рис. 2. Схема четырехуровневой модели:

1 — основной электронный уровень, соответствующий энергии невозбужденного состояния электрона в валентной зоне; 2, 3 — возбужденные уровни, отвечающие триплетному и синглетному состояниям экситона соответственно; 4 — дополнительный уровень, связанный, например, с поверхностными ловушками НК. (В общем случае уровень 4 может располагаться как выше, так и ниже уровней 2 и 3.)

$$L = C \left(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1 \right)^{-1} + D \left(\exp \frac{E_{24}}{kT} - 1 \right)^{-1} + F \left(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1 \right)^{-1} \left(\exp \frac{E_{24}}{kT} - 1 \right)^{-1} + 1. \quad (9)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A = B \frac{p_{23}(B_{21} + B_{31})}{B_{21}(p_{23} + B_{31})}; \quad B = \frac{B_{21}A_{12}N_{\lambda}}{(B_{21} + A_{12})};$$

$$C = \frac{p_{23}(B_{21} + B_{31} + 2A_{12})}{(p_{23} + B_{31})(B_{21} + A_{12})};$$

$$D = \frac{p_{24}(C_{41} + A_{12})}{C_{41}(B_{21} + A_{12})}; \quad F = D \frac{p_{23}}{(p_{23} + B_{31})}.$$

Коэффициенты A , B , C , D и F не зависят от температуры.

При $E_{23} = 0$ и $B_{21} = B_{31}$ выражение (9) переходит в формулу, аналогичную формуле Мотта [13]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{0M}}{A_M \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) + 1}. \quad (10)$$

Это соотношение описывает ФЛ в массивных аморфных материалах, а также определяет зависимость квантового выхода люминесценции от температуры при внешнем тушении. (Для сравнения выражений (9) и (10) следует в уравнении (10) положить: $E_T = E_{24}$, $I_{0M} = A/C$, $A_M = F/C$.) Таким образом, введение четвертого уровня в схему, приведенной на рис. 2, фактически является «традиционным» подходом, объясняющим затухание люминесценции с ростом температуры. Главной особенностью схемы для НК по сравнению с известными схемами для массивных образцов является наличие третьего уровня, заполнение которого обеспечивает появление участка роста интенсивности ФЛ с увеличением температуры.

При $B = 0$, $kT \gg E_{23}$ и $D = F/C$ формула (9) переходит в формулу, приведенную в работе [9]:

$$I_{PL}(T) = \frac{I_{0W}}{\left[1 + A_W \exp\left(\frac{E_r}{kT}\right) \right] \left[1 + B_W \exp\left(-\frac{E_{nr}}{kT}\right) \right]}, \quad (11)$$

где $I_{0W} = A/C$; $A_W = 1/C$; $B_W = F/C$; $E_r \equiv E_{23}$; $E_{nr} \equiv E_{24}$. Условие $B = 0$ выполняется при $B_{21} = 0$, что соответствует исключению триплетной составляющей ФЛ. Из соотношения (11) следует, что при $T \rightarrow 0$ интенсивность ФЛ стремится к нулю. Это не соответствует полученным авторами экспериментальным данным (см. рис. 1, б (третья стр. обложки)). Следовательно, выражение (11) неадекватно при слишком низких температурах, когда триплетная составляющая вносит значительный вклад в ФЛ (как это отмечалось в работе [6]).

Путем аппроксимации экспериментальных данных выражением (9) по спектрам ФЛ, измеренным при различных температурах, можно определить значения входящих в уравнения коэффициентов и энергий переходов. На рис. 3 в качестве примера показана аппроксимация полученной для образца, имплантированного ионами Si^+ с дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, температурной зависимости интенсивности ФЛ при $\lambda = 750 \text{ нм}$. Характерной особенностью является немонотонный ход температурной зависимости. Это связано с возрастанием при высоких температурах вероятности перехода $2 \rightarrow 4$ с последующим безызлучательным переходом $4 \rightarrow 1$, что приводит к снижению вклада излучательных переходов.

Зависимость значений E_{23} от энергии фотона для образцов, имплантированных ионами кремния с дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, представлена на рис. 4. С увеличением энергии фотона, а значит, с уменьшением размера НК, величина E_{23} монотонно возрастает, что характерно для зависимости величины обменного расщепления энергии экситона от разме-

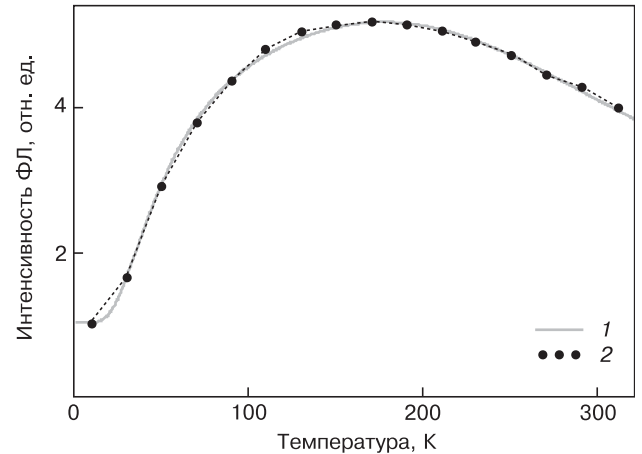


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости монохроматической составляющей (750 нм) ФЛ формулой (9) для дозы ионов $\text{Si}^+ 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: 1 — расчет; 2 — эксперимент

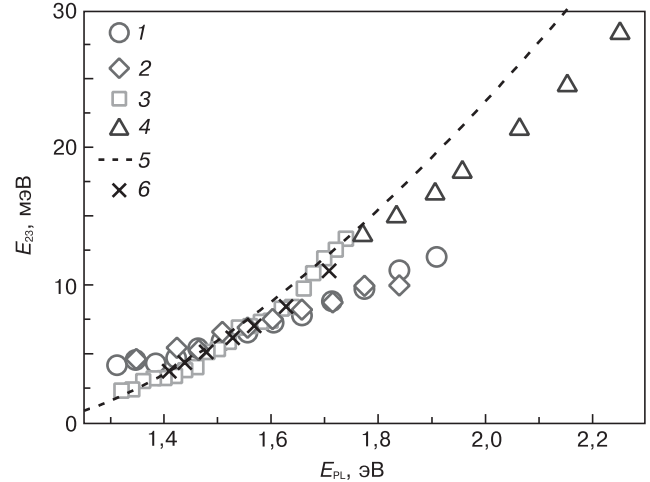


Рис. 4. Зависимости энергии расщепления E_{23} от энергии излучаемого фотона E_{PL} (1, 2), в сравнении с данными из работ [9], [6], [4] (3–5) и теоретической зависимостью (6) из работы [6]: 1 — $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ Si}^+$; 2 — $3 \cdot 10^{17}$

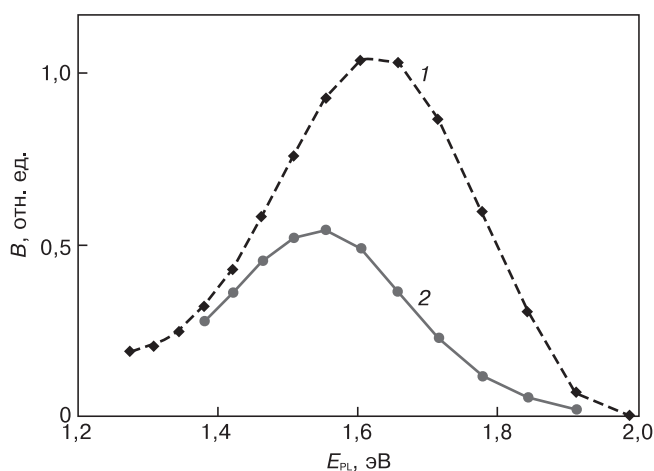


Рис. 5. Зависимости коэффициента B от энергии излучаемого фотона E_{PL} , полученные путем аппроксимации экспериментальных данных расчетными зависимостями при $T = 10$ К, для образцов, имплантированных ионами Si^+ с дозами $5 \cdot 10^{16}$ (1) и $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ (2)

ра КТ Si [6] и свидетельствует в пользу квантово-размерного механизма ФЛ. На рис. 4 для сравнения также приведены данные работ [4, 6, 9] и теоретическая кривая, построенная по данным работы [6]. Близость полученных значений расщепления экситона с литературными данными наблюдается в интервале энергий фотонов $E_{PL} = 1,45 \pm 1,65$ эВ. Наибольшее расхождение имеется при малых и больших энергиях квантов E_{PL} . Расхождение не удивительно, так как функции $E_{23}(E_{PL})$, полученные путем обработки экспериментальных данных, зависят от используемых при обработке моделей. Что касается теоретической кривой [6], следует учитывать, что она получена при определенных предположениях относительно зависимостей энергий расщепления и энергии кванта от диаметра НК. Эти зависимости не являются строго доказанными. В частности, вторая из этих зависимостей различается по данным разных работ [7, 8].

При $T \rightarrow 0$ формула (9) дает $I_{PL} = B$. Следовательно, коэффициент B имеет смысл интенсивности ФЛ вблизи абсолютного нуля, когда ФЛ имеет чисто «триплетный» (нетермоактивационный) характер. Зависимость B от энергии излучаемого фотона E_{PL} — это спектр ФЛ вблизи абсолютного нуля. Поскольку B пропорционален N_λ , функция $B(E_{PL})$ соответствует распределению светоизлучающих НК по размерам. На рис. 5 приведены зависимости коэффициента B от энергии фотона для образцов, имплантированных ионами Si^+ с дозами $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ соответственно. Из рис. 5 видно, что максимум функции $B(E_{PL})$ при меньшей дозе сдвинут в область больших энергий фотонов, т. е. соответствует большей величине оптической щели. Так как ширина оптической щели в соответствии с квантово-размерным механизмом растет с уменьшением размера НК [7, 8], из данных, представленных на рис. 5, можно сделать вывод, что с увеличением дозы (концентрации избыточного кремния) средний размер НК возрастает. Это обусловлено процессом созревания по Оствальду при

больших степенях пересыщения твердого раствора $SiO_2 : Si$ [14, 15]. Снижение интенсивности ФЛ с ростом дозы тоже согласуется с квантово-размерным механизмом ФЛ [8].

Таким образом, предлагаемая модель правильно описывает температурную зависимость ФЛ как при низких, так и при высоких температурах. Это обусловлено тем, что в ней, во-первых, не пренебрегают вкладом в ФЛ триплетного уровня и, во-вторых, учитывают ослабление эмиссии света при высоких температурах благодаря наличию дополнительного (четвертого) уровня, вклад которого в безызлучательный канал рекомбинации растет с увеличением температуры.

Заключение

Предложена модель ФЛ нанокристаллов кремния, учитывающая активационную зависимость ФЛ от температуры, связанную с расщеплением энергетического уровня возбужденного экситона на триплетный и синглетный подуровни, переходы с которых на основной энергетический уровень являются излучательными. Введен в рассмотрение дополнительный (четвертый) уровень, возбуждаемый термически, переходы с которого на основной уровень предполагаются безызлучательными. Показано, что полученная на основе стационарного решения системы кинетических уравнений формула для температурной зависимости монохроматических составляющих ФЛ не противоречит известным литературным и полученным авторами работы экспериментальным данным. Модель допускает дальнейшее развитие: учет энергетического взаимодействия между соседними НК в массиве, кратной заселенности уровней при больших интенсивностях возбуждения, Оже-рекомбинации и т. д.

Библиографический список

1. Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications / Ed. by L. Pavesi, R. Turan. — Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. — 613 p.
2. Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. — 1990. — V. 57, N 10. — P.1046—1048.
3. Heitmann, J. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects / J. Heitmann, F. Muller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, F. Eichhorn // Phys. Rev. B. — 2004. — V. 69. — P. 195309.
4. Kobitski, A. Yu. Self-trapped exciton recombination in silicon nanocrystals / A. Yu. Kobitski, K. S. Zhuravlev, H. P. Wagner, D. R. T. Zahn // Ibid. — 2001. — V. 63. — P. 115423.
5. Allan, G. Nature of luminescent surface states of semiconductor nanocrystallites / G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 76, N 16. — P. 2961—2964.
6. Calcott, P. D. J. Identification of radiative transitions in highly porous silicon / P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead // J. Phys. Condens. Matter. — 1993. — V. 5. — P. L91—L98.
7. Бурдов, В. А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера / В. А. Бурдов // ФТП. — 2002. — Т. 36, № 10. — С. 1233—1236.
8. Delerue, C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // Phys. Rev. B. — 1993. — V. 48, N 15. — P. 11024—11036.
9. Wang, J. Thermal activation energy of crystal and amorphous nano-silicon in SiO_2 matrix / J. Wang, M. Righini, A. Gnoli,

S. Foss, T. Finstad, U. Serincan, R. Turan // Solid State Communications. – 2008. – V. 147. – P. 461–464.

10. Kapoor, M. Origin of the anomalous temperature dependence of luminescence in semiconductor nanocrystallites / M. Kapoor, V. A. Singh, G. K. Johri // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 195313

11. Tetelbaum, D. I. Influence of the nature of oxide matrix on the photoluminescence spectrum of ion-synthesized silicon nanostructures / D. I. Tetelbaum, O. N. Gorshkov, A. V. Ershov, A. P. Kasatkin, V. A. Kamin, A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, D. M. Gaponova, L. Pavesi, L. Ferraioli, T. G. Finstad, S. Foss // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515, N 1–2. – C. 333–337.

12. Wang, Y. Q. The effect of implantation dose on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO₂ / Y. Q. Wang, R. Smirani, G. G. Ross // Nanotechnology. – 2004. – V. 15. – P. 1554–1560.

13. Mott, N. F. Silicon dioxide and the chalcogenide semiconductors; similarities and differences / N. F. Mott // Adv. Phys. – 1977. – V. 26, N 4. – C. 363–391.

14. Fernandez, B. G. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / B. G. Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91, N 2. – P. 798–807.

15. Тетельбаум, Д. И. О влиянии процесса коалесценции и характера исходного оксида на фотолюминесценцию ионно-синтезированных нанокристаллов Si в SiO₂ / Д. И. Тетельбаум, О. Н. Горшков, А. П. Касаткин, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, Д. М. Гапонова, С. В. Морозов // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 17–21.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России») и РФФИ (10–02–00995, 12–02–00980).

CONTENTS AND ABSTRACTS

Y. Y. Hervieu, Tomsk State University

Kinetics of Dopant Accumulation in the Adsorption Layer During Molecular-Beam Epitaxy 4

A kinetic model of the doping processes in molecular beam epitaxy is developed. The dopant incorporation into the growing crystal is assumed to occur via both blocking dopant atoms at the kink positions by the host atoms and atomic exchange between dopant adatoms and atoms of the topmost crystalline layer. The dopant surface segregation is treated as accumulation of dopant atoms in energetically favorable adsorption positions on the surface. Two segregation pathways are considered: climbing of dopant adatoms over moving steps and jumping of the dopants out of the topmost crystalline layer. It is shown that increasing supersaturation in the adlayer, e.g. with decreasing temperature or increasing growth rate, leads to more efficient blocking of the dopant atoms and, as a consequence, to the decreasing surface segregation. The supersaturation is partially reduced with appearance of 2D islands on the terraces and creation of kinks at the 2D island edges. This results in weaker growth rate and temperature dependences of the surface segregation ratio. Very strong (superexponential) dependence of the surface segregation ratio on the growth temperature is possible under the condition of the intensive jumping of the dopants out of the topmost crystalline layer. The reason is that the probability of «immurement» of the dopant atoms by the moving step depends exponentially on the jumping-out rate constant. The model reproduces experimentally observed segregation behavior of Sb on Si(100).

Keywords: epitaxy, molecular beam, doping, surface segregation, steps, kinks, islands.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

V. E. Rogalin, FSUE «NPO Astrophysics»

Transparent Materials for High-Power Pulsed CO₂-Lasers 11

In one experiment, having the aperture of the beam, comparable with dimensions of the sample, we compared the real optical damage of the main transparent materials for CO₂-lasers: BaF₂, NaCl, KCl, KBr, RbI, AgCl, CsI, KPC-5, KPC-6, ZnSe, ZnS, GaAs и Ge.

Experimentally and theoretically we compared the nonlinear losses in 13 crystals, when the radiation in the range of 10⁷–4 · 10⁸ W/cm² passed through them. The «tail» of the impulse was practically completely absorbed by plasma of optical breakdown

of air in TEA CO₂-laser, but the «peak» — only partially — by «hot» disbalanced charge carriers in the crystal. The losses of laser radiation exponentially depend on band gap of material.

The peculiarities of damage Ge single crystals by high power pulsed CO₂-laser were investigated. For the first time windows from Ge (diameter — 420 mm) were elaborated, produced and tested. We looked into, how parameters of crystal lattice, admixtures and structure of point defects, which can be changed by influence X-ray irradiation and annealing, can influence on the process of laser volume pores generation in alkali halides. We revealed dependence of pore dimensions from influence conditions, parameters of high-power laser beam, energy of crystal lattice. We studied kinetics of thermal annealing for to diminish dimensions of this pores.

Keywords: TEA CO₂-lasers, window, optical damage, Ge, GaAs, ZnSe, KPC-5, KPC-6, NaCl, KCl, BaF₂, single crystals, alkali halides, plasma generation, impurity centers, optical breakdown, absorbing micro inhomogeneous, micro damage, pores.

E. I. Pozdnyakov, V. A. Vorobyev, O. Ya. Manashirov*, North-Caucasian Federal University, *LTD SPC «LUM»

Synthesis and Study of the Infrared Luminescence of Solid Solutions (Y_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂

with Laser Excitation 19

This research work is dedicated to research and development of luminescent properties of solid solutions (Y_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂ with laser excitation.

The spectra of infrared luminescence excited by a laser beam with a wavelength of 0.94 microns. The analysis of the luminescence spectra obtained for solid solutions with different concentrations of ytterbium ions in the composition, and the dependences of the luminescence intensity of the activator composition. Found that in the concentration range of ytterbium ions in the (0.03 ≤ x ≤ 0.09), there is a significant increase in the intensity of the luminescence in the 1036 nm and reaches a maximum. With further increase in the concentration of ytterbium ions in the range (0.09 ≤ x ≤ 0.115), a decrease in the intensity of luminescence. Decrease in the intensity of luminescence caused by the action of migration and multipole interactions between the ions of ytterbium. And this is due to the fact that at higher concentrations, the probability of recombination energy between ytterbium ions and various quenching centers.

Change in the concentration of ytterbium ions has also a strong influence on the kinetic characteristics of the infrared luminescence of solid solutions (Y_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂.

When the concentration of the activator to 0.03 mole fractions of the afterglow time constant (τ) increases monotonically from 1040 μ s to 1120 μ s. With a further increase in the content of the activator in the solid solution, τ decreases monotonically and the activator concentration of 0.15 mole fractions of 744 microseconds. Solid solutions $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$ with maximum intensity infrared luminescence in the band 1036 nm damping constant of about 794 μ s.

Key words: rare earth elements, luminescence.

D. V. Roshchupkin, E. V. Emelin, O. A. Buzanov*,
*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials Russian Academy of Sciences, *FOMOS Materials Co.*

Fabrication of a Ferroelectric Domain Structure in a LiTaO₃ Crystal Using E-Beam Lithography Repolarization..... 23

The process of repolarization of a LiTaO₃ crystal by e-beam lithography was studied. The process of fabrication of ferroelectric domains with domain width of 1 μ m was demonstrated. It was shown that in the 127° Y-cut of a ferroelectric LiTaO₃ crystal the ferroelectric domains is formed at the angle of 37° the crystal surface and growth along polar axis Z from negative surface to positive surface Z.

Key words: ferroelectric LiTaO₃ crystal, e-beam lithography.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

M. M. Philippov, A. I. Gribenyukov, V. E. Ginsar, Yu. V. Babushkin, *Institute of monitoring climatic and ecological system*

Application of Mathematical Model for Support of Crystal Growth Process in Multizone Thermal Installations 26

A system for control of crystal growth process in the multizone thermal installation with an integrated mathematical model is developed. Experimental information on both temperature distribution and powers of the heating elements as well as calculation data about the form of crystallization front have been used as input information for the control system. Consecutive correction of controller setpoints of multizone thermal installation during crystal growth process based on calculated data is aiming at deviation reduction between crystal growth rate and container moving rate.

Key words: multizone thermal installation, Bridgman method, crystal growth, growth striation, crystallization front, crystal growth rate, simulation model, thermal field.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

C. V. Mikhlyayev, *Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

Optical Monitoring of Czochralski Crystals Growth from High-Temperature Melt 32

Problems of optical monitoring of melt level and diameter of a crystal growing from high-temperature melt by Czochralski technique are considered. Investigations results performed in Institute of Automatics and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science at vision system construction to control the automatic growth installations are presented. Such system consists of laser triangulation sensor used to measure the melt level in a crucible and also of digital vision system to control the diameter of growing crystal. Metrological problems important to control of crystal growth process caused by non-stationarity and variations of melt surface curvature and also by parallax of crystallization zone image formed by optical projection system are analyzed. Joint measurements of melt level and

crystal diameter are discussed allowing to eliminate a systematic measurement error caused by melt rotation.

Key words: optical monitoring, Czochralski technique, melt level, crystal diameter, meniscus image, laser triangulation, parallax.

L. S. Lunin, G. Ya. Karapetyan, V. G. Dneprovski, V. F. Kataev, *Southern scientific center of RAS*

The Moving Sensor on Surface Acoustic Waves 39

The moving sensor on surface acoustic waves (SAW) in which moving are measured on a delay of the signal reflected from the platen, moving along a surface of SAW propagation is developed and made. Such sensor can work in a mode of reflection of an interrogating electromagnetic signal, i.e. to be passive and wireless. The maximum measured moving to such gage equally 14 mm with accuracy $\pm 0,1$ mm.

Key words: sensor, surface acoustic waves, wireless remote control.

A. S. Gusev, S. M. Ryndya*, A. V. Zenkevich, N. I. Kargin, D. V. Averyanov, M. M. Grekhov, *National Research Nuclear University «MEPhI», *Karpov Institute of Physical Chemistry*

Research of Morphology and Structure of 3C-SiC Thin Films on Silicon by Electron Microscopy and X-Ray Diffractometry 44

Silicon carbide thin epilayers were grown on Si substrates by pulsed laser ablation of ceramic target. The influence of wafer temperature on morphological and structural properties of SiC layers was investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffractometry.

Key words: thin film, silicon carbide, pulsed laser deposition, epitaxial films, surface morphology.

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

V. A. Gusev, Sevastopol National Technical University, V. V. Starkov, A. V. Tetersky, *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS*

Solar Cells with the Charge Pumping: Theoretical Perspectives and Technological Aspects of the Application 49

The analysis of the inertial mechanisms of separating photoexcited carriers in conventional silicon converters structure with charges pumps (SCSCP) is lead. Charges pumps represented local n^+ -areas in Si base of p -type of conductivity. The equivalent circuit of such converters like multyemitters bipolar transistor is proposed. The results of experimental investigations converters light current-voltage diagrams are presented. Technological aspects of SCSCP formation is regarded.

Key words: photoelectric converter, charges pumps, solar cells.

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

V. M Kashkarov, A. S. Lenshin, P. V. Seredin, D. A. Minakov*, B. L. Agapov, V. N. Tsipenyuk, *Voronezh State University, *Air Force Academy named after Prof. N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin*

The Effect of Surface Treatment in a Solution of Polyacrylic Acid on the Photoluminescent Properties of Porous Silicon 55

Porous silicon (por-Si) has a unique set of physic-chemical properties of characteristics — well-developed surface and consequently, a high sorption activity. In a dependence of the fabrication technique it is possible to form pores and clusters

of nanometer size that makes this material rather prospective for elaborations in optoelectronics and sensors production. However, high surface activity stipulates porous silicon instability in the atmosphere. The work is concerned with the study of the influence of por-Si surface treatment in the aqueous solution of polyacrylic acid on the composition and photoluminescence of this material. It was found that this treatment can either enhance and stabilize PL of the material or change spectral position of PL band and also enhance its total intensity in a dependence of the fabrication technique.

Key words: porous silicon, nanomaterials, electron structure, photoluminescence.

K. D. Vanyukhin, R. V. Zakharchenko, N. I. Kargin, L. A. Seidman, National Research Nuclear University «MEPhI»

Peculiarity of forming Transparent Conducting films on basis of Oxides Indium–Tin for contacts on GaN–Based Light Emitting Diodes 60

ITO thin films were prepared by electron beam deposition method over a range of processing conditions. The target material used in this study was an ITO pellet with a composition: In_2O_3 90 wt% and SnO_2 10 wt%. The evaporation conditions were: a vacuum of $5 \cdot 10^{-4}$ or $4 \cdot 10^{-2}$ Pa and the rate of evaporation were controlled within the range 0.075–0.4 nm/s. The thickness of thin film was controlled by using a quartz crystal thickness monitor, resulting in films having 200 nm. After the deposition, the samples were annealed in a thermal annealing furnace in air or nitrogen at 300–700 °C for 30 s. Experiments aimed at choosing the optimal atmosphere for annealing the films yielded the different results. Indium tin oxide coatings properties were researching as a function of the deposition atmosphere and conditions of a thermal annealing. The ITO films deposited and annealed under the optimized conditions work well as the transparent conducting electrode in the light emitting diodes based on GaN.

Key words: ITO, indium tin oxide coatings, GaN, electron beam deposition method, thermal annealing, transparent conducting electrode, light emitting diodes.

T. A. Bulatov, S. V. Ketov, V. P. Menushenkov, Yu. D. Yagodka, National University of Science and Technology MISiS

Structure and Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite Powder After Milling in Water and Toluene and Following Annealing 65

Structural changes of strontium hexaferrite powders after milling in water and toluene and after subsequent annealing were studied using X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and Laser diffraction. Also magnetic properties changes were studied. The coarse-grain powder milling leads to an abrupt decrease of its particles size and the average crystallite size as well as an increase of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ phase lattice microstrains. Saturation magnetization and remanence decrease after milling in both media. At the same time coercive force of milled powders changes insignificantly with increasing milling time. The subsequent annealing allowed us to increase the magnetic properties of the powder. The annealed powders are characterized by the following magnetic properties: $\mu_0 H_{ci} = 0,42 \pm 0,49$ T, $\mu_0 J_r = 0,23 \pm 0,24$ T, $(BH)_{max} = 8\text{--}9,6$ kJ/m³.

Key words: strontium hexaferrite, magnetic materials, nano-materials, milling, powder metallurgy, x-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy.

S. N. Nagornykh, V. I. Pavlenkov, A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, V. A. Burdov, L. V. Krasilnikova*, D. I. Kryzhkov*, D. I. Tetelbaum, Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, *Institute for Physics of Microstructures RAS

About the Temperature Dependence of Photoluminescence of Silicon Quantum Dots 68

A model of radiative and nonradiative transitions in silicon quantum dots is presented that describes the temperature dependence of photoluminescence of ion-synthesized ensembles of Si nanocrystals in SiO_2 . The four-level scheme of transitions is considered taking into account thermally activated processes and exchange splitting of the ground state of excited exciton to triplet and singlet sublevels, transitions from which are responsible for the luminescence. The expression for temperature dependence of the monochromatic photoluminescence components that is in agreement with a number of analogous dependencies from literature is derived on the basis of solution of a system of kinetic equations. The obtained expression describes adequately experimental results of the given work and allows to determine the splitting value for the exciton state in dependence on the energy of emitted photons, i.e. the nanocrystal size.

Key words: silicon, ion implantation, nanocrystal, quantum dot, photoluminescence, temperature dependence, scheme of electronic transitions.

Алфавитный список авторов статей

Аверьянов Дмитрий Валерьевич — аспирант кафедры «Физики конденсированных сред», Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: dm_averyanov@mail.ru

Агапов Борис Львович — старший научный сотрудник, кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1.

Бабушкин Юрий Владимирович — кандидат техн. наук, доцент, кафедра прикладной математики, Институт кибернетики Томского политехнического университета, 634050, г. Томск, ул. Советская, д. 84/3.

Белов Алексей Иванович — младший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, e-mail: belov@nifti.unn.ru

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

Буллатов Тимур Азатович — аспирант, каф. физического материаловедения, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский

технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: dp42@yandex.ru

Бурдов Владимир Анатольевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; доцент, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, e-mail: burdov@phys.unn.ru

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

Воробьев Виктор Андреевич — доктор техн. наук, ООО НПФ «ЛЮМ», 355035, г. Ставрополь, 1-я Промышленная ул., д. 13, e-mail: victor@ncstu.ru

Гинсар Виктор Евгеньевич — кандидат физ.-мат. наук, главный технолог, Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 10/3.

Грехов Максим Михайлович — кандидат физ.-мат. наук, начальник научно-технического отдела управления развития перспективных исследований, Национальный исследовательский

ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: masim@mail.ru

Грибенюков Александр Иванович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 10/3.

Гусев Александр Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, заместитель директора института функциональной ядерной электроники, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: Simfer2001@mail.ru

Гусев Владимир Александрович — доктор техн. наук, профессор, Севастопольский национальный технический университет, 99053, Украина, г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33.

Днепровский Валерий Григорьевич — кандидат техн. наук, заведующий лабораторией акустоэлектроники, НИИ механики и прикладной математики Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, e-mail: dnepr3@rambler.ru

Емелин Евгений Валерьевич — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: eemelin@iptm.ru

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

Зенкевич Андрей Владимирович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры «Физики твердого тела и наносистем», Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31, e-mail: AVZenkevich@mephi.ru

Карапетьян Геворг Яковлевич — старший научный сотрудник, НИИ механики и прикладной математики Южного федерального университета, 344090, г. Ростов-на-Дону, e-mail: jorichkaka@rambler.ru

Каргин Николай Иванович — доктор техн. наук, профессор, начальник УРПИ, 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

Катаев Владимир Федорович — генеральный директор, ЗАО «Институт термоэлектричества», доцент Волгодонского инженерно-технического института НИЯУ МИФИ, 347360, г. Волгодонск, e-mail: kvf@volgodonsk.ru, kvf00@mail.ru

Кашкаров Владимир Михайлович — доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1, e-mail: kash@phys.vsu.ru

Кетов Сергей Владимирович — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, научно-исследовательская лаборатория постоянных магнитов ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: ketov.sergey@gmail.com

Красильникова Людмила Владимировна — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского; научный сотрудник, Институт физики микроструктур РАН, e-mail: luda@ipm.sci-nnov.ru

Крыжков Денис Игоревич — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, Институт физики микроструктур РАН, e-mail: krizh@ipm.sci-nnov.ru

Леньшин Александр Сергеевич — научный сотрудник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1, e-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Лунин Леонид Сергеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий отделом нанотехнологий, солнечной энергетики и энергосберегающих технологий Южный научный центр РАН, 344006, г. Ростов-на-Дону, e-mail: lunin_LS@mail.ru

Манаширов Ошир Язигилович — кандидат техн. наук, ООО НПФ «ЛЮМ», 355035, г. Ставрополь, 1-я Промышленная ул., д. 13.

Менушенков Владимир Павлович — кандидат физ.-мат. наук, зав. научно-исследовательской лабораторией постоянных магнитов, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: menushenkov@gmail.com

Минаков Дмитрий Анатольевич — доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1.

Михайлов Алексей Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Михляев Сергей Васильевич — доктор технических наук, ученый секретарь, Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1, e-mail: mikhlyaev@iae.nsk.su

Нагорных Сергей Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского; доцент, Нижегородский государственный педагогический университет, e-mail: algoritm@sandy.ru

Павленков Владимир Иванович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, заместитель декана, Арзамасский государственный педагогический институт им. А. П. Гайдара, e-mail: pavlenkov.arz@rambler.ru

Поздняков Егор Игоревич — аспирант, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», 356240, Ставропольский край, г. Михайловск, ул. Завгороднего, д. 101, e-mail: EgPozd@yandex.ru

Рогалин Владимир Ефимович — кандидат физ.-мат. наук, начальник сектора, ФГУП «НПО Астрофизика», 125424, г. Москва, Волоколамское ш., д. 95, e-mail: v-rogalin@mail.ru

Рошупкин Дмитрий Валентинович — доктор физ.-мат. наук, зам. директора по научной работе, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: rochtch@iptm.ru

Рында Сергей Михайлович — младший научный сотрудник, сектор химии высоких энергий лаборатории супрамолекулярных систем и многокомпонентных конструкционных материалов научно-технического центра материаловедения, ФГУП «Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова», 105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6, e-mail: ryndya_sm@mail.ru

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: seid1@yandex.ru.

Середин Павел Владимирович — старший научный сотрудник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1.

Старков Виталий Васильевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: starka@iptm.ru

Тетельбаум Давид Исаакович — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Тетерский Андрей Викторович — научный сотрудник, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6.

Филиппов Максим Михайлович — кандидат техн. наук, научный сотрудник, Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, д. 10/3, e-mail: imces@yandex.ru

Ципенюк Владимир Николаевич — студент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, 394006, Университетская пл., д. 1.

Эрвье Юрий Юрьевич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, физический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 36, e-mail: ervye@mail.tsu.ru

Ягодкин Юрий Дмитриевич — доктор техн. наук, профессор, каф. физического материаловедения, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: yag52@mail.ru