

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ** 4'12

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609–3597

**Все статьи, опубликованные в этом номере журнала,
написаны по материалам докладов, представленных
на IX Международной конференции по актуальным проблемам физики,
материаловедения, технологии и диагностики кремния,
наноразмерных структур и приборов на его основе
(«Кремний–2012», 9–13 июля 2012 г., г. Санкт–Петербург)**

Москва



«Руда и Металлы»
Издательский дом

МИСиС 2012

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

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

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

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

Подписано в печать 12.02.2013. Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Печ. л. 9,0.
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

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2012
© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2012
© НИТУ «МИСиС», 2012

СОДЕРЖАНИЕ №4(60), 2012

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев

Изотопные эффекты в спектрах ИК-поглощения электрически активных примесей в кремнии–28, 29 и 30 с высоким изотопным обогащением..... 4

Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба

Расслоение твердого раствора GeSi на подложках GaAs и Si 8

С. М. Пещерова, Л. А. Павлова, А. И. Непомнящих, И. А. Елисеев, Ю. В. Сокольникова

Особенности процессов формирования микровключений в кристаллах мультикремния, выращенных из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена—Стокбаргера 12

Информация о премии имени М. Г. Мильвидского 17

Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов, Г. М. Заяц, Ю. В. Макаревич, С. А. Мискевич

Моделирование процессов ионной имплантации и быстрых термообработок при формировании активных областей субмикронных и нанометровых интегральных схем на кремнии 18

Т. М. Ткачева, Л. М. Иванова, К. Д. Демаков, М. Н. Шахов

Напряжение и адгезия поликристаллических пленок 3C–SiC, выращенных методом осаждения из газовой фазы на кремниевых подложках..... 24

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИИ МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

О. П. Гуськова, В. М. Воротынцев, Е. Л. Шоболов, Н. Д. Абросимова

Влияние германия, имплантированного в структуру «диоксид кремния на кремнии», на процессы накопления заряда при воздействии низкоэнергетического стационарного ионизирующего излучения 28

К. Д. Ванюхин, С. П. Кобелева, Ю. А. Концевой, В. А. Курмачев, Л. А. Сейдман

Исследование однородности поверхностного сопротивления металлических пленок Ti, Al, Ni, Cr и Au на кремнии 33

И. Г. Пашаев

Изучение электрофизических свойств диодов Шотки, изготовленных на основе кремния с различными металлическими слоями 37

К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябкин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахметов, Т. Айтмуқан

Водородно-индуцированное скалывание пластин кремния с помощью электрохимического травления..... 40

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Ю. Н. Пархоменко, А. И. Белогорохов, А. П. Блиев, В. Г. Созанов

Наноразмерный кремний, изготовленный с использованием электролита HCl :HF : C₂H₅OH. 45

В. С. Левицкий, А. С. Леньшин, А. И. Максимов, Е. В. Мараева, В. А. Мошников

Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь–гель–методами 48

В. А. Терехов, Д. И. Тетельбаум, И. Е. Занин, К. Н. Панков, Д. Е. Спириин,

А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. В. Ершов

Дифракционные исследования формирования нанокристаллов кремния в структурах SiO_x/Si с ионной имплантацией углерода..... 54

И. П. Шилов, Л. Ю. Кочмарев, Н. Т. Ключник, М. Я. Яковлев

Планарные волноводы градиентного типа на основе наноразмерных слоев кварцевого стекла, полученные в микроволновой плазме пониженного давления 59

Т. Ю. Белик

Особенности пористого кремния полученного химическим травлением 65

CONTENTS AND ABSTRACTS 67

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 69

Список статей, опубликованных в 2012 г. 71

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЕКТРАХ ИК–ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ–28, 29 И 30 С ВЫСОКИМ ИЗОТОПНЫМ ОБОГАЩЕНИЕМ

© 2012 г. Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН

Представлены результаты исследования спектров ИК–поглощения мелких доноров и акцепторов в высокочистых монокристаллах стабильных изотопов кремния ^{28}Si (99,99%), ^{29}Si (99,92%) и ^{30}Si (99,97%), выращенных методом бестигельной зонной плавки. Определено содержание остаточных примесей бора, фосфора и мышьяка в исследуемых монокристаллах с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{12}$, $4 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12}$ ат/см³ соответственно. Результаты ИК–спектроскопического определения содержания мелких доноров и акцепторов хорошо согласуются с данными о концентрации свободных носителей заряда, полученными из измерений эффекта Холла. Изучены параметры линий поглощения примесей бора и фосфора в монокристаллах изотопов кремния. Показано, что изменение изотопного состава кремния приводит к сдвигу энергетического спектра мелких примесных центров в область высоких энергий с ростом атомной массы изотопа.

Ключевые слова: кремний, стабильные изотопы, монокристаллы, спектры ИК–поглощения, электроактивные примеси.

Введение

В последнее десятилетие активно развивается новое направление в технологии кремния — получение высокочистых кристаллов стабильных изотопов кремния [1, 2]. Проводятся исследования влияния изотопного состава на свойства кремния [3].

Наиболее сильное влияние на электрофизические и оптические свойства кремния оказывают примеси элементов III и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, создающие в запрещенной зоне кремния мелкие акцепторные и донорные уровни. Одним из эффективных методов определения электроактивных примесей в полупроводниках является абсорбционная ИК–спектроскопия. Изотопный состав кремния может заметно влиять на параметры полос ИК–поглощения в кристаллах [4, 5]. Поэтому при ИК–спектроскопическом определении электроактивных примесей необходимо учитывать изотопические эффекты.

Теоретическая зависимость энергии ионизации мелких доноров и акцепторов от средней изотопной массы изучена авторами работы

[4]. Показано, что сдвиг линий поглощения ^{30}Si относительно ^{28}Si составляет $(0,47 + 0,27) \text{ см}^{-1}$ и определяется изотопной зависимостью диэлектрической проницаемости (как $M^{-1/2}$, где M — средняя атомная масса) и эффективной массы носителей. Изотопное обогащение приводит к сужению линий и изменению энергии связи для бора и фосфора [5]. Степень изотопного обогащения ранее изученных образцов кремния ^{29}Si и ^{30}Si составляла ~90 %. Исследование высокочистых монокристаллов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si с более высокой степенью изотопного обогащения, с содержанием фоновых примесей кислорода и углерода $n \cdot 10^{15}$ ат/см³ позволяет продолжить изучение изотопных эффектов в энергетических спектрах примесей на новом уровне.

Образцы и методы исследования

Образцы изотопов кремния были получены по силановой технологии [1]. Монокристаллы выращивали методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона в кристаллографическом направлении (100). В исследуемых образцах ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si концентрация углерода и

кислорода составляла $<n \cdot 10^{15}$ ат/см³. Изотопный состав (табл. 1) определяли методом лазерной масс-спектрометрии [6].

Для сравнительных измерений использовали образцы кремния *p*- и *n*-типа проводимости природного изотопного состава, марок КДБ-12, КЭФ-4,5, а также образцы моноизотопного ²⁸Si (Si28-1) со степенью обогащения 99,98 % и ³⁰Si (99,74 %).

Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины диаметром 5—10 мм; для ^{nat}Si и ²⁸Si толщиной 1—3 мм, *n*- и *p*-типа проводимости, для ²⁹Si и ³⁰Si толщиной 1 мм *p*-типа проводимости.

Спектры поглощения кремния в диапазоне 200—700 см⁻¹ регистрировали с помощью Фурье-спектрометра IFS113v (Bruker), оснащенного детектором (DTGS с окном из полиэтилена), делителем пучка (лавсановая пленка 3,5 мкм), а также криостатом замкнутого цикла с оптическими окнами из КРС-5 для измерений при гелиевых температурах. Для наблюдения основных и компенсирующих примесей использовали межзонный подсвет от лампы накаливания. Измерения проводили путем накопления 100—500 сканов при спектральном разрешении 0,1—1 см⁻¹. Оценки концентрации электрически активных примесей по спектрам ИК-поглощения проводили с использованием калибровочных коэффициентов для кремния природного изотопного состава [7, 8].

Концентрацию нескомпенсированных носителей заряда определяли из измерений эффекта Холла. Погрешность измерений не превышала 20 %.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния изотопного состава кремния на параметры полос ИК-поглощения. На рис. 1 представлены спектры ИК-поглощения кристаллов ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si. Основной электроактивной примесью во всех образцах был бор. При межзонном подсвете в спектрах появлялись линии донорных примесей, основной из которых был фосфор. В спектрах наблюдались также линии мышьяка. Форма спектральных линий хорошо описывается функцией Лоренца. Из рис. 1 видно, что изменение изотопного состава образцов приводит к сдвигам полос поглощения. Полосы поглощения фосфора и бора в спектрах кремния ²⁹Si и ³⁰Si по сравнению с кремнием ²⁸Si сдвигаются в область высоких энергий с увеличением средней атомной массы приблизительно на 0,1 и 0,3 см⁻¹ соответственно.

Положения максимумов полос поглощения примесей бора и фосфора, а также их сдвиги, обусловленные изотопными эффектами, представлены в табл. 2. Точность определения положения максимумов пиков составила $\pm 0,01$ см⁻¹.

Сравнение с результатами работы [5], представленными в табл. 2, показало, что рассчитанные

нами сдвиги полос поглощения бора и фосфора в кремнии ²⁸Si относительно кремния ³⁰Si меньше на величину не менее $\sim 0,05$ — $0,1$ см⁻¹. Величина сдвига повышается с увеличением энергии переходов.

Известно, что параметры спектральных полос в изотопно-чистых кристаллах изменяются по сравнению с природным кремнием [5], поэтому необходимо исследовать не только положения максимумов, но и полуширину линий (FWHM — ширина пика на половине его высоты) примесного поглощения. Спектроскопические параметры наиболее интенсивных линий поглощения примесей бора и фосфора в монокристаллах изотопов кремния для спектрального разрешения 0,5 см⁻¹ приведены в табл. 3. Изменение полуширины полос по сравнению с ^{nat}Si составило 100 %.

В табл. 4 приведены спектральные характеристики линий, соответствующих переходам бора 2Г₈ и фосфора 2p₀, полученных описанием функцией Лоренца полос спектров образцов с различным изотопным обогащением. Из данных табл. 4 видно, что частоты максимумов полос сдвигаются в высокоэнергетическую область при увеличении средней атомной массы кремния.

Исследование формы линий поглощения бора и фосфора при различном спектральном разрешении, показало, что влияние изотопного состава на полуширину полос проявляется при разрешении $< 0,3$ см⁻¹.

Таблица 1

Изотопный состав исследуемых образцов кремния

Образец	Содержание изотопа, % (ат.)		
	²⁸ Si	²⁹ Si	³⁰ Si
²⁸ Si	99,9956	0,0042	0,00021
²⁹ Si	0,023	99,923	0,054
³⁰ Si	0,005	0,021	99,974

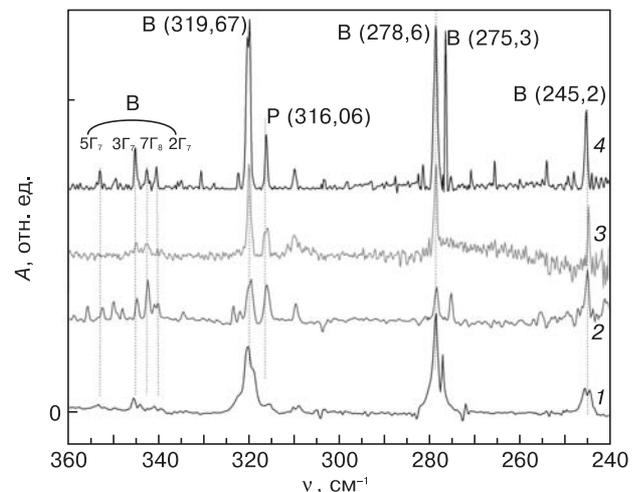


Рис. 1. Спектры поглощения примесей бора и фосфора в образцах изотопов кремния: 1 — ^{nat}Si; 2 — ²⁸Si; 3 — ²⁹Si; 4 — ³⁰Si

Таблица 2

**Положения максимумов линий поглощения и сдвиги частот примесей В и Р
в изотопно-обогащенном кремнии ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si**

Примесь	Обозначение перехода [9]	Положение максимума линий поглощения, см^{-1}			Сдвиг частоты линий поглощения, см^{-1}		
		^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{29}\text{Si})$	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{30}\text{Si})$	$\nu(^{28}\text{Si}) - \nu(^{30}\text{Si})$ [5]
Р	$2p_0$	275,27	*	275,33	*	-0,04	-0,06
	$2p_{\pm}$	315,99	316,01	316,06	-0,02	-0,06	-0,10
	$3p_0$	323,39	*	323,46	*	-0,07	0,10
В	$1\Gamma_8$	244,94	*	245,22	*	-0,28	*
	$2\Gamma_8$	278,26	278,42	278,56	-0,16	-0,30	-0,31
	$3\Gamma_8$	309,49	309,52	309,81	-0,30	-0,32	-0,32
	$1\Gamma_6$	319,34	319,40	319,67	-0,06	-0,33	-0,35
	$1\Gamma_7$	320,15	320,31	320,440	-0,16	-0,29	-0,31
	$4\Gamma_8$	322,04	322,06	322,300	-0,03	-0,28	-0,37
	$5\Gamma_8$	334,47	334,58	334,77	-0,12	-0,30	-0,36
	$2\Gamma_7$	340,07	340,32	340,35	-0,05	-0,28	-0,38
	$7\Gamma_8$	342,30	342,46	342,49	-0,16	-0,19	*
	$3\Gamma_7$	344,77	*	345,11	*	-0,33	-0,38
	$5\Gamma_7$	352,56	*	352,92	*	-0,36	-41

* Не определялось.

Таблица 3

**Положения максимумов и полуширины наиболее интенсивных линий поглощения примесей В и Р
в монокристаллах изотопов кремния для спектрального разрешения $0,5 \text{ см}^{-1}$**

Изотоп	$\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}						
	Бор				Фосфор			
natSi	320,09	2,48	278,70	2,20	316,34	2,11	275,07	1,90
^{28}Si	319,35	1,20	278,33	0,53	316,03	0,82	275,06	0,78
^{29}Si	319,89	1,16	278,43	1,02	316,07	1,71	276,12	0,76
^{30}Si	320,12	1,26	278,68	1,04	316,05	0,81	276,27	0,51

При разрешении 1 и $0,5 \text{ см}^{-1}$ значения полуширины полос составляют $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. При разрешении $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ полосы сужаются, минимальные значения полуширины составляют $0,2 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах образцов, обогащенных изотопами ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , положения максимумов линий фосфора и бора в пределах погрешности совпадают с данными работ [5, 10] для природного и изотопно-обогащенного кремния. Изотопические сдвиги полос поглощения бора и фосфора в ^{28}Si относительно кремния ^{30}Si невелики и не превышают $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$, а полуширина полос поглощения определяется спектральным разрешением.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы поглощения 320, 316 и 382 см^{-1} для примесей бора, фосфора и мышьяка соответственно, можно использовать для определения их концентрации в изотопно-обогащенном кремнии,

с использованием методики, основанной на вычислении площади под кривой.

Определение содержания электрически активных примесей в монокристаллах изотопов кремния. Для определения концентрации примесей бора и фосфора регистрировали спектры образцов ^{29}Si и ^{30}Si при температуре 16 К со спектральным разрешением $0,5$ и 1 см^{-1} . Содержание электрически активных примесей определяли, основываясь на подходах, изложенных в стандарте АСТМ. Базовые линии для обнаруженных примесей проводили в соответствии со стандартом для кремния природного изотопного состава [11] (рис. 2). Для определения содержания электрически активных примесей использовали градуировочные коэффициенты из работ [7, 8] для кремния природного изотопного состава.

Концентрации примесей бора и фосфора были вычислены для образцов кремния ^{29}Si и ^{30}Si .

Таблица 4

Характеристики полос поглощения в области 278 см^{-1} в спектрах образцов с различным изотопным обогащением для спектрального разрешения $\text{res } 0,5\text{ см}^{-1}$

Изотоп	$\nu, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	$\nu, \text{см}^{-1}$	FWHM, см^{-1}	
	Бор		Фосфор		
^{28}Si :	99,91 %	278,32	1,2	275,10	0,57
	99,995 %	278,26	0,83	275,09[5]	—
^{29}Si :	91,37 % [5]	278,44	—	275,13	—
	99,97 %	278,51	0,70	275,0	0,98
^{30}Si :	89,80 % [5]	278,57	—	275,147	—
	99,74 %	278,79	0,80	275,23	0,97
	99,92 %	278,68	0,86	275,33	0,79

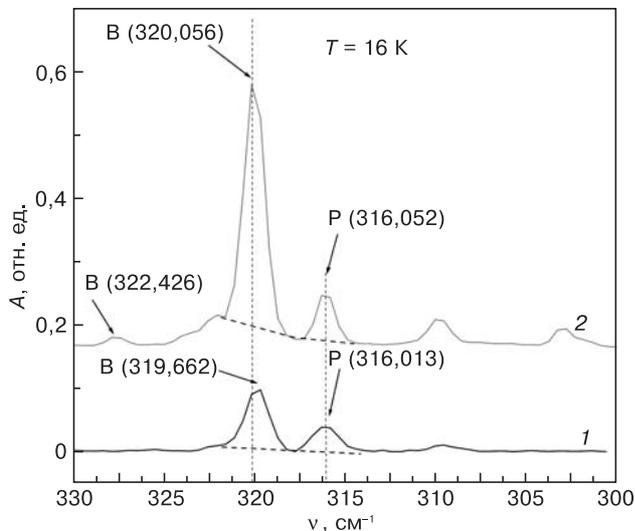


Рис. 2. Базовые линии в спектрах поглощения образцов изотопно-обогащенного кремния ^{29}Si (1) и ^{30}Si (2). Разрешение — 1 см^{-1}

В ИК-спектрах образца ^{30}Si была найдена линия при 382 см^{-1} , которая отнесена к примеси мышьяка. Сдвиг максимума этой линии в ^{30}Si относительно спектра кремния ^{28}Si составил $0,3\text{ см}^{-1}$. По площади под кривой была определена концентрация примеси мышьяка.

Результаты определения содержания примесей бора, фосфора и мышьяка в кремнии природного изотопного состава и в изотопно-обогащенном кремнии представлены в табл. 5.

Проверку правильности проводили путем сопоставления данных о суммарной концентрации электрически активных примесей, полученных методом ИК-спектроскопии, с результатами определения концентрации свободных носителей из измерений эффекта Холла (табл. 6). Результаты измерений эффекта Холла согласуются с данными

Таблица 5

Содержание примесей В, Р и As в образцах кремния, обогащенного изотопами, по данным ИК-спектроскопии

Образец	В, ат/см ³	Р, ат/см ³	As, ат/см ³
КДБ-12	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$
КЭФ-4,5	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$
^{28}Si	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$	$< 4 \cdot 10^{11}$	$< 1 \cdot 10^{12}$
^{29}Si	$(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{13}$	$(7,7 \pm 0,3) \cdot 10^{12}$	$< 5 \cdot 10^{12}$
^{30}Si	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$	$(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{12}$

Таблица 6

Результаты определения концентрации нескомпенсированных носителей заряда

Образец	Концентрация нескомпенсированных носителей заряда, ат/см ³	
	ИК-спектроскопия	Эффект Холла
natSi	$(8,4 \pm 1,3) \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{15}$
^{28}Si	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{13}$
^{29}Si	$(7,2 \pm 1,1) \cdot 10^{13}$	$8,8 \cdot 10^{13}$
^{30}Si	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{14}$

Таблица 7

Пределы обнаружения метода ИК-спектроскопии для примесей В, Р и As в образцах изотопно-обогащенного кремния

Изотоп кремния	Предел обнаружения, ат/см ³		
	В	Р	As
^{28}Si	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{12}$
^{29}Si	$2 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$
^{30}Si	$4 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$

ИК-спектроскопии в пределах погрешности эксперимента.

Погрешность ИК-спектроскопического определения примесей бора, фосфора и мышьяка не превышала 15 %. Возможность определения содержания бора в кремнии, обогащенном ^{28}Si изотопом с помощью коэффициента для кремния природного состава, была показана авторами работы [10].

Пределы обнаружения примесей бора, фосфора и мышьяка в образцах изотопно-обогащенного кремния (табл. 7) были определены по 3σ -критерию для вероятности 0,95 по уровню шума вблизи линий поглощения.

Заключение

В оптическом диапазоне $200\text{—}500\text{ см}^{-1}$ при температуре $T = 16\text{ К}$ исследованы спектры ИК-поглощения изотопно-высокообогащенного кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si . Определены изотопические сдвиги

максимумов полос поглощения фосфора и бора в кремнии ^{29}Si и ^{30}Si относительно ^{28}Si .

Изучена форма полос поглощения примесей бора и фосфора при 278 и 275 cm^{-1} в образцах с разным изотопным составом. Установлена зависимость частот максимумов линий поглощения от средней атомной массы изотопов кремния.

Достигнуты пределы обнаружения для примесей бора, фосфора и мышьяка в изотопно-обогащенном кремнии ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si — $1 \cdot 10^{12}$, $4 \cdot 10^{11}$ и $1 \cdot 10^{12}$ ат/см³ соответственно.

Библиографический список

1. **Девярых, Г. Г.** Высокоочищенный монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г. Г. Девярых, А. Д. Буланов, А. В. Гусев, И. Д. Ковалев, В. А. Крылов, А. М. Потапов, П. Г. Сенников, С. А. Адамчик, В. А. Гавва, А. П. Котков, М. Ф. Чурбанов, Е. М. Дианов, А. К. Калитеевский, О. Н. Годисов, Х.-Й. Поль, П. Беккер, Х. Риман, Н. В. Абросимов // ДАН. – 2008. – Т. 421, № 1. – С. 61–64.
2. **Гусев, А. В.** Получение монокристаллического моноизотопного кремния-29 / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев, А. М. Потапов, В. Г. Плотноченко // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 773–776.
3. **Cardona, M.** Isotope effects on the optical spectra of semiconductors / M. Cardona, M. L. Thewalt // Rev. of Modern Phys. – 2005. – N 77. – P. 1173–1224.

4. **Karaiskaj, D.** Dependence of the ionization energy of shallow donors and acceptors in silicon on the host isotopic mass / D. Karaiskaj, T. A. Meyer, M. L. W. Thewalt, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 7. – P. 121201–1–4.

5. **Steger, M.** Shallow impurity absorption spectroscopy in isotopically enriched silicon / M. Steger, A. Yang, D. Karaiskaj, M. L. W. Thewalt, E. E. Haller, J. W. Ager III, M. Cardona, H. Riemann, N. V. Abrosimov, A. V. Gusev, A. D. Bulanov, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl // Ibid. – 2009. – V. 79. – P. 205210–1–7.

6. **Ковалев, И. Д.** Измерение изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии / И. Д. Ковалев, А. М. Потапов, А. Д. Буланов // Масс-спектрометрия. – 2004. – Т. 1, № 1. – С. 37–44.

7. **Baber, S. Ch.** Net and total shallow impurity analysis of silicon by low temperature fourier transform infrared spectroscopy / S. Ch. Baber // Thin solid films. – 1980. – V. 72, Iss. 1. – P. 201–210.

8. **Kolbesen, B. O.** Simultaneous determination of the total content of boron and phosphorus in high-resistivity silicon by IR spectroscopy at low temperature / B. O. Kolbesen // Appl. Phys. Lett. – 1975. – V. 27. – P. 353–355.

9. **Lewis, R. A.** Spectroscopic and piezospectroscopic studies of the energy states of boron in silicon / R. A. Lewis, P. Fisher, N. A. McLean // Australian J. Physics. – 1994. – V. 47. – P. 329–360.

10. **Zakel, S.** Infrared spectrometric measurement of impurities in highly enriched ^{28}Si / S. Zakel, S. Wundrack, H. Niemann, O. Rienitz, D. Schiel // Metrologia. – 2011. – V. 48. – P. 14–19.

11. ASTM Designation: F 1630–00 Standard test method for low temperature FT-IR analysis of single crystal silicon for III-V impurities. – P. 1–7.

УДК 621.315.592

РАССЛОЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА GeSi НА ПОДЛОЖКАХ GaAs И Si

© 2012 г. **Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба**
Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины

Введение

Интерес к твердым растворам GeSi вызван разнообразием их электронных, оптических и механических свойств, которые определяются составом твердого раствора и перспективностью использования для создания приборов, способных работать в условиях повышенной радиации. Гетеросистемы на основе твердых растворов германий—кремний на разных подложках изучают с целью создания солнечных элементов, приемников излучения и других фотоэлектрических приборов. Наноструктурные гетеросистемы с твердым раствором $\text{Ge}_{0,25}\text{Si}_{0,75}$ на Si используют для производства сверхвысокочастотных транзисторов и фотоприемников. В процессе изготовления гетеросистем в них

возникают внутренние механические напряжения (ВМН). Это сопровождается генерацией структурных дефектов на границе раздела (ГР) пленка—подложка, приводит к изгибу гетеросистемы, ухудшает характеристики приборов и снижает их надежность [1].

Работа посвящена исследованию электронных, оптических и механических свойств гетеросистем с пленками твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подложках GaAs и Si, выявлению особенностей их электронной зонной структуры, релаксации ВМН в зависимости от состава пленки и типа подложки, а также влияния на них γ -облучения. Цель работы — повышение качества гетеросистем за счет снижения уровня ВМН в них, а также выявление возможности получения гетеросистем без деформации

Изучены электронные, оптические и механические свойства гетеросистем $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ на подложках GaAs ($x = 0 \div 0,04$) и Si ($x = 0,75$). Исследования проводили с помощью модуляционной спектроскопии электроотражения света для пленок и подложек, классической спектроскопии в области собственного поглощения пленок, измерения кривизны гетеросистем для определения знака и величины внутренних механических напряжений в них. Установлено изменение состава твердого раствора с образованием новых структур как в процессе осаждения пленок, так и под влиянием γ -облучения. Найдена возможность уменьшения внутренних механических напряжений и улучшения электронных параметров пленки и подложки на границе раздела, а также получения гетеросистем с твердым раствором без деформации изгиба.

Ключевые слова: гетероструктуры, твердые растворы GeSi, γ -облучение, электроотражение, релаксация механических напряжений.

изгиба, которая усложняет фотолитографический процесс при изготовлении приборов.

Методика эксперимента

Гетеросистемы $Ge_{1-x}Si_x/GaAs$ получены термическим осаждением в вакууме специально подготовленных сплавов $Ge_{1-x}Si_x$ с $x = 0 \div 4$ % (ат.), а $Ge_{1-x}Si_x/Si$ ($x = 0,75$) — CVD-методом. В гетеросистемах на подложке GaAs толщина пленки составляла 0,1—2 мкм, на Si — 100 нм. Основным методом исследования выбрана модуляционная спектроскопия электроотражения (ЭО) света, так как возможность выделения полезного сигнала из бесструктурного фона сделала этот метод самым чувствительным к выявлению особенностей зонной структуры полупроводника, ее изменению под влиянием ВМН и внешних воздействий [2, 3]. Использовали также классическую спектроскопию поглощения света, измеряли профиль изгиба гетеросистем для определения знака и величины ВМН σ в пленке.

Измерения спектров ЭО проведены при комнатной температуре в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым противоэлектродом на частоте модуляции 1 кГц. Они записаны в спектральной области 1,3—3,5 эВ, которая включает прямые переходы E_1 для Ge, E_0 для GaAs и E_0' для Si. Электроли-

том служил водный 0,1N-раствор хлористого калия. Трехточечным методом Аспнеса [4] рассчитывали энергию прямых оптических переходов (ширину запрещенной зоны E_g), параметр столкновительного уширения спектра Γ , время энергетической релаксации носителей заряда $\tau = \hbar/\Gamma$. Параметры Γ и τ определяются рассеянием возбужденных светом носителей заряда на фононах, примесях и дефектах структуры, т. е. характеризуют структурное совершенство полупроводника. Изменение E_g в сравнении с ненапряженными образцами позволяло определить знак и величину ВМН как в пленке, так и в подложке.

Знак и величину ВМН σ в пленке определяли также по изгибу гетеросистемы с использованием формулы Стоуни [5]

$$\sigma = Ed^2[6(1 - \nu)Rt]^{-1}, \tag{1}$$

где E и ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки; d — ее толщина; t — толщина пленки; $R = m^2(8l)^{-1}$; l — стрела прогиба гетеросистемы; m — хорда, соединяющая концы дуги окружности радиуса R . Напряжения в пленке сжимающие, если она находится на выпуклой стороне подложки. Профили изгиба гетеросистем записывали на профилографах M-252 и Talesurf.

Экспериментальные результаты

Пленки имели монокристаллическую структуру и дырочный тип проводимости. В спектрах поглощения пленок Ge на GaAs в области прямого перехода в центре зоны Бриллюэна при энергиях меньше E_g наблюдали экспоненциальный ход коэффициента поглощения k :

$$k = \exp\left(\frac{E_g - E}{\Delta}\right), \tag{2}$$

нехарактерный для кристаллов объемного германия. Характеристическая энергия Δ не зависела от температуры измерения в области 4—300 К. В пленках твердого раствора с увеличением x параметры Δ и Γ , протяженность экспоненциального участка тоже возрастали. Добавка кремния к германию приводила к разупорядочению пленки и появлению хвостов плотности состояний в ее запрещенной зоне. Для подложки GaAs в области ГР параметр Γ имел минимальное значение при $x = 0,02$. Величина τ для пленок уменьшалась с увеличением x , а для подложки она имела наибольшее значение при $x = 0,02$ (рис. 1 и 2).

Результаты можно объяснить следующим образом. Несоответствие параметров решетки Ge и GaAs составляет 0,07 %, а коэффициенты их термического расширения совпадают в широкой температурной области (4,2—800 К). Небольшая добавка кремния к германию позволяет устранить в пленке напряжения

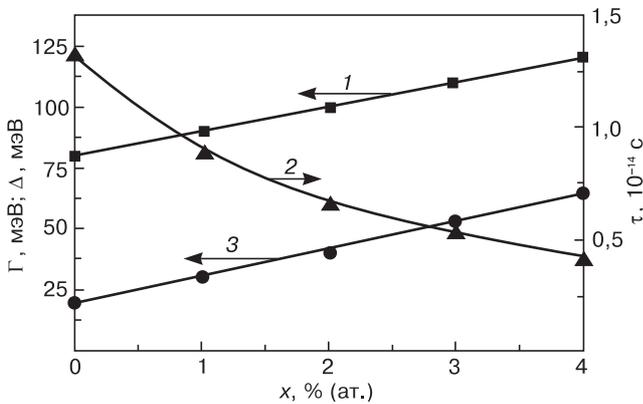


Рис. 1. Зависимости электронных параметров пленок в гетеросистемах $Ge_{1-x}Si_x/GaAs$ от состава твердого раствора x : 1 — Γ ; 2 — τ ; 3 — Δ

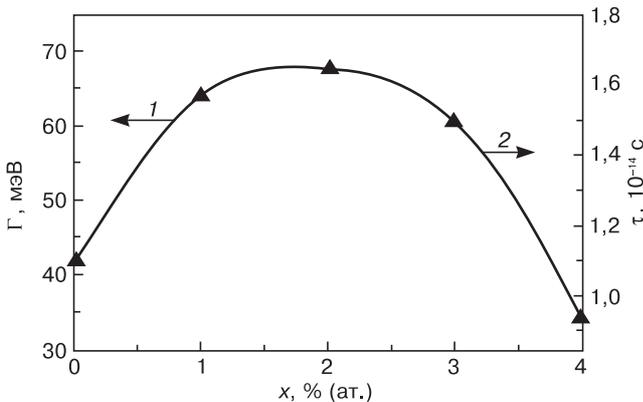


Рис. 2. Зависимости электронных параметров границы раздела в гетеросистемах $Ge_{1-x}Si_x/GaAs$ от состава раствора x : 1 — Γ ; 2 — τ

несоответствия. Анализ профилограмм гетеросистем при разном значении x показал, что знак и величина изгиба, т. е. ВМН, зависят от состава пленки. При $x < 0,02$ пленка сжата (она находится на выпуклой стороне подложки), при $x > 0,02$ — растянута, а при $x = 0,02$ гетеросистема распрямилась, следовательно, $\sigma = 0$. Значение σ изменялось от $2 \cdot 10^8$ Па ($x = 0$) до $-2,2 \cdot 10^8$ Па ($x = 0,04$). Увеличение параметра Γ и уменьшение τ с ростом x в пленке происходит вследствие разупорядочения ее структуры при добавлении Si в решетку Ge. В подложке GaAs при $x = 0,02$ генерация технологических дефектов на ГР минимальна, наблюдаются минимальное значение Γ и максимальное τ вследствие отсутствия ВМН в гетеросистеме.

Результаты исследования ЭО пленок твердых растворов при послонном их утонении посредством анодного травления в электролитической ячейке показали, что состав пленок не меняется при $x = 0,02$ (спектр остается постоянным). При другом составе пленок их поверхность обогащалась германием (при $x < 0,02$) или кремнием (при $x > 0,02$), что следовало из энергетического положения сигнала ЭО от твердого раствора.

Гетеросистемы без ВМН более стабильны к γ -облучению. В Ge/GaAs ($x = 0$) сигнал ЭО от ГР сдвигался в область меньших энергий под влиянием облучения, что соответствует снижению уровня ВМН в подложке. Наблюдалось также упорядочение ГР в Ge—GaAs под действием γ -облучения. Спектр ЭО заметно сужался (рис. 3, а). При составе твердого раствора $x = 0,02$ спектральное положение пиков ЭО от подложки на ГР не изменяется (рис. 3, б). Таким образом, свойствами гетеросистем Ge_{1-x}Si_x/GaAs для перевода их в более равновесное состояние можно управлять, изменяя состав твердого раствора или используя радиационную обработку.

Для перевода гетеросистем с твердым раствором Ge_{0,25}Si_{0,75} на подложке Si в более равновесное состояние использовали облучение γ -квантами ⁶⁰Co. Сигнал ЭО измеряли одновременно от пленки и подложки. На рис. 4 приведены спектры ЭО наноструктур Ge_{0,25}Si_{0,75} до (а) и после (б) облучения. В отличие от Ge и GaAs, в Si E_g в центре зоны Бриллюэна не возрастает, а уменьшается при деформации сжатия [6].

С увеличением дозы γ -облучения ВМН в подложке плавно релаксировали. Это проявлялось в увеличении энергии перехода для подложки до значения 3,38 эВ, которое соответствует ненапряженной поверхности Si [7]. Следовательно, ВМН в гетеросистеме на ГР отсутствуют при больших дозах облучения. Отсутствие их в пленке при облучении гетеросистемы дозами $(1,5—1,9) \cdot 10^7$ Р подтверждается измерением их профиля до и после облучения. С ростом дозы облучения они постепенно распрямлялись. Результаты измерения электронных и механических параметров гетеросистемы Ge_{0,25}Si_{0,75} в

зависимости от дозы облучения приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Из формы спектра, приведенного на рис. 4, следует, что до облучения гетеросистемы в спектрах ЭО регистрировали одиночные сигналы от пленки (2,7—3,2 эВ) и подложки (3,2—3,5 эВ). После облучения, кроме сигнала от подложки, появились дополнительные пики в энергетической области спектра, соответствующей пленке (2,6—3,2 эВ). С увеличением дозы облучения их количество возрастало. На рис. 5 видно четыре таких пика от пленки: 3,10 эВ (1),

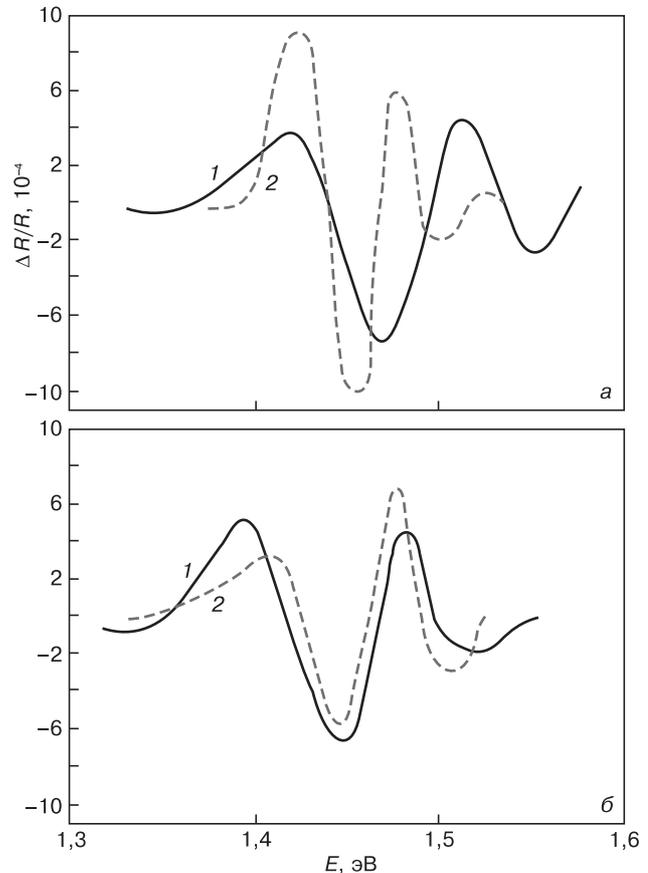


Рис. 3. Спектры ЭО границы раздела в гетеросистеме Ge/GaAs (а) и Ge_{0,98}Si_{0,02} (б) до (1) и после (2) γ -облучения дозой 10^7 Р

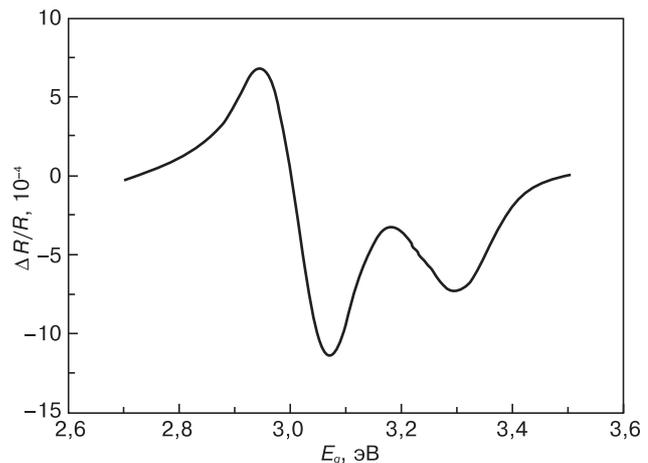


Рис. 4. Спектр ЭО исходной структуры Ge_{0,25}Si_{0,75}/Si

Таблица 1

**Электронные параметры гетеросистемы
Ge_{0,25}Si_{0,75}/Si при разных дозах γ-облучения**

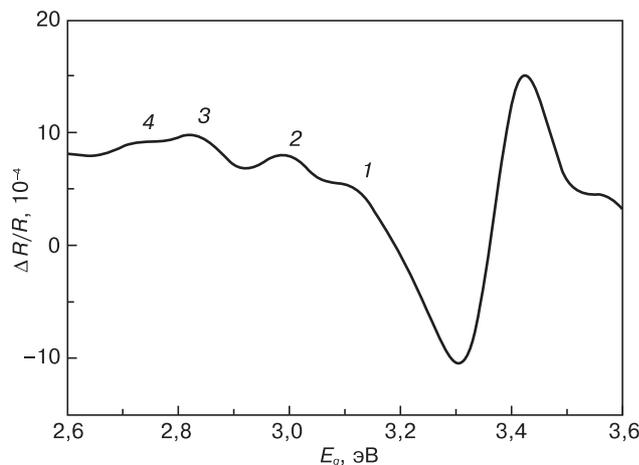
Доза облучения, 10 ⁶ Р	Γ*, мэВ	τ*, 10 ⁻¹⁴ с	E _{gSi} , мэВ	ΔE _{gSi} , мэВ
0	180	3,6	3,30	80
10 ⁶	152	4,3	3,33	50
5 · 10 ⁶	148	4,4	3,36	20
9 · 10 ⁶	134	4,9	3,37	10
1,5 · 10 ⁷	130	5,0	3,38	0
1,9 · 10 ⁷	123	5,3	3,38	0

*Для подложки.

Таблица 2

**Механические параметры гетеросистемы
Ge_{0,25}Si_{0,75}/Si при разных дозах γ-облучения**

Доза облучения, 10 ⁶ Р	σ _{ЭО} (подложка), 10 ⁸ Па	Радиус изгиба, м	Кривизна, м ⁻¹	σ _Р (пленка), ГПа
0	5,3	20	0,050	1,53
10 ⁶	3,3	25	0,040	1,22
5 · 10 ⁶	1,3	40	0,025	0,76
9 · 10 ⁶	0,7	100	0,010	0,30
1,5 · 10 ⁷	0	∞	0	0
1,9 · 10 ⁷	0	∞	0	0

Рис. 5. Спектр ЭО структуры Ge_{0,25}Si_{0,75}/Si после ее облучения γ-квантами ⁶⁰Со дозой 1,9 · 10⁷ Р

2,94 эВ (2), 2,83 эВ (3) и 2,71 эВ (4). Отсутствие ВМН при такой дозе облучения в гетеросистеме позволило определить состав твердого раствора в пленке по энергетическому положению пиков в спектре ЭО в зависимости от x [8]. Этим значениям энергии оптических переходов соответствуют следующие значения x : 0,8 (1), 0,67 (2), 0,58 (3), и 0,48 (4). На основе этого было сделано заключение, что γ-облучение, начиная с дозы 1,5 · 10⁷ Р, привело не только к уменьшению ВМН

в гетеросистеме и упорядочению вследствие этого ГР. Оно изменило также состав пленки по толщине (произошло ее расслоение). Атомы Si сместились к подложке кремния, а атомы Ge — к свободной поверхности пленки. Возрастание x на ГР способствовало лучшему согласованию пленки с подложкой, переходу гетеросистемы в более равновесное состояние за счет устранения ВМН, а также улучшению электронных параметров исходной гетеросистемы Ge_{0,25}Si_{0,75}/Si.

Заключение

Переход гетеросистем с пленками твердых растворов GeSi в более равновесное состояние как в процессе их получения, так и в результате радиационного воздействия на гетеросистемы сопровождается релаксацией внутренних механических напряжений и повышением качества границы раздела пленка—подложка. Установлено, что в гетеросистемах Ge_{1-x}Si_x/GaAs это происходит при добавлении в решетку германия 2 % (ат.) Si. Для других составов твердого раствора наблюдается ее расслоение: при $x < 0,02$ граница раздела обогащается кремнием, а при $x > 0,02$ он диффундирует к поверхности пленки.

В тонких пленках твердого раствора Ge_{0,25}Si_{0,75} на Si граница раздела обогащается кремнием для уменьшения напряжений несоответствия в гетеросистеме. Выявлено, что расслоение пленки происходит не в процессе ее осаждения, а под действием γ-облучения вследствие радиационно-стимулированной диффузии атомов кремния к подложке при стремлении гетеросистемы к переходу в более равновесное состояние (самоорганизации).

Показана возможность изготовления гетеросистем с твердым раствором SiGe без деформации изгиба, которая обычно усложняет процесс фотолитографии при изготовлении приборов.

Библиографический список

1. **Конакова, Р. В.** Влияние однородности твердого раствора Ge_{1-x}Si_x на выход годных ЛПД-диодов / Р. В. Конакова, Л. А. Матвеева, Ю. А. Тхорик // Материалы VI координационного совещания по исследованию и применению сплавов кремний—германий — Тбилиси, 1986. — С. 84.
2. **Кардона, М.** Модуляционная спектроскопия / М. Кардона — М.: Мир, 1972. — С. 100.
3. **Тягай, В. А.** Электроотражение света в полупроводниках / В. А. Тягай, О. В. Снитко — Киев: Наукова думка, 1990. — С. 174.
4. **Aspnes, D. E.** Third-derivate modulation spectroscopy with low-field electroreflectance / D. E. Aspnes // Surf. Sci. — 1973. — V. 28. — P. 418—442.
5. **Гофман, Р. У.** Физика тонких пленок / Р. У. Гофман — М.: Мир, 1968. — Т. III. — С. 239.
6. **Панков, Ж.** Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков — М.: Мир, 1973. — Приложение II. — С. 436.
7. **Holiney, R. Yu.** Investigation of the undersurface damaged layers in silicon wafers / R. Yu. Holiney, L. A. Matveeva, E. F. Venger // Semiconductor phys., quantum electronics and optoelectronics. — 1999. — V. 2, N 4. — P. 10—12.
8. **Венгер, Е. Ф.** Оптические свойства и энергетический спектр гетеросистемы Si_xGe_{1-x}/GaAs / Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева // Неорган. материалы. — 1997. — Т. 33, вып. 2. — С. 153—157.

УДК 621.315.592:548.4

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ МУЛЬТИКРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА—СТОКБАРГЕРА

© 2012 г. С. М. Пещерова, Л. А. Павлова,
А. И. Непомнящих, И. А. Елисеев, Ю. В. Сокольников
*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук*

Исследованы особенности распределения примесей в кристаллах мультискремния, выращенных из металлургического рафинированного кремния вертикальным методом Бриджмена—Стокбаргера. Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа проведены комплексные исследования химического состава металлургического кремния и слитков мультискремния, выращенных при различных условиях кристаллизации. Изучены размеры и характер распределения микровключений на полированных, травленных поверхностях и сколах кристаллов мультискремния. Выявлены многокомпонентные (состоящие из трех и более элементов) микровключения размером до 100 мкм в слитках мультискремния, выращенных при высоких скоростях (1,5 см/ч) кристаллизации, и малокомпонентные микровключения размером до 1 мкм в слитках мультискремния, полученных при скоростях кристаллизации от 0,5 до 1 см/ч.

Ключевые слова: мультискремний, направленная кристаллизация, метод Бриджмена—Стокбаргера, примеси в мультискремнии, микровключения.

Введение

Условия кристаллизации (скорость роста кристалла, частота вращения тигля, температурный градиент, время и температура выдержки расплава и др.) и концентрации примесей в металлургическом рафинированном кремнии определяют процессы формирования столбчатой структуры мультискремния и ее дефектов: границ зерен, дислокаций, микродефектов, включений примесей и т. д. [1—3]. В мультискремнии из металлургического рафинированного кремния присутствуют примеси В, Р, С, О, Al, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Ni, Co, V, Fe, Ti, Zr и др. Микровключения с высокими концентрациями примесей являются следствием концентрационных переохлаждений, возникающих в расплаве металлургического рафинированного кремния в процессе кристаллизации мультискремния. Следовательно, изучение составов, размеров и других свойств микровключений является необходимым для определения параметров контроля качества получаемых слитков, их структурных и электрофизических параметров, обусловленных, в свою очередь, режимами процесса кристаллизации и химическим составом исходного сырья (металлургического рафинированного кремния).

Материалы и методы исследований

Исследуемые кристаллы мультискремния получены из одной партии металлургического рафинированного кремния (ЗАО «Кремний», г. Шелехов, Иркутская обл.) в экспериментальной ростовой установке СЗВН-20 при различных скоростях перемещения и вращения. В табл. 1 приведены основные ростовые параметры кристаллов мультискремния (скорости перемещения v_p , частоты вращения v_r , время выдержки расплава t) и характеристики химического состава (средние суммарные значения концентраций примесей $\Sigma(\text{imp.})$ и процентный вклад в эти значения элементов примесей В, Р, Fe, Al, Ca).

Данные по химическому составу кристаллов получены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Концентрации элементов (В, Al, Mg, Р, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr и Pb) определены для каждой пробы во всех десяти исследуемых кристаллах мультискремния (рис. 1). Согласно схеме, изображенной на рис. 1, пробы вырезаны через равные расстояния (≈ 1 см) вдоль направления роста слитков. Средние значения суммарных концентраций примесей $\Sigma(\text{imp.})$ в кристаллах

Таблица 1

Параметры роста кристаллов мультикремния и концентрации примесей в них

Кристалл	$\Sigma(\text{imp.})$	v_p , см/ч	v_r , об/мин	t , ч	В		Р		Fe		Ca		Al	
					%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm
Крс10	944,5	1,5	1	1	1	12,5	3	25,5	67	625,8	4	35,1	6	54,2
Крс11	631,5	1,5	1	1	2	12,3	4	28	63	391,4	5	30,5	8	41,3
Крс30	47,6	1	0,1	1	25	11,4	53	24,9	3	1,6	6	3	11	5
Крс16	45,2	0,5	1	1	6	6	8	8,3	2	2,1	79	86,1	3	3,5
Крс27	108	0,5	0,5	1,5	29	12,8	33	14,2	11	5,1	0	0,1	17	7,8
Крс39Н	31,7	0,5	0	1,5	26	8,7	35	11,5	4	1,5	9	2,9	12	4,1
Крс43Н	37	0,5	0	1,5	31	10	30	9,6	4	1,2	9	2,9	10	3,2
Крс38Н	33,4	0,5	0,1	1,5	30	11,2	27	10,1	9	3,5	7	2,4	20	7,3
Крс42Н	41,6	0,5	0,1	1,5	28	10,3	9	3,1	34	11,9	8	3	16	6
Крс44Н	36,3	0,5	0,2	1,5	32	13	24	10	7	3,1	18	7,5	12	5

Примечание. $\Sigma(\text{imp.})$ — среднее суммарное значение концентраций примесей, рассчитанное из восьми проб из слитка мультикремния (рис. 1). Элемент: % — процентный вклад средней из восьми проб концентрации (ppm) элемента в $\Sigma(\text{imp.})$.

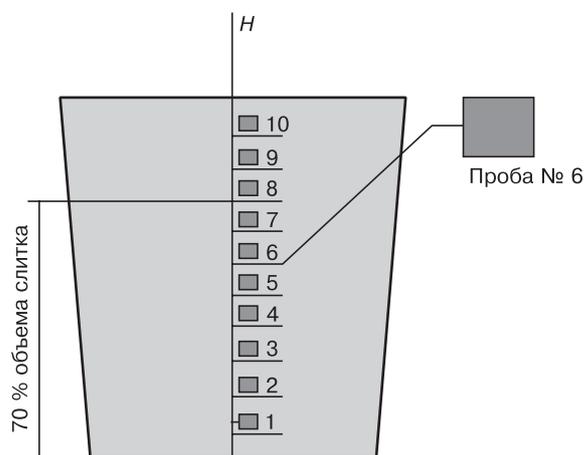


Рис. 1. Схематическое изображение диаметрального разреза слитка мультикремния.
Н — высота слитка

мультикремния представляют собой суммарные концентрации всех регистрируемых в пробах элементов, значения которых усреднены в соответствии с количеством анализируемых проб [4]. В расчетах принимали участие пробы только из нижней части слитка, составляющей порядка 70 % объема кристалла. Оставшиеся 30 % не представляют интереса для данного исследования, так как в этой части происходит накопление примесей, отесняемых фронтом кристаллизации. Микровключения на поверхностях проб, относящихся к верхним частям слитков (пробы № 8—10) исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [5]. Анализируемые поверхности проб полированы алмазной пастой и очищены от возможных внешних загрязнений ультразвуком в дистиллированной воде. Исследованы также сколы проб мультикремния и кристаллов металлургического рафинированного кремния. Получены изображения поверхностей анализируемых объектов в обратно рассеянных и вторичных элек-

тронах, а также в рентгеновских лучах элементов. При больших увеличениях (более $\times 1000$) следует иметь в виду возможную размытость границ включения, поскольку диаметр зонда составляет 1 мкм, а область возбуждения может быть значительно больше в зависимости от элементного состава матрицы. Содержание элементов в микровключениях определено с помощью энергодисперсионного спектрометра EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония). При измерениях с помощью энергодисперсионного спектрометра регистрируются интенсивности всех элементов, составляющих вещество, и сумма концентраций всех элементов нормируется на 100 %.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены концентрации основных элементов, присутствующих в металлургическом рафинированном кремнии, являющемся сырьем для выращивания кристаллов мультикремния. Также указаны процентные соотношения элементов в пробах металлургического рафинированного кремния. Из табл. 2 видно, что металлургический кремний, используемый в качестве сырья, более или менее однороден по своему составу.

При исследовании кристаллов кремния методом РСМА на поверхностях сколов кристаллов были обнаружены микровключения. Изображения поверхности скола металлургического кремния с микровключениями при различных увеличениях приведены на рис. 2. Содержание железа в микровключениях в среднем составляет 70 %, элементы Ti и V в сумме составляют 13 %, Mn — 4 %, Zr — 5 %, Ni — 3 % и Cr — 0,3 %. Соотношения данных элементов во включениях хорошо согласуются с процентными долями этих элементов в суммарных значениях концентраций примесей (см. табл. 2), определенных методом ICP-MS. Таким образом, все

Концентрации элементов примесей в пробах кристаллов металлургического рафинированного кремния

Элемент	Предел обнаружения	Kr(1)		Kr(2)		Kr(3)		P	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
B	1,6	11,7	1	11,4	1	7,9	0	11,4	0
Mg	1,9	3,68	0	7,33	0	3,73	0	9,59	0
Al	9,5	176	9	149	8	111,4	6	240	10
P	1,9	22,3	1	21,3	1	14,9	1	21,4	1
Ca	28	66,3	3	67,4	4	45,7	3	106	4
Ti	0,9	107	5	90	5	99	5	123	5
V	0,2	152	8	135	8	143	8	173	7
Cr	4,8	6,98	0	5,03	0	6	0	7,16	0
Mn	0,3	84	4	76	4	80	4	100	4
Fe	19	1234	61	1076	61	1155	65	1471	61
Ni	3,2	55,4	3	48,7	3	52	3	70,2	3
Cu	0,6	15,4	1	12,6	1	14	1	20,4	1
Zr	0,09	81,6	4	69,3	4	75,4	4	91,5	4
Σ	—	2016,43	100	1769,12	100	1808,1	100	2445,11	100

Примечание. Kr(1), Kr(2), Kr(3) — пробы кристаллического металлургического рафинированного кремния; P — 38 кристаллов металлургического рафинированного кремния, истертые в порошок в карбид-вольфрамовой ступке.

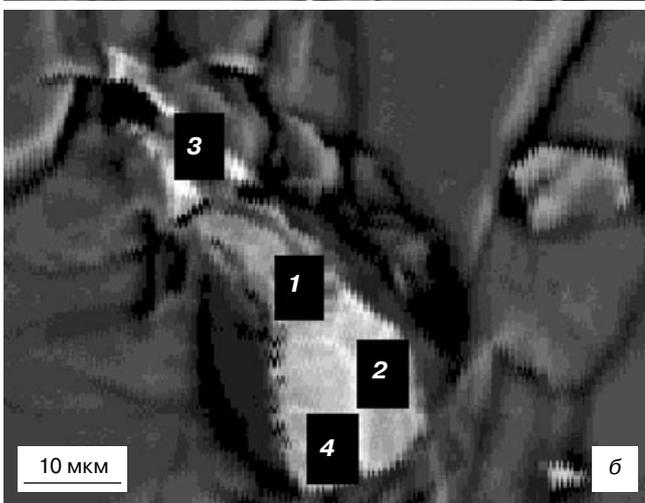
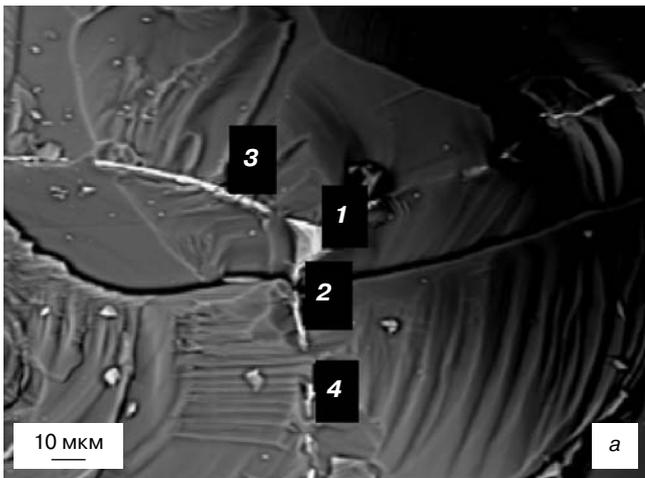


Рис. 2. Изображения в обратнорассеянных электронах фрагмента поверхности скола кристалла металлургического кремния Kr(3), содержащего микровключения: а — при увеличении $\times 350$; б — $\times 700$

элементы из табл. 3, кроме алюминия, находятся в металлургическом кремнии в виде микровключений. На рис. 3 (см. третью страницу обложки) представлен фрагмент поверхности скола пробы Kr-3, соответствующий области с микровключением, представленной на рис. 2, б. Как видно из рис. 3 (см. третью страницу обложки), на картах распределения элементов примесей в данной области элементы Fe, V и Ti сконцентрированы и относительно равномерно распределены в микровключении, однако за пределами микровключения, т. е. непосредственно в кремнии эти элементы не обнаружены. Более того, по распределению так называемых тяжелых элементов и кремния можно заключить, что наименьшая интенсивность основного элемента (Si) соответствует области микровключения с максимальными интенсивностями в нем Fe, V, Ti, Ni и Mn. Так называемые легкие элементы Na, Al и Mg, наоборот, никак не связаны с микровключением и расположены, скорее, за его пределами, минимальные же интенсивности этих элементов наблюдаются в трещинах, образованных микровключениями и в самих микровключениях. Несмотря на равномерность распределения интенсивностей элементов Ca, Cr, S и P по поверхности скола, контур рельефа поверхности на картах перечисленных элементов заметен. Возможно, данный эффект связан исключительно с неровностью поверхности скола пробы.

В зависимости от условий роста кристаллов мультискремния из металлургического рафинированного кремния, распределение примесей в структуре полученных кристаллов может сильно различаться: при высоких скоростях кристаллизации происходит формирование многокомпонентных

Таблица 3

Составы микровключений (в масс. %) на поверхности скола металлургического рафинированного кремния Кр(3)

Элемент	Al	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
А-1	4	82,8	2,4	1,4	0,2	3,5	0	2,8	0	2,5	0
А-2	2,4	68,8	8,2	3,1	0,4	3,3	1,2	4,7	1,1	0	6,4
А-3	2,9	78,3	5,8	2,2	0	5	0	4,9	0	0,6	0
А-4	1,3	54,8	17,3	5	0,5	3,8	0,5	3,9	0	0	12,7
Б-1	1,2	73,2	8,1	4,9	0,7	3,7	0	2,9	0,6	0	4,5
Б-2	1,2	68,2	7,7	7,4	0,4	3,8	1,7	4,1	0	0,3	4,9
Б-3	0,9	68,6	6,9	8,8	0	4,7	0,4	2,6	0	0	6,7
Б-4	1,3	66,2	8,4	8,1	0,5	5,3	0,1	2,5	0	1	6,3

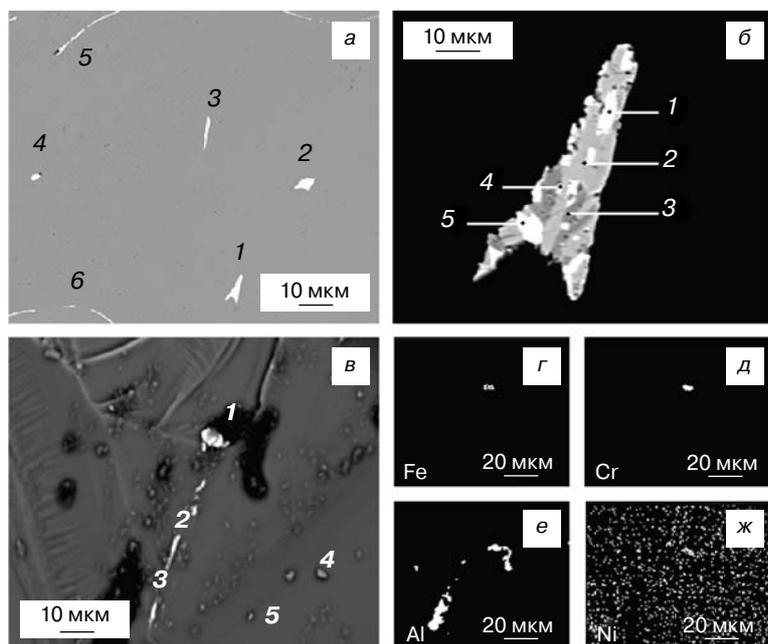


Рис. 4. Изображения поверхности и скола пробы № 8 Крс10 (а, в), микровключения 1 (б) в обратнорассеянных электронах и распределение элементов на поверхности скола в рентгеновских лучах (г—ж): а — полированная поверхность пробы № 8 Крс10 с микровключениями 1—6; б — микровключение 1 ($\times 1000$) с областями 1—5 известного состава; в — поверхность скола пробы № 8 Крс44Н с микровключениями 1—5; г—ж — черно-белое изображение распределений элементов Fe, Cr, Al и Ni на поверхности скола (см. рис. 4, в) в рентгеновских лучах (области с максимальной интенсивностью линий элементов выделены белым цветом)

микровключений, идентичных по составу с микровключениями в металлургическом кремнии; при малых скоростях кристаллизации формируются малокомпонентные микровключения, содержащие не более трех элементов.

На рис. 4 представлены изображения поверхности кристаллов мультикремния Крс10 и Крс44Н, взятых из верхних частей слитков (пробы № 8, см. рис. 1). На полированной поверхности пробы № 8 мультикремния Крс10 наблюдаются крупные микровключения, протяженностью до 50 мкм (микровключение № 2), расположенные как в областях зерен, так и на межзеренных границах (микровключение № 6). Как видно на изображении многокомпонентного микровключения № 1 (рис. 4, а и б) при высоком

увеличении ($\times 1100$), его состав неоднороден. Составы областей, обозначенных на рис. 4, а и б приведены в табл. 4. Основными элементами составов микровключений являются железо, титан, ванадий и алюминий. В случае, если содержание Ti и V в сумме составляют более 70 % в отдельно взятой области микровключения и соотношение этих элементов находится в соотношении 1 : 2, содержание Fe в данной области не превышает 12 %, Al — 5 %. Если же преобладающим элементом состава является железо, точнее, соединения Fe—Ti или Fe—Al, то содержание элемента V в этих областях минимально. Поскольку микровключения неоднородны по своему составу, в табл. 4 приведены данные по нескольким измерениям, сделанным в разных областях микровключений. Из данных по составу микровключений видно, что элементы примесей, присутствующие в металлургическом рафинированном кремнии, формируются в многокомпонентные микровключения неоднородного состава в процессе кристаллизации мультикремния при высоких скоростях роста слитков. Соседние с многокомпонентными микровключениями области максимально очищены от примесей, т. е. на 99,9 % состоят из кремния. В кристаллах мультикремния,

выращенных при более низких скоростях, микровключения имеют меньшие размеры, по сравнению с многокомпонентными, в составе железосодержащих микровключений наблюдаются не более трех элементов, как показано на рис. 4, в—ж. В малокомпонентных микровключениях с Fe присутствуют также Cr или Mn, однако их содержание во включениях не превышает в сумме 5 %. Как видно из рис. 4, в, железосодержащие микровключения в основном располагаются вдоль границ, составляющих тройные стыки зерен. Наиболее крупные микровключения могут достигать нескольких десятков микрометров и сосредоточены, как правило, непосредственно в области тройного стыка. В областях зерен наблюдаются малокомпонентные микровключения, не содержащие

Таблица 4

Составы (в % (масс.)) микровключений и их областей на поверхности мультикремния Крс10

Область	Al	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ca	Zn	Zr
a-1(б-1)	8,9	48,5	19,2	1,1	0	2,3	1,2	3,6	0	0	1,1	13,8
a-1(б-2)	13,6	63,3	9	0,5	0	3,6	0,7	5,4	0,7	2,8	0	0
a-1(б-3)	3,7	12,9	25,7	53,1	0,8	0,9	0	2,9	0	0	0	0
a-1(б-4)	4,9	11,9	24,2	53,6	1,4	3,8	0	0	0	0	0	0
a-1(б-5)	4,3	7,6	23,3	55,9	2,6	4	0	0	0	0,7	1,3	0
a-2(1)	4,6	10,1	23,9	52,1	1,8	5,6	0,4	0,7	0,6	0	0	0
a-2(2)	0,1	28,1	3,43	0	2,3	0,3	0	7,9	31,1	26,7	0	0
a-2(3)	7,9	88,4	0,1	0	0,1	2,4	0,4	0	0	0	0,5	0
a-3(1)	45,9	38,6	0	0	0	1,9	3,5	0,6	0	8,6	0,6	0
a-3(2)	17,4	58	14,7	0	0,6	2	1,4	5,8	0	0	0	0
a-4(1)	8,1	84,1	0,9	1	0,9	3,2	0	1,5	0	0	0	0
a-4(2)	5,9	22,7	19,2	44,7	2	4,8	0	0,4	0	0	0	0
a-5(1)	7,9	87,1	0,3	0,4	0,3	3,4	0	0,3	0,4	0	0	0
a-5(2)	3,3	10	27,6	48,8	2,4	5,5	0	1,2	0	0	0,9	0
a-5(3)	4,3	36,4	26,9	12,2	1	2,9	0	2,7	0,1	0	1	12,3
a-6(1)	11,1	58,1	9,8	0,3	0	3,4	0	4,9	0,3	2,7	0,5	8,6
a-6(2)	11,2	60,3	10,1	0,5	0	2,4	0	2,8	0,2	2,1	0,2	9,7
a-6(3)	23,7	60,3	1,7	3,7	0,3	3,5	0,9	2	0	3,6	0	0

Таблица 5

Составы (в % (масс.)) включений на поверхности скола Крс44Н

Область	Al	Fe	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Si	O
в-1	8,5	48,5	0	0	7,5	0	0	0	0	12,67	22,4
в-2	0	0,3	0	0	0	0	0,3	0,3	0,4	98,4	0
в-3	0	4,4	0,3	0	0,6	0	0	0	0,2	99,4	0
в-4	0	0,4	0	0,1	0,1	0	0	0	0,3	98,8	0
в-5	0	0,1	0,2	0	0,2	0,1	0	0	0	99,3	0

железо, в их состав могут входить элементы Ca, Mg, Al, C и O в количестве не более трех элементов, а Cu, Ti, Fe, Cr и Al могут образовывать одноэлементные микровключения размером до 1 мкм. Элементы Ni, V, Mn, Zr и Co более или менее равномерно распределены по поверхности скола мультикремния, в табл. 5 приведены составы микровключений 1—5, наблюдаемых на поверхности скола пробы № 8 мультикремния Крс44Н (см. рис. 4, в). Размеры микровключений непосредственно зависят от их расположения в структуре мультикремния. Микровключения наименьших размеров располагаются в областях зерен, преобладающим элементом состава которых, определяемым методом РСМА, является кремний (>98,5 %), а элементы Ni, Cu, Zn, Cr и др. не превышают в сумме 1,5 % от общего состава. Такое соотношение кремний—примесь в первую очередь связано с соотношением размеров измерительного зонда и самого микровключения, приблизительно соответствующего 10 : 1. Микровключения, расположенные вблизи границ зерен и на стыках, примерно на 50 % состоят из железа и еще какого-нибудь элемента, ча-

ще всего Cr. Как видно из распределения элементов по поверхности скола (см. рис. 4, в), Al располагается в приграничной области и с микровключением № 1 не связан, т. е. при анализе состава микровключения Al скорее всего попал из соседней области.

Заключение

Показано, что состав, размеры и концентрация микровключений в объеме слитков могут существенно различаться в зависимости от условий кристаллизации слитков мультикремния. Установлено, что микровключения прежде всего являются следствием концентрационного переохлаждения, возникающего в расплаве вблизи фронта кристаллизации. В результате процесса кристаллизации мультикремния из металлургического кремния при высоких скоростях (1,5 см/ч) состав микровключений близок к составу микровключений металлургического кремния. Об этом свидетельствуют размеры, состав и соотношение элементов в многокомпонентных микровключениях в кристаллах, выращенных

при высоких скоростях. Эти параметры подобны аналогичным характеристикам для микровключений, присутствующих в кристаллах металлургического кремния. Накапливающиеся перед фронтом кристаллизации примеси вытесняются растущими зернами преимущественно на границы зерен и в микротрещины и затвердевают в виде многокомпонентных микровключений крупных размеров (до 100 мкм). Несмотря на высокие концентрации примесей в многокомпонентных микровключениях, соседние с ними области являются максимально чистыми, т. е. на 99,9 % состоят из кремния. В образовании многокомпонентного микровключения принимают участие все элементы примесей (кроме Mg, В и Р), присутствующие в объеме затвердевающего расплава. В процессе исследований выявлено, что плоскости сколов совпадают с границами зерен, содержащих многокомпонентные микровключения, поэтому представляется возможным дополнительная очистка сырья кислотами, растворяющими элементы группы железа. В кристаллах мультикремния, выращенных при более низких скоростях (от 1 см/ч и менее) происходит образование малокомпонентных микровключений размером до 1 мкм, содержащих не более трех элементов. Элементы Fe, Ti, Cu, Cr, Al могут образовывать однокомпонентные или двухкомпонентные наноразмерные (до 100 нм) включения. Микровключения, содержащие железо, также располагаются в тройных стыках границ зерен, однако они значительно уступают по размерам многокомпонентным

микровключениям в кристаллах, выращенных при высоких скоростях. Помимо малокомпонентных микровключений, на поверхности образцов мультикремния наблюдаются фоновые концентрации элементов Ni, Mg, V, Zr, распределение которых на картах является равномерным, что может указывать как на взаимодействие данных элементов с кремнием и распределение атомов элементов в междоузлия, так и на образование ими нанопреципитатов, с концентрацией элементов, недостаточной для чувствительности метода РСМА.

Библиографический список

1. **Непомнящих, А. И.** Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики / А. И. Непомнящих, В. П. Еремин, Б. А. Красин, И. Е. Васильева, И. А. Елисеев, А. В. Золотайко, С. И. Попов, В. В. Синецкий // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2002. – Т. 4. – С. 16–24.
2. **Непомнящих, А. И.** Особенности роста мультикристаллического кремния из металлургического кремния высокой чистоты / А. И. Непомнящих, Р. В. Пресняков, И. А. Елисеев, Ю. В. Сокольникова // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 15. – С. 103.
3. **Непомнящих, А. И.** Способ получения кремния высокой чистоты / А. И. Непомнящих, Б. А. Красин, В. С. Романов, В. П. Еремин, С. С. Коляго, И. А. Елисеев // Пат. РФ № 2131843. Приоритет от 30.03.98; Опубликовано Бюлл. №17 от 20.06.99.
4. **Васильева, И. Е.** Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, Ю. В. Сокольникова, О. А. Пройдакова, А. И. Непомнящих, И. Л. Васильев, А. Л. Финкельштейн // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5, № 1. – С. 24–34.
5. **Павлова, Л. А.** Исследование мультикристаллов кремния методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа / Л. А. Павлова, А. И. Непомнящих, С. М. Пещерова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 10. – С. 37–41.

Премия имени М. Г. Мильвидского

На IX Международной конференции «Кремний–2012» прошедшей с 9 по 13 июля 2012 г. в г. Санкт–Петербург была учреждена премия в память о профессоре, докторе технических наук, лауреате Ленинской и Государственной (дважды) премий СССР, заслуженном деятеле науки РФ, почетном металлурге РФ **Михаиле Григорьевиче Мильвидском**.

Критериями для выбора лауреатов служили оригинальность и уровень исследования, а также качество представления результатов. Были присуждены 3 премии имени М. Г. Мильвидского следующим молодым исследователям за их существенный вклад в конференцию «Кремний–2012»:

- **Бондаренко Антону Сергеевичу** с докладом «Электронные уровни и люминесценция дислокационных сеток, полученных гидрофильным сращиванием пластин кремния» (НИИ физики им. В. А. Фока Санкт–Петербургского государственного университета, Санкт–Петербург, Россия);
- **Садовскому Павлу Кирилловичу** с докладом «Формирование геттерирующих слоев в кремнии имплантацией ионов сурьмы» (Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь);
- **Белик Татьяне Юрьевне** с докладом «Особенности пористого кремния, полученного химическим травлением» (Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина).

О премии

Михаил Григорьевич Мильвидский хорошо известен в России и за рубежом как выдающийся специалист в области полупроводникового материаловедения. В частности, он внес существенный вклад в решение проблемы разработки технологии и организации промышленного производства кремния в нашей стране, что было отмечено присуждением Ленинской премии в 1964 г.

Михаил Григорьевич всегда активно привлекал и помогал молодым исследователям в их работе, заражал их оптимизмом, верой в свои силы и стремлением глубокого изучения предмета. Он подготовил много докторов и кандидатов наук и создал признанную в мире школу материаловедов. Михаил Григорьевич был одним из основателей конференции «Кремний» еще в Советском Союзе.

УДК 621.315.592

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И БЫСТРЫХ ТЕРМООБРАБОТОК ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ СУБМИКРОННЫХ И НАНОМЕТРОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ НА КРЕМНИИ

© 2012 г. Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов,
Г. М. Заяц*, Ю. В. Макаревич, С. А. Мискевич
НИИПФ им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь,
*Институт математики НАН Беларуси

Рассмотрены физико–математические модели и численные алгоритмы, позволяющие достаточно точно моделировать современные технологические процессы, такие как низкоэнергетическая ионная имплантация и быстрая термообработка. Разработанный на основе этих моделей программный комплекс, интегрированный в систему сквозного моделирования процессов и приборов интегральной электроники Silvaco ATHENA, дает возможность использовать модели и методы расчета, альтернативные реализованным в известных программных продуктах, главным образом в решении задач с малой глубиной формируемых легированных областей.

Ключевые слова: ионная имплантация, диффузия, быстрый термический отжиг, численное моделирование.

Введение

При создании локальных легированных областей элементов кремниевых СБИС основными технологическими процессами являются низкоэнергетическая (с энергиями 0,5—50 кэВ) ионная имплантация атомов примесей с последующими быстрыми термообработками. Сочетание такого рода имплантации и быстрого термического отжига (БТО) позволяет изготавливать приборы со сверхмалыми размерами переходов. При таких технологиях характерно образование профилей примесей сложной конфигурации [1, 2]. Экспериментальный подбор технологических режимов производства СБИС — дорогостоящий и длительный процесс, поэтому математическое моделирование является необходимым инструментом разработки и исследования используемых процессов, в частности ионной имплантации и диффузионного переноса имплантированных атомов при постимплантационных термообработках. Необходимость получать расчетные профили распределения примесей, адекватных реальным, предполагает высокий уровень физико–математических моделей низкоэнергетической ионной имплантации и БТО. Но даже последние версии программного обеспечения, предназначенного для

сквозного моделирования производства изделий микроэлектроники, не позволяют достаточно точно прогнозировать распределение легирующих примесей при быстрых высокотемпературных термообработках. У поверхности полупроводника расчетные данные, полученные при использовании таких программ, могут существенно отличаться от экспериментальных результатов [1—3]. В то же время точная информация о распределении атомов примесей во всех участках области моделирования необходима для эффективного расчета электрических характеристик полупроводниковых приборов.

Ниже рассмотрены физико–математические модели и численные алгоритмы, позволяющие достаточно точно моделировать современные технологические процессы создания элементной базы СБИС. Приведенные методы и результаты исследований основаны на более ранних публикациях [4—11].

Моделирование процесса низкоэнергетической ионной имплантации

Модель базируется на численном решении обратных кинетических (транспортных) уравнений Больцмана. Обратное кинетическое уравнение описывает эволюцию функции $F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E)$ распределения

ионов по энергиям E и направлениям движения \mathbf{n} в точке \mathbf{r} . Для описания изменений функции распределения используем концепцию сечений рассеяния. Если частица движется со скоростью $v = (2E/M_1)^{1/2}$, то вероятность рассеяния в состояние, соответствующее сечению $d\sigma$, за время δt будет равна $Nv\delta t d\sigma$, где N — концентрация атомов мишени, которая может зависеть от \mathbf{r} . Интеграл рассеяния должен включать в рассмотрение процессы, приводящие как к удалению частиц из состояния $(E, \mathbf{n}, \mathbf{r})$, так и к пополнению данного состояния $(E, \mathbf{n}', \mathbf{r})$ за счет рассеяния [11]. Уравнение для функции распределения F получаем с учетом баланса вероятностей до и после продвижения иона на некоторое, достаточно короткое расстояние $\delta\mathbf{r}$ ($\delta\mathbf{r}$ параллельно \mathbf{n}). После прохождения ионом расстояния $\delta\mathbf{r}$ существует вероятность столкновения $f_n = N|\delta\mathbf{r}|d\sigma_n'$, характеризующегося переданной энергией T_n и появлением двух ионов: одного с энергией $(E - T_n)$ и углом \mathbf{n}' , другого (атома отдачи) с энергией T_n и углом \mathbf{n}'' . Кроме того, существует вероятность $f_e = N|\delta\mathbf{r}|d\sigma_e(T_e, E)$ того, что ион передает энергию электронам мишени.

Используя предположение о взаимной независимости процессов ядерного рассеяния и электронного торможения, обратное кинетическое уравнение можно записать в виде

$$\begin{aligned} &(\partial / \partial \mathbf{r})F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E) = \\ &= N \int d\sigma_n' [F(\mathbf{r}, \mathbf{n}', E - T_n) - F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E) + F(\mathbf{r}, \mathbf{n}'', T_n)] + \\ &+ N \int d\sigma_e [F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E - T_e) - F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E)], \end{aligned} \quad (1)$$

где $\partial/\partial\mathbf{r}$ — производная по направлению $\delta\mathbf{r}$.

Последний интеграл в уравнении (1), описывающий вклад неупругого торможения, можно упростить. Учитывая, что масса электрона намного меньше массы налетающего иона и передаваемая электрону в одном столкновении энергия T_e намного меньше E , разложим подынтегральное выражение в ряд по T_e :

$$\begin{aligned} I_e(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E) &= N \int d\sigma_e [F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E - T_e) - F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E)] = \\ &= -NS_e \frac{\partial F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E)}{\partial E} + \frac{1}{2} N \Omega_e^2(E) \frac{\partial^2 F(\mathbf{r}, \mathbf{n}, E)}{\partial E^2}, \end{aligned}$$

где $S_e(E) = \int T_e d\sigma_e$ — полное сечение неупругого торможения; $\Omega_e^2(E) = \int T_e^2 d\sigma_e$ — страгглинг электронного торможения. Вывод транспортного уравнения (1) приведен в работе [11].

Численное решение уравнения (1) позволило получить пространственные моменты распределения ионов бора, фосфора, мышьяка, сурьмы, BF_2 и углерода при имплантации с энергиями от 500 эВ до 1 МэВ в материалы, применяемые в современной кремниевой технологии изготовления интегральных схем. Полученные пространственные моменты распределения имплантированной примеси используются для расчета концентрационных профилей распределения имплантированных примесей. Для

построения двумерных распределений примесей в многослойных непланарных структурах применяются методы построения профилей, изложенные в работах [12—15].

Модель диффузии примесей в кремнии

В соответствии с современными представлениями диффузия примесей замещения в полупроводниках осуществляется с участием точечных дефектов — вакансий (V) и собственных межузельных атомов (I), которые с атомами примеси образуют подвижные примесно-вакансионные и примесно-межузельные пары. Как показано в работах [4, 16, 17], диффузионный поток примеси можно представить в виде

$$\begin{aligned} J &= -D^E \left(\text{grad}(C^V C) + \frac{C^V C}{\chi} \text{grad} \chi \right) - \\ &- D^F \left(\text{grad}(C^I C) + \frac{C^I C}{\chi} \text{grad} \chi \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь χ — общая концентрация носителей заряда, нормированная к собственной концентрации носителей n_e :

$$\chi = \frac{n}{n_e} = \frac{C - C^{AC} - N + \sqrt{(C - C^{AC} - N)^2 + 4n_e^2}}{2n_e}. \quad (3)$$

Из закона сохранения частиц

$$\text{div} J + \frac{\partial C^T}{\partial t} = 0$$

и условий (2) и (3) получаем следующее нелинейное уравнение диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^T}{\partial t} &= \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D^E(C) \frac{\partial (C^V C)}{\partial x_i} + \right. \\ &\left. + D^F(C) \frac{\partial (C^I C)}{\partial x_i} + D^N(C, C^V, C^I) \frac{\partial C}{\partial x_i} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

$p = 1, 2, 3, 0 < t \leq T$,

$$\text{где } D^N = \frac{C(D^E C^V + D^F C^I)}{\sqrt{(C - C^{AC} - N)^2 + 4n_e^2}}.$$

В уравнениях (2)—(4) приняты следующие обозначения:

$C^T = C + C^{AC}$ — полная концентрация примеси;

C — концентрация примеси в положении замещения;

C^{AC} — концентрация примесей, связанных в кластеры (в частности, для мышьяка $C^{AC} = K \tilde{C}_D \chi^4 C^2$, где K — характерный параметр кластеризации; \tilde{C}_D — нормализованная концентрация дефектов, участвующих в кластерообразовании);

N — концентрация примесей противоположного типа проводимости;

C^V — концентрация вакансий, нормированная на термически равновесную концентрацию;

C^I — концентрация собственных межузельных атомов, нормированная на термически равновесную концентрацию;

D^E — эффективный коэффициент диффузии атомов примеси в поле внутренних упругих напряжений по механизму образования примесно-вакансионных комплексов,

$$D^E = D_i^E \frac{1 + \beta_1^E \chi + \beta_2^E \chi^2}{1 + \beta_1^E + \beta_2^E},$$

где D_i^E — собственный коэффициент диффузии атомов по указанному вакансионному механизму; β_1^E и β_2^E — параметры, описывающие относительный вклад в процесс переноса примеси однократно и двукратно заряженных вакансий соответственно;

D^F — эффективный коэффициент диффузии примеси в поле внутренних упругих напряжений по механизму образования комплексов с собственными межузельными атомами,

$$D^F = D_i^F \frac{1 + \beta_1^F \chi + \beta_2^F \chi^2}{1 + \beta_1^F + \beta_2^F},$$

где D_i^F — собственный коэффициент диффузии атомов примеси по механизму образования комплексов «атом примеси — собственный межузельный атом»; β_1^F и β_2^F — параметры, описывающие относительный вклад в процесс переноса примеси однократно и двукратно заряженных собственных межузельных атомов соответственно.

Уравнение (4) рассмотрим в одно-, двух- или трехмерной области G с границей Γ и применим для него граничные условия общего вида:

$$\alpha_1 \left[D^E(C) \frac{\partial(C^V C)}{\partial \mathbf{n}} + D^F(C) \frac{\partial(C^I C)}{\partial \mathbf{n}} + D^N(C, C^V, C^I) \frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}} \right] + \alpha_2 C = \alpha_3, \quad (5)$$

где \mathbf{n} — вектор нормали к границе моделирования Γ ; параметр α_1 принимает значение 0 либо 1; α_2, α_3 — функции, зависящие от учитываемых физических явлений на границе области моделирования. В частности, при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_3 = 0$ на границе Γ имеют место условия отражения

$$D^E(C) \frac{\partial(C^V C)}{\partial \mathbf{n}} + D^F(C) \frac{\partial(C^I C)}{\partial \mathbf{n}} + D^N(C, C^V, C^I) \frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}} = 0.$$

Начальные условия можно записать как

$$C^T(\mathbf{x}, t) \Big|_{t=0} = C_0(\mathbf{x}), \quad (6)$$

где значения $C_0(\mathbf{x})$ ($\mathbf{x} = x$ ($p = 1$), $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$ ($p = 2$), $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ ($p = 3$)) задаются имплантационным распределением.

Распределения концентрации точечных дефектов C^V и C^I в кремнии описываются квазилинейными параболическими уравнениями

$$\frac{\partial C^{V,I}}{\partial t} = \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial x_i} \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C^{V,I}}{\partial x_i} + \psi_{1,i}^{V,I}(\mathbf{x}) C^{V,I} \right) - \psi_2^{V,I}(C) C^{V,I} + \psi_3^{V,I}(\mathbf{x}). \quad (7)$$

Здесь $d^{V,I}(C)$ — коэффициент диффузии; $\psi_{1,i}^{V,I}(\mathbf{x})$ — функция, зависящая от эффективной скорости дрейфа дефектов в поле внутренних упругих напряжений; $\psi_2^{V,I}(C) > 0$ — в этом слагаемом учтены средняя длина диффузионного пробега дефектов и среднее время их жизни; $\psi_3^{V,I}(\mathbf{x})$ — функция, зависящая от скорости генерации дефектов. Более подробно эти функции описаны в работе [10]. В частности, функция ψ_1 определена через скорость дрейфа точечных дефектов, вычисляемую в виде

$$v_x = -v_B \frac{\partial C^T}{\partial x},$$

где v_B — масштабный коэффициент.

Уравнение (7) замыкаем на границе Γ условием общего вида

$$\alpha_1 \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C^{V,I}}{\partial \mathbf{n}} + \psi_1 C^{V,I} \right) + \alpha_2 C^{V,I} = \alpha_3, \quad (8)$$

где α_1 принимает значение 0 либо 1; α_2 — коэффициент рекомбинации; α_3 — поверхностная длина рекомбинации.

Значения концентрации точечных дефектов в начальный момент времени $C^{V,I}(\mathbf{x}, t)|_{t=0}$ могут быть рассчитаны при моделировании процесса ионной имплантации явно или согласно модели «+1» [18].

Численное решение нелинейной системы уравнений (4)–(8) основано на разностном методе [19]. Построим алгоритм для трехмерной задачи ($p = 3$) в случае, когда область $G = [0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, l_3] \times [0, T]$. Воспользуемся локально-одномерным методом в целых шагах [19], дающим возможность существенно сократить общее число арифметических операций по сравнению с прямыми методами.

Введем сетку по времени $\omega_t = \{t_0 = 0, t_j = \sum_{k=1}^j \tau_k, j = 1, 2, \dots, j_0, \tau_k > 0\}$.

Поставим в соответствие уравнению (4) цепочку одномерных уравнений

$$\frac{\partial C_{(1)}^T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D^E(C_{(1)}) \frac{\partial(C^V C_{(1)})}{\partial x_1} + D^F(C_{(1)}) \frac{\partial(C^I C_{(1)})}{\partial x_1} + D^N(C_{(1)}, C^V, C^I) \frac{\partial C_{(1)}}{\partial x_1} \right); \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_{(2)}^T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(D^E(C_{(2)}) \frac{\partial(C^V C_{(2)})}{\partial x_2} + D^F(C_{(2)}) \frac{\partial(C^I C_{(2)})}{\partial x_2} + D^N(C_{(2)}, C^V, C^I) \frac{\partial C_{(2)}}{\partial x_2} \right); \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{(3)}^T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_3} \left(D^E(C_{(3)}) \frac{\partial(C^V C_{(3)})}{\partial x_3} + D^F(C_{(3)}) \frac{\partial(C^I C_{(3)})}{\partial x_3} + D^N(C_{(3)}, C^V, C^I) \frac{\partial C_{(3)}}{\partial x_3} \right); \quad (11)$$

$$t_{j-1} \leq t \leq t_j; (x_1, x_2, x_3) \in G,$$

каждое из которых дополняется граничными условиями отражения на соответствующих участках границы Γ .

Уравнения (9)—(11) связаны следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{(1)} \Big|_{t=t_{j-1}} &= C_{(3)} \Big|_{t=t_{j-1}}, \quad j = 2, 3, \dots, j_0; \\ C_{(2)} \Big|_{t=t_{j-1}} &= C_{(1)} \Big|_{t=t_j}, \quad C_{(3)} \Big|_{t=t_{j-1}} = C_{(2)} \Big|_{t=t_j}, \\ j &= 1, 2, \dots, j_0; \\ C_{(1)}^T \Big|_{t=0} &= C_0(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (12)$$

Система дифференциальных уравнений (9)—(11) аппроксимирует трехмерное уравнение (4) в суммарном (интегральном) смысле. Уравнения (9)—(11) решаются совместно с уравнениями для дефектов (7), в соответствии которым, согласно локально-одномерному методу, также ставим цепочки одномерных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1^{V,I}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_1} \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C_1^{V,I}}{\partial x_1} + \psi_{1,1}^{V,I}(\mathbf{x}) C_1^{V,I} \right) - \\ &- \psi_{2,1}^{V,I}(C) C_1^{V,I} + \psi_{3,1}^{V,I}(\mathbf{x}); \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2^{V,I}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_2} \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C_2^{V,I}}{\partial x_2} + \psi_{1,2}^{V,I}(\mathbf{x}) C_2^{V,I} \right) - \\ &- \psi_{2,2}^{V,I}(C) C_2^{V,I} + \psi_{3,2}^{V,I}(\mathbf{x}); \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_3^{V,I}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x_3} \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C_3^{V,I}}{\partial x_3} + \psi_{1,3}^{V,I}(\mathbf{x}) C_3^{V,I} \right) - \\ &- \psi_{2,3}^{V,I}(C) C_3^{V,I} + \psi_{3,3}^{V,I}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь $\sum_{k=1}^3 \psi_{2,k}^{V,I} = \psi_2^{V,I}$; $\sum_{k=1}^3 \psi_{3,k}^{V,I} = \psi_3^{V,I}$.

Уравнения (13)—(15) дополняются условиями

$$\alpha_{1,i} \left(d^{V,I}(C) \frac{\partial C^{V,I}}{\partial x_i} + \psi_1 C^{V,I} \right) + \alpha_{2,i} C^{V,I} = \alpha_{3,i}, \quad j = 1, 2, 3$$

на соответствующих участках границы Γ .

Уравнения (13)—(15) на временном слое t_j ($j = 1, j_0$) связаны соотношениями, аналогичными (12). В качестве приближенного решения задачи (4)—(8) для $t = t_j$, $j = 1, 2, \dots, j_0$, в соответствии с теорией локально-одномерного метода [19] берем функции $C_{(3)}^T$, $C_{(3)}^V$ и $C_{(3)}^I$.

Задача (9)—(15) решается разностным методом [20]. Разностные уравнения для соотношений (9)—(15) на сетке строятся интегроинтерполяционным методом [20].

Уравнения диффузии примеси в SiO_2 и условия сопряжения на границе раздела кремний—оксид были формализованы методом, изложенным в работе [21]. Этот численный метод позволяет корректно строить алгоритм без традиционно вводимого на границе раздела сред искусственного параметра — коэффициента массопереноса. Выбор этого параметра весьма затруднителен для различных сред, примесей и температур процесса. Данные по его значениям в различных источниках существенно отличаются. Предлагаемый подход моделирования профилей примесей можно использовать и для других, не на основе кремния, сложных структур.

Как было показано в работе [22], длиннопробежная миграция неравновесных межузельных примесей, в частности бора и индия, является основным фактором в формировании «хвостов» распределений в области малой концентрации примеси как в случае ионной имплантации в кристаллический кремний, так и в случае внедрения примесей в предварительно аморфизованные слои кремния. В соответствии с этим, приведенная выше модель была усовершенствована: введен дополнительный поток диффузии неактивной межузельной примеси.

Модель была откалибрована с использованием экспериментальных данных для диффузии различных примесей в кремнии и оксиде кремния при равновесных и быстрых термообработках.

Результаты и их обсуждение

Продолжающееся уменьшение глубины p — n —переходов и поперечных размеров МОП-транзисторов приводит к широкому использованию низкоэнергетической ионной имплантации и быстрого отжига в КМОП-техпроцессах. На рис. 1 (см. третью страницу обложки) приведен пример расчета распределений активных примесей в двухмерной области в результате процесса, использующего p —HALO—легирование для подавления эффекта короткого канала: имплантация ионов As ($2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, 40 кэВ), имплантация ионов бора ($2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, 2 кэВ), имплантация ионов бора ($1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 4 кэВ), отжиг 10 с при 1000 °С.

Для оценки корректности рассмотренной модели также сравнивали результаты расчетов с экспериментальными данными из работ [23] и [1]. На рис. 2 и 3 приведены результаты моделирования процессов

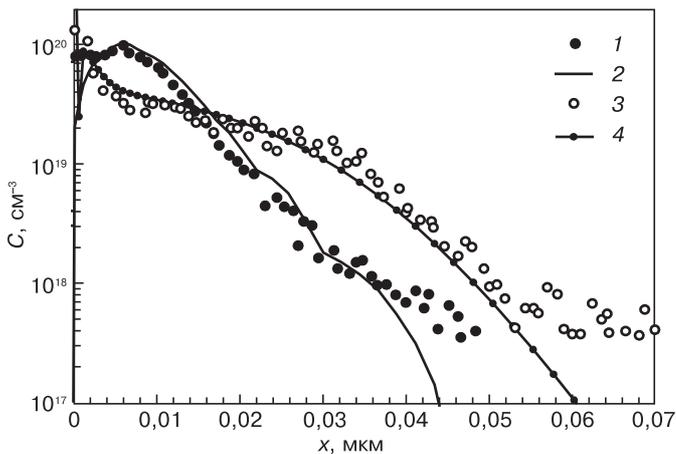


Рис. 2. Профили распределения имплантированного в кремний бора: 1 — данные ВИМС; 2 — расчет; 3 — данные ВИМС, согласно работе [23], для имплантированного в кремний с дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и энергией 2 кэВ бора, который затем в течение 10 с подвергали отжигу при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 — результаты моделирования

низкоэнергетической имплантации бора и мышьяка с последующими быстрыми термообработками.

На рис. 2 результаты расчета сравниваются с данными эксперимента [23], в котором бор имплантировали в кремний с дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и энергией 2 кэВ, а затем проводили отжиг при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 с. Параметры модели: $\beta_1 = 0,7$, $\beta_2 = 0$; в граничных условиях (5) для бора на границе оксид—воздух $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 5 \cdot 10^2 \text{ мкм}^{-4}$, $\alpha_3 = 0$; для дефектов (собственных междоузлий кремния) в выражении (8) на границе кремния $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 10^{14} \text{ мкм}^{-4}$, $\alpha_3 = 0$; $v_B = 10^{-14}$.

На рис. 3 приведены результаты, соответствующие имплантации ионов As^+ в кремний с энергией 5 кэВ и БТО с температурами 850 и $950 \text{ }^\circ\text{C}$, а также результаты моделирования с использовани-

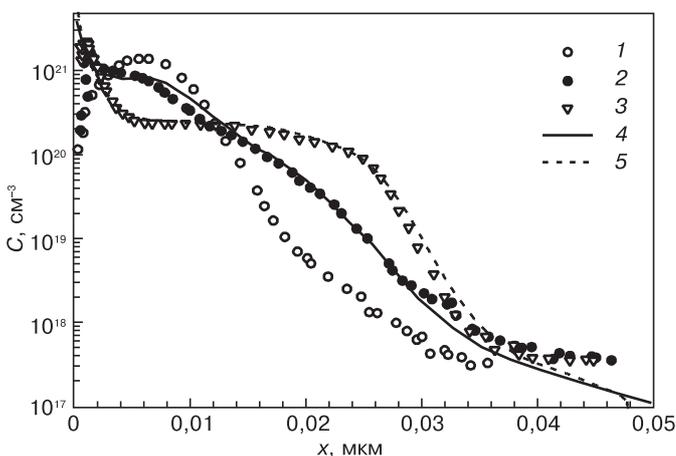


Рис. 3. Результаты расчетов и экспериментальные данные из работы [1] для ионов мышьяка, имплантированных в кремний с энергией 5 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а затем термообработанных (БТО): 1, 2, 3 — измеренные методом времяпролетной ВИМС экспериментальные профили имплантированного мышьяка, а также мышьяка, подвергнутого отжигу при 850 и $950 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно; 4, 5 — результаты моделирования БТО при 850 и $950 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Для расчетов использовали разработанные авторами модели

ем предложенных авторами моделей. В работе [1] имплантацию ионов мышьяка с дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в кремниевую подложку проводили при комнатной температуре при различных энергиях: 5, 10 и 15 кэВ. Далее образцы подвергали БТО в азотной среде в диапазоне температур $650\text{—}950 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени 10—30 с. Затем с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) были получены профили распределения. Параметры модели: толщина слоя SiO_2 — 0,01 мкм, параметры ГУ (5) на границе оксид—воздух: $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ мкм}^{-4}$, $\alpha_3 = 0$; для точечных дефектов на границе Si/SiO_2 : $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 10^{14} \text{ мкм}^{-4}$, $\alpha_3 = 10^{-9} \text{ мкм}^{-3}$, $v_B = 10^{-20}$, $\beta_1 = 3,67$, $\beta_2 = 1,34$.

Результаты расчетов с достаточной точностью соответствуют измеренным методом ВИМС профилям, включая приповерхностную область, где наблюдается «восходящая диффузия» и формирование локального максимума вблизи границы SiO_2/Si . У поверхности кремния происходит рекомбинация собственных междоузельных атомов, что приводит к появлению дополнительного потока примеси.

Заключение

Разработаны модели процессов низкоэнергетической ионной имплантации и БТО. На основе этих моделей создан программный комплекс, который позволяет использовать эти модели и методы расчета в решении задач с малой глубиной формируемых легированных областей. С помощью разработанного программного обеспечения проведено моделирование различных процессов, в том числе имплантации ионов В, BF_2 , Р, As, Sb, С в кремниевые структуры, соответствующие типичным сильнолегированным активным областям элементов современных СБИС, и последующего БТО. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ВИМС.

Библиографический список

1. Girginoudi, D. Studies of ultra shallow n^+p -junctions formed by low-energy As-implantation / D. Girginoudi, N. Georgoulas, A. Thanailakis, E.A. Polycroniadis // Mater. Sci. and Eng. B. — 2004. — V. 114—115. — P. 381—385.
2. Solmi, S. Transient enhanced diffusion of As in Si / S. Solmi, M. Ferri, M. Bersani // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94, N 8. — P. 4950—4955.
3. Ruffell, A. Annealing behavior of low-energy ion-implanted P in Si / A. Ruffell, I. V. Mitchell, P. Simpson // Ibid. — 2005. — V. 97. — P. 123518 1–6.
4. Komarov, F. F. Mechanisms of arsenic clustering in silicon / F. F. Komarov, O. I. Velichko, V. A. Dobrushkin, A. M. Mironov // Phys. Rev. — 2006. — V. 74. — P. 035205–1—035205–10.
5. Komarov, F. F. 2D modelling of the diffusion of low-energy implanted arsenic in silicon at rapid thermal annealing / F. F. Komarov, A. M. Mironov, G. M. Zayats, V. A. Tsurko, O. I. Velicko, A. F. Komarov, A. I. Belous // Vacuum // Vacuum. — 2007. — V. 81. — P. 1184—1187.
6. Мильчанин, О. В. Улучшение параметров мелких p^+n -переходов в кремнии путем дополнительных имплантаций ионов углерода и ступенчатых термообработок / О. В. Мильчанин, Ф. Ф. Комаров, В. И. Плебанивич, П. И. Гайдук, А. Ф. Комаров // Докл. НАН Беларуси. — 2007. — Т. 51, № 2. — С. 40—44.

7. **Комаров, Ф. Ф.** Формирование однородно легированных слоев в металлах и полупроводниках методом полиэнергетической высокодозной ионной имплантации / Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов // Там же. – 2007. – Т. 51, № 3. – С. 52–56.

8. **Комаров, Ф. Ф.** Simulation of rapid thermal annealing of low-energy implanted arsenic in silicon / F. F. Komarov, A. F. Komarov, A. M. Mironov, G. M. Zayats, V. A. Tsurko, O. I. Velichko // Phys. and Chem. of Solid State. – 2007. – V. 8, N 3. – P. 494–499.

9. **Mironov, A. M.** Modelling of low-energy-implanted phosphorus diffusion during rapid thermal processing of the semiconductor structures / A. M. Mironov, F. F. Komarov, A. F. Komarov, V. A. Tsurko, G. M. Zayats, O. I. Velichko // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. S127–S130.

10. **Комаров, Ф. Ф.** Моделирование процесса быстрого отжига кремниевых структур, имплантированных бором и бором с углеродом / Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов, Г. М. Заяц // Материалы Седьмой Междунар. конф. «Автоматизация проектирования дискретных систем». – Минск, 2010. – С. 370–376.

11. **Буренков, А. Ф.** Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах / А. Ф. Буренков, Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 245 с.

12. **Hobler, G.** Two-dimensional modelling of ion implantation with spatial moments / G. Hobler, E. Langer, S. Selberherr // Solid-State Electronics. – 1987. – V. 30, N 4. – P. 445–455.

13. **Burenkov, A. F.** Two-dimensional local ion implantation distribution / A. F. Burenkov, A. G. Kurganov, G. G. Konoplyanik // Surface Sciences. – 1989. – V. 8. – P. 52.

14. **Lorenz J.**, Simulation of the lateral spread of implanted ions: theory. / Lorenz J., Kruger W., Barthel A. // Proc. NASECODE-VI – Boole Press, 1989. – P. 513–520.

15. **Parab, K. V.** Analysis of ultra-shallow doping profiles obtained by low energy ion implantation / K. V. Parab, D. H. Yang, S. J. Morris, S. Tian, A. F. Tasch, D. Kamenitsa, R. Simonton, C. Mahee // J. Vac. Sci. and Techn. B. – 1996. – V. 4, N 1. – P. 260.

16. **Fedotov, A. K.** Set of equations for stress-mediated evolution of the nonequilibrium dopant-defect system in semiconductor crystals / A. K. Fedotov, O. I. Velichko, V. A. Dobrushkin // J. Alloys and Compounds. – 2004. – V. 382, Iss. 1–2. – P. 283–287.

17. **Komarov, F. F.** Numerical algorithms for modeling of diffusion of As implanted in Si at low energies and high fluences / F. F. Komarov, O. I. Velichko, A. M. Mironov, V. A. Tsurko, G. M. Zayats // Proc. SPIE. – 2006. – V. 6260. – P. 566–574.

18. **Griffin, P. B.** Doping and damage dose dependence of implant induced TED below the amorphization threshold / P. B. Griffin, R. F. Lever, P. A. Packan, J. D. Plummer // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64, N 10. – P. 1242.

19. **Самарский, А. А.** Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 656 с.

20. **Komarov, F. F.** Numerical simulation of impurity diffusion at the formation of ultrashallow doped areas in semiconductors / F. F. Komarov, A. F. Komarov, A. M. Mironov, O. I. Velichko, V. A. Tsurko, G. M. Zayats // J. Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2010. – V. 13, N 4. – P. 389–395.

21. **Величко, О. И.** Моделирование диффузии мышьяка в системе SiO₂/Si при низкоэнергетической имплантации и коротком термическом отжиге / О. И. Величко, Г. М. Заяц, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов, В. А. Цурко // Материалы VII Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». – Минск (Беларусь), 2007. – С. 96–98.

22. **Velichko, O. I.** Modeling of the transient interstitial diffusion of implanted atoms during low-temperature annealing of silicon substrates / O. I. Velichko, A. P. Kavaliyova // Physica B. – 2012. – V. 407. – P. 2176–2184.

23. **Boucard, F. A.** Comprehensive solution for simulating ultra-shallow junctions: From high dose/low energy implant to diffusion annealing / F. Boucard, F. Roger, I. Chakarov, V. Zhuk, M. Temkin, X. Montagner, E. Guichard, D. Mathiot // Mater. Sci. and Eng. B. – 2005. – V. 124–125. – P. 409–414.



МИСИС
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

НАШ КНИЖНЫЙ

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

В МИСИС открылся современный книжный магазин

В магазине представлены: научная, учебная и учебно-методическая литература, выпускаемая Издательским Домом МИСИС, в том числе следующие издания:

Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: • МИСИС •, 2007. – 432 с., ISBN 978-5-87623-182-6.
Рассмотрены особенности получения, структура, дефекты и свойства кристаллов, используемых в лазерной, нелинейной и акустооптике.

Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. 2-ое издание, переработанное и доп. – М.: • МИСИС •, 2003. – 480 с., ISBN 5-87623-018-7.
Рассмотрены свойства различных полупроводниковых и диэлектрических материалов и частично металлов, используемых в твердотельной электронике.

Кожитов Л. В., Косушкин В. Г., Крапухин В. В., Пархоменко Ю. Н. Технология материалов микро- и нанoeлектроники. – М.: • МИСИС •, 2007. – 544 с., ISBN 978-5-87623-132-7.
Книга предназначена для широкого круга научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области получения и исследования материалов микро- и нанoeлектроники.

Книги можно приобрести за наличный и безналичный расчет.

УДК 621.315.592

НАПРЯЖЕНИЕ И АДГЕЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК 3С–SiC, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 2012 г. Т. М. Ткачева, Л. М. Иванова*, К. Д. Демаков*, М. Н. Шахов
МАДИ,

*НИЦ «Курчатовский институт»,

Поликристаллические пленки 3С–SiC на кремнии выращены методом CVD путем термического разложения метилтрихлорсилана в водороде при температуре 1000—1250 °С. Определены условия проведения процесса, при которых получены однородные с зеркальной поверхностью слои 3С–SiC с хорошей адгезией. Методом рентгеновской топографии исследована дефектная структура подложки монокристаллического кремния с нанесенной пленкой 3С–SiC. Установлено, что на всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений в точности повторяет морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложке уменьшаются по мере повышения температуры выращивания пленки 3С–SiC. Показано, что гетероструктура 3С–SiC очень чувствительна к термообработке.

Ключевые слова: поликристаллический карбид кремния, 3С–SiC, пленки, CVD, адгезия, напряжения.

Введение

Карбид кремния является перспективным полупроводниковым материалом, электрические свойства которого способны обеспечить создание твердотельных приборов, обладающих тепловой, химической и радиационной стойкостью. В настоящее время большое внимание уделяется одному из политипов карбида кремния — карбиду кремния кубической модификации (3С–SiC). Это объясняется тем, что из всех политипов карбида кремния он получается при более низких температурах (1000—1700 °С). Кроме того, для его получения в виде моно- и поликристаллических пленок может быть использован метод осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD). Особенно привлекательным является гетеропереход 3С–SiC/Si в связи с перспективой использования этой гетеропары для создания высокоэффективного широкозонного эмиттера в диодах и гетеротранзисторах на базе кремния [1].

Получение поликристаллических пленок карбида кремния методом CVD позволяет снизить температуру выращивания до 900—1300 °С. Снижение температуры роста способствует уменьшению плотности дислокаций, а также процессов автолегирования, но не позволяет избавиться от упругих напряжений, которые могут в дальнейшем при работе в высокотемпературных условиях вызвать структурные нарушения слоев.

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния температуры и концентрации исходного компонента на структуру тонких слоев поликристаллического 3С–SiC, осажденных на кремниевую подложку, а также влияние температурных обработок на процесс релаксации упругих напряжений в кремниевых подложках с выращенной пленкой карбида кремния.

Методика эксперимента

Исследовали поликристаллические пленки карбида кремния кубической модификации, полученные методом термического разложения паров метилтрихлорсилана (МТХС) в атмосфере водорода при атмосферном давлении. Установка и методика проведения опытов описаны в работах [2, 3]. В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллов кремния марки КЭФ–4,5 с ориентацией (100) и размером 10 × 10 мм². Было проведено три серии опытов в интервале температур 1000—1250 °С для концентраций МТХС $C_i = 1,14, 0,76, 0,5$ г/л. Параметры процесса выращивания представлены в табл. 1.

Свойства пленок исследовали с помощью методов электронной растровой микроскопии, электронографии, эллипсомерии. Кроме того, использовали методы проекционной и секционной трансмиссионной рентгеновской топографии, метод съемки двухкристалльных кривых качания в схеме Лауэ (отражение [220]). Радиус кривизны пластин измеряли с

использованием двухкристального рентгеновского спектрометра. Образцом сравнения являлась пластина кремния без пленки.

Для изучения влияния термообработки на релаксацию упругих напряжений в пленках проводили изотермический отжиг в атмосфере гелия при 600 и 1000 °С в течение 20, 60 и 120 мин. Охлаждение осуществляли вместе с кварцевой ампулой на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Главными параметрами, определяющими процесс роста пленок поликристаллического 3С-SiC, являются температура процесса и концентрация МТХС в водороде. Увеличение температуры подложки и концентрации МТХС приводит к возрастанию скорости осаждения SiC (см. табл. 1, серии 1 и 2). В интервале температур 1050—1250 °С скорость осаждения увеличивается в 2,5—3 раза, составляя 0,065—0,19 и 0,02—0,053 мг/мин для концентраций C_1 и C_2 соответственно. Аналогичное влияние на скорость осаждения оказывает и изменение концентрации МТХС в водороде. Например, увеличение концентрации с 0,76 до 1,14 г/л приводит к возрастанию скорости осаждения более чем в три раза для температуры 1250 °С (от 0,053 до 0,19 мг/мин).

Толщину пленок 3С-SiC оценивали по скорости их осаждения; в зависимости от температуры, концентрации паров МТХС и продолжительности роста толщина пленок изменялась в пределах 0,1—1,1 мкм.

Толщину более тонких пленок 3С-SiC определяли эллипсометрическим методом [4]. В этом случае на пленках наблюдали интерференционный эффект. В зависимости от толщины слоя карбида

кремния цвет пленки изменялся от фиолетового до красно-коричневого. Ниже приведены цвета, наблюдавшиеся для пленок 3С-SiC, выращенных на кремниевой подложке и имевших толщину от 32 до 283 нм.

Толщина, нм	Цвет пленки
30—35	Бесцветная
100—105	Синий
110—115	Голубой
160—165	Бледно-зелено-голубой
265—285	Оранжевый

На рис. 1 показана структура поверхности полученных пленок. Пленки, полученные в 1-й и 2-й сериях опытов, имели серый цвет и шероховатую поверхность. Для всех пленок, выращенных в этих условиях ($T = 1000\div 1200$ °С, концентрации C_1 и C_2) наблюдали отслаивание пленки 3С-SiC от кремниевой подложки (см. рис. 1, а). Исключение составляли пленки, выращенные при температуре 1250 °С и концентрации МТХС 1,14 г/л, которые имели хорошую адгезию с поверхностью подложки.

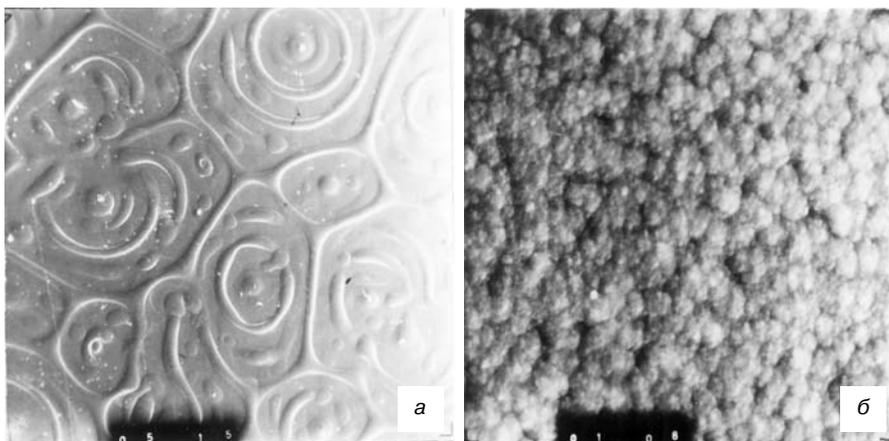


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей пленок 3С-SiC, выращенного на кремниевой подложке:
а — $C_2 = 0,76$ г/л, $T = 1170$ °С ($\times 50$); б — $C_3 = 0,5$ г/л, $T = 1100$ °С ($\times 3000$)

Таблица 1

Условия выращивания пленок 3С-SiC

Номер серии	Температура, °С	Концентрация МТХС в водороде, г/л	Время осаждения, мин	Масса, мг	Скорость осаждения, мг/мин	Толщина пленки, мкм
1	1050	1,14	30	1,95	0,065	0,61
	1100	1,14	20	1,45	0,072	0,45
	1200	1,14	25	3,65	0,146	1,1
	1250	1,14	10	1,90	0,19	0,6
2	1170	0,76	15	0,35	0,023	0,1
	1210	0,76	15	0,65	0,043	0,2
	1250	0,76	15	0,80	0,053	0,25
3	1100	0,5	30	<0,1	<0,2	<0,1
	1170	0,5	30	—	—	—
	1200	0,5	25	—	—	—



Рис. 2. Электронограмма отражения от пленки карбида кремния, полученной при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $C_2 = 0,76\text{ г/л}$

Отслаивание пленки карбида кремния от кремниевой подложки, по-видимому, связано с различным ходом температурной зависимости коэффициента теплового расширения для 3C-SiC и кремния [5]. При этом отслаивание происходит за счет появления в пленке 3C-SiC растягивающих напряжений при охлаждении от температуры осаждения до комнатной после окончания процесса роста. Одной из причин хорошей адгезии пленок без отслаивания при температуре выращивания $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможно, является большая однородность пленки по площади, а также большая толщина пленок, т. е. большая механическая прочность.

Пленки 3C-SiC с зеркальной поверхностью и хорошей адгезией с подложкой кремния были получены при самой низкой концентрации МТХС в водороде $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ в интервале температур $1100\text{—}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 1, б показана фотография поверхности пленки, выращенной при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пленка состоит из сросшихся между собой кристаллитов, размер которых не превышает 1 мкм . Толщина пленки составляет $\sim 280\text{ нм}$, пленка имеет оранжевый цвет [4].

Электронографическое исследование пленок на отражение показало, что в исследованных режимах осаждения наблюдается кристаллический карбид кремния кубической модификации. На рис. 2 приведена электронограмма пленки, полученной при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $C_2 = 0,76\text{ г/л}$.

Структурными дефектами пленок, как отчетливо видно при анализе проекционных топограмм (рис. 3), являются дислокации несоответствия в направлениях $[110]$, что характерно для 60-градусных дислокаций с плоскостью скольжения (111) . На всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений повторяет в точности морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложках уменьшаются от образца с температурой роста пленки $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ к образцу с температурой роста пленки $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На секционных топограммах (рис. 4) показано распространение упругих напряжений по глубине подложки: при температуре роста пленки $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ упругие напряжения сосредоточены в основном в приповерхностном слое подложки со стороны пленки до глубины $\sim 200\text{ мкм}$. При температуре выращивания пленки $1170\text{—}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ упругие напряжения пронизывают подложку насквозь. На фоне упругих напряжений возникает контраст, характерный для микровключений, размер которых достигает 70 мкм . Возможно, что это — микровключения карбида кремния.

После отжига образцов снимали кривые качания в трех точках образца: на расстоянии 1 мм от каждого края и в центре. По измерению полуширины кривой качания на половине высоты оценивали деформацию. Результаты приведены в табл. 2.

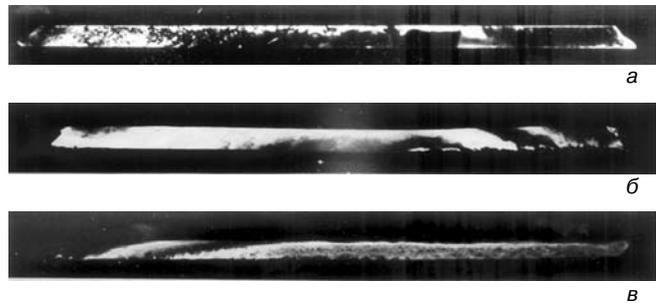


Рис. 4. Секционные топограммы поликристаллических пленок карбида кремния, выращенных при $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ и различной температуре выращивания $T, ^{\circ}\text{C}$: а — 1100 ; б — 1170 ; в — 1200

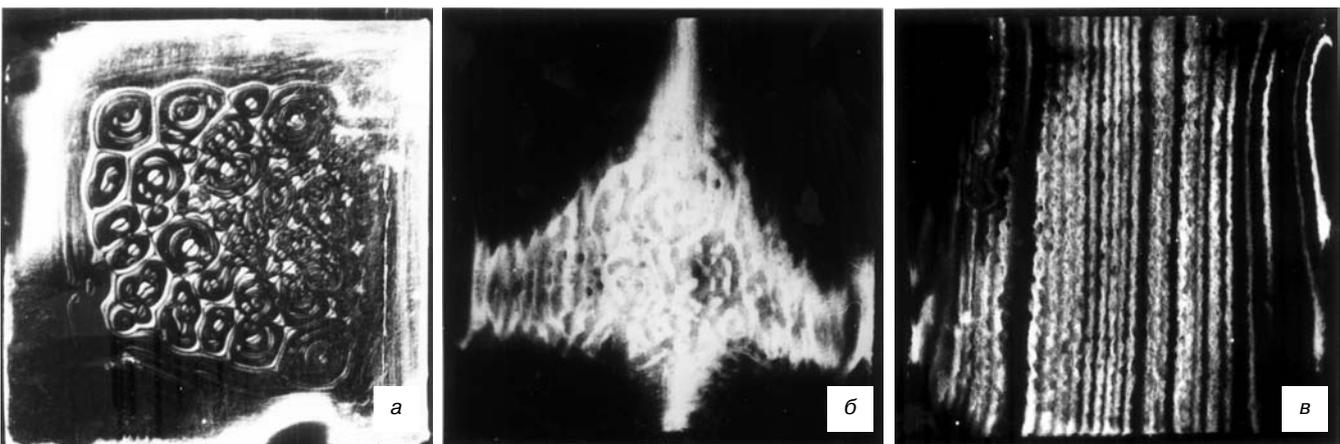


Рис. 3. Проекционные рентгеновские топограммы пленок карбида кремния, полученных при $C_3 = 0,5\text{ г/л}$ и различной температуре выращивания $T, ^{\circ}\text{C}$: а — 1100 ; б — 1170 ; в — 1200

Таблица 2

Деформация кремниевой подложки до и после отжига

Номер образца	Полуширина кривой качания, угл. с					
	1 мм от края	Центр	1 мм от края	1 мм от края	Центр	1 мм от края
	До отжига			После отжига при 600 °С		
1	34	30	30	45	30	30
2	285	97	97	180	84	76
3	307	180	180	367	120	540

Результаты измерения кривых качания показали, что деформация подложки увеличивается для случая выращивания пленки при более высокой температуре. То есть релаксация упругих напряжений реализуется в пластической деформации подложки. Измерение радиуса кривизны пленки с подложкой (рис. 5), показало, что его изменение при температурных обработках имеет пик после отжига в течение 20 мин при температуре отжига 600 и 1000 °С в случае пленки, выращенной при 1200 °С. Для пленки, выращенной при 1170 °С, — пики после отжига при 600 °С в течение 20 мин и при 1000 °С в течение 60 мин.

Этот факт означает возникновение дополнительного дефектообразования, что согласуется с данными по измерению кривых качания. Последующее увеличение времени отжига не вызывает заметных изменений радиуса кривизны. Это позволяет предположить, что возможная релаксация упругих напряжений уж произошла. Увеличение времени отжига, за которое происходит релаксация упругих напряжений, связано с исходным состоянием отжигаемой подложки, а это, в свою очередь, находится в прямой зависимости от условий выращивания пленки.

Заключение

Исследовано влияние температуры осаждения и концентрации МТХС в водороде на структуру образующихся слоев карбида кремния кубической модификации. Установлено, что при температуре 1100—1200 °С и концентрации МТХС в водороде 0,5 г/л образуются слои 3С–SiC, имеющие хорошую адгезию с кремниевой подложкой.

Методом рентгеновской топографии исследована дефектная структура подложки монокристаллического кремния с нанесенной пленкой 3С–SiC. Установлено, что на всех проекционных топограммах контраст от упругих напряжений в точности повторяет морфологию пленки. Приповерхностные поля упругих напряжений в подложке уменьшаются по мере повышения температуры выращивания пленки 3С–SiC.

Показано, что дефектная структура подложек кремния с поликристаллической пленкой 3С–SiC очень чувствительна к термообработкам (в том числе

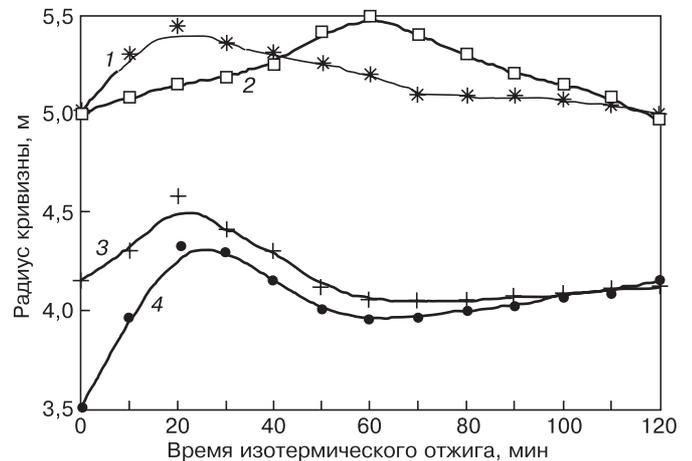


Рис. 5. Зависимости радиуса кривизны пленки с подложкой от времени изотермического отжига для образцов выращенных и отожженных при различных условиях: 1, 2 — $C_2 = 0,76$ г/л, $T = 1170$ °С; 3, 4 — $C_3 = 0,5$ г/л, $T = 1200$ °С; 1, 3 — отжиг при $T = 600$ °С; 2, 4 — при $T = 1000$ °С

к низкотемпературной 600 °С), входящим в рабочий интервал эксплуатации приборов на основе SiC.

В режимах отжигов при 600 °С в течение 20 мин и при 1000 °С в течение 60 мин релаксация упругих напряжений в гетероструктуре Si—SiC приводит к увеличению радиуса кривизны. Изменение радиуса кривизны структуры составляет 10—15 %, т. е. термообработка в данных режимах приводит к пластической деформации подложки, обусловленной релаксацией упругих напряжений в подложке.

Библиографический список

1. Орлов, Л. К. Особенности и механизмы роста пленок кубического карбида кремния на кремнии / Л. К. Орлов, Э. А. Штейнман, Т. Н. Смыслова, Н. Л. Ивина, А. Н. Терещенко // ФТТ. — 2012. — Т. 54, вып. 4. — С. 666—672.
2. Иванова, Л. М. Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана / Л. М. Иванова, А. А. Плетюшкин // Карбид кремния. — Киев: Наукова Думка, 1966. — С. 151—156.
3. Александров, П. А. Получение и структурные исследования нанокompозита на основе 3С–SiC / П. А. Александров, Н. Е. Белова, К. Д. Демаков, Л. М. Иванова, Ю. Ю. Кузнецов, Н. В. Степанов, С. Г. Шемардов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. — 2007. — Вып. 1. — С. 68—75.
4. Иванова, Л. М. Получение тонких пленок кубического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана в водороде / Л. М. Иванова, П. А. Александров, К. Д. Демаков, В. А. Старостин, С. Г. Шемардов // Неорганич. материалы. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 297—300.
5. Новикова, С. Н. Тепловое расширение твердых тел / С. Н. Новикова. — М.: Наука, 1974. — 228 с.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592:537.534.7

ВЛИЯНИЕ ГЕРМАНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО В СТРУКТУРУ «ДИОКСИД КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ», НА ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТАЦИОНАРНОГО ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2012 г. О. П. Гуськова, В. М. Воротынцев*, Е. Л. Шоболов, Н. Д. Абросимова
ФГУП «Федеральный научно-производственный центр Научно-исследовательский институт
измерительных систем им. Ю. Е. Седакова»

*Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева

Представлены результаты исследования влияния имплантации германия в пирогенный оксид на процессы накопления заряда при воздействии ионизирующего излучения. Проведен теоретический анализ процессов встраивания германия в систему «диоксид кремния на кремнии». Показано, что германию энергетически выгодно встраиваться в насыщенный кремнием нестехиометрический оксид (на границе «кремний — диоксид кремния») и формировать нанокластеры в объеме SiO_2 .

Ключевые слова: радиационная стойкость, диэлектрические слои, имплантация примесных атомов.

Введение

Важное значение в ряде практических применений имеет задача повышения стойкости интегральных схем (ИС) структуры «металл—оксид—полупроводник» (МОП) к эффектам, возникающим при воздействии ионизирующего излучения (ИИ).

В соответствии с современными представлениями [1], основные механизмы отказов МОП ИС при воздействии стационарного ИИ со средней и низкой мощностью дозы связаны с деградацией характеристик активных МОП-транзисторов (МОПТ) и паразитных структур из-за изменения параметров границы оксид—полупроводник и процессов, протекающих в слоях диоксида кремния.

Первичным процессом при взаимодействии налетающей частицы с веществом является генерация электронно-дырочных пар, происходящая в результате разрыва атомных связей. Далее часть электронно-дырочных пар реком-

бинирует. Нерекombинировавшие носители заряда движутся в объеме диоксида кремния под воздействием электрического поля. Электроны, обладающие на несколько порядков большей подвижностью по сравнению с дырками, покидают оксид за время $\sim 10^{-12}$ с. Дырki под действием электрического поля переносятся через слой оксида за счет прыжкового механизма и с существенно большей вероятностью захватываются глубокими центрами. Таким образом, в объеме диэлектрика при облучении накапливается положительный заряд, что подтверждено экспериментально в работах [2, 3].

Из-за нарушения порядка в расположении атомов на границе «оксид—полупроводник» следует ожидать появления в запрещенной зоне дополнительных уровней-ловушек. Эти уровни называются поверхностными состояниями. Они связаны с оборванными связями или ненасыщенными валентностями поверхностных атомов. Количество оборванных связей существенно возрастает после облучения.

Относительно влияния этого вида дефектов на характеристики МОПТ важно отметить, что они могут пассивироваться водородом. Однако связь Si—H является относительно слабой, и захват носителей заряда на поверхностные состояния может приводить к нестабильности характеристик транзисторов.

Следовательно, процессы, протекающие в системе «кремний — диоксид кремния» при воздействии ионизирующего излучения и проявляющиеся в накоплении заряда в оксиде и увеличении плотности поверхностных состояний на границе раздела оксид—полупроводник, приводят к нестабильности и сбоям при работе транзисторных структур. Одним из способов уменьшения скорости накопления заряда в диэлектрике является ионная имплантация примесей, снижающих концентрацию дырочных ловушек или создающих компенсирующие электронные ловушки.

В работе [4] изложен способ повышения стойкости приборов на структурах «кремний—на-изоляторе» к низкоэнергетическому ионизирующему излучению путем имплантации захороненного оксида ионами из следующей группы элементов: Al, As, B, N, Ge. При этом отмечается, что наиболее важными параметрами для достижения повышенной стойкости приборов к воздействию ИИ являются доза и энергия имплантации примеси, внедряемой в диоксид кремния.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований влияния имплантации на процессы накопления заряда в структуре МОП с диэлектриком, аналогичным подзатворному, при воздействии низкоэнергетического стационарного рентгеновского излучения. С целью объяснения полученных данных проведено теоретическое исследование процессов встраивания германия в структуру переходного слоя Si_xO_y , характерного для систем «кремний — диоксид кремния», квантово-химическим методом.

Образцы и методы исследования

Объектом экспериментального исследования являлись тестовые МОП-структуры с диэлектриком, модифицированным имплантацией ионов Ge. Имплантацию ионов в диэлектрические слои толщиной 30 нм проводили на ионно-лучевой установке ИЛУ-3 (сканирующий режим, энергия ионов — до 40 кэВ, ток ионов — до 0,5 мА). Были выбраны следующие параметры имплантации: энергия имплантируемых ионов 30 кэВ, доза имплантированных ионов $5 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Постимплантационный отжиг проводили при температуре 850 °С в течение 40 мин в атмосфере азота. Воздействие стационарного рентгеновского излучения (РИ) осуществляли на имитаторе РИК0401 со средней эффективной энергией спектра 10 кэВ

до уровня $(0,3—1) \times 6 \text{ Ус}$. Чувствительность имплантированных слоев к ионизирующим воздействиям оценивали по высокочастотным вольт-фарадным характеристикам (ВЧ ВФХ), которые измеряли LCR-метром с помощью зондовой станции. Для измерений ВЧ ВФХ использовали малый переменный сигнал с периодом, существенно меньшим, чем время жизни неосновных носителей и время перезарядки поверхностных состояний ($\omega^{-1} \ll \tau_n$) [5].

Анализ ВЧ ВФХ позволяет получить обширную информацию об основных параметрах структур «металл—диэлектрик—полупроводник» (МДП):

- типе проводимости полупроводниковой подложки;
- концентрации легирующей примеси в подложке и законе ее распределения в приповерхностной области полупроводника;
- величине и знаке встроенного в диэлектрик структуры МДП-заряда;
- толщине подзатворного оксида
- плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник—диэлектрик.

Зависимости ВЧ ВФХ являются более стабильными и легко измеряемыми, чем низкочастотные или температурные, что в сочетании с широкой информативностью и обусловило выбор метода исследований. Приборная погрешность измерений не превышала $\pm 0,05 \%$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В рамках работы были измерены ВЧ ВФХ тестовых структур МОП с неимплантированным и имплантированным ионами германия диэлектриком до и после воздействия ИИ. Для каждого вида структур проводили по 10 измерений. Полученные усредненные данные ВЧ ВФХ представлены на рис. 1—3.

Из рис. 1 следует, что имплантация диэлектрического слоя ионами германия с дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$ приводит к накоплению отрицательного заряда

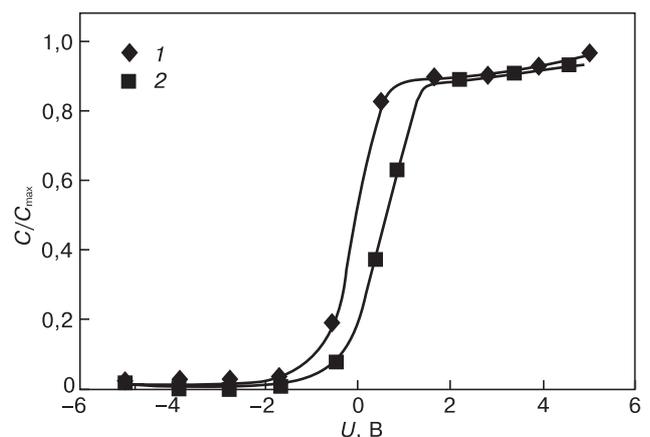


Рис. 1. ВЧ ВФХ тестовых структур до (1) и после (2) имплантации диэлектрика ионами германия с энергией 30 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

вблизи границы «кремний—диоксид кремния» тестовой МОП–структуры, что проявляется в смещении напряжения плоских зон в сторону меньших значений. Было установлено (см. рис. 2 и 3), что для МОП–структур с имплантированными ионами германия диэлектриком наблюдается меньшая скорость накопления заряда по сравнению с исходными структурами. До уровня облучения $0,5 \times 6 \text{Ус}$ напряжение плоских зон имплантированных структур не зависит от дозы облучения. При увеличении уровня облучения до $1 \times 6 \text{Ус}$ изменение напряжения плоских зон не превышает 1,5 В, тогда как для неимплантированной структуры это значение составляет 5 В. Таким образом, можно говорить о существенном снижении скорости накопления заряда при воздействии низкоэнергетического стационарного рентгеновского излучения в имплантированном диэлектрике.

Теория механизма встраивания германия в систему «кремний — диоксид кремния»

Для объяснения эффектов снижения чувствительности имплантированной германием структуры к воздействию стационарного ИИ было проведено теоретическое исследование процессов встраивания германия на границе «кремний — диоксид кремния».

В свободной от дефектов границе «кремний — диоксид кремния» с ориентацией [100] каждый атом кремния связан с двумя атомами кремния в приграничной области кремния и двумя атомами кислорода в приграничной области SiO_2 .

Однако реальная граница раздела вследствие избытка или недостатка кислорода и наличия оборванных связей представляет собой нестехиометрический оксид Si_xO_y . Будем предполагать, что при постимплантационном отжиге германий будет встраиваться в нестехиометрический оксид так, чтобы энергия встраивания была минимальна.

Модели нестехиометрического оксида, отвечающие различным степеням окисления кремния, отличаются количеством связей Si—O в кремниевокислородном тетраэдре.

С учетом тетраэдрического строения кремниевокислородного каркаса в качестве модельного фрагмента использовали кластер, состоящий из 21 атома.

Расчеты были проведены для трех представительных кластеров, в которых варьировали степень окисления центрального атома кремния (от +1 до +3).

В предположении, что центральный атом кремния в кластере замещается атомом германия, были проведены вычисления разности энергий встраивания германия в нестехиометрический оксид в зависимости от степени окисления центрального атома

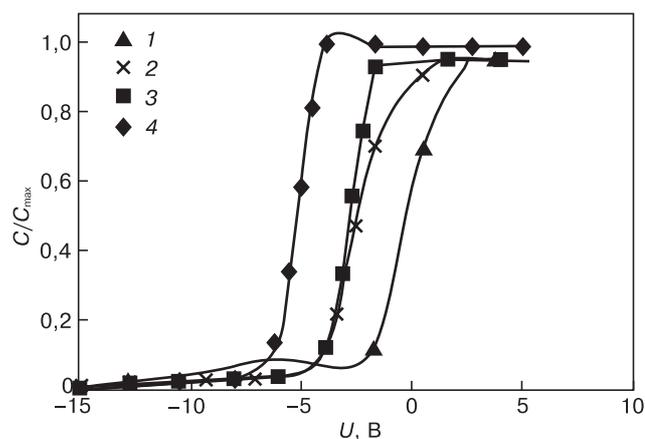


Рис. 2. ВФХ неимплантированных структур для различных доз РИ: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $0,3 \times 6 \text{Ус}$; 3 — $0,5 \times 6 \text{Ус}$; 4 — $1 \times 6 \text{Ус}$. Кремний КЭФ 4,5, толщина диэлектрика 30 нм

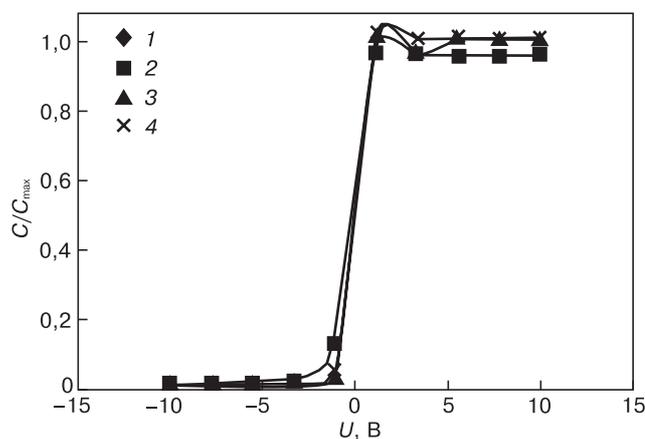


Рис. 3. ВФХ структур с имплантированными ионами германия диэлектриком для различных доз РИ: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $0,3 \times 6 \text{Ус}$; 3 — $0,5 \times 6 \text{Ус}$; 4 — $1 \times 6 \text{Ус}$. Диэлектрик имплантирован ионами германия с энергией 30 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$

кремния. Обозначим через n степень окисления центрального атома кремния.

Тогда разность энергий при встраивании германия в структуры Si_xO_y с различным n определяется как

$$\Delta E_{n1,n2} = (E_{n1\text{деф}} - E_{n1}) - (E_{n2\text{деф}} - E_{n2}), \quad (1)$$

где E_{n1} , E_{n2} — полные энергии исходных кремниевокислородных кластеров; $E_{n1\text{деф}}$, $E_{n2\text{деф}}$ — полные энергии кремниевокислородногерманиевых кластеров, отвечающих различному значению n .

Кремниевокислородногерманиевые кластеры получены из исходных заменой центрального атома кремния атомом германия.

Обозначим разность полных энергий кластеров, соответствующих кластеру, в котором центральный атом кремния замещен атомом германия, и бездефектному кремниевокислородному кластеру, через $\Delta E_{n\text{деф}}$.

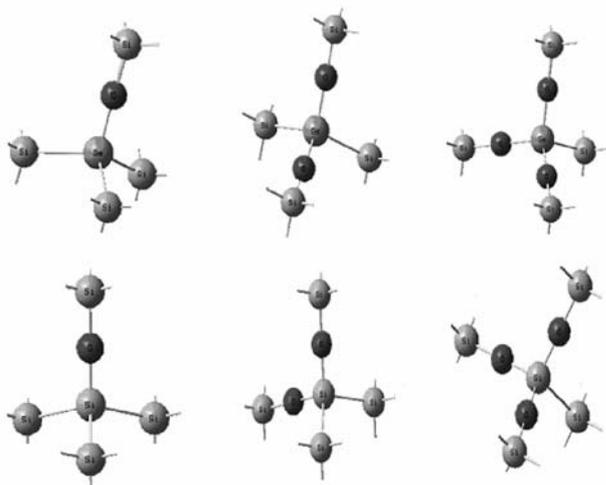


Рис. 4. Фрагменты конфигураций представительных кластеров, выбранных для расчета энергетического выигрыша при различных вариантах встраивания атомов германия при имплантации в диоксид кремния

Значения полной энергии представительных кластеров

Степень окисления центрального атома Si	Энергия кластера, а. е.	
	исходного	в котором центральный атом Si замещен атомом Ge
1	-4146,279	-5933,550
2	-3349,452	-5136,678
3	-2552,697	-4339,908

Тогда выражение (1) примет вид

$$\Delta E_{n1,n2} = \Delta E_{n1\text{деф}} - \Delta E_{n2\text{деф}} \quad (2)$$

Расчеты полной энергии кластеров выполняли с использованием программного комплекса Gaussian 03 [6]. Вычисления проводили методом функционала плотности (DFT). Различные методы DFT отличаются друг от друга только выбором формы записи обменно-корреляционной энергии $E_{xc}(\rho)$. В рамках данной работы использовали функционал B3LYP [7], а также базисный набор Попла 6-31G.

Необходимость выполнения расчетов с высокой точностью обусловлена тем, что ожидаемые значения разностей энергии встраивания представляют собой малые значения по сравнению с общей энергией кластера.

Исходные длины связей задавали в соответствии с экспериментальными значениями [8].

Для исследования процессов встраивания атомов германия в структуру Si_xO_y были выбраны 3 кластера, фрагменты конфигурации которых представлены на рис. 4. В качестве исходной структуры для построения кластера была использована структура β -квисталита. Оборванные связи насыщались атомами водорода. Для кремниево-кислородно-германиевых кластеров проводили релаксацию положений атомов вблизи встраиваемого атома герма-

ния. Результаты расчетов полных энергий кластеров представлены в таблице в атомных единицах энергии (1 а. е. = 27,2 эВ). Разность энергий встраивания атома германия в кластеры с различным значением n рассчитывали по формуле (2).

Расчеты показали, что наименьшее значение энергии встраивания имеет кластер, в котором степень окисления центрального атома кремния составляет +1, что соответствует $n = 1$.

Разность энергий встраивания по отношению к наиболее выгодной структуре для кластеров с $n = 2$ и 3 составляет 1,2 и 1,6 эВ соответственно. Таким образом, можно заключить, что германию энергетически выгодно встраиваться в структуру нестехиометрического оксида, образуя при этом три связи с атомами кремния.

Для оценки прочности связи Si—O и Ge—O были проведены расчеты карты распределения электронной плотности в валентной зоне диоксида кремния, модифицированного имплантацией германия. Расчеты проводили с использованием программного пакета [9].

Результаты расчетов представлены на рис. 5. Как следует из рис. 5, кислород стягивает на себя электронную плотность так, что вблизи германия создается область, обедненная электронным зарядом. Напротив, электронный заряд, ответственный за образование связи между атомами кремния и кислорода, распределен во всем пространстве между атомами.

Это дает возможность предположить, что связь Ge—O является более слабой, чем связь Si—O. Следовательно, в случае тетраэдрической координации атома германия четырьмя атомами кислорода в объеме диоксида кремния создаются условия для разрыва одной из напряженных связей Ge—O с образованием нестехиометрического атома кислорода. Одно-

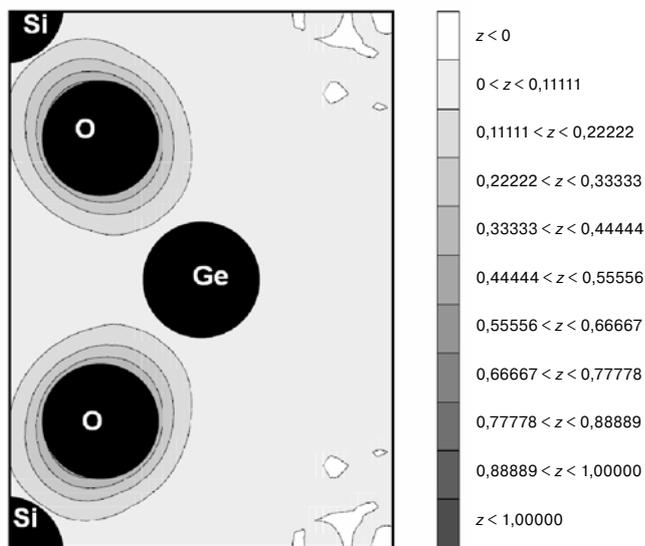


Рис. 5. Рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности в валентной зоне диоксида кремния, содержащего атомы Ge, в плоскости связи O—Ge—O

временно разрыв напряженной связи приводит к релаксации соседних напряженных связей.

На основании проделанных расчетов можно сделать вывод, что в нестехиометрическом оксиде германия выгоднее образовывать связи с атомами кремния, а в объеме диоксида кремния связи Ge—O являются непрочными.

При термическом отжиге установленные особенности встраивания германия в структуру диоксида кремния приводят к двум процессам. Первый процесс связан с диффузией атомов германия к границе оксид—кремний. Действительно, в предположении, что на границе оксид—кремний имеются кремниво—кислородные тетраэдры с избыточным содержанием кремния, приходим к выводу, что при термическом отжиге германий будет диффундировать к границе раздела оксид—кремний, что хорошо согласуется с данными работы [10].

Второй процесс обусловлен тем, что атом германия, встраиваясь в решетку диоксида кремния, вносит деформации растяжения, обусловленные его большими размерами по сравнению с атомом кремния, а также относительной слабостью связей Ge—O. Релаксация напряжений в этом случае может происходить либо через разрыв связей Ge—O, либо путем стока избыточных атомов германия в дефектную область, состоящую из подобных по размеру и свойствам атомов.

Действительно, по аналогии с выполненными расчетами встраивания германия в нестехиометрический оксид, можно предположить, что германию энергетически более выгодно образование связей с атомами кремния и германия по сравнению с атомами кислорода. В результате в объеме диоксида кремния при отжиге образуются нанокластеры германия, а также преципитаты $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Как экспериментально получено авторами работы [11], нанокластеры германия являются эффективными центрами захвата электронов. Следует отметить, что процесс формирования нанокластеров германия требует достаточно высоких температур отжига — 800—900 °С.

Таким образом, снижение величины эффективного положительного захваченного заряда, индуцированного при воздействии ИИ в модифицированных диэлектрических слоях, может быть объяснено наличием компенсирующих центров захвата электронов, образованных при термическом отжиге диоксида кремния, содержащего атомы германия.

Заключение

Проведено экспериментальное изучение процессов накопления заряда в системе «оксид—кремний» при воздействии стационарных низкоэнергетических ионизирующих излучений. Показано, что имплантация оксида ионами Ge значительно снижает чувствительность МОП—структуры к воздействию излучения.

Для объяснения полученных результатов было проведено теоретическое моделирование встраивания германия в структуру нестехиометрического оксида. На основании проделанных расчетов сформулированы выводы о наиболее вероятных механизмах поведения германия в приграничной области оксид—кремний и в объеме диоксида кремния. Обнаруженные особенности поведения германия в диоксиде кремния дают качественное объяснение формированию нанокластеров германия, ответственных за удержание электронного заряда в диоксиде кремния при воздействии ИИ.

Библиографический список

1. Никифоров, А. Ю. Радиационные эффекты в КМОП ИС / А. Ю. Никифоров, В. А. Телец, А. И. Чумаков — М. : Радио и связь, 1994. — 165 с.
2. Barnaby, H. J. Total-ionizing-dose effects in modern CMOS technologies / H. J. Barnaby // IEEE Transactions on Nuclear Sci. — 2006. — V. 53, N 6. — P. 3103—3121.
3. Николаев, Д. В. Накопление заряда в диэлектрике и состоянии на границах структур кремний—на—изоляторе при облучении электронами и гамма-квантами / Д. В. Николаев, И. В. Антонова, О. В. Наумова, В. П. Попов, С. А. Смагулова // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37, вып. 4. — С. 443—449.
4. Пат. США 5.795.813.
5. Гуртов, В. А. Твердотельная электроника / В. А. Гуртов — Петрозаводск : Петр. ГУ, 2004. — 312 с.
6. Frisch M. J. Gaussian 03. Revision C.01 / Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. — Wallingford (CT) : Gaussian Inc., 2004.
7. Lee, C. Development of the Colle—Salvetti correlation—energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 37, Iss. 2. — P. 785—789.
8. Benson, S. W. / S. W. Benson // J. Chem. Educ. — 1965. — V. 42. — P. 502.
9. Baroni, S. / S. Baroni, A. D. Corso, S. D. Gironcoli // Quantum ESPRESSO, ver. 4.0.4.
10. Markwitz, A. Homogeneously size distributed Ge nano-clusters embedded in SiO_2 layers produced by ion beam synthesis / A. Markwitz, L. Rebohle, H. Hofmeister, W. Skorupa // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. — 1999. — V. 147. — P. 361—366.
11. Nazarov, A. Trapping of negative and positive charges in Ge^+ ion implanted silicon dioxide layers subjected to high-field electron injection / A. Nazarov, T. Gebel, L. Rebohle // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94. — P. 4440—4448.

УДК 621.315.592:621.793.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Ti, Al, Ni, Cr и Au НА КРЕМНИИ

© 2012 г. К. Д. Ванюхин¹, С. П. Кобелева², Ю. А. Концевой³,
В. А. Курмачев³, Л. А. Сейдман¹
¹ИФЯЭ НИЯУ МИФИ,
²ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
³ФГУП «НПП «Пульсар»

Методом термического испарения в вакууме на пластины кремния КЭФ-20 с ориентацией (100), диаметром 100 мм нанесены наноразмерные пленки Ti, Al, Ni, Cr и Au. С помощью измерений толщины пленок и поверхностного электросопротивления четырехзондовым методом оценено значение и однородность распределения удельного электросопротивления металлических пленок. Показано, что удельное электросопротивление таких пленок заметно превышает этот параметр для объемных материалов. Наблюдаемое увеличение поверхностного сопротивления на краях пленки связано как с уменьшением толщины пленки, так и с ростом удельного электросопротивления материала пленки. Отработанные режимы использованы для получения металлических слоев на подложках из нитрида галлия.

Ключевые слова: пленки Ti, Al, Ni, Cr, Au на Si; удельное электросопротивление металлических пленок.

Введение

Многослойные металлизированные покрытия широко используют, например, для создания омических контактов и барьеров Шотки транзисторов на широкозонных материалах [1]. При этом, так как толщина металлизированных слоев должна выдерживаться с большой точностью, требования к однородности толщины пленок, с которой связано поверхностное сопротивление металлических пленок, являются достаточно жесткими [2, 3]. Поскольку полупроводниковые приборы на основе нитрида галлия содержат контактные системы, состоящие из многослойных металлических покрытий, формирование заданного рисунка на таких, достаточно толстых и многослойных покрытиях прямой фотолитографией затруднительно. Поэтому формирование заданного рисунка на этих покрытиях проводят обратной фотолитографией (технология *lift-off*), в которой до нанесения покрытия формируют полимерную, часто фоторезистивную, маску. Нанесение металлов идет в отверстия в этой маске и на ее поверхность. Последний материал удаляется при химическом удалении маски. В результате остаются элементы покрытия только в заданных местах.

Использование технологии *lift-off* диктует жесткие требования к технологии и режимам нанесения металлического покрытия:

– температура нанесения не должна превышать ~100 °С, чтобы фоторезист не претерпел деградации, потеряв способность легко растворяться в органических растворителях;

– поступление металлических атомов на подложку должно происходить из квазиколлимированного потока, т. е. потока атомов, траектории которых практически параллельны (в противном случае имеет место осаждение металлической пленки на вертикальные стенки отверстий в маске, из-за чего происходит затенение дна отверстия и уменьшение толщины покрытия на дне отверстия);

– атомы всех металлов многослойного покрытия должны поступать на подложку под одним углом, иначе после формирования рисунка элементы из различных металлов будут смещены друг относительно друга.

Для удовлетворения указанным требованиям применяют термическое испарение, при котором источник относят на возможно большое расстояние от подложки, чтобы создать квазиколлимированный поток атомов, поступающий на всю площадь подложки. Источником испарения может быть накаливаемая лодочка или пятно электронно-лучевого испарителя. Электронно-лучевое испарение — это производительный метод, но он требует большого расхода испаряе-

мого материала, в частности золота, что не является недостатком при серийном производстве приборов. Преимущество лодочек заключается в экономии испаряемого материала, что очень ценно при разработке лабораторной технологии изготовления прибора. Именно этот метод применили авторы при разработке лабораторной технологии изготовления полупроводникового прибора на основе нитрида галлия. Для отработки режимов напыления использовали кремниевые подложки. Наиболее оптимальные режимы напыления использовали для нанесения многослойных металлических покрытий на подложки из нитрида галлия.

Образцы и методы исследования

Напыление металлических пленок Ti, Al, Ni, Cr и Au проводили на серийной установке термического напыления PVD 75 с турбонасосом фирмы Kurt J. Lesker. Предельный вакуум в рабочей камере составлял $4 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. В рабочей камере были установлены 6 термических испарителей и устройство кварцевого контроля скорости нанесения и толщины пленок. В начале работы откалибровали кварцевый датчик скорости нанесения путем сопоставления его показаний с фактической толщиной пленок используемых металлов, измеренной профилометром с точностью 5 %. Процесс нанесения каждого металла автоматически прерывался по достижении заданной толщины пленки (по показанию датчика). Отклонение от этих значений не превышало 1 нм.

Термические испарители представляли собой лодочки из вольфрама толщиной 0,5 мм с центральной лункой для навески металла диаметром 12 мм и глубиной 3,5 мм. Отработку режимов напыления и определение критических параметров процесса проводили на подложках кремния КЭФ-20 с ориентацией (100) и диаметром 100 мм, установленных на расстоянии 215 мм от испарителей. Такое относительно большое расстояние использовали не только для получения высокой равномерности покрытия, но и из-за того, что полученные пленки и их системы применяли в технологии *lift-off* (обратная фотолитография), где необходимы квазиколлимированные пучки атомов металла. Отработанные режимы использовали для получения многослойных металлических покрытий на подложках из нитрида галлия.

Измерение поверхностного сопротивления пленок проводили на автоматизированной аппаратуре ВИК УЭС 14А (изготовитель ЗАО «ИКНИ»). Измерения карт распределения сопротивления выполняли в 49 точках на поверхности. Случайная погрешность измерений поверхностного сопротивления не превышала 1 %. При расчете по-

верхностного сопротивления были учтены поправки, связанные с увеличением плотности тока на краю пластины [4]. Измерения толщин полученных пленок проводили на профилометре DektakXT Stylus Profiling System производства фирмы Bruker Nano GmbH (Германия).

Результаты измерений и их обсуждение

На рис.1 показаны места локальных измерений толщины пленки. В каждой точке измеряли толщину три раза и затем усредняли полученные значения. Полученные результаты измерений представлены в табл. 1.

Так как распределение толщины на поверхности подложки определяется только геометрическими соотношениями в камере испарения, то разброс толщины на одинаковом расстоянии от центра испари-

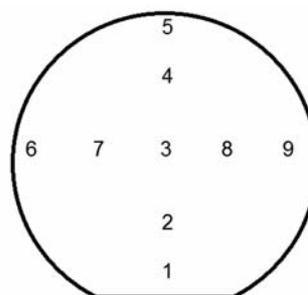


Рис. 1. Места локальных измерений толщины металлических пленок

Таблица 1

Результаты измерений толщины металлических пленок, осажденных на подложках Si

Место измерения	h , нм				
	Ti	Al	Ni	Cr	Au
1	30,4	91,8	48,4	328,3	144,9
2	33,8	98,7	46,4	341,7	141,2
3	34,9	101,8	50,5	353,1	139,0
4	32,7	104,5	49,8	343,4	131,0
5	35,0	98,5	44,9	314,5	116,6
6	31,5	99,8	48,3	317,8	125,3
7	35,2	103,1	50,4	332,0	130,5
8	34,9	99,9	50,8	349,2	137,6
9	30,8	95,1	47,8	316,6	128,5

Таблица 2

Результаты измерения усредненной толщины металлических пленок на различных расстояниях от центра подложек

Положение на поверхности подложки	h , нм				
	Ti	Al	Ni	Cr	Au
В центре	$34,9 \pm 1,2$	$101,8 \pm 1,5$	$50,5 \pm 1,4$	$353,1 \pm 2,3$	$139,0 \pm 1,9$
На диам. 40 мм	$34,15 \pm 1,08$	$101,6 \pm 2,7$	$49,4 \pm 2,0$	$341,6 \pm 7,1$	$135,1 \pm 5,2$
На диам. 80 мм	$31,9 \pm 2,10$	$96,3 \pm 3,60$	$47,3 \pm 1,7$	$315,3 \pm 6,2$	$128,8 \pm 11,8$

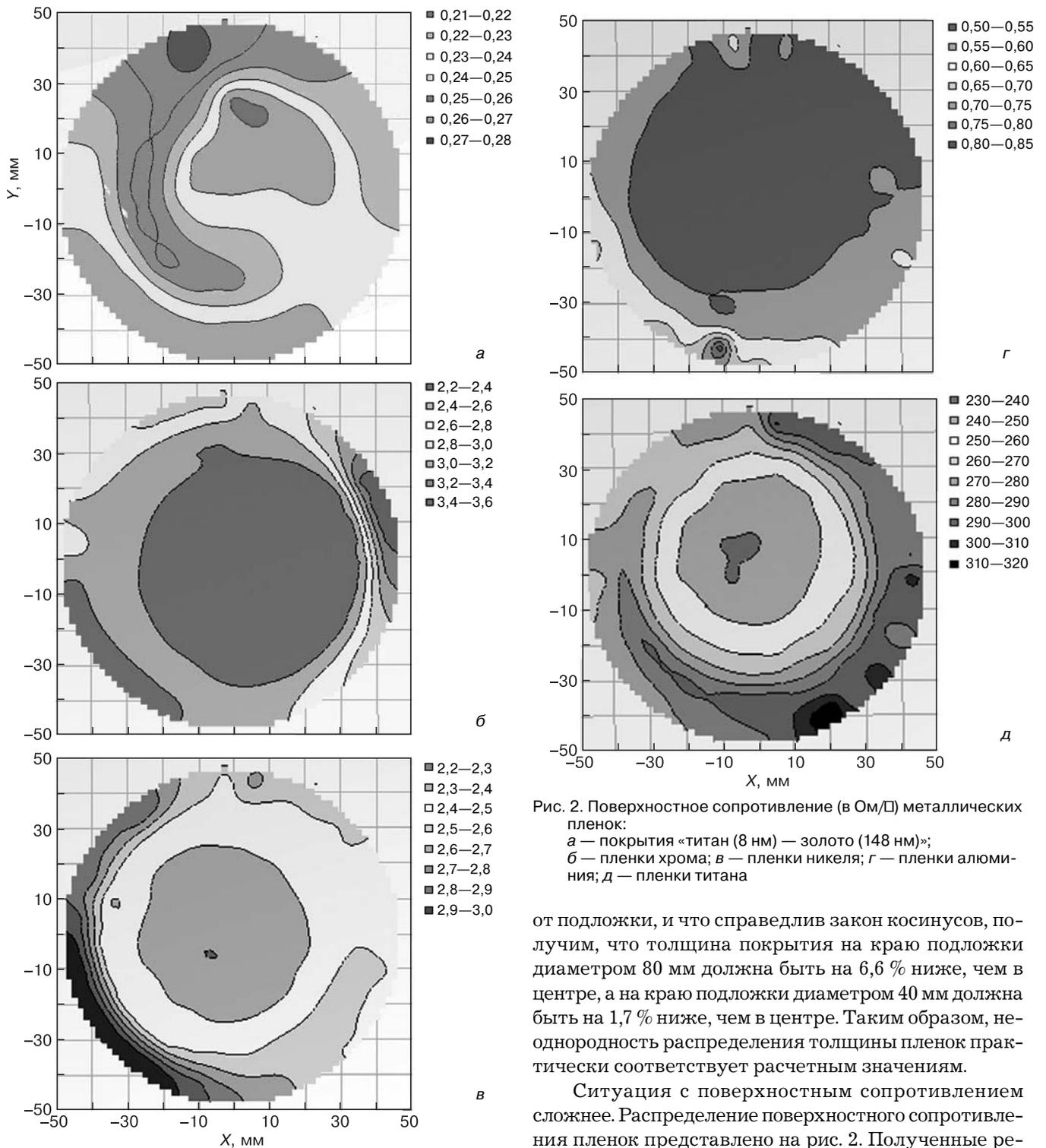


Рис. 2. Поверхностное сопротивление (в Ом/□) металлических пленок:
 а — покрытия «титан (8 нм) — золото (148 нм)»;
 б — пленки хрома; в — пленки никеля; г — пленки алюминия; д — пленки титана

теля определяется только погрешностью измерений, и значения толщин h на одинаковом расстоянии от центра можно усреднять. Полученные таким способом результаты сведены в табл. 2.

Как следует из результатов табл. 2, толщина покрытия на краю подложки диаметром 100 мм (на диаметре 80 мм) в среднем на 7 % ниже, чем в центре, а на диаметре 40 мм в среднем всего на 2—3 % ниже, чем в центре. Предположив, что рассматриваемый источник испаряемого вещества — плоский источник малой площади, находящийся на расстоянии 215 мм

от подложки, и что справедлив закон косинусов, получим, что толщина покрытия на краю подложки диаметром 80 мм должна быть на 6,6 % ниже, чем в центре, а на краю подложки диаметром 40 мм должна быть на 1,7 % ниже, чем в центре. Таким образом, неоднородность распределения толщины пленок практически соответствует расчетным значениям.

Ситуация с поверхностным сопротивлением сложнее. Распределение поверхностного сопротивления пленок представлено на рис. 2. Полученные рельефы дают полное представление о распределении сопротивления пленки по всей площади кремниевой подложки диаметром 100 мм. Результаты измерения сопротивления пленок $R_{пл}$ сведены в табл. 3. Сравнение с данными по распределению толщины пленок (см. табл. 2) позволяют определить локальное удельное сопротивление металлических пленок $S_{пл}$ и провести сравнение удельного сопротивления пленки с удельным сопротивлением чистого объемного металла $S_{ме}$ [5]. Результаты расчетов удельного электросопротивления пленок представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты измерения поверхностного сопротивления металлических пленок
и расчета их удельного сопротивления**

Металл	$R_{пл}$, Ом/□	СКО*, Ом/□ (СКО, %)	$\rho_{пл}^{min}$, мкОм · см	ρ_{Me} , мкОм · см [5]	$\rho_{пл}/\rho_{Me}$
Ti	269,2	±18,1 (±6,7)	803	42	19
Al	0,554	±0,036 (±6,5)	5,1	2,5	2,04
Ni	2,49	±0,15 (±6)	11,6	6,14	1,9
Cr	2,471	±0,237 (±9,6)	77,7	14,1	5,5
Au	0,241	±0,015 (6,2)	3,28	2,06	1,55

* СКО — среднеквадратичное отклонение.

Как и ожидалось, удельное сопротивление полученных пленок превышает табличное удельное сопротивление объемных образцов исходных металлов, что является закономерным результатом для всех тонких пленок [6]. Дело в том, что рост пленок металлов в вакууме на холодной подложке — результат существенно неравновесного процесса, в начале которого образуется большое количество мелких зародышей. Из-за этого пленки, нанесенные на холодные подложки, содержат большое число мелких зерен [6]. В результате в пленке имеется много структурных дефектов и межзеренных границ, которые рассеивают движущиеся электроны, увеличивая электрическое сопротивление пленки. Особенно заметно это у титана, толщина пленки которого меньше, чем для всех остальных исследованных металлов (см. табл. 3). При этом начинает давать вклад и поверхностное рассеяние, которое уменьшает длину свободного пробега электронов. С ростом толщины пленки происходит слияние мелких зерен в более крупные (коалесценция) и снижение влияния отражения электронов от поверхности. Поэтому чем больше толщина пленки, тем меньше ее удельное сопротивление превышает табличное значение для данного металла.

Сопоставление распределений по площади подложки локальной толщины пленок и их поверхностных сопротивлений показало, что неоднородности сопротивления не коррелируют с неоднородностями толщины пленки. Это означает, что удельное сопротивление пленок различно в разных местах на поверхности подложки. В то же время выявлена закономерная корреляция между увеличением сопротивления и уменьшением толщины пленок при движении от центра подложки к ее краям. Действительно, по отношению к значению в центре подложки поверхностное сопротивление пленок возрастает на диаметре 40 мм в среднем всего на 0—5 %, на диаметре 80 мм — в среднем на 13 % (4,5—21 %), а на 5 мм от края подложки диаметром 100 мм — на 25—30 %. Таким образом, удельное сопротивление монотонно растет к краю подложки. Это определяется не только уменьшением толщины пленок при прибли-

жении к краю подложки, но и большим влиянием там остаточных газов из-за уменьшения скорости нанесения, чему способствует низкая температура ненагретой подложки. Возможно, что остаточные газы выделяются непосредственно из держателя подложек, температура которого повышается при нанесении пленки из термического испарителя, что существенно сказывается на сопротивлении пленок вблизи держателя.

Как видно из данных табл. 3, сопротивление пленки тем меньше превышает сопротивление массивного чистого металла, чем менее активно металл взаимодействует с остаточными газами (золото). Это подтверждается еще и тем, что наибольшее увеличение удельного сопротивления пленки наблюдается у пленки титана, у которого скорость нанесения была всего 0,4 нм, тогда как у остальных металлов — 1,5—4,0 нм. Известно [6], что чем ниже скорость нанесения пленки, тем большее влияние на ее свойства оказывают остаточные газы.

Если оценивать интегральный разброс поверхностного сопротивления пленки на кремниевой подложке диаметром 100 мм, то он составляет для пленок Ti, Au, Al и Ni всего ±(6—6,7) %, а для Cr в полтора раза больше (±9,6 %). Последнее объясняется, по-видимому, тем, что испарение хрома происходит сублимацией при сравнительно большой мощности, подаваемой на испаритель, из-за чего держатель подложки нагревается сильнее, и из него выделяется больше газов. Эти газы поглощаются участками пленки вблизи краев подложки.

При использовании подложек нитрида галлия диаметром 76 мм интегральный разброс поверхностного сопротивления многослойных пленок Ti/Al/Ni/Au, полученных при минимальной скорости испарения, существенно меньше и составляет примерно ±(3—4) %, что в полной мере отвечает технологическим требованиям.

Заключение

Показано, что метод термического испарения из квазиточечного термического источника позволяет

получить радиальносимметричные металлические слои на пластинах диаметром 76—100 мм с уменьшением толщины пленки на периферии от центра порядка 5—9 %.

Значение удельного сопротивления материала пленки превышает справочные значения для данного металла для пленок в интервале исследованных толщин. Превышение тем больше, чем меньше толщина пленки. Вероятной причиной увеличения удельного сопротивления металлических пленок нанометровых размеров является уменьшение подвижности электронов за счет рассеяния на дефектах пленки, возникающих из-за влияния на структуру пленки остаточных газов, а также, возможно, за счет поверхностного рассеяния электронов.

Использование оптимальных режимов вращения позволило получить многослойные пленки

Ti/Al/Ni/Au на нитриде галлия с разбросом поверхностного электросопротивления порядка 3—4 %.

Библиографический список

1. Куэй, Р. Электроника на основе нитрида галлия / Р. Куэй. – М. : Техносфера, 2011. – 592 с.
2. Васильев, А. Г. СВЧ-приборы и устройства на широкозонных полупроводниках / А. Г. Васильев, Ю. В. Колковский, Ю. А. Концевой – М. : Техносфера, 2011. – 416 с.
3. Васильев, А. Г. СВЧ-транзисторы на широкозонных полупроводниках : учеб. пособие / А. Г. Васильев, Ю. В. Колковский, Ю. А. Концевой – М. : Техносфера, 2011. – 256 с.
4. Кобелева, С. П. Методы измерения электрофизических параметров монокристаллического кремния / С. П. Кобелева // Заводская лаборатория. – 2007. – № 1. – С. 60—67.
5. Физические величины : справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
6. Технология тонких пленок : справочник / под ред. Л. Майсела, Р. Глэнга. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 2. – 662 с.

Работа ИФЯЭ НИЯУ МИФИ выполнена при частичной поддержке Минобрнауки России в рамках проекта «Разработка конструкции и промышленной технологии изготовления твердотельных компонентов на широкозонном материале GaN» № 138/2010У от 10.08.2010.

Измерения поверхностного сопротивления выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

УДК 621.382:621.315.592

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОДОВ ШОТКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

© 2012 г. И. Г. Пашаев

Бакинский государственный университет, Азербайджанская Республика

Введение

В течение последних 25 лет интенсивно изучается аморфное состояние твердых тел в связи с широким применением аморфных полупроводниковых и металлических пленок в ряде областей науки и техники [1—11]. Отличительной особенностью выпрямляющего контакта металл—полупроводник (диод Шоттки) является меньшее прямое падение напряжения по сравнению с $p-n$ -переходом. Другая особенность диода Шоттки — отсутствие инжекции неосновных носителей заряда из металла в полупроводник. Отсюда следует, что в приборах,

использующих переход Шоттки, отсутствует диффузионная емкость, связанная с накоплением неосновных носителей заряда в полупроводниках, что значительно повышает их быстродействие. Для получения более однородной границы раздела (ГР) диодов Шоттки (ДШ), изготовленных на основе кремния с различными металлическими слоями, перспективным является материал либо с аморфной структурой, либо с монокристаллической. Практически изготовление интегральной микросхемы с применением ДШ на монокристаллических слоях является более трудной технологической задачей, чем изготовление ДШ с аморф-

Исследовано получение и изучены электрофизические свойства $Au_xTi_{100-x}-nSi$ (где $x = 10, 36, 87$) и $Pb_xSb_{100-x}-nSi$ (где $x = 52, 70, 87$) диодов Шоттки. Установлено, что пленки сплавов $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$ имеют аморфную структуру, а остальные пленки — поликристаллическую. Определена высота барьера диодов Шоттки в зависимости от состава и структуры пленок металла. Выявлено, что электрофизические свойства $Au_xTi_{100-x}-nS$ и $Pb_xSb_{100-x}-nSi$ диодов Шоттки зависят от состава и структуры пленок металла.

Ключевые слова: термоотжиг, аморфные металлы, диоды Шоттки, пленка сплава, высота барьера.

ной структурой. В литературе, посвященной физике и технологии контакта металл—полупроводник, изучена лишь роль полупроводника в происходящих процессах [4, 12].

Роль металлов и их кристаллической структуры в процессах изучены недостаточно. Чтобы идентифицировать роль металла, исследовали свойства ДШ в зависимости от структуры и области контакта металлов. Показано, что главные параметры ДШ, такие как плотность тока, высота барьера, напряженность пробоя, коэффициент неидеальности, зависят от размера области контакта и толщины металлической пленки [1—3, 5—9, 10, 13]. Увеличение надежности и улучшение качества электронных приборов, в том числе приборов на основе барьера Шотки, остается настоящей потребностью современной полупроводниковой техники. Открытие аморфных металлов внесло большой вклад в науку о металлах, существенно изменив наши представления о них. Оказалось, что аморфные металлы разительно отличаются по своим свойствам от кристаллических металлов [1—3, 5, 7, 14]. Кроме того, имеются сообщения о том, что аморфные пленки металлов хорошо выполняют роль диффузионного и электрического барьеров в микроэлектронных структурах [1, 3, 14]. В ДШ, изготовленных на основе аморфных сплавов, формируется более однородная ГР [1—3, 5]. Настоящая работа посвящена получению $Au_xTi_{100-x}-nSi$ и $Pb_xSb_{100-x}-nSi$ ДШ и исследованию влияния металлических слоев на электрофизические свойства ДШ. В металлургии аморфных материалов сплавам $AuTi$ и $PbSb$ уделяется особое внимание [2, 10, 14], поскольку оба эти металла широко используются в электронной технике. Для этого подробно изучено влияние микроструктуры пленки металла на свойства ДШ, изготовленных на основе $Au_xTi_{100-x}-nSi$ и $Pb_xSb_{100-x}-nSi$.

Образцы и методы исследования

Для исследования электрофизических свойств ДШ, изготовленных на основе кремния с различными металлическими сплавами, выбраны сплавы Au_xTi_{100-x} (где $x = 10, 36, 87$) и Pb_xSb_{100-x} (где $x = 52, 70, 87$).

Пленки сплавов Au_xTi_{100-x} и Pb_xSb_{100-x} были получены методом электронно-лучевого испарения из двух источников. Скорость испарения компонентов выбирали таким образом, чтобы состав пленки соответствовал сплаву $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$, поскольку эти сплавы склонны к аморфизации [2, 7, 14]. Установка имела цилиндрическую симметрию, распыляемая мишень — форму цилиндра диаметром 60 мм и длиной 480 мм. Аморфные пленки металлов хорошо выполняют функции диффузионных барьеров в микроэлектронных структурах и позволяют изготавливать ДШ с высоким потенциальным барьером (до 1 эВ), что представляет интерес для солнечной

энергетики. Для изготовления ДШ в качестве полупроводника использовали пластину кремния n -типа проводимости с ориентацией (111) и удельным сопротивлением n -слоя 0,7 Ом·см.

Структуру пленки сплава контролировали методом рентгенографического анализа на промышленной установке ДРОН-4 [15]. Первичный пучок ($\lambda_{Cu} = 1,54$ нм, λ — длина волны) монохроматизировали кристаллом пирографита. Поправки $\Delta 2\theta$, влияющие на точность измерения межплоскостных расстояний, вносили по рефлексам внутреннего стандарта — NaCl. Съемку рентгеновской дифрактограммы проводили в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$.

При разработке технологии получения пленок сплавов с аморфной структурой [14] ток бомбардирующих ионов вытягивался из плазмы другого разряда низкого давления. Энергию ионов и плотность ионного тока меняли в интервале 0—2000 эВ и 0—2 А соответственно.

Структуру пленки сплава до и после термоотжига контролировали с помощью рентгенографического анализа и просвечивающей электронной микроскопии [15].

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы пленок металлических сплавов Au_xTi_{100-x} (где $x = 10, 36, 87$) приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, пленка сплава $Au_{36}Ti_{64}$ имеет аморфную структуру, а остальные пленки — поликристаллическую.

В области прямого напряжения $U > 3kT/e$ высоту барьера ДШ определяли по вольт-амперной характеристике [6].

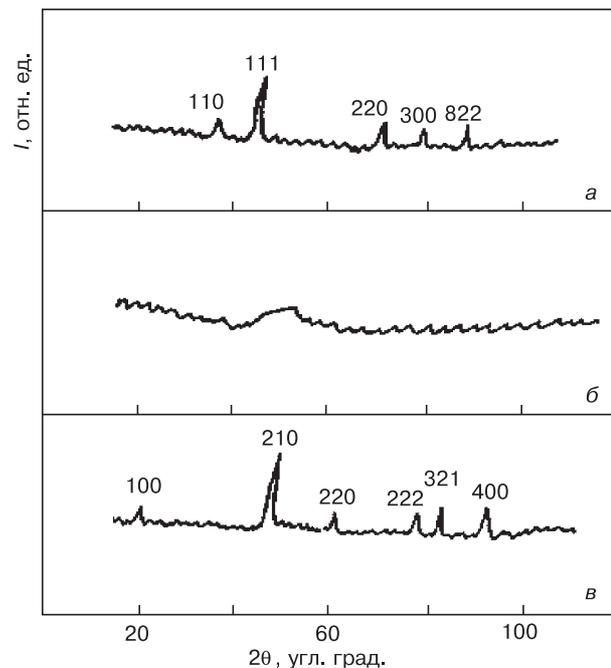


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок металлических сплавов Au_xTi_{100-x} : а — $x = 10$; б — 36; в — 87

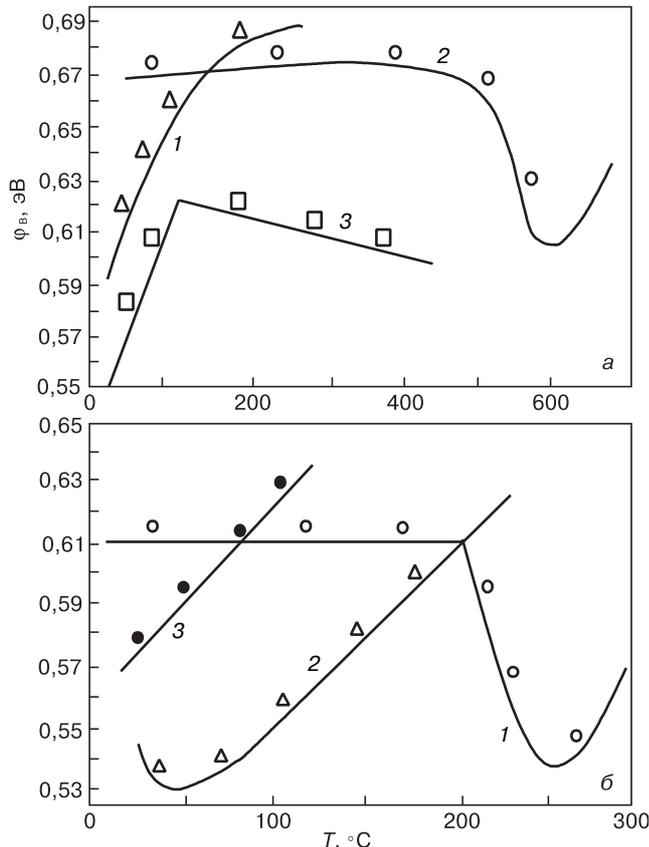


Рис. 2. Зависимости высоты барьера от температуры отжига для Au_xTi_{100-x} ДШ (а) и Pb_xSb_{100-x} ДШ (б):
а: 1 — 10; 2 — 36; 3 — 87;
б: 1 — 52; 2 — 70; 3 — 87

На рис. 2. показаны зависимости высоты барьеров от температуры отжига. В процессе измерений $Au_xTi_{100-x}-nSi$ (где $x = 10, 36, 87$) и $Pb_xSb_{100-x}-nSi$ (где $x = 52, 70, 87$) ДШ находились в термостате, где температуру поддерживали с точностью ± 2 °С. Термоотжиг проводили в атмосфере при температуре от 50 до 600 °С в течение 10 мин.

Как видно из рис. 2, ДШ, изготовленные на основе сплавов $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$, более термостабильны по сравнению с диодами на основе пленок другого состава.

Уменьшение высоты барьера наблюдали для $Au_{36}Ti_{64}-nSi$ ДШ при 540 °С и $Pb_{52}Sb_{48}-nSi$ ДШ при 200 °С. Остальные диоды прерывают свою зависимость при различных температурах отжига и при дальнейшем отжиге не показывают выпрямляющих характеристик. Следовательно, можно предположить, что изменение высоты барьера ДШ после термоотжига при 540 и 200 °С и выше связано с изменением микроструктуры металлических пленок сплава.

Действительно, исследования структуры металлических пленок $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$ показали, что пленка металлов при температуре 540 и 200 °С переходит из аморфного или квазиаморфного состояния в поликристаллическое. Об этом свидетельствуют и электронно-микроскопические исследования поверхности пленки (рис. 3).

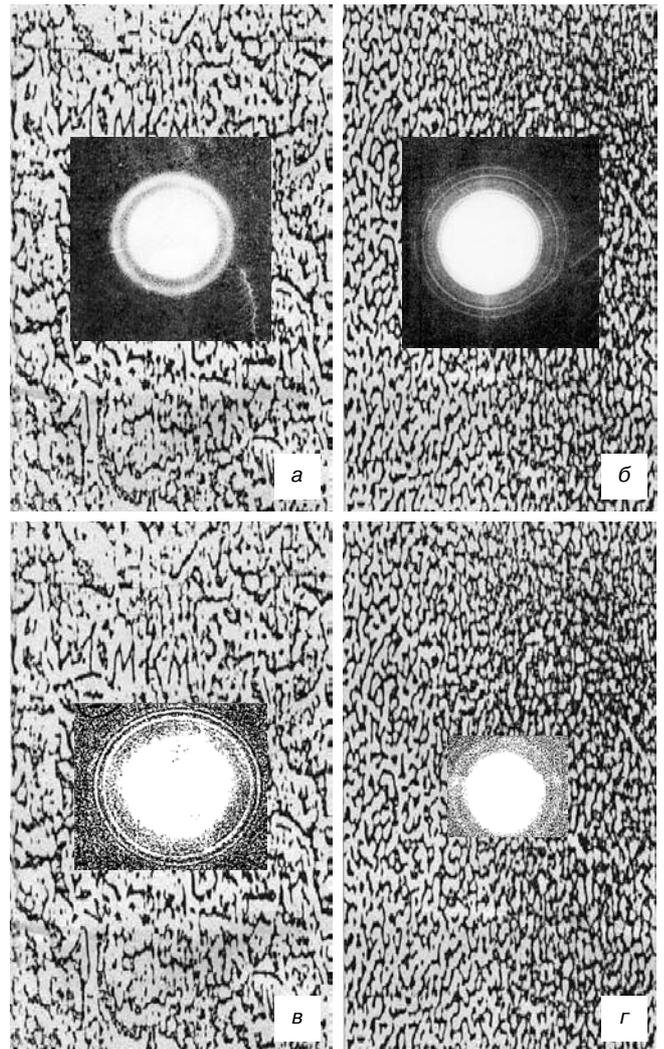


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности пленки $Au_{36}Ti_{64}$ (а, б) и $Pb_{52}Sb_{48}$ (в, г): а, в — после отжига при температуре 540 и 200 °С соответственно; б, г — до отжига ($\times 50000$)

Заключение

Установлено, что при составе пленок сплавов $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$ образцы при температурах менее 540 и 200 °С, соответственно, являются аморфными. Такому составу ДШ соответствует стабильная высота барьера по сравнению с поликристаллической пленкой металла. Показано, что металлические пленки $Au_{36}Ti_{64}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$ при температуре 540 и 200 °С соответственно из аморфного или квазиаморфного состояния переходят в поликристаллическое.

Библиографический список

1. Kung, K. T. Y. Electrical characteristics of amorphous molybdenum-nickel contacts to Si / K. T. Y. Kung, I. Suni, M. A. Nikolett // J. Appl. Phys. — 1984. — V. 55, N 10. — P. 3882—3884.
2. Пашаев, И. Г. Влияние различных обработок на свойства диодов Шоттки / И. Г. Пашаев // ФТП. — 2012. — Т. 46, вып. 8. — С. 1108—1110.
3. Wickenden, D. K. Amorphous metal-semiconductor contacts for high temperature electronics-II / D. K. Wickenden, M. J. Sisson // Solid state electron. — 1984. — V. 27, N 6. — P. 515—518.
4. Крылов, П. Н. Влияние термополевой ионизации на формирование барьера Шоттки металл-«аморфный кремний» / П. Н. Крылов // ФТП. — 2000. — Т. 34, вып. 3. — С. 306—309.

5. Pashaev, I. G. ElektronysikalL properties of schottky diodes made on the basis of silikon wth amorphous and polycrystalline metal alloy at low direct voltage / I. G. Pashaev // Internat. J. Technical and Physical Problems of Engineering. – 2012. – Iss. 10. – V. 4, N 1. – P. 41—44.

6. Валиев, К. А. Применение контакта металл—полупроводник в электронике / К. А. Валиев, Ю. И. Пашинцев, Г. В. Петров – М. : Советское радио, 1981. – 364 с.

7. Критская, Т. В. Влияние различных обработок на свойства контакта кремний – аморфный металлический сплав / Т. В. Критская, И. Г. Пашаев, И. А. Абузеров // VI Междунар. научн.–практ. конф. «Современные проблемы и достижения в области радиотехники, телекоммуникаций и информационных технологий». – Запорожье, 2012. – С. 332—333.

8. Аскеров, Ш. Г. Влияние толщины металлических пленок на свойства диодов Шотки / Ш. Г. Аскеров, И. Г. Пашаев, Ш. С. Асланов, Э. Г. Шаулова // Электронная техника. Сер.10. Микроэлектронные устройства. – 1986. – Вып. 1. – С. 74—76.

9. Бандеренко, В. Б. Естественные неоднородности высоты барьера Шотки / В. Б. Бандеренко, Ю. А. Кудинов, С. Г. Ершов, В. В. Кораблев // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 5. – С. 554—556.

10. Тез. докл. 1-й и 2-й Всесоюз. конф. «Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов». – Кичинев, 1982. – Ч. 1 и 2. : 1986. – С. 141—165.

11. Аскеров, Ш. Г. Влияние микроструктуры поверхности металла на омические свойства контакта металл—полупроводник / Ш. Г. Аскеров // ПЖТФ. – 1977. – Т. 3, № 18. – С. 968—970.

12. Торхов, Н. А. Природа прямых и обратных токов насыщения в контактах металл—полупроводник с барьером Шотки / Н. А. Торхов // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 6. – С. 767—774.

13. Абдулаев, Г. Б. Некоторые вопросы физики электронно-дырочных переходов / Г. Б. Абдулаев, З. А. Искендерзаде – Баку: ЭЛМ, 1971. – С. 114.

14. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзумори, К. Хасимов – М. : Металлургия, 1987. – С. 328.

15. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье – М., 1963. – С. 600.

УДК 621.315.592

ВОДОРОДНО–ИНДУЦИРОВАННОЕ СКАЛЫВАНИЕ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2012 г. К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахметов, Т. Айтмуқан
Физико–технический институт МОН РК, Казахстан

Представлены метод получения скрытых дефектных слоев кремния с помощью электрохимического анодного травления и результаты исследования их структуры в зависимости от условий травления и параметров образцов. Показано, что создание скрытых дефектных слоев возможно в результате установления режима лавинного пробоя в локальной области прижимного контакта, когда при лавинной ионизации основных носителей заряда происходит травление по периметру образца. При этом верхний отделяющийся слой остается ненарушенным, сохраняя исходную кристаллическую структуру. Решающую роль в механизме формирования скрытых дефектных слоев кремния играют образующиеся при травлении точечные дефекты и электролитический водород.

Ключевые слова: пористый кремний, скрытые слои, упругие напряжения, точечные дефекты, водород.

Введение

Известны методы отделения слоя пористого кремния (ПК) от подложки путем увеличения плотности тока электрохимического травления [1—3]. Во всех этих случаях идет отделение пористого слоя в результате изменения режима травления с участием газообразного водорода, образующегося при травлении. Авторами данной работы обнаружен режим травления кремния, при котором происходит отделение тонких слоев (пластин) монокристаллического кремния без образования пористого слоя на лицевой поверхности пластин. Представлены результаты исследования скрытых дефектных слоев пористого и непористого кремния, структура которых зависит от условий электрохимического анодного травления и параметров образцов.

Образцы и методы исследования

В качестве исходного материала для получения слоев ПК использовали монокристаллический крем-

ний p -типа проводимости p -Si(100), легированный бором, марки КДБ с удельным сопротивлением 0,01, 1,0 и 10 Ом · см. Электрический контакт к тыльной стороне кремниевых пластин обеспечивали нанесением индия с последующим отжигом на воздухе при температуре $T_{отж} = 300$ °С в течение 30 мин. Электрохимическое травление выполняли в гальваностатическом режиме. Пластины кремния подвергали анодному травлению в спиртовом растворе плавиковой кислоты (49 %) при соотношении $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$ во фторопластовой ячейке при комнатной температуре. Катодом служила никелевая пластина. Травление образцов кремния проводили при различных значениях тока и времени травления. Ток травления составлял 10 мА при диаметре поверхности травления 2 см. Травление проводили только с одной стороны образца.

Морфологию поверхности отделенного слоя изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490 LA и атомно-силовом микроскопе (АСМ) JSPM-5200, а

структуру его исследовали с помощью дифрактометра РЭС 6–04–09. Также снимали спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов с помощью монохроматора МДР–23 при возбуждении светом He–Cd–лазера ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ нм}$) и спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) с помощью модернизированного ЭПР–спектрометра ИРЭС–1001М.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимость напряжения на электролизере от времени травления $p\text{-Si}(100)$ в электролите $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при анодном токе $I_a = 10 \text{ мА}$ была типичной для процесса получения ПК [4]. По истечении заданного времени травления (4–10 ч) с целью отделения протравленного слоя от подложки значение тока повышали до 30 мА/см^2 и осуществляли травление в течение 2 ч. После прекращения процедуры травления и промывки водой и спиртом и выдержки на воздухе в течение нескольких часов происходит отделение (скалывание) тонкой пластины кремния от матрицы по периметру границы травления (рис. 1). Отделяемые скрытые дефектные слои кремния с ненарушенной фронтальной поверхностью наблюдали у низкоомного материала КДБ–0,01 (серия 1), у которого процесс скалывания носит резкий характер, отделение пластины происходит с щелчком (отстреливание). У образцов кремния марки КДБ–1 создается скрытый дефектный слой пористого кремния (серия 2), а на кремнии КДБ–10 — однородный по всей поверхности протравленного образца пористый слой (серия 3), которые в обоих случаях отделяются целиком от матрицы.

Изучение спектров ФЛ образцов серии 1 в интервале длин волн 340–800 нм показало, что наружная поверхность отделенного слоя не проявляет каких-либо излучательных свойств, в то время как внутренняя поверхность излучает характерный для ПК спектр ФЛ с максимумом интенсивности на длине волны 640 нм, что обычно свидетельствует о преимущественном преобладании наноразмерных кристаллитов кремния. В то же время интенсивность ФЛ оставшегося матричного пористого слоя выше, чем у отделенного тыльного слоя (рис. 2), что свидетельствует о большем количестве излучающих центров на поверхности пористого слоя матрицы, чем на тыльной стороне отделенного слоя. Более высокие интенсивности длинноволнового крыла спектра ФЛ на матрице и коротковолнового на тыльной стороне отделенного слоя свидетельствуют о большем количестве крупных кристаллитов на матрице и мелких нанокристаллитов на тыльной стороне отделенного слоя.

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) этих же образцов (серия 1) также подтверждают результаты ФЛ об отсутствии пористости на фронтальной поверхности отделенного слоя. Они четко показывают сохранение монокристалличности

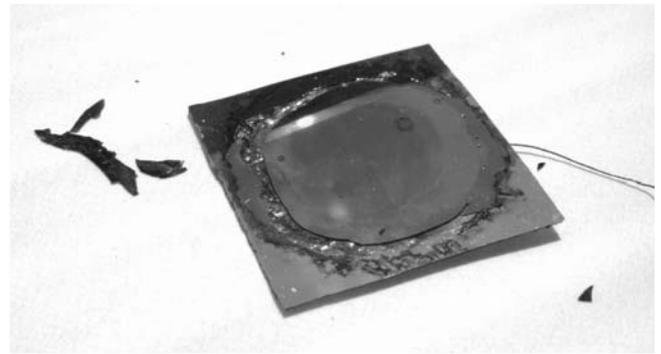


Рис. 1. Фото образца кремния марки КДБ–0,01 (100), протравленного в течение 600 мин в $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

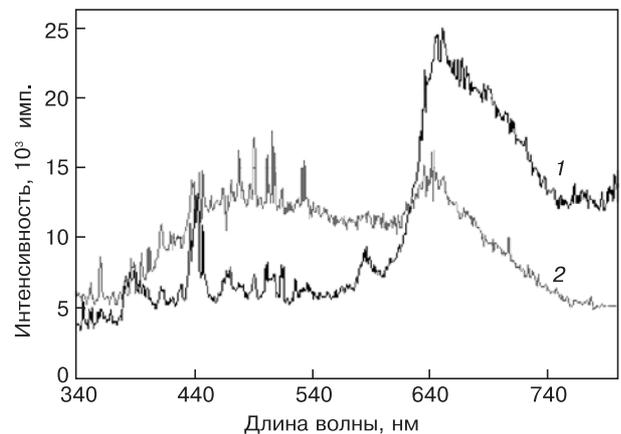


Рис. 2. Спектры ФЛ ПК на КДБ–0,01: 1 — тыльная сторона отделенного слоя; 2 — пористая поверхность матрицы

его структуры. Рентгеновские дифрактограммы двух сторон образца (рис. 3) представлены линиями монокристалла кремния, ориентированного в плоскости (400) (см. рис. 3, а). На внутренней, тыльной стороне (см. рис. 3, б) линия (400) является наложением двух отражений от плоскости (400), которая в зависимости от удаления от поверхности в глубину образца имеет различную степень неоднородности, связанную с уменьшением размеров кристаллитов и дефектностью структуры, что обусловлено ее пористостью.

Электронно–микроскопические исследования морфологии фронтальной поверхности отделенного слоя поверхности образца серии 1 с помощью АСМ и РЭМ также не показали наличие нанопор.

Образование пор на отделенном слое образца серии 1 также подтверждается спектрами ЭПР, обусловленными дефектными центрами P_b , формирующимися на границе раздела s-Si/SiO_2 .

Таким образом, результаты изучения фронтальной поверхности отделенного слоя образцов серии 1 методами ФЛ, РСА, АСМ и РЭМ показали ненарушенность монокристаллической ее структуры и отсутствие на ней пор (см. рис. 1).

Образцы серий 2 и 3 также отделяются по периметру границы травления, но уже проявляют ФЛ–свойства, типичные для ПК. Поверхность образцов серии 2 имела характерный металлический блеск полировки. Поверхность образцов серии 3 имела на

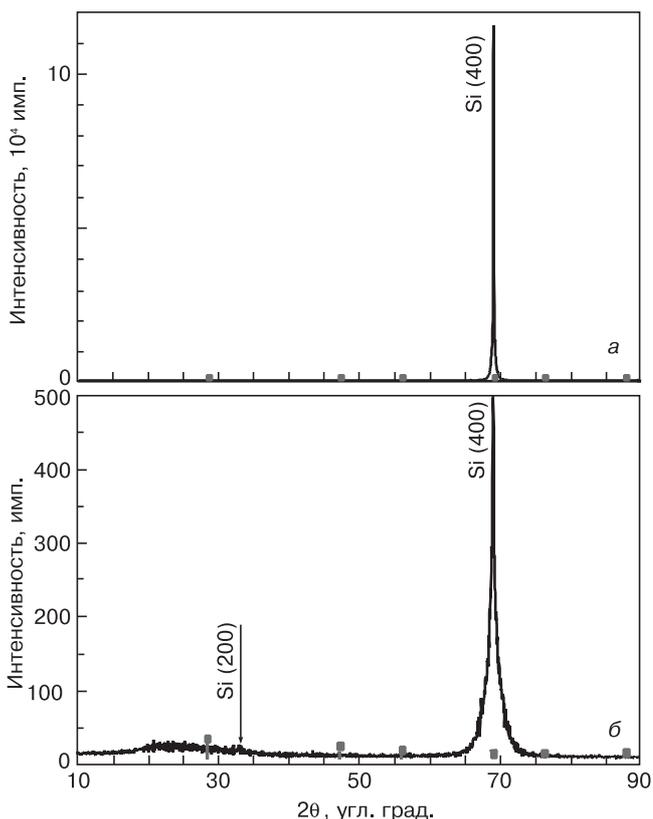


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы отделенной пластины образца кремния КДБ-0,01: а — наружная верхняя сторона; б — внутренняя тыльная сторона

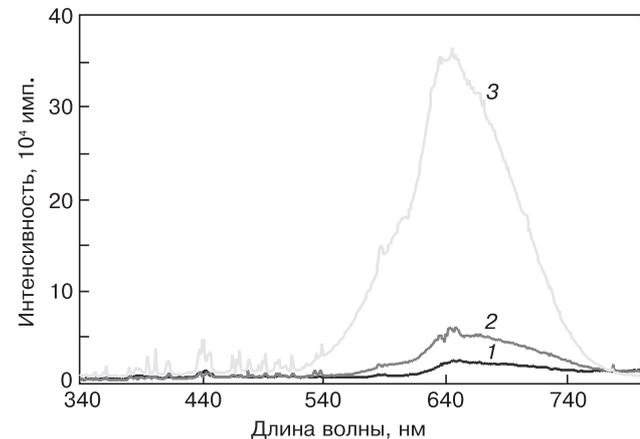


Рис. 4. Спектры ФЛ ПК в зависимости от марки материала кремниевой подложки: 1 — КДБ-0,01; 2 — КДБ-1; 3 — КДБ-10

протравленной поверхности типичный «бархатистый» пористый слой с характерным коричнево-желтоватым цветом. Спектры ФЛ поверхности образцов серий 2 и 3, а также спектр ФЛ поверхности матрицы образца серии 1 после отделения верхнего слоя показаны на рис. 4. Из рис. 4 видны типичные для ПК спектры ФЛ с характерным подъемом длинноволновой части спектра. Наиболее сильная интенсивность ФЛ наблюдается у образца серии 3, а наиболее слабая — у образца серии 1.

Наличие пор на фронтальной поверхности образцов серии 2 с помощью использованных для

исследования АСМ и РЭМ не обнаружено, а на поверхности образцов серии 3 присутствуют нанопоры размером до 10 нм.

Отделенные слои образцов серии 2 были механически раздроблены на отдельные части размером до 100 мкм (рис. 5) и исследованы с помощью РЭМ. На рис. 6 показано электронно-микроскопическое изображение одной такой частицы раздробленного слоя. Нижняя часть частицы представляет собой сплошной слой монокристалла исходного кремния, а верхняя часть имеет вид нитевидной щетки, поры которой образуют подобие «пчелиных сот» (см. рис. 5, вставка).

Отделение скрытого пористого слоя идет по границе травления кремния (см. рис. 1), равной окружности диаметра окна электрохимической ячейки и соответственно диаметру резьбового прижима, с помощью которого осуществляли механическое крепление образца через резиновые и тефлоновые прокладки. Такое отделение по границе протрав-

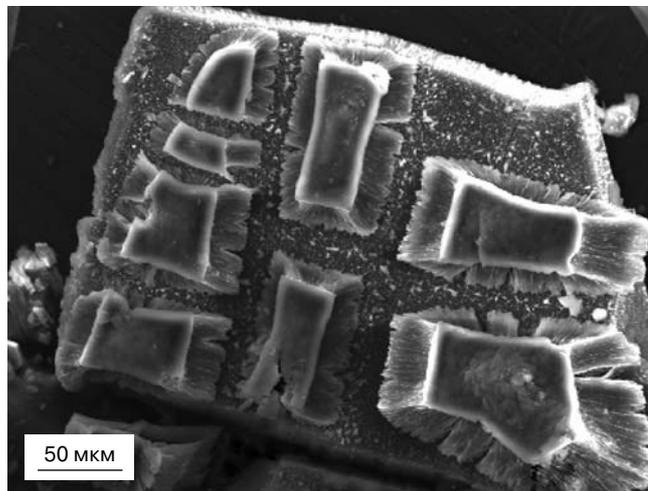


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение скрытых дефектных слоев, сформированных на тыльной стороне отделенного слоя раздробленной пластины пористого кремния. Материал подложки образца КДБ-1.

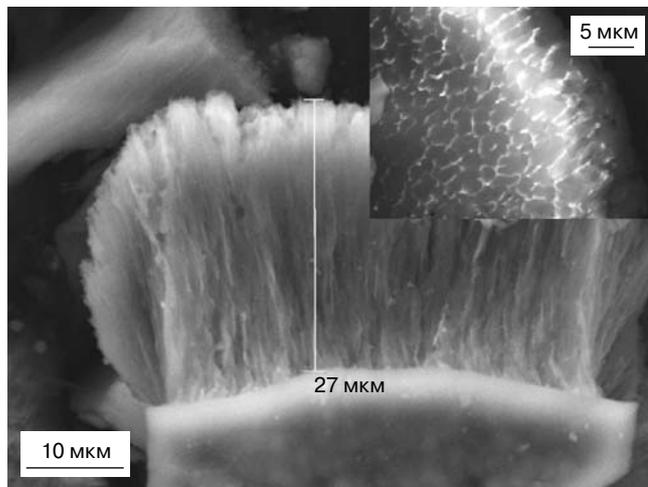


Рис. 6. Поперечный скол протравленного образца с $n-p$ -переходом (КДБ-10, диффузия фосфора). Вставка — участки пробоя на верхнем фронтальном слое $n-Si$

ленного образца обусловлено влиянием локальных механических напряжений на процесс травления по периметру зажима образца. Известно влияние механических напряжений на скорость травления кремния, когда направленные упругие напряжения вызывают анизотропию травления [5—10]. Это может происходить из-за изменения энергии ионизации примесей и дефектов, участвующих в процессах травления [5], из-за различия коэффициентов термического расширения Si и SiO₂ [6], которые достигают особо больших значений при окислении рельефных поверхностей [7]. Также известно [5, 8], что внешние сжимающие напряжения уменьшают энергию формирования пар Френкеля и энергию их диффузии в кристаллах кремния. Это, в частности, приводит к уменьшению энергии образования вакансий, которые являются центрами нуклеации при травлении и росте пор [9].

Таким образом, наличие механических упругих напряжений в области прижимного контакта обуславливает преимущественное травление по периметру зажима образца, что ведет к образованию магистральных каналов пор, перпендикулярных к плоскости травления, но при сохранении высокой степени монокристалличности фронтальной поверхности образца, соприкасающейся с электролитом.

Латеральное плоскостное вытравливание пор в плоскости, параллельной поверхности образца, по-видимому, происходит за счет образования при травлении точечных дефектов (ТД) в приповерхностной области кремния и быстродиффундирующего в приповерхностную область электролитического водорода. Известно, что при жидкостном химическом травлении кремния в его приповерхностной области образуются ТД и водород [11], которые, взаимодействуя между собой, формируют дефектные комплексы, лежащие на глубине до несколько десятков микрометров [12]. При этом возможен один из двух механизмов:

– образование и накопление газообразного водорода в виде газовых пузырьков, так называемый блистеринг-эффект, наблюдаемый при внедрении атомов водорода в кремний в местах образования ТД [11, 13];

– атомы водорода могут взаимодействовать с легирующими примесями (например, как в рассматриваемом случае, с бором) и образовывать с ними дефектные соединения [14, 15].

Кроме того, известно, что накопление газообразного водорода [10] и кислорода [3] приводит к возникновению в порах механических напряжений, что может привести к разрушению границы раздела «пористый слой — монокристалл кремния» и отслаиванию пористого слоя.

Увеличение интенсивности ФЛ с повышением электрического сопротивления кремния наблюдали и ранее (см., например, работу [3]). Возможной причиной высокой интенсивности ФЛ на высокоомном

кремнии является то, что вследствие флуктуации электрического поля границы раздела электролит/кремний при травлении и локализации электрического поля в местах нуклеации (зарождения) пор [16, 17] у материала с повышенным удельным сопротивлением подложки происходит повышенная локализация электрического поля в них по сравнению с низкоомными образцами. В результате этого в высокоомных образцах образуются поры и, следовательно, НК ПК меньшего размера, что ведет к образованию повышенной плотности пор и проявлению более высокой излучающей способности такого пористого слоя.

Использование режима травления *p*-Si позволило разработать методику отделения тонких пластин *p*-Si, которая положена в основу способов создания скрытых слоев пористого кремния [18] и получения тонких пластин кремния [19].

Данный способ создания скрытого слоя пористого или непористого кремния аналогичен способу создания скрытых водородсодержащих дефектных слоев, которые были получены с помощью протонного облучения кремния [20]. При больших дозах внедрения водорода это приводит к скалыванию пластин [21], что позднее получило название водородно-индуцированного скалывания кремния [15]. Основными водородсодержащими дефектными комплексами являются электрически активные мелкие донорные центры, образующиеся при внедрении атомов водорода в кремний [22, 23]. Внедрение больших доз атомов водорода приводит к образованию не только водородсодержащих дефектных комплексов, но и водородных пор в кремнии (блистеринг-эффект) [24]. Все это обуславливает скалывание верхней части пластин [21].

Заключение

Показана роль дефектов при создании скрытых дефектных слоев при травлении *p*-Si.

Решающую роль в механизме формирования скрытых дефектных слоев играют механические упругие напряжения в области прижимного контакта, которые обуславливают анизотропное травление и ведут к образованию магистральных каналов пор, перпендикулярных к плоскости травления.

Образующиеся при травлении в приповерхностной области ТД и быстродиффундирующий электролитический водород способствуют интенсивному латеральному травлению, образуя скрытые дефектные слои в зависимости от режима травления.

Библиографический список

1. Turner, D. R. The Electrochemistry of Semiconductors. / D.R. Turner. – London : Academic Press, 1962. – P. 179.
2. Solanki, C. S. New approach for the formation and separation of a thin porous silicon layer / C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, H. Bender, J. Poortmans / Phys. status solidi (a). – 2000. – V. 182, N 1. – P. 97—101.

3. **Горячев, Д. Н.** Свободные люминесцирующие слои пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1636–1639.

4. **Горячев, Д. Н.** Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Там же. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 739–744.

5. **Емельянов, В. И.** Квазиодномерное распределение макропор при анодном травлении одноосно-напряженной пластины кремния / В. И. Емельянов, К. И. Еремин, В. В. Старков, Е. Ю. Гаврилин // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып. 6. – С. 19–25.

6. **Ратников, В. В.** Рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия слоев пористого Si на разных стадиях окисления на воздухе / В. В. Ратников, Л. М. Сорокин, В. И. Соколов, А. Е. Калмыков // ФТП. – 2009. – Т. 51, вып. 12. С. 2289–2295.

7. **Астрова, Е. А.** Исследование деформаций и дефектов кристаллической решетки, возникающих при окислении макропористого кремния / Е. А. Астрова, В. В. Ратников, А. Д. Ременюк, И. Л. Шульпина // ФТП. – 2002. Т. 36, вып. 9. – С. 1111–1121.

8. **Гусаков, В. Е.** Формирование и диффузия собственных межзаталлических атомов в кристаллах кремния при гидростатическом давлении: квантово-химическое моделирование / В. Е. Гусаков, В. И. Белько, Н. Н. Дорожкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 8. – С. 71–75.

9. **Старков, В. В.** Перераспределение макропор и их структура при анодном травлении одноосно-напряженной поверхности кремния / В. В. Старков, Е. Ю. Гаврилин, А. Ф. Вяткин, В. И. Емельянов, К. И. Еремин // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 25–32.

10. **Bilyalov, R.** Role of hydrogen in the separation of a porous Si layer in a layer transfer process / R. Bilyalov, C. S. Solanki, J. Poortmans, A. Ulyashin, R. Job and W. Fahrner // Phys. status solidi (a). – 2003. – V. 197, N 1. – P. 128–131.

11. **Soltanovich, O. A.** Hydrogen-related defects in high-resistivity silicon / O. A. Soltanovich, O. V. Feklisova, E. B. Yakimov / Solid State Phenomena. – 2002. – V. 82–84. – P. 150–154.

12. **Феклисова, О. В.** Образование электрически активных дефектов при химическом травлении высокоомного кремния / О. В. Феклисова, О. А. Солтанович. // Тез. докл. 3-й Росс. конф. по материаловедению «Кремний-2003». – М., 2003. – Ч. 1, С. 149.

13. **Феклисова, О. В.** Проникновение водорода в кремний p-типа в процессе жидкостного химического травления: экспериментальное исследование и моделирование / О. В. Феклисова, Е. Б. Якимов. / Там же. – М., 2003. – Ч. 1. – С. 150.

14. **Ярыкин, Н.** Взаимодействие водорода с радиационными дефектами / Н. Ярыкин // Там же. – М., 2003. – Ч. 1. – С. 172.

15. **Киланов, Д. В.** Водородно-индуцированное скалывание в кремнии по заглубленному слою, сильнолегированному бором / Д. В. Киланов, В. П. Попов, Л. Н. Сафронов, А. И. Никифоров, Р. Шольц // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 6. – С. 644–648.

16. **Valance, A.** Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface / A. Valance // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, N 11. – P. 8323–8336.

17. **Компан, М. Е.** О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом водном травлении / М. Е. Компан, И. Ю. Шабанов // ФТП. – 1995. – Т. 29, вып. 10. – С. 1859–1869.

18. А. С. РК № 65010. Способ получения скрытых слоев пористого кремния. / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, Ж. С. Токмолдин. Инновационный патент РК № 22831 от 06.03.2009.

19. А. С. РК № 66418. Способ получения тонких пластин кремния. / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, Ж. С. Токмолдин. Инновационный патент РК № 23446 от 08.05.2009.

20. А. С. СССР № 980562. Способ изготовления скрытых слоев. / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев. от 13.04.1981 г.

21. А. С. СССР № 1282757. Способ изготовления тонких пластин кремния. / В. Ф. Реутов, Ш. Ш. Ибрагимов. от 30.12. 1983 г.

22. **Герасименко, Н. Н.** Образование радиационных дефектов в кремнии p-типа, содержащем атомы водорода / Н. Н. Герасименко, К. Б. Тыныштыкбаев // ФТП. – 1980. – Т. 14, вып. 9. – С. 1673–1676.

23. **Герасименко, Н. Н.** Свойства дефектных центров в кремнии, облученном протонами / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев // ФТП. – 1981. – Т. 15, вып. 10. – С. 1934–1938.

24. **Реутов, В. Ф.** Влияние плотности ионизационных потерь энергии высокоэнергетичных ионов висмута, криптона и ксенона на развитие водородных блистеров в кремнии / В. Ф. Реутов, А. Г. Залужный, А. П. Кобзев, А. С. Сохацкий // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 63–70.



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Издательский Дом МИСиС предлагает:

ФОТОЛЕТОПИСЬ. 1919–2010. – М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 360 с. (Серия МИСиС и ВРЕМЯ)
ISBN 978-5-87623-353-0



Это уникальная книга. Все многолетие учебы или работы в университете недостаточно описать словами, поэтому, чтобы вспомнить, пережить, испытать чувство гордости за себя и за свою Alma-mater — МИСиС мы издали эту книгу.

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

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.315.592

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КРЕМНИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{HCl} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

© 2012 г. Ю. Н. Пархоменко, А. И. Белогорохов, А. П. Блиев*, В. Г. Созанов*
ОАО «Гиредмет»,
*ГОУ ВПО «СОГУ им. К. Л. Хетагурова»

Представлены результаты исследований образцов наноразмерного кремния (НК), не деградирующих под действием интенсивного лазерного излучения. Показано, что значительное увеличение интенсивности сигнала фотolumинесценции от НК может быть связано как с особенностями их структурного строения, так и с наличием тонкого слоя SiO_2 на поверхности нанокристаллов.

Ключевые слова: наноразмерный кремний, фотolumинесценция, инфракрасная спектроскопия.

Введение

Наноразмерный кремний (НК) привлекает пристальное внимание в связи с возможностью использования его в качестве материала для излучателей видимого диапазона, встроенных в матрицу кремния. На основании имеющихся данных вклад в фотolumинесценцию (ФЛ) НК может давать излучение нанокристаллов кремния, сдвинутое в видимую область спектра из-за квантово-размерных эффектов. Необходимо принимать во внимание и возможный вклад в ФЛ излучения от интерфейса кремний/адсорбат [1]. Ранее было высказано предположение, что появление сигнала ФЛ в области спектра красного свечения может быть связано с существованием комплексов типа локализованная дырка плюс ион кислорода, не участвующий в образовании мостиковых связей [2]. Пристальный интерес к этому вопросу оправдан с точки зрения возможности широкого использования НК в оптоэлектронике.

Ниже приведены результаты исследований структур НК, оптические свойства которых не претерпевали существенных изменений в течение длительного периода

времени. При изготовлении этих образцов применяли электролит, в состав которого была добавлена соляная кислота (HCl) определенной концентрации. Были проведены исследования спектров ФЛ полученных структур НК, деградации сигнала ФЛ со временем, в том числе под действием лазерного излучения различной мощности. Наряду с этим регистрировали FTIR-спектры исследуемых образцов, что дало возможность контролировать структуру и свойства поверхностных состояний НК.

Образцы и методы исследования

Исходным материалом для получения слоев НК служил монокристаллический Si p-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентацией поверхности (100), легированный бором. Образцы НК изготавливали с использованием процедуры электролитического анодирования. Плотность протекающего через образец тока и время анодирования составляли $20 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и 10 мин соответственно. Образцы 1—5 изготавливали при добавлении HCl в стандартный электролит: на 100 мл раствора 0, 2, 10, 20, 40 мл соответственно. Далее

образцы промывали в этаноле и высушивали в струе сухого воздуха.

В процессе выполнения исследований регистрировали спектры ФЛ. Спектральные зависимости фотолюминесценции были получены с помощью двойного монохроматора ДФС–24 с приемником ФЭУ–79 при начальном возбуждении ФЛ стабилизированным аргоновым лазером на длинах волн 457,9, 488 и 514,5 нм. Мощность лазерного излучения варьировали в пределах от 0,5 до 20 мВт. Лазерный луч фокусировался в пятно площадью 1,5 мм². Среднее время сканирования составляло ~3 мин. Оптические спектры регистрировали с помощью быстросканирующего Фурье–спектрометра IFS–113v (Bruker) в диапазоне волновых чисел 300–15000 см⁻¹ со спектральным разрешением ≤0,5 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

В процессе проведения измерений было установлено, что интенсивность ФЛ от образцов, выращенных с использованием HCl, почти на два порядка превосходит интенсивность ФЛ от образцов, изготовленных без добавления HCl в электролит (нет определения стандартной технологии, далее в тексте используется термин «традиционная технология», который тоже не определен). Максимум ФЛ наблюдали при энергии 1,85–1,9 эВ. Форму спектральных кривых в случае образцов 2–4 можно было воспроизвести с помощью процедуры сложения четырех гауссианов. На рис. 1 показано изменение положения максимумов этих гауссианов с увеличением содержания HCl в электролите. Заслуживает внимания тот факт, что вклад в суммарный спектр ФЛ от длинноволнового пика резко убывает от образца 2 к образцу 4, а интенсивность пиков от образцов 3 и 4 увеличивается более чем в два раза при увеличении содержания HCl.

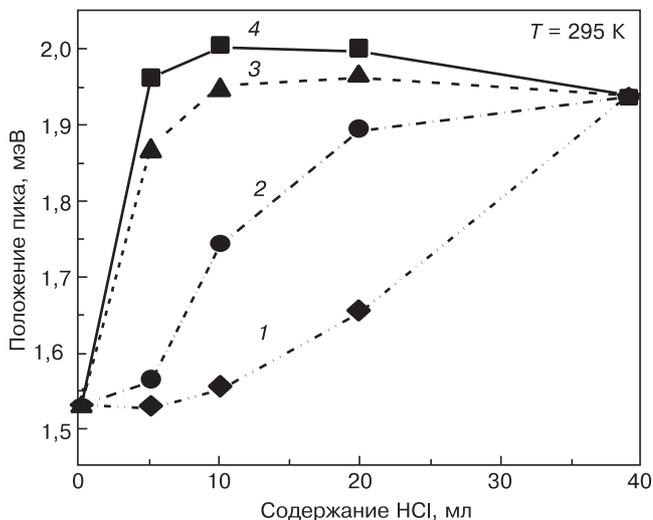


Рис. 1. Зависимость положения максимумов гауссианов, с помощью которых аппроксимировали форму спектров ФЛ исследуемых образцов НК 1–4, от содержания HCl в электролите: 1 — 0; 2 — 2 мл; 3 — 10 мл; 4 — 20 мл

В спектрах низкотемпературной ФЛ образцов НК четко прослеживалась тонкая структура, представляющая набор небольших по интенсивности пиков, отстоящих друг от друга на 20–21 мэВ. По расстоянию между этими пиками можно было оценить диаметр НК [3], а также их примерную форму: или массив квантовых проволок, или квантовых точек. Опираясь на результаты расчетов, представленных в работах [4, 5], можно сделать вывод, что слой НК — это массив квантовых проволок со средним диаметром ~2 нм. Подробный анализ спектров низкотемпературной ФЛ образцов, полученных с использованием HCl в составе электролита, проведен в работе [6]. Спектры ФЛ образцов НК не зависели от длины волны падающего на образец лазерного излучения (457,9, 488 и 514,5 нм).

Проведенные исследования деградации сигнала ФЛ в зависимости от интенсивности падающего на образец лазерного излучения позволили получить следующие результаты. Интенсивность сигнала и форма пика ФЛ образца 5 не менялись в процессе непрерывного лазерного облучения в течение, по крайней мере 1 ч, при мощности накачки 0,5–100 мВт. В случае образца 4 интенсивность пика ФЛ уменьшалась со временем по экспоненциальному закону, причем скорость изменения интенсивности сигнала ФЛ увеличивалась с повышением мощности лазерного излучения. После того, как каждый образец в течение 1 ч подвергали воздействию лазерного излучения, еще 1 ч его выдерживали в темноте. Затем в той же точке образца был вновь получен спектр ФЛ. Оказалось, что интенсивность сигнала ФЛ образца 5 восстанавливалась до первоначального своего значения. Для образцов 3 и 4 ситуация складывалась несколько сложнее: они быстрее деградировали под действием лазерного облучения. Не удалось добиться полного восстановления ФЛ–свойств образца 4. Что касается образцов 2 и 3, то в этом случае процесс деградации носил необратимый характер. Как отмечалось выше, сигнал ФЛ имел сложную форму. Процесс деградации ФЛ в областях спектра зеленого и красного свечения протекал по–разному. Самые существенные изменения формы пика ФЛ имели место со стороны больших энергий. Длинноволновая же часть пика ФЛ подобных изменений практически не претерпевала. Для образца 2 процесс деградации протекал значительно быстрее.

По–видимому, естественно было связать изменение сигнала ФЛ со временем под действием интенсивного лазерного излучения с термическими процессами, протекающими в облученной части образца. Это подтверждается тем фактом, что в спектрах низкотемпературной ФЛ никаких изменений обнаружено не было, несмотря на то, что мощность лазерного излучения составляла 100 мВт, а время воздействия на образец — 60 мин.

На рис. 2 показаны спектры поглощения образцов с первого по пятый в диапазоне волновых чисел

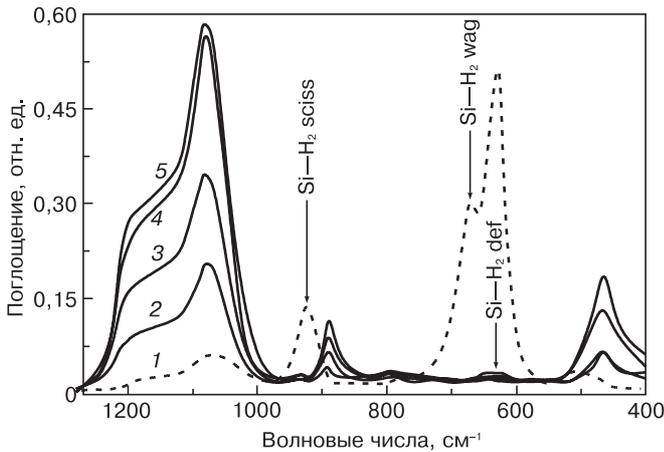


Рис. 2. FTIR-спектры образцов 1—5 (1—5) в средней ИК-области длин волн

от 2000 до 2400 cm^{-1} . Из рис. 2 видно, что в случае образца 1 (кривая 1) имеет место сильное поглощение на связях типа SiH (2090 cm^{-1}), SiH₂ (2114 cm^{-1}) и SiH₃ (2140 cm^{-1}), в то время как в спектре образца 5 основное поглощение обусловлено колебаниями атомов на связях типа SiH(O₃) (2254 cm^{-1}) и SiH(SiO₂) (2196 cm^{-1}). Для образцов 2—5 поглощение на связях SiH(O₃) возрастает при увеличении содержания HCl в электролите. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с результатами измерений ФЛ. В то же время следует отметить тот факт, что данная зависимость имеет немонотонный характер. Прослеживается резкое увеличение интенсивности поглощения света в образце 4 по сравнению с образцом 3. Помимо этого, в оптических спектрах образцов 2 и 3 практически отсутствует полоса поглощения на связях SiH(SiO₂). Это может быть связано с тем обстоятельством, что на поверхности НК в образцах 4 и 5 присутствует тонкий слой стехиометрического SiO₂.

Для проведения процесса электрохимического анодирования использовали соляную кислоту в качестве дополнительного компонента электролита и были изготовлены образцы НК, проявляющие гораздо более интенсивную ФЛ при комнатной температуре по сравнению с образцами, изготовленными по «традиционной технологии». Два образца 4 и 5, изготовленные с максимальным содержанием в электролите HCl, практически не деградировали, в том числе под действием интенсивного лазерного излучения. Природу деградации сигнала ФЛ под действием лазерного излучения от образцов 2 и 3, полученных с меньшим содержанием HCl в составе электролита, можно понять, приняв во внимание тот факт, что, согласно данным электронной микроскопии и низкотемпературной ФЛ, эти слои НК имели неоднородную структуру. Она состояла из поверхностного слоя, представляющего собой массив нанокристаллов со средним размером 1,7—2,0 нм и интерфейсного слоя или дендритной, или губчатой консистенции. Соотношение между толщинами этих слоев меняется в пользу первого при увеличении содержания HCl в электролите. Этим можно объяснить и умень-

шение интенсивности сигнала ФЛ при продолжительном лазерном воздействии. Поверхностный и внутренний подслои НК имели различную теплопроводность. Это, в свою очередь, может приводить к значительному локальному разогреву образца, что, далее стимулирует процесс фотоокисидации связей Si—Si. Кроме того, рост температуры значительно повышает скорость процесса поверхностной безызлучательной рекомбинации. На подобную возможность указывают в своих работах многие авторы [7]. Как отмечалось выше, образцы, изготовленные при максимальном содержании HCl (образцы 4 и 5), имели структуру, состоящую, по полученным авторами данным, из нанокристаллов, ориентированных в определенном направлении. Поверхность этих образцов, как показали результаты FTIR-спектроскопии, была покрыта тонким слоем SiO₂. Известно [8], что добавка в обычный фтористо-водородный электролит соляной кислоты может существенным образом изменить состояние поверхности кремния. Таким образом, во-первых, подобная структура должна иметь больший коэффициент теплопроводности, а, во-вторых, поверхность таких образцов эффективно пассивирована и имеет гораздо меньшее количество оборванных связей, т. е. центров безызлучательной рекомбинации. С другой стороны, можно в этом случае ожидать и почти полного отсутствия термо- или фотоокисидации кремниевых связей на поверхности НК. Вероятно, этим можно объяснить изменение сигнала ФЛ под действием лазерного излучения. Возможно, в этом и кроется причина гораздо более интенсивной ФЛ в образцах, изготовленных с добавкой в электролит HCl. Данные, приведенные в работе [9], подтверждают вывод, что нанокристаллиты Si, разделенные диэлектриком, проявляют более интенсивную ФЛ.

Введение в раствор электролита HCl различной концентрации замедляет процесс электрохимического травления кремния. Необходимо создать условия, в которых имело бы место эффективное травление кремния и не было бы препятствий для образования связей типа Si—O и Si—H на вновь образующейся поверхности НК. В случае, если в пограничной области образца, непосредственно примыкающей к границе травления, пористость вновь образующегося пористого слоя недостаточна, то это может препятствовать созданию поверхностного слоя стехиометрического SiO₂, так как в этой области образца в данный момент травления просто может не хватать необходимого количества атомов кислорода. В итоге на поверхности нанокристаллов образуется оксидный слой типа SiO_x, подверженный или дальнейшей окисидации, или другим структурным перестройкам, что неизбежно может быть причиной деградации сигнала ФЛ после завершения процедуры анодизации. Помимо этого, в нем могут образовываться центры безызлучательной рекомбинации в виде так называемых болтающихся связей крем-

ния. С другой стороны, интенсивно образующийся оксид кремния в области травления образца может влиять на формирование геометрии НК, а именно: может реализовываться губчатая или дендритная структура в зависимости от того, в каком именно кристаллографическом направлении в данный момент образовалась связь типа Si—O.

Заключение

Разработан технологический подход для получения слоев НК, проявляющих как интенсивную ФЛ, так и стабильные оптические свойства. Поверхность таких образцов эффективно пассивирована, что приводит к значительному уменьшению оборванных связей, т. е. центров безызлучательной рекомбинации.

В спектрах низкотемпературной ФЛ образцов НК имели место пики, отстоящие друг от друга на 20—21 мэВ. Максимум ФЛ располагался при энергиях 1,85—1,9 эВ. По расстоянию между этими пиками была проведена оценка средних размеров НК, а также сделан вывод о том, что они представляют собой квантовые проволоки со средним диаметром 2 нм. Спектры ФЛ образцов НК не зависели от длины волны падающего на образец лазерного излучения. По данным ИК Фурье-спектроскопии, был сделан вывод о том, что основное поглощение обусловлено колебаниями атомов на связях типа SiH(O₃) (2254 см⁻¹) и SiH(SiO₂) (2196 см⁻¹). В образцах, изготовленных с

применением стандартной технологии (без использования соляной кислоты), сильное поглощение наблюдалось на связях типа SiH (2090 см⁻¹), SiH₂ (2114 см⁻¹) и SiH₃ (2140 см⁻¹).

Библиографический список

1. 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.
2. Banerjee, S. Comment on «Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon» / S. Banerjee // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, N 16. – P. 11180—11182.
3. Аверкиев, Н. С. Тонкая структура красной полосы фотолюминесценции пористого кремния / Н. С. Аверкиев, В. М. Аснин, И. И. Марков, А. Ю. Силов, В. И. Степанов, А. В. Чурилов, Н. Е. Мокроусов // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 55, вып. 11. – С. 657—660.
4. 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.
5. Takagahara, T. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 15578.
6. Belogorokhov, A. I. Enhanced photoluminescence from porous silicon formed by non-standard preparation / Belogorokhov A. I., Enderlein R., Tabata A., Leite J. R., Karavanskii V. A., Belogorokhova L. I. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, N 16. – P. 10276—10282.
7. Ribeiro, E. Tridimension structural characterization of porous silicon by transmission electron microscopy and Raman scattering / E. Ribeiro, F. Cerdeira, O. Teschke // Solid State Communications. – 1997. – V. 101, N 5. – P. 327—331.
8. Gavrilov, S. A. / S. A. Gavrilov, I. N. Sorokin, V. A. Karavanskii, M. O. Bashkin, A. Yu. Trifonov // Mat. 10 Intern. Conf. on Thin Films. Abstracts Book. – Salamanca (Spain), 1996. – P. 85.
9. Chen, H. Passivation of porous silicon by wet thermal oxidation / H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu, X. Wang // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, N 6. – P. 3282—3285.

УДК 621.315:592:544.72.02

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–МЕТОДАМИ

© 2012 г. В. С. Левицкий, А. С. Леньшин*,
А. И. Максимов, Е. В. Мараева, В. А. Мошников
Санкт–Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
*Воронежский государственный университет

Рассмотрены особенности формирования пористых структур в золь–гель–системах на основе диоксида кремния и оксидов металлов, таких как кобальт и олово. Показано, что исследование металлооксидных наноматериалов методом тепловой десорбции позволяет выработать технологические режимы получения образцов с наибольшей удельной поверхностью.

Ключевые слова: пористые материалы, наноструктуры, металлооксиды, удельная поверхность, золь–гель–технология.

Введение

Металлооксидные пористые композиты являются перспективными материалами для формирования каталитических систем [1], используемых в химической технологии [2], в устройствах контроля окружающей среды [3] и водородной энергетики. При этом поверхность, доступная для тех или иных молекул, является одним из ключевых

параметров каталитического материала [4, 5], так как развитость поверхности и наличие большого количества адсорбционных центров являются определяющими факторами, необходимыми для эффективной работы катализатора.

Для контроля свойств поверхности наноматериалов, помимо пространственных методов оптической, сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии, применя-

ют метод тепловой десорбции азота, позволяющий исследовать процессы адсорбции–десорбции и оценивать значение удельной поверхности материалов и наноструктур [6, 7].

В настоящее время одним из наиболее удобных способов получения композитных материалов с высокой степенью пористости является золь–гель–процесс [8, 9]. Многие вопросы, связанные с условиями синтеза и свойствами ксерогелей в металлооксидных золь–гель–системах, достаточно хорошо изучены [4, 8–10]. Однако данные о взаимосвязи характера пористости, удельной поверхности нанокompозитов с условиями их формирования представлены в литературе недостаточно широко.

Цель работы — исследование влияния состава и условий формирования материалов золь–гель–систем $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{—CoO}$ на значение удельной поверхности образующихся ксерогелей.

Образцы и методы исследования

Исследуемые образцы были получены методом золь–гель–технологии. Синтез золь проводили путем смешивания исходных компонентов при комнатной температуре. Препараторами для синтеза растворов–золь служили: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС), в качестве растворителя (дисперсионной среды) использовали $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (бутиловый спирт). Порошки ксерогелей для исследования удельной поверхности были приготовлены путем перевода растворов–золь в гели с последующей сушкой при 100°C и термообработкой при температуре от 300 до 600°C в течение 1 ч.

Исследование процессов адсорбции–десорбции и измерение удельной поверхности материалов проводили с использованием прибора серии «Сорби» (ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Принцип работы прибора основан на сравнении объема газа–адсорбата, поглощенного исследуемым образцом, и объема этого газа, поглощенного стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью [11]. В качестве газа–адсорбата обычно используют азот. Определение удельной поверхности проводится по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [12–14] при четырех различных относительных парциальных давлениях газа–адсорбата ($P/P_0 = 0,06, 0,09, 0,15, 0,2$).

Результаты и их обсуждение

Исследование удельной поверхности материалов в системе $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$. Для исследования влияния температурно–временных режимов получения на значение удельной поверхности ксерогелей были приготовлены растворы–золи в системе $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ определенного состава. После перевода растворов в гели осуществляли их сушку при комнатной температуре и термическую обработку при температуре 300 и 600°C . Увеличение продолжительности

отжига при высоких температурах приводило к уменьшению удельной поверхности порошков ксерогелей. По–видимому, причиной этого является протекающий процесс рекристаллизации и увеличение размеров кристаллитов, а также спекание порошка с образованием крупных агрегатов и, как следствие, уменьшение количества пор и поверхности материала.

Для исследования концентрационной зависимости удельной поверхности были выбраны материалы золь–гель–системы $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова ($0\text{—}100\%$), полученные при прочих одинаковых условиях синтеза (рН среды, температурно–временные режимы сушки и термообработки, тип растворителя).

На рис. 1 приведена зависимость удельной поверхности нанокompозитов золь–гель–системы $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$, отожженных при 600°C , от содержания фазы SnO_2 .

Как видно из рис. 1, по характеру изменения удельной поверхности ксерогелей от состава полученную зависимость можно условно разделить на две области. В одной из них, отвечающей низкому содержанию олова в системе (от 0 до 10% SnO_2), наблюдается резкий рост удельной поверхности ксерогелей при добавлении диоксида олова. Вторая область ($10\text{—}100\%$ SnO_2) соответствует постепенному спаду значения удельной поверхности при увеличении доли SnO_2 .

Рассмотрим сначала результаты исследования нанокompозитов, полученных на основе ТЭОС (100% SiO_2). Как видно из рис. 1, ксерогели этого состава имеют низкую удельную поверхность $\sim 50\text{ м}^2/\text{г}$. Золь–гель процесс на основе ТЭОС достаточно хорошо изучен. Из литературных данных [8, 12, 15] следует, что в поликремниевой кислоте, образующейся в растворе ТЭОС, атомы кремния связаны силоксановыми связями $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$. Продуктом полимеризации являются мицеллы, поверхность которых при $\text{pH} > 3,5$ несет отрицательный заряд, препятствующий образованию связей между глобулами при их столкновениях.

В условиях $\text{pH} > 7$, когда отрицательный заряд на поверхности мицелл весьма значителен, глобулы с

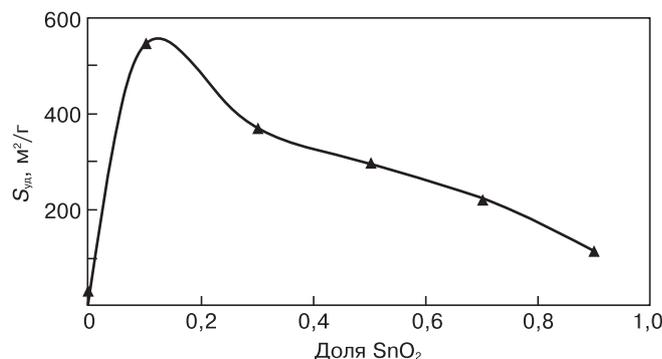


Рис. 1. График зависимости удельной площади поверхности $S_{уд}$ нанокompозитов золь–гель–системы $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ от доли SnO_2 в растворе после отжига при 600°C

течением времени продолжают расти без агрегации, вплоть до размеров 100—200 нм. Конечный ксерогель в этом случае представляет собой структуру, состоящую из частиц сферической или овальной формы аморфного диоксида кремния, и имеет малую удельную поверхность.

Приведенные выше сведения позволяют объяснить причину низких значений удельной поверхности ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС в условиях рассматриваемого эксперимента, соответствующих высоким значениям $\text{pH} > 8$. Добавление раствора аммиака в определенный момент созревания геля вызывало быструю коагуляцию глобул в агрегаты, выпадающие в осадок. Визуально можно было наблюдать процесс «студнеобразования» (желеобразования). В этом случае можно считать, что гель имеет бидисперсную пористую структуру: его первичная пористость образована промежутками между рыхлоупакованными первичными глобулами, вторичная пористость — пространством между агрегатами.

Известно [12, 13, 16], что объем пор в моноглобулярной дисперсной системе (SiO_2) зависит от размера глобул и плотности их упаковки, а размер пор — от промежутков между глобулами и агрегатами. Исходя из низких значений удельной поверхности порошков ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС, можно сделать вывод о том, что основными видами пор в этих условиях являются макро- и мезопоры.

Подобное заключение о причине низкой удельной поверхности можно сделать и в отношении монодисперсной системы (SnO_2), соответствующей другому краю диаграммы SiO_2 — SnO_2 (см. рис. 1).

При добавлении в исходный раствор—золь небольшого количества раствора соли олова (в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{SnO}_2 = 90 : 10$) резко увеличивается удельная поверхность конечных образцов ксерогелей — до $570 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. рис. 1).

Атом олова имеет значительно больший атомный радиус и массу по сравнению с кремнием, поэтому встраивание его мономерных звеньев в полимерную

структуру диоксида кремния расширяет последнюю в локальных местах, деформируя ее, приводя к увеличению объема, и соответственно, пористости и удельной поверхности полимерной структуры. Возможно, что в этих условиях олово проявляет более низкую валентность — 2, что также вызывает деформацию полимерной сетки.

При дальнейшем увеличении содержания олова в золе (выше 10 %) растворение мономерных звеньев олова в полимерной структуре кремния становится энергетически невыгодным. По-видимому, диоксид олова формирует свои независимые полимерные цепи. Высокие молекулярные массы мономерных цепей диоксида олова приводят к фазовому разделению в материале. В итоге система становится двухфазной [17].

В окрестности точки перехода от однофазного раствора к двухфазному (в рассматриваемом случае — вблизи 10 % диоксида олова) взаимодействие между звеньями слабое. Это состояние золь—гель-системы называют режимом слабой сегрегации [18]. Из системы, находящейся в таком переходном состоянии, в процессе последующего отжига формируется наиболее пористая структура.

Обратим внимание на особенность композиционных полимерных структур (сополимеров), образованных двумя или более олигомерами (блок-сополимеров), состоящую в том, что даже при наличии нескольких (в рассматриваемом случае — двух) фаз полное расслоение структуры оказывается невозможным. В блок-сополимерах возникает так называемое микрофазное расслоение, т. е. расслоение на уровне размеров блоков. Характер микрофазного расслоения зависит от соотношения блоков в сополимере (компонентов в растворе—золе) и приводит к образованию однофазных наночастиц [16, 18].

В свете изложенного выше становится понятной и причина уменьшения удельной поверхности ксерогелей с ростом содержания диоксида олова в растворе—золе (выше 10 %). Увеличение содержания олова в гетерогенной двухфазной системе приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова, размер которых увеличивается в процессе термообработки гелей. Следует также учесть, что в условиях отжига при температурах выше $550 \text{ }^\circ\text{C}$ диоксид олова формирует кристаллическую фазу [19], что вызывает уменьшение пористости образцов, и, следовательно, их удельной поверхности.

Исследование удельной поверхности материалов в системе SiO_2 — CoO_x . Порошковые образцы в системе SiO_2 — CoO_x были приготовлены из растворов—золей с различным содержанием оксида кобальта путем перевода растворов в гели с последующей термообработкой. Термическую обработку полученных гелей проводили при температурах 400 и $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведена зависимость изменения удельной поверхности синтезированных материалов от состава и температуры отжига.

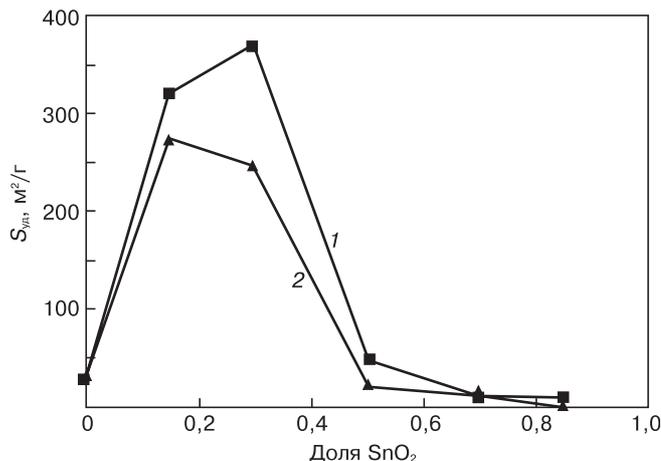


Рис. 2. График зависимости удельной площади поверхности синтезированных материалов от доли CoO_x в растворе: 1 — отжиг при $400 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 — при $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Начальный участок концентрационной зависимости в этой системе повторяет ход аналогичной зависимости для системы $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$. При этом в случае малых количеств хлорида кобальта (до 30 %), добавляемых при синтезе растворов-золей, резко возрастает удельная площадь поверхности конечных ксерогелей. Атомы кобальта, встраиваясь в конечную сетку оксида кремния, замыкают ветви цепи. Неорганические полимерные агрегаты становятся менее упорядоченными и приобретают рыхлую структуру. Следует отметить, что увеличение удельной площади поверхности происходит вплоть до 30 % оксида кобальта в ксерогеле.

Дальнейшее увеличение содержания кобальта в материале сопровождается уменьшением удельной площади поверхности. Рост концентрации хлорида кобальта в растворе-золе выше 30 % в пересчете на оксид в ксерогеле приводит к двум значимым процессам, протекающим при формировании геля, а затем ксерогеля. Во-первых, двухвалентные атомы (ионы) кобальта теперь не столько замыкают неорганические полимерные цепи, разрыхляя структуру, сколько ограничивают пространственный рост агрегатов по всем направлениям. Разветвленность агрегатов в растворе-золе уменьшается, что существенно ска-

зывается на удельной площади поверхности системы. Во-вторых, за счет флуктуаций состава повышается вероятность локального скопления атомов (ионов) кобальта, что приводит к образованию двухфазной системы. Этот процесс образования второй фазы усугубляется по мере развития гелеобразования, так как разветвленные неорганические агрегаты в основном состоят из силоксановых цепочек $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$.

Как видно из рис. 2, удельная площадь поверхности резко уменьшается при изменении состава системы от «30 % CoO_x — 70 % SiO_2 » к «50 % CoO_x — 50 % SiO_2 », в отличие от системы $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$, в которой концентрационное уменьшение происходит постепенно. По-видимому, атомы олова (как изовалентные атомам кремния) легче замещают атомы кремния в силоксановых цепях развивающегося геля, увеличивая развитость агрегатов. Процесс замещения останавливается с появлением цепей, состоящих только из атомов олова и кислорода, и такие цепи релаксируют с образованием новой фазы SnO_2 . В противоположность этому, атомы кобальта завершают собой распространение пространственной сетки. При этом образуются плотные неразветвленные агрегаты.

Таким образом, технологические особенности синтеза (в данном случае — соотношение прекур-

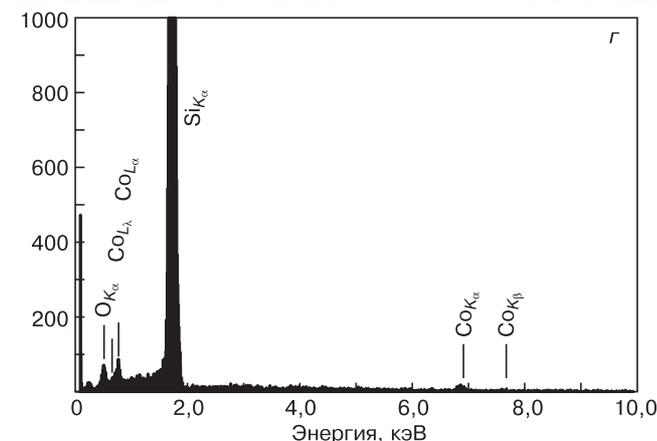
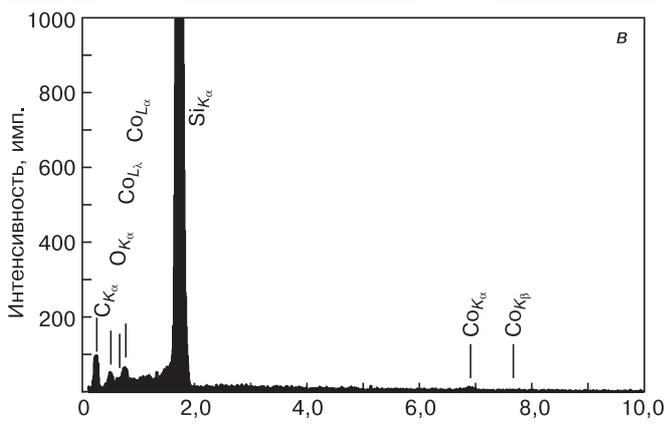
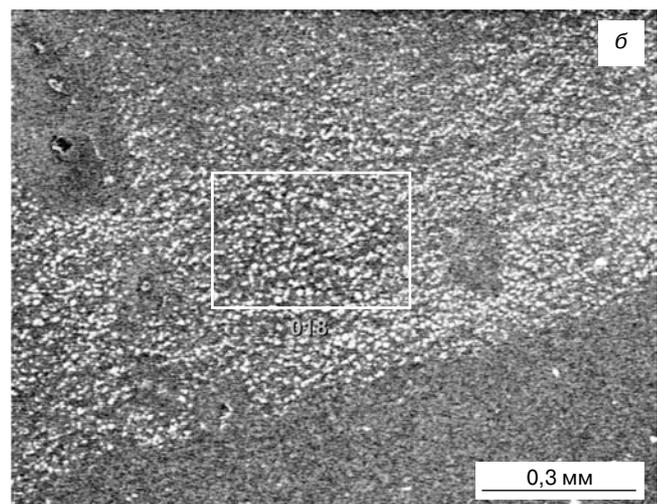
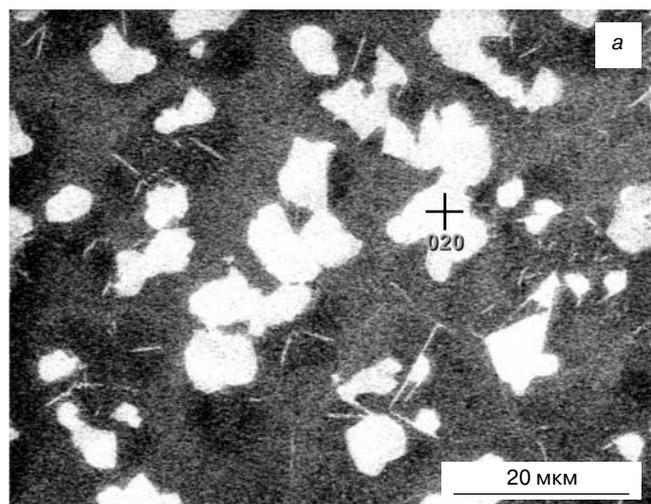


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленки образца 1 (а, б), полученные с помощью РЭМ при разном увеличении и результаты РСМА этого образца (в, г). На микрофотографиях (а, б) указаны области, в которых проводили возбуждение (в, г) характеристического рентгеновского излучения

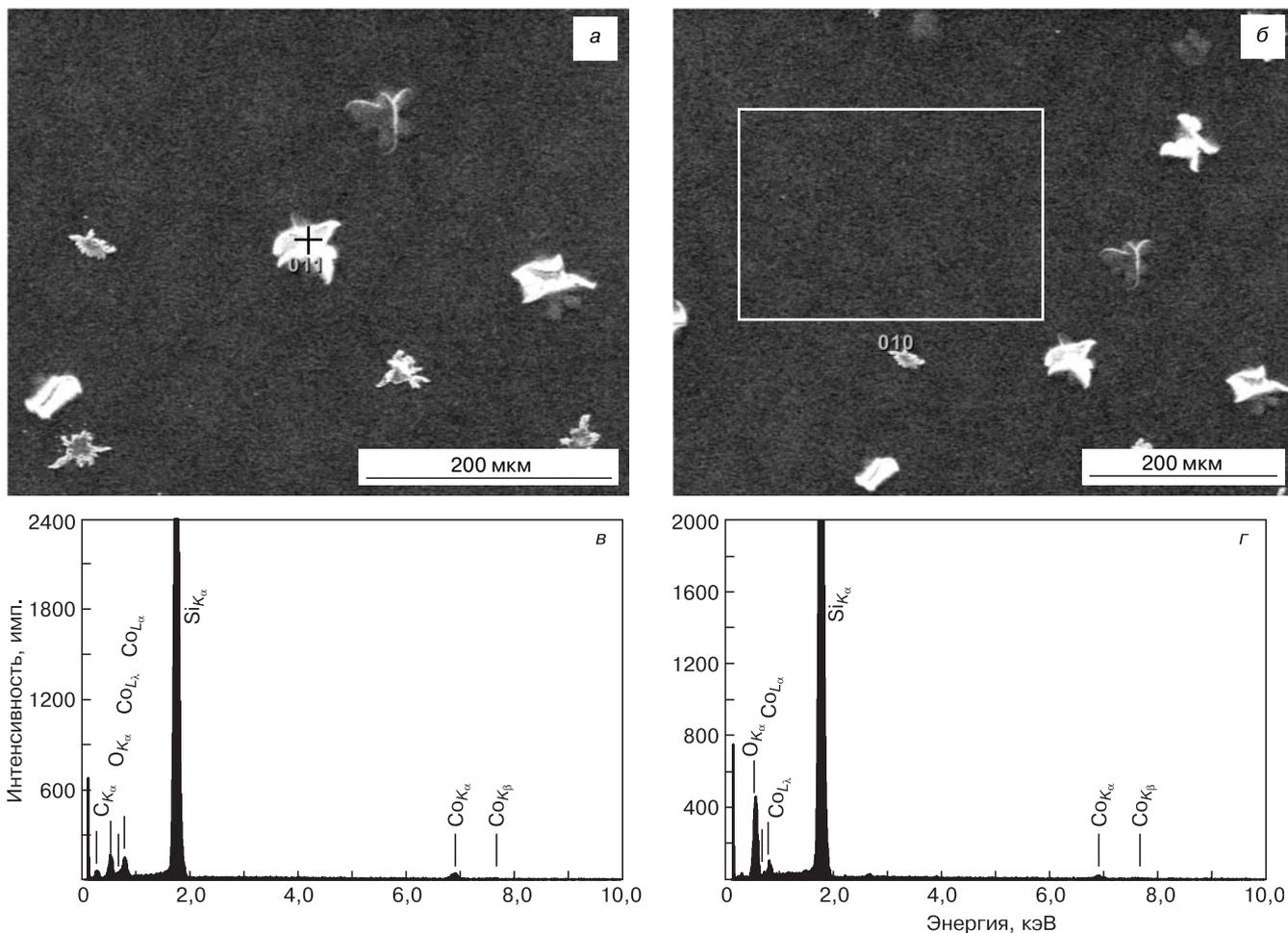


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленки образца 2 (а, б), полученные с помощью РЭМ при разном увеличении и результаты РСМА этого образца (в, г). На микрофотографиях (а, б) указаны области, в которых проводили возбуждение (в, г) характеристического рентгеновского излучения

соров) уже на стадии создания и созревания золя определяют характеристики конечного образующегося материала. Образование отдельного кластера в растворе–золе и окончание развития процессов золеобразования прослеживаются в конечном ксерогеле, который формируется после отжига. Результаты измерения удельной поверхности могут служить исходными данными для анализа процессов, происходящих при формировании золя.

Таким образом, увеличение как концентрации оксидов металлов в системе, так и температуры отжига приводит к увеличению размеров наночастиц [11, 20].

Результаты электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Для определения элементного состава полученных пленок использовали метод рентгеноспектрального анализа (РСМА). На рис. 3, а и б и 4, а и б изображены микрофотографии поверхности пленки образцов 1 (состава 30 % CoO_x — 70 % SiO_2) и 2 (состава 70 % CoO_x — 30 % SiO_2), сделанные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), а на рисунках 3, в и г и 4, в и г — результаты РСМА этих образцов. Энергия возбуждения характеристического излучения составила 20 кэВ. Следует

отметить, что методом РСМА удалось зафиксировать наличие атомов кобальта в полученных в данной работе золь–гель–пленках, при концентрации CoO_x в нанокompозите более 30 %.

На рисунках 3, а и б приведены изображения поверхности пленки состава 30 % CoO_x — 70 % SiO_2 . Возбуждение проводили в точке (см. рис. 3, а) и по площади (см. рис. 3, б), спектры РСМА представлены на рис. 3, в и г соответственно.

Из рис. 3, в и г видно, что в системе присутствует кобальт. Об этом свидетельствуют характерные интенсивности $\text{Co}_{K\alpha}$ и $\text{Co}_{L\alpha}$; при этом наблюдается интенсивный пик от подложки $\text{Si}_{K\alpha}$. Это связано с тем, что толщина пленки композита составляет 100—200 нм, а локальность электронного зонда — порядка 1 мкм.

На рис. 4, а и б приведены изображения поверхности пленки состава 70 % CoO_x — 30 % SiO_2 . Возбуждение проводили в точке (см. рис. 3, а) и по площади (рис. 3, б), спектры РСМА представлены на рис. 4, в и г соответственно.

Анализ рис. 4 показал, что в состав пленки входит кобальт. Причем концентрация атомов кобальта при измерениях в точке оказывается выше, чем по

площади. Таким образом, кобальтовые фазы представляют собой крупные образования, формирующиеся в процессе золь-гель-синтеза. Кроме того, данные РСМА свидетельствуют, что на поверхности плоской аморфной пленки также существуют кобальтовые фазы нанометрового размера. Так же, как видно из изображений больших площадей (см. рис. 3, б и г), в пленках наблюдается статистически равномерное распределение частиц по поверхности.

Сравнение данных РСМА для двух образцов с различным содержанием кобальта в исходном золе показывает, что наблюдается определенная корреляция между составом золя и составом пленки, т. е. увеличение компонента в золе ведет к увеличению его количества в пленочной структуре.

Заключение

Показано, что при малых концентрациях оксидов кобальта и олова в композите структура композита определяется в основном кремниевой составляющей. Вклад оксидов кобальта и олова в удельную поверхность мал, а высокая удельная площадь поверхности является следствием наличия аморфного пористого диоксида кремния, который наиболее часто формируется в результате золь-гель-процессов. Когда диоксид кремния образует гель, формируется пространственная сетка, в основном состоящая из связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. При больших концентрациях кобальта в растворе образуются агломераты, а пространственная сетка, присущая силикатным гелям, практически не формируется, так как цепь $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Co}$ завершается ионом кобальта. Образующиеся в растворе фрактальные структуры, содержащие кобальт, в процессе отжига изменяют свои размеры и превращаются в частицы с характерным диаметром ~150 нм [20]. Постепенный спад площади поверхности ксерогелей в системе $\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ при высоких концентрациях SnO_2 связан с частичным замещением кремния в силоксановых цепях $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ изовалентным атомом олова. Исследование удельной поверхности методом тепловой десорбции азота позволяет оценить значения концентрационных переизбытков, при которых из аморфной пористой фазы в результате отжига образуется кристаллическая фаза, как это обычно происходит в материалах, полученных золь-гель-методом [21].

Установлено, что, начиная с 30 % содержания Co в растворе-золе, РСМА-метод позволяет зафиксировать его присутствие в пленке. Обнаружено наличие равномерно распределенного кобальта по площади сканирования, однако наибольшее сосредоточение атомов кобальта наблюдается в частицах.

Библиографический список

1. Zhang, Q. Facile preparation of highly-dispersed cobalt/silicon mixed oxide nanosphere and its catalytic application in cyclohexane

selective oxidation / Q. Zhang, Ch. Chen, M. Wang, J. Cai, Jie Xu, Chungu Xia // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – N 6. – P. 586—593.

2. Li, P. A simple low-temperature growth of ZnO nanowiskers directly from solutions containing $\text{Zn}(\text{OH})_4$ / P. Li, Y. Wei, H. Liu, X. Wang // *Chemical Communications.* – 2004. – N 24. – P. 2856—2857.

3. Musat, V. Sol-gel cobalt oxide-silica nanocomposite thin films for gas sensing applications / V. Musat, E. Fortunato, A. M. Botelho do Rego, R. G. Pavolko // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516–7. – P. 1499—1502.

4. Cantalini, C. Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and Co_3O_4 in porous silica sol-gel films / C. Cantalini, M. Post, D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci // *Sensors and Actuators.* – 2005. – V. 108. – P. 184—192.

5. Pavelko, R. G. Comparative study of nanocrystalline SnO_2 materials for gas sensor application: thermal stability and catalytic activity / R. G. Pavelko, A. A. Vasiliev, E. Llobet, X. Vilanova, N. Barrabes, F. Medina, V. G. Sevastyanov // *Ibid.* – 2009. – V. 137. – P. 637—643.

6. Schneider, P. Pore-volume and surface area in microporous-mesoporous solids / P. Schneider, P. Hudec, O. Solcova // *Microporous and mesoporous materials.* – 2008. – V. 115. – P. 491—496.

7. Passe-Coutrin, N. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area / N. Passe-Coutrin, S. Altenor, D. Cossement, C. Jean-Marius, S. Gaspard // *Ibid.* – 2008. – V. 111. – P. 517—522.

8. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова – СПб. : Элмор, 2008. – 225 с.

9. Мошников, В. А. Золь-гель-нанотехнология // В кн.: Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / В. А. Мошников, О. А. Шилова – М. : Физматлит, 2006. – С. 205—249.

10. Ильин, А. С. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии / А. С. Ильин, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Н. П. Ярославцев // *ФТП.* – 2005. – Т. 39, вып. 3. – С. 300—304.

11. Леньшин, А. С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева // *Изв. гос. электротехн. ун-та.* – 2011. – № 6. – С. 9—16.

12. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов – Новосибирск : Наука, 1999. – 470 с.

13. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг – М. : Мир, 1984. – 310 с.

14. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *J. American Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309.

15. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

16. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд – М. : Химия, 2000. – 672 с.

17. Грачева, И. Е. Фазовые и структурные превращения в нанокомпозитах на основе системы $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, А. И. Максимов, О. Ф. Луцкая // *Изв. гос. электротехн. ун-та.* – 2006. – № 2. – С. 40—44.

18. Рамбиди, Н. Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей / Н. Г. Рамбиди – Долгопрудный : Издат. дом «Интеллект», 2009. – 264 с.

19. Максимов, А. И. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO_2 , полученных методом золь-гель технологии / А. И. Максимов, В. А. Мошников, С. В. Кошечев // *Вестн. Новгородского гос. ун-та.* – 2003. – № 23. – С. 10—13.

20. Левицкий, В. С. Исследование каталитических материалов, полученных методом золь-гель технологии, в системе $\text{Si}-\text{Co}-\text{O}$ / В. С. Левицкий, А. И. Максимов, С. Ю. Землякова // *Изв. гос. электротехн. ун-та.* – 2011. – № 9. – С. 24—31.

21. Можерова, И. В. Фазовый анализ процессов получения нанокомпозитов на основе диоксида олова, кремния и меди / И. В. Можерова, О. Ф. Луцкая, А. И. Максимов, В. А. Мошников // *Изв. гос. электротехн. ун-та.* – 2004. – № 1. – С. 10—13.

УДК 621.315.592 : 548.73

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В СТРУКТУРАХ SiO_x/Si С ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ УГЛЕРОДА

© 2012 г. В. А. Терехов¹, Д. И. Тетельбаум², И. Е. Занин¹, К. Н. Панков¹,
Д. Е. Спирин¹, А. Н. Михайлов², А. И. Белов², А. В. Ершов³
¹Воронежский государственный университет,
²Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

В пленки, нанесенные на подложки кремния с ориентацией (111) и (100) путем термического распыления порошка SiO , проведена имплантация углерода с дозами от $6 \cdot 10^{16}$ до $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в азоте при 1100°C . С помощью дифракционных исследований этих структур подтверждено появление преимущественной ориентации нанокристаллов кремния в процессе высокотемпературного термического отжига, обусловленной ориентацией подложки. Обнаружено существование в диэлектрической матрице двух массивов нанокристаллов кремния: одного — с меньшим средним размером (области когерентного рассеяния — ОКР) $5\text{--}10 \text{ нм}$ и параметром решетки, близким к параметрам кристаллического кремния, и второго — с большим размером (ОКР) $50\text{--}100 \text{ нм}$ и увеличенным параметром решетки. Выявлены дозы имплантации углерода, при которых не образуются нанокристаллы крупных размеров ($>50 \text{ нм}$). В случае подложки с ориентацией (111) такая доза составляет $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а для подложки (100) $\sim 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: нанокристаллы кремния, диэлектрическая матрица, рентгенодифракционный метод, просвечивающая электронная микроскопия.

Введение

Пленки SiO_x , полученные осаждением в вакууме метастабильного SiO , представляют научный и практический интерес ввиду возможности формирования при высокотемпературном отжиге в аморфной диэлектрической пленке SiO_2 нанокристаллов кремния, обладающих заметной фотолюминесценцией [1—4]. Однако эффективная люминесценция структур с нанокристаллами кремния в видимом и ближнем ИК-диапазоне возможна, если большая часть этих кристаллов имеет размеры менее 10 нм [5]. В то же время средний размер нанокристаллов в пленках SiO_x чаще всего существенно превосходит это значение [6]. Поэтому представляется важным с практической точки зрения исследовать один из способов ограничения размеров нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице путем введения атомов углерода, способствующих сегрегации этих нанокристаллов на поверхности в процессе последующих отжигов [7]. Более того, возможность образования при отжигах наночастиц SiC_x может расширить область фотолюминесценции до УФ-диапазона. Кроме того, представляет интерес проверка ориентирующего эффекта монокристаллической подложки на пространственную ориентацию нанокристаллов кремния в аморфной

матрице, обнаруженного авторами в работе [6].

Методика эксперимента

Пленки SiO_x толщиной $\sim 350 \text{ нм}$ формировали методом термического испарения порошка SiO при температуре подложки 250°C . Остаточное давление в камере при напылении составило $8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Показатель преломления пленки — $1,85$. В качестве подложек использовали пластины кремния двух ориентаций: КДБ-0,005 (111) и КДБ-12 (100). После нанесения пленок проводили имплантацию ионов углерода с энергией 40 кэВ и дозами $6 \cdot 10^{16}$, $9 \cdot 10^{16}$ и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после чего пластины отжигали при 1100°C в течение 2 ч в атмосфере азота марки ОСЧ [7]. Дифрактометрические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматизацией $K_{\alpha 1,2}$ -излучения медного анода. При этом пленки без имплантации углерода исследовали как до, так и после высокотемпературного отжига. Для исключения влияния высокоинтенсивного рефлекса от подложки на результаты измерения исследуемую структуру поворачивали вокруг своей оси на небольшой угол, достаточный для исчезновения рефлекса (111) для подложки c-Si (111) или рефлекса (400) для подложки c-Si (100). Далее дифрактограммы снимали без вращения образца.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы в области углов $2\theta = 10^\circ \div 60^\circ$ для следующих образцов SiO_x/Si (111):

- исходного образца без имплантации и без отжига (б/о);
- того же образца после отжига при 1100°C ;
- образца с максимальной дозой имплантации $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига;
- поликристаллического кремния (для сопоставления приведена дифрактограмма, снятая в стандартном режиме с вращением образца).

Приведенные на рис. 1 дифрактограммы показывают, что в неотожженной пленке SiO_x можно отметить, по крайней мере, два первых слабых рефлекса (111) и (220) из трех рефлексов в этой области углов для поликристалла кремния (рис. 1). Однако после отжига исходной пленки при 1100°C остается только первый рефлекс (111), который становится более четким, чем в неотожженной пленке. В пленках, подвергнутых предварительной имплантации углерода с последующим отжигом также удается наблюдать только первый рефлекс независимо от дозы имплантации. Этот результат свидетельствует о том, что при отжиге структур SiO_x/Si (111) про-

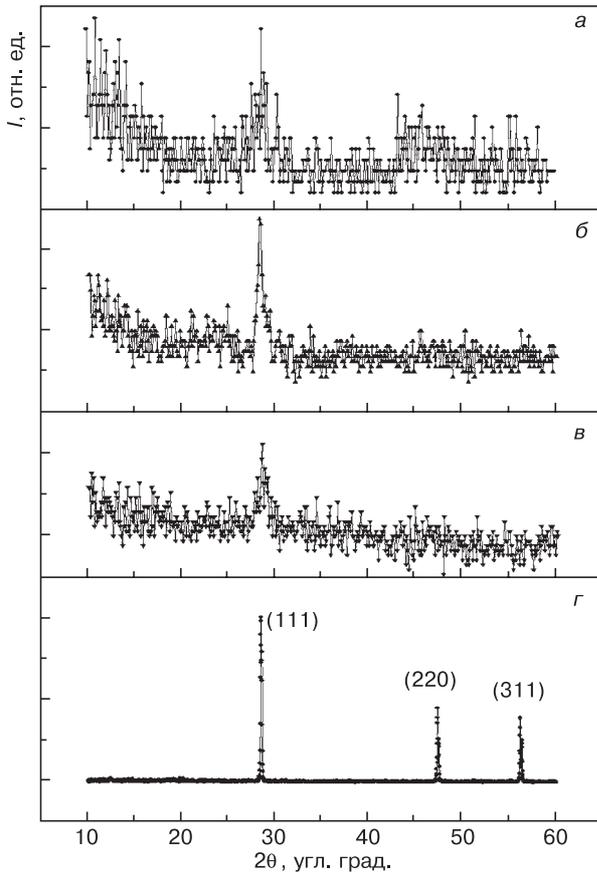


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов SiO_x/Si : а — исходная структура SiO_x/Si (111) (б/о); б — после отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$; в — после имплантации углерода с дозой $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжига при $T = 1100^\circ\text{C}$; а–в — $I_{\text{max}} = 6 \text{ имп./с}$, $I_{\text{фон}} = 1 \text{ имп./с}$; г — $I_{\text{max}} = 300 \text{ имп./с}$, $I_{\text{фон}} = 3 \text{ имп./с}$

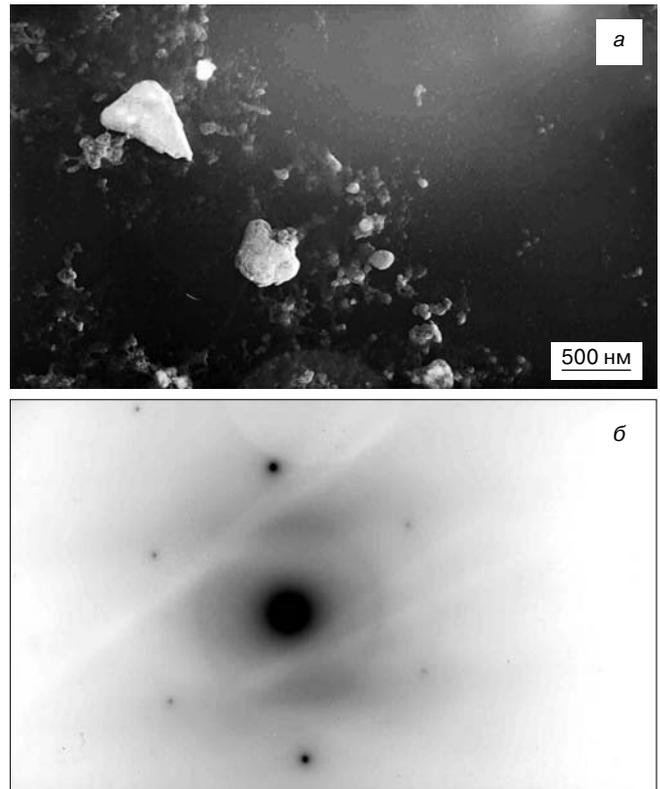


Рис. 2. ПЭМ–изображение пленки SiO_x/Si после отжига (а) и микродифракция этой же пленки (б)

исходит не только формирование нанокристаллов кремния в результате распада $2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}_2$, но и наблюдается их преимущественная ориентация, параллельная ориентации подложки (111), как это было обнаружено в работе [6]. Кроме того, следует отметить смещение рефлексов на дифрактограммах структур SiO_x/Si в сторону больших углов и их уширение. Для отожженного образца SiO_x/Si (111) без имплантации углерода удалось провести электронно–микроскопические исследования образования нанокристаллов в матрице SiO_2 . Для этого было проведено утонение образца путем шлифовки со стороны подложки и ионного травления, вплоть до образования небольшого сквозного окна в структуре. Вблизи края этого окна для исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) был доступен клин с толщиной не более 100 нм от поверхности. Поскольку ранее авторами было показано, что в структуре SiO_x/Si (111) нанокристаллы кремния формируются не на поверхности, а в глубине слоя SiO_x на расстоянии $\sim 60 \text{ нм}$ от поверхности [6], то их наличие должно было проявиться при ПЭМ–исследовании.

На рис. 2, а хорошо видны различные по размерам частицы: от десятков до сотен нанометров в матрице SiO_2 . Учитывая, что съемка на просвет возможна при толщине пленки в области клина меньше 100 нм, наличие крупных нанокристаллов на изображении свидетельствует о том, что возможно образование нанокристаллов кремния с латеральными размерами больше 100 нм, а толщиной существенно

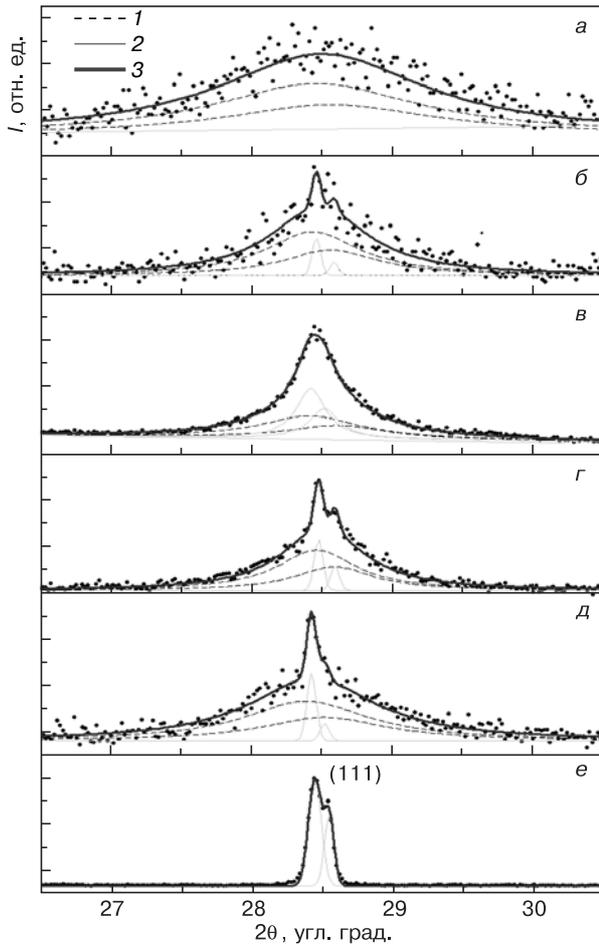


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы структуры $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ (111) в области рефлекса (111): а — исходная структура SiO_x/Si (111) без отжига; б — после отжига при $T = 1100$ °C; в—д — после имплантации углерода с дозами $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 44$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 6$ имп./с), $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 26$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 5$ имп./с) и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 15$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 5$ имп./с) соответственно и последующего отжига при 1100 °C; е — поликристаллический кремний ($I_{\text{max}} = 300$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 3$ имп./с); 1 — аппроксимация лоренцианом; 2 — аппроксимация гауссианом; 3 — результирующая сумма аппроксимирующих кривых

меньше. Это предположение было сделано в работе [6]. Съемка этого участка в режиме микродифракции выявила четкие точечные рефлексы (рис. 2, б), свидетельствующие о монокристалличности наночастицы кремния. Наличие оси третьего порядка на микродифракции указывает на ориентацию нанокристалла кремния [111], параллельную ориентации подложки.

Результаты более детального исследования формы и положения рефлексов (111) для структур SiO_x/Si (КДБ–0,005) приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что во всех структурах наблюдается достаточно широкий максимум в области рефлекса (111), свидетельствующий о наличии в пленках SiO_x нанокристаллов. При этом следует отметить, что если в исходной пленке наблюдается один широкий максимум, положение которого примерно соответствует его положению в поликристалле (табл. 1), то во всех

пленках, подвергнутых отжигу, на фоне широкого рефлекса наблюдается более или менее выраженный $\text{CuK}\alpha$ -дублет примерно с тем же положением максимума (рис. 3).

Таким образом, только в исходной неотожженной пленке сформировались наиболее мелкие нанокристаллы кремния, хаотически ориентированные один относительно другого, а также по отношению к подложке, поскольку от этого образца получили не один, а два рефлекса в исследуемой области брэгговских углов. Этот образец можно назвать однофазным. Тем не менее, авторы провели разложение отражения (111) от этого образца на компоненты $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, используя расстояние $\Delta K_{\alpha 1,2}$ между компонентами $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ отражения (111) поликремния, $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$. Разложение профиля на компоненты $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ дублета $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ однофазного нанокристаллического образца проводили с использованием аппроксимирующих функций Лоренца (широкие компоненты) [8]. Во всех остальных образцах также выделили эту нанокристаллическую компоненту (см. рис. 3, кривые 1). Разложение дублета от второй фазы с более крупными кристаллами кремния на компоненты $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ осуществляли с использованием аппроксимирующих функций Гаусса [8]. Оценку размеров нанокристаллов кремния проводили по формуле Дебая—Шеррера

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$; B — полуширина линии образца; b — полуширина линии эталона (в данном случае поликристаллического кремния).

Таблица 1

Размеры нанокристаллов кремния и их межплоскостные расстояния в структурах SiO_x/Si (111), по данным рентгеновской дифракции

Образец	Положение рефлекса (2θ), угл. град.	d , нм	Полуширина рефлекса, угл. град.	Размер кристаллов, нм
SiO_x/Si (б/о)	28,45	0,3134	1,75	5
Отжиг при 1100 °C	28,42	0,3137	0,95	11
	28,45	0,3134	0,09	>100
Имплантация и отжиг при 1100 °C:				
	$D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$			
	28,43	0,3136	0,85	12
	28,41	0,3138	0,25	45
$D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	28,45	0,3134	0,68	14
	28,47	0,3131	0,09	>100
$D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$	28,39	0,3140	1,06	9
	28,42	0,3137	0,09	>100
Поликремний	28,44	0,3135	0,09	~ 1 мкм

Результаты полученных оценок, приведенные в табл. 1, показывают, что в образцах с дозами $D = 0,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ более узкий дублет $K_{\alpha 1,2}$ имеет полуширину, совпадающую с соответствующей величиной поликристаллического образца (см. табл. 1), и обусловлен наличием в матрице SiO_2 крупных (~100 нм) кристаллов кремния, как и в отожженном образце без имплантации ($D = 0$) (см. рис. 2). В образце с минимальной дозой имплантации $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полуширина выделенного рефлекса соответствует преобладающей нанокристаллической фазе, но с большим средним размером (~45 нм) по сравнению с размерами более мелких кристаллов другой нанокристаллической фазы (~12 нм).

Образование различных по размеру нанокристаллических массивов при высокотемпературном отжиге можно объяснить коалесценцией мелких нанокристаллов в крупные, как это происходит в тонких металлических пленках [9]. Однако наличие диэлектрической матрицы препятствует коалесценции всех нанокристаллов в крупные, в результате чего наблюдаем два массива. Тем не менее, имплантация углерода с дозой $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ оказывает выравнивающее действие на размеры двух массивов нанокристаллов, среди которых преобладает массив нанокристаллов со средним размером ~45 нм.

Для проверки ориентирующего действия подложки исследовали аналогичные структуры SiO_2 : nc-Si/Si на подложках Si(100), полученные одновременно со структурами на подложках Si(111). На рис. 4 представлены обзорные рентгеновские дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta = 10 \div 90^\circ$ для двух структур: исходной без имплантации и отжига и образца с максимальной дозой имплантации $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующим отжигом в азоте при

температуре 1100°C . В этом диапазоне в поликристаллическом кремнии наблюдаются 6 рефлексов, три из которых представлены на рис. 1. Однако в исследованных структурах обнаружили только один слабый рефлекс (400). При этом, как и в предыдущем случае, для устранения более сильного почти на 2 порядка отражения (400) от подложки, пластину небольшим поворотом выводили из отражающего положения. Так как отражение (400) в анализируемом диапазоне углов одно из самых слабых, то отсутствие других более интенсивных рефлексов свидетельствует о преимущественной ориентации нанокристаллов параллельно плоскости подложки (100). Более детальный анализ этого рефлекса, приведенного во врезке на рис. 4, показывает наличие узкого отражения от крупных кристаллов на фоне сильно размытого отражения от нанокристаллов в образце с максимальной дозой имплантации. Поэтому для получения информации о средних размерах нанокристаллов во всех образцах область этого рефлекса (400) была снята более подробно. Шаг уменьшили в 5 раз, а время накопления увеличили в 10 раз. Эти результаты приведены на рис. 5. вместе с результатами разложения отражений (400) на аппроксимирующие функции Лоренца (кривые 3) и Гаусса (кривые 2).

Как видно из рис. 5, рефлекс (400) от исходной пленки достаточно широкий и является суперпозицией двух разных по ширине рефлексов. Наличие этих рефлексов свидетельствует, что в исходной пленке имеется 2 массива нанокристаллов, один из которых соответствует меньшему размеру частиц (~7 нм) с межплоскостным расстоянием, близким к объемному кристаллу ($d_{\text{нк}} \approx 0,1358 \text{ нм}$, $d_{\text{крист}} = 0,1358 \text{ нм}$), а второй — нанокристаллам со средним размером ~40 нм (табл. 2) и увеличенным межплоскостным расстоянием $d = 0,1361 \text{ нм}$. Столь малая разница в межплоскостных расстояниях ($\approx 0,003 \text{ нм}$) хорошо проявляется в асимметрии общего контура рефлекса (400) и наблюдается только благодаря четвертому порядку отражения от плоскости (100). В случае рефлекса (111) для предыдущей серии такие изменения не могли зарегистрировать ввиду меньшей дисперсии $K_{\alpha 1,2}$ -линий на меньших углах. Увеличение межплоскостного расстояния в нанокристаллах кремния, образующихся в глубине пленок SiO_x , отмечалось ранее в работе [6]. Такое увеличение параметра решетки нанокристаллов Si можно связать с тем, что при распаде SiO_x на элементарный кремний и диоксид в результате самоорганизации нанокристаллов при высоких температурах в наиболее крупные из них могут быть захвачены кластеры SiO_x , которые и растягивают решетку нанокристалла. Образование крупных нанокристаллов, наряду с мелкими, отмечали выше при обсуждении результатов просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 2, а).

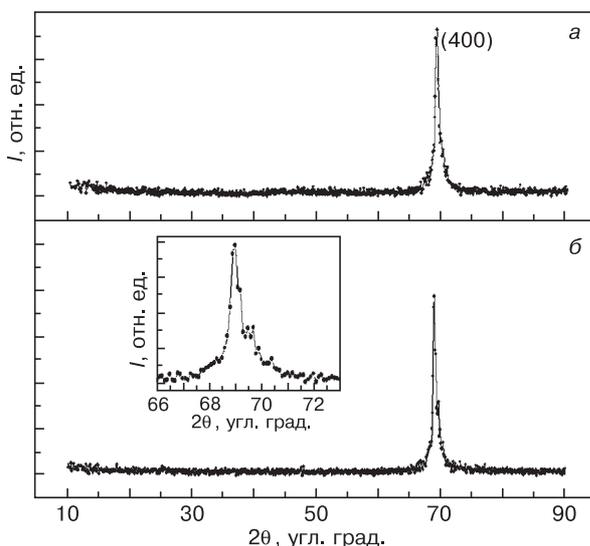


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы структур SiO_x/Si (100) в диапазоне $2\theta = 10 \div 90^\circ$: а — исходная структура SiO_x/Si (100) (б/о); б — после имплантации углерода дозой $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и последующего отжига при 1100°C . Вставка — масштаб по оси абсцисс увеличен в 2,5 раза, $I_{\text{max}} = 70 \text{ имп./с}$, $I_{\text{фон}} = 2-3 \text{ имп./с}$

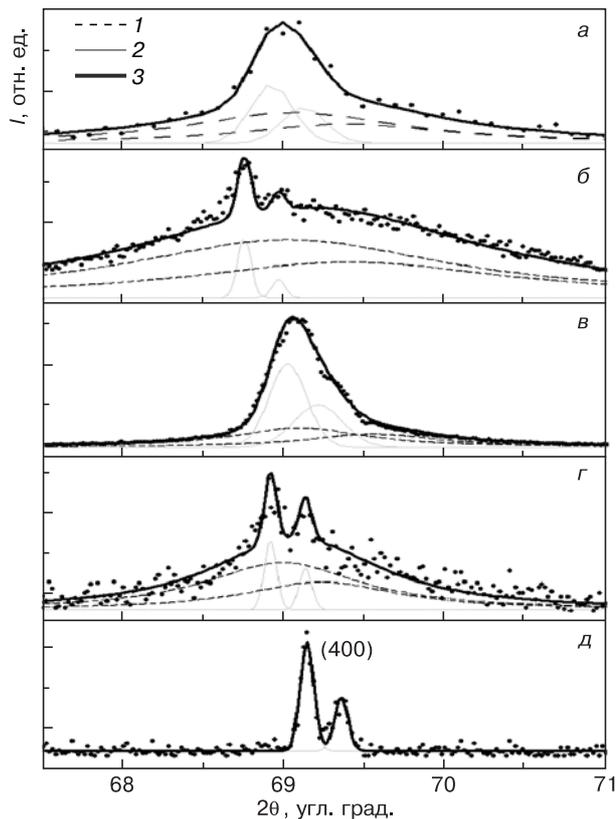


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы структуры SiO_x/Si (100) в области рефлекса (400): а — исходная структура SiO_x/Si (100) ($I_{\text{max}} = 60$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 2$ имп./с.); б—г — после имплантации углерода с дозами $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 17$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 1$ имп./с), $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 127$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 2$ имп./с) и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ($I_{\text{max}} = 35$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 6$ имп./с) и последующего отжига при 1100°C соответственно; д — поликристаллический кремний ($I_{\text{max}} = 30$ имп./с, $I_{\text{фон}} = 3$ имп./с); 1 — аппроксимация лоренцианом; 2 — аппроксимация гауссианом; 3 — результирующая сумма аппроксимирующих кривых

Таблица 2

Размеры нанокристаллов кремния и их межплоскостные расстояния в структурах SiO_x/Si (100), по данным рентгеновской дифракции

Образец	Положение рефлекса (2θ), угл. град.	d , нм	Полуширина рефлекса, угл. град.	Размер кристаллов, нм
SiO_x/Si б/о	69,10	0,1358	1,62	6,5
	68,90	0,1361	0,30	38
Имплантация и отжиг при 1100°C : $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	69,00	0,1359	2,40	4
	68,70	0,1365	0,10	>100
$D = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	69,12	0,1357	1,00	11
	69,00	0,1359	0,28	40
$D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$	68,98	0,1360	1,16	9
	68,91	0,1361	0,10	>100
Поликремний	69,14	0,1357	0,10	~1 мкм

Результаты оценки размеров нанокристаллов кремния по уширению линий $K_{\alpha 1,2}$ -дублета двух массивов кристаллов и их межплоскостных расстояний приведены в табл. 2. Они показывают, что имплантация углерода в структуры SiO_x/Si (100) с дозой $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующим отжигом при 1100°C приводит к тому, что в них образуется массив мелких нанокристаллов со средним размером ~ 4 нм и межплоскостным расстоянием $d = 0,1357$ нм, соответствующим кристаллу кремния. В то же время крупные кристаллы увеличиваются в размерах настолько, что ширина их рефлекса становится такой же, как в поликристалле, а межплоскостные расстояния увеличиваются до $d = 0,1365$ нм. При этом уменьшается относительное содержание более крупных кристаллов. С увеличением дозы углерода до $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит заметное уменьшение ширины отражения от массива мелких нанокристаллов (~ 10 нм), и наибольший вклад в интенсивность рефлекса дают нанокристаллы примерно в 4 раза большего размера (~ 40 нм) (см. табл. 2 и рис. 5). Аналогичный результат наблюдали в структурах SiO_x/Si (111) при наименьшей дозе имплантации $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

После максимальной дозы имплантации углерода и последующего отжига в структурах SiO_x/Si (100) в массиве нанокристаллов со средним размером ~ 10 нм появляется второй массив, но уже от более крупных кристаллов и увеличенным межплоскостным расстоянием ($d \approx 0,1361$ нм).

Заключение

С помощью дифракционных исследований структур SiO_x/Si , сформированных на подложках с ориентацией (111) и (100), подтверждено появление преимущественной ориентации нанокристаллов в процессе высокотемпературного термического отжига, обусловленной ориентацией подложки. Обнаружено существование, по крайней мере, двух массивов нанокристаллов: одного — с малым средним размером ~ 5 — 10 нм и параметром решетки, близким к параметрам кристаллического кремния, и второго массива — с большими размерами кристаллов 50 — 100 нм и увеличенным параметром решетки до $0,546$ нм, что на $0,003$ нм превышает параметр решетки в монокристалле. Выявлены дозы имплантации углерода, при которых не образуются нанокристаллы крупных размеров (>50 нм). В случае подложки с ориентацией (111) такая доза составляет $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а для подложки (100) эта доза немного выше $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Библиографический список

- Inokuma, T. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films / T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, S. Hasegawa // J. Appl. Phys. — 1998. — V. 83. — P. 2228.
- Yi, L. X. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals — different states of ultrathin SiO_x layers / L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // Ibid. — 2002. — V. 81. — P. 4248.

3. Sato, K. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR / K. Sato, T. Izumi, M. Iwase, Y. Show, H. Morisaki, T. Yaguchi, T. Kamino // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 216. – P. 376.

4. Белов, А.И. Влияние легирования фосфором и водородом на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния в диэлектрической матрице / А. И. Белов, А. В. Ершов, Д. М. Гапонова, А. Н. Михайлов, А. А. Трухин, Д. А. Лаптев, Д. И. Тетельбаум // Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ. – 2007. – № 1. – С. 33.

5. Ledoux, G. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement / G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80. – P. 4834.

6. Терехов, В. А. Синхротронные исследования особенностей электронной и атомной структуры поверхностных слоев пленок оксида кремния, содержащих нанокристаллы кремния / В. А. Те-

рехов, С. Ю. Турищев, К. Н. Панков, И. Е. Занин, Э. П. Домашевская, Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, Д. Е. Николичев // Поверхность. – 2011. – № 10. – С. 46–55.

7. Белов, А. И. Формирование и белая фотолюминесценция нанокластеров в пленках SiO_2 , имплантированных ионами углерода / А. И. Белов, А. Н. Михайлов, Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, А. П. Сидорин, А. П. Грачев, А. В. Ершов, Д. И. Тетельбаум // ФТП. – 2010. – Т. 44. – Вып. 11.

8. Курлов, А. С. Определение размера частиц, микронапряжений и степени неомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифракции / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 3. – С. 383–392.

9. Тогицкий, И. Э. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / И. Э. Тогицкий. – Минск : Наука и техника, 1976. – С. 198–199.

УДК 621.315.592

ПЛАНАРНЫЕ ВОЛНОВОДЫ ГРАДИЕНТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2012 г. И. П. Шилов, Л. Ю. Кочмарев, Н. Т. Ключник*, М. Я. Яковлев*
Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Фрязинское отделение,
*ЗАО ЦНИТИ «Техномаш-ВОС»

Представлены результаты разработки и исследования технологии получения планарных градиентных волноводов на основе нанослоев фторированного кварцевого стекла в плазме СВЧ-разряда пониженного давления. Исследованы оптические характеристики планарных градиентных волноводов, рассмотрены вопросы их применения в многоканальных оптических разветвителях.

Ключевые слова: планарные градиентные волноводы, кварцевое стекло, микроволновой СВЧ-разряд, планарные оптические волноводы, волоконно-оптические световоды.

Введение

Планарные оптические волноводы являются базовыми структурами различных волоконно-оптических компонентов систем передачи информации: оптических разветвителей, спектральных мультиплексоров/демультиплексоров и ряда других [1, 2]. Для получения оптических компонентов с низкими вносимыми потерями такие волноводы должны быть согласованы по толщине, профилю показателя преломления (ПП) и числовой апертуре с параметрами волоконных световодов, используемых при создании волоконно-оптических систем. В современных локальных волоконно-оптических системах различного назначения широко используют многомодовые волокна с градиентным профилем ПП и диаметром сердцевины 50; 62,5 и 100 мкм. При этом выпускаются волокна как со стандартными значениями числовой апертуры ($NA = 0,18 \div 0,20$), так и с повышенным значением апертуры (0,26 и выше).

Таким образом, актуальной является задача получения планарных высокоапертурных волноводных структур с градиентным профилем ПП.

В настоящее время для формирования градиентных планарных волноводных структур обычно используют методы ионообменной диффузии. Однако их применение ограничено использованием в качестве материала подложки многокомпонентных стекол, применение которых не позволяет достигать необходимых характеристик (низких потерь, высокой числовой апертуры, стойкости к ионизирующим излучениям и др.).

Другим, широко используемым методом получения планарных волноводов, является осаждение материала волноводного слоя на поверхность подложки. При этом возможно получение волноводов на основе синтетического кварцевого стекла.

Отличительной особенностью последних лет в развитии технологий получения слоев синтетическо-

го кварцевого стекла, в том числе и легированного, является переход от газопламенных источников нагрева к использованию в качестве источников энергии плазмы ВЧ- и СВЧ-разрядов атмосферного и пониженного давления. ВЧ-плазменная технология (PMCVД-метод) получения высокоапертурных структур, осуществляющая синтез кварцевого стекла при атмосферном давлении, позволила существенно увеличить эффективность и скорость осаждения по сравнению с чисто химическим методом осаждения из газовой фазы (MCVD). Было достигнуто сравнительно высокое значение числовой апертуры (до 0,25), что соответствует концентрации фтора в кварцевом стекле ~4 % (вес.) [3]. Однако при создании высокоапертурных волноводных структур с толщинами, соответствующими диаметру многомодовых оптических волокон (свыше 50 мкм) возникает проблема их механической прочности из-за возможности разрушения слоя, обусловленного большими внутренними напряжениями.

Плазма СВЧ-разряда пониженного давления, имеющая более высокую концентрацию электронов по сравнению с плазмой ВЧ-разряда, существенно эффективней для решения поставленной задачи. Метод PCVD (осаждение из газовой фазы, активированное СВЧ-плазмой пониженного давления), обладает целым рядом присущих ему достоинств [4]:

- реакция идет гетерогенно сразу с образованием оптически прозрачных диэлектрических нанослоев (толщина одного слоя 100—500 нм), что позволяет создавать структуры с периодически изменяющейся в пространстве диэлектрической проницаемостью;
- высокие эффективность (для SiO_2 ~100 %, GeO_2 ~80—90 %, фторсодержащих соединений — 90 %) и скорость осаждения (процесс осуществляется при среднем давлении 1—20 торр; 1 торр = 133,322 Па);
- активация плазмой весьма эффективна, поэтому диапазон используемых реагентов и легирующих добавок очень широк, процесс получается хорошо контролируемым и воспроизводимым;
- профиль показателя преломления может быть аппроксимирован с хорошим пространственным разрешением при нанесении нескольких тысяч нанослоев, что очень важно при формировании градиентных диэлектрических структур;
- система вакуумирована и герметизирована, что исключает возможность загрязнения процесса и окружающей среды.

Ниже показана возможность формирования методом PCVD градиентных планарных волноводных структур с повышенной апертурой (до 0,3) состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{—F}$ в плазме СВЧ-разряда волноводного типа,

определены оптимальные конструктивные параметры СВЧ-плазмотрона. Теоретически и экспериментально обоснованы преимущества применения градиентных планарных волноводов для создания многоканальных оптических разветвителей для волоконно-оптических систем и сетей связи.

Описание экспериментальной установки и технологии

В PCVD-методе для активации процесса внутреннего химического осаждения используют неизотермическую плазму пониженного давления (1—30 торр). Плазма образуется с помощью СВЧ-плазмотрона в смеси паров SiCl_4 , O_2 и соединений примеси, изменяющих ПП формируемого слоя и прокачиваемых через опорную трубу.

Плазмохимический синтез кварцевых заготовок волоконных световодов (КВЗС) осуществляется реакцией окисления SiCl_4 при избытке кислорода. Иницирование данной реакции в плазме происходит при взаимодействии с электронной компонентой и заключается в поэтапном отщеплении атомов хлора от радикалов SiCl_n ($n = 1\div 4$) электронным ударом.

Для повышения ПП обычно добавляют тетрагидрид германия (GeCl_4), а для понижения ПП используют соединения фтора (обычно — фреон).

В настоящей работе формирование ПОВ проводили путем осаждения слоев чистого и легированного фтором SiO_2 на подложки из кварцевого стекла размером $60 \times 10 \times 1$ мм³ в плазмохимическом реакторе (ПХР) (кварцевая труба с внутренним диаметром 14 или 16 мм) с помощью опытной СВЧ-плазмохимической установки, разработанной ИРЭ РАН. Схема установки представлена на рис. 1.

ПХР с подложками помещали в электрическую печь сопротивления с температурой 1100—1200 °С, в центре которой был расположен СВЧ-плазмотрон

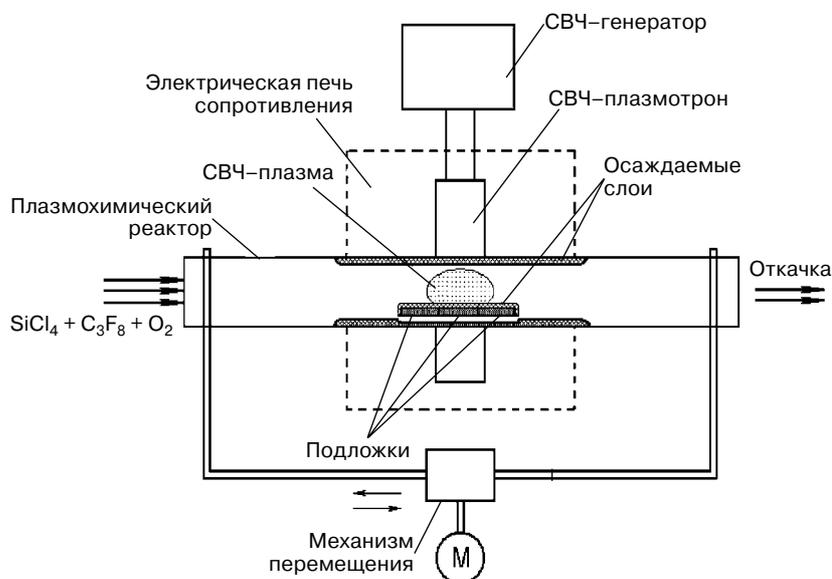


Рис. 1. Схема установки СВЧ-плазмохимического осаждения

волноводного типа, соединенный волноводным трактом с СВЧ-генератором (мощность 5 кВт, частота 2,45 ГГц). В ПХР при воздействии СВЧ-энергии на газовую среду (аргон) возбуждали локальное плазменное образование. С помощью механизма перемещения ПХР совершал вдоль СВЧ-разряда возвратно-поступательные перемещения, в результате чего после каждого прохода на подложку осаждали прозрачные нанослои кварцевого стекла толщиной 100—200 нм. Осаждение нанослоев происходило в результате гетерогенной плазмохимической реакции в СВЧ-разряде при взаимодействии плазмы с потоком парогазовой смеси кислорода и тетрахлорида кремния, поступающей от химического блока. В качестве фторагента использовали фреон-218 (C₃F₈), позволяющий формировать структуры с максимальным значением числовой апертуры.

Определение основных параметров СВЧ-плазмотрона

Известно, что для эффективного образования в плазме газового разряда свободных радикалов, ответственных за проведение требуемых плазмохимических реакций на поверхности подложки необходимо, чтобы температура электронов в разряде T_e была существенно выше газовой T_г. Отношение T_e/T_г почти линейно зависит от параметра E/P (где E — напряженность электрического поля; P — давление газа), который определяет как свойства плазмы, так и скорости протекания плазмохимических реакций. Основная физическая проблема, таким образом, сводится к созданию в СВЧ-разряде максимально возможной напряженности электрического поля при рабочем давлении газа 5—10 торр. Для получения повышенной эффективности процесса плазмохимического осаждения кварцевого стекла, легированного фтором, авторами было предложено использование устройства возбуждения СВЧ-разряда на волне Н₁₀, которое представляет собой короткозамкнутый (КЗ) отрезок волновода сечением 72 × 34 мм² с КЗ-поршнем (КЗП) и введенным в него ПХР нормально к широкой стенке (ПХР находится в пучности поля «стоячей» СВЧ-волны). Вне волновода ПХР окружен металлическим экраном. Плазменное

образование поддерживается за счет диссипации электромагнитной энергии, подводимой по волноводу Н₁₀, которая частично отражается от разряда или проходит через него (рис. 2).

Для определения концентрации электронов и поглощенной мощности в СВЧ-разряде, определим амплитуду СВЧ-волны, распространяющейся внутри стандартного прямоугольного волновода (a = 72 мм, b = 34 мм) и создающей СВЧ-разряд внутри ПХР, имеющего следующие размеры: 2r = 14 мм (внутренний диаметр) и 2R = 18 мм (наружный диаметр).

В случае возникновения СВЧ-разряда внутри ПХР диэлектрическую проницаемость можно определить как

$$\epsilon_{\text{eff}}(z) = \epsilon_{\text{eff0}} + \frac{2r(z)[\epsilon_p(z) - 1]}{a}, \tag{1}$$

где

$$\epsilon_{\text{eff0}}(z) = 1 + 2[R(z) - r(z)](\epsilon_d - 1)/a;$$

$$\epsilon_p(z) = 1 - \frac{\bar{N}_e(z)}{N_{\text{cr}}} + j \frac{v_{\text{eff}}}{\omega} \frac{N_e(z)}{N_{\text{cr}}};$$

ϵ_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость; ϵ_p — усредненная по сечению области существования СВЧ-разряда (z = const) диэлектрическая проницаемость плазменной среды; \bar{N}_e — усредненная концентрация электронов; N_{cr} — критическая концентрация электронов; v_{eff} — эффективная частота столкновений; ω — угловая частота СВЧ-поля; ϵ_d — диэлектрическая проницаемость кварца.

При отсутствии СВЧ-разряда внутри ПХР имеем

$$\epsilon_{\text{eff0}}(z) = 1 + \frac{2[R(z) - r(z)]}{a}(\epsilon_d - 1). \tag{2}$$

Тогда отношение амплитуд СВЧ-поля $\Phi(z)$, соответствующих указанному выше случаям, можно рассчитать как [5]

$$\Phi(z) \equiv \frac{E_A}{E_V} = \left[\frac{\epsilon_{\text{eff0}} - (\lambda/\lambda_{\text{cr}})^2}{\epsilon_{\text{eff}} - (\lambda/\lambda_{\text{cr}})^2} \right]^{\frac{1}{4}} = \left[\frac{\Lambda}{\mu(z)[-n(z) + j\beta] + \Lambda} \right]^{\frac{1}{4}} = |\Phi| e^{j\varphi}, \tag{3}$$

где E_A и E_V — амплитуды СВЧ-поля, соответствующие случаям, когда СВЧ-разряд существует и отсутствует в кварцевой трубе, при постоянной подводимой СВЧ-мощности W_s; $\mu(z) = 2r(z)/a < 1$; $n(z) = \bar{N}_e(z)/N_{\text{cr}}$; $\beta = v_{\text{eff}}/\omega$; $\Lambda = (\lambda/\lambda_w)^2$; λ_w — длина волны в случае отсутствия СВЧР.

Для наших экспериментальных условий при b = 20 мм получим: W_i = 600 Вт, E_V = 3,68 · 10⁴ В/м, E_A = 1,2 · 10⁵ В/м, $\Phi(0) = 1,792$.

Анализ основных параметров устройств возбуждения СВЧ-разряда волноводного типа показал,

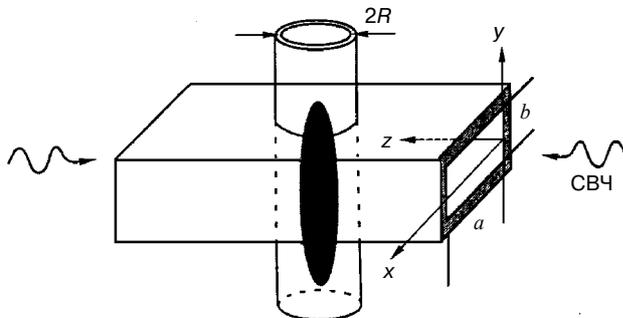


Рис. 2. Схема СВЧ-разряда на волне Н₁₀ в прямоугольном волноводе

что оптимальным конструктивно–технологическим решением является применение СВЧ–плазмотрона волноводного типа на волне H_{10} с размером узкой стенки 20 мм.

Эксперимент

Процесс изготовления градиентных планарных оптических волноводов включал несколько стадий.

На первой стадии в ПХР на подложки из кварцевого стекла размером $60 \times 10 \times 1$ мм³ последовательно осаждали буферный слой SiO_2 толщиной 5–8 мкм, нижний фторсиликатный слой SiO_2 –F с пониженным ПП ($n_D = 1,425$) толщиной 15–20 мкм, нанослой SiO_2 –F толщиной 100–200 нм с постепенно уменьшающейся концентрацией фтора для каждого последующего слоя. После достижения половины заданной толщины волноводного слоя (ПП для центрального слоя составлял $n_D = 1,458$) нанослой SiO_2 –F осаждали с постепенно увеличивающейся концентрацией фтора, и при достижении заданной толщины волновода проводили нанесение верхнего фторсиликатного слоя толщиной 10–15 мкм с идентичными нижнему фторсиликатному слою характеристиками. Число осажденных нанослоев является важнейшим параметром при получении градиентных волноводных структур, определяющим точность формирования заданного профиля ПП. Таким методом были получены градиентные планарные волноводы толщиной от 30 до 100 мкм. При этом число наносимых нанослоев, в зависимости от скорости осаждения, составляло от 300 до 1000.

Схематическое изображение поперечной структуры торцевого участка полученных оптических волноводов представлено на рис. 3.

Исследование оптических характеристик волноводов

Основными характеристиками планарных волноводов, в значительной степени определяющими возможность их использования в оптических компонентах волоконно–оптических информационных систем, являются коэффициент затухания и числовая апертура.

Коэффициент затухания k_v оценивали по результатам измерения мощности рассеиваемого излучения P_p на длине L волновода в соответствии с выражением $k_v = (P_0 - P_p)/P_0L$, где P_0 — мощность оптического излучения на входе измеряемого образца. Значения коэффициентов затухания, полученные данным методом на длинах волн 1,3 и 1,55 мкм, не превышали 0,01 дБ/см.

Числовую апертуру планарных волноводов измеряли на уровне 10 % световой мощности в сечении распределения света в дальнем поле на длине волны 1,3 мкм; в зависимости от концентрации ее значение составляло для различных образцов от 0,25 до 0,3.

Оценку формы распределения ПП по толщине волноводного слоя полученных структур проводили методом ближнего поля [6]. Этот метод позволяет определить распределение ПП в световоде по измерениям интенсивности света в ближнем поле у его выходного торца. Он основан на том, что при возбуждении световода ламбертовым источником (источником, имеющим равномерное распределение энергии по всем направляемым модам) мощность всех направляемых мод в любой точке сечения световода пропорциональна разности квадратов ПП сердечника и оболочки. Измеренный профиль распределения интенсивности оптического излучения по торцу волновода в направлении Y одного из образцов приведен на рис. 4. Форма кривой в зоне I шириной, равной толщине волноводного слоя, соответствует профилю ПП полученной волноводной структуры. Распределение интенсивности в зонах II и III обусловлено частичной засветкой светоотражающих слоев SiO_2 –F при возбуждении планарного волновода. Числовая апертура исследуемого образца составляла $NA = 0,28$. Это соответствует относительной разности

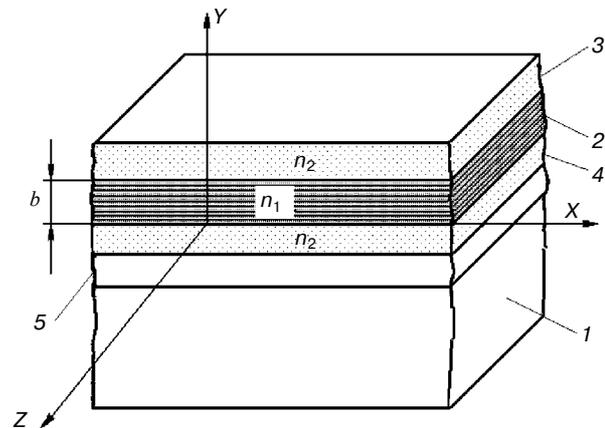


Рис. 3. Структура градиентного планарного волновода: 1 — подложка SiO_2 ; 2 — градиентная волноводная область (нанослой SiO_2 –F); 3, 4 — слой SiO_2 –F; 5 — буферный слой SiO_2

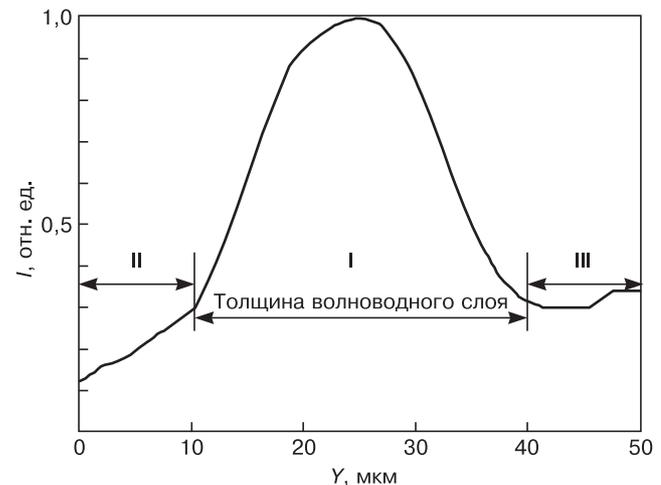


Рис. 4. Распределение интенсивности излучения I на выходном торце градиентного волновода

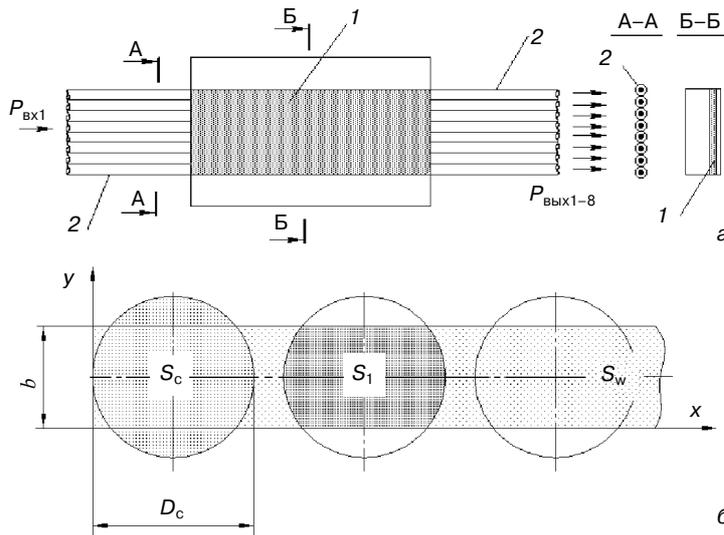


Рис. 5. Волоконно-оптический многоканальный разветвитель: конструкция (а) и область соединения оптических волокон и планарного волновода (б)

максимального значения ПП центрального слоя (отвечающего ПП чистого кварцевого стекла $n_D = 1,458$) и ПП фторированных областей (см. области 3 и 4 на рис. 3), составляющей $\Delta n/n = 0,012$.

Применение градиентных планарных волноводов в многоканальных разветвителях

Планарные оптические волноводы широко используются для создания на их основе различных разветвляющих устройств, применяемых в волоконно-оптической связи. В частности, их применяют для создания многоканальных волоконно-оптических разветвителей, предназначенных для работы в составе многомодовых волоконно-оптических систем [7]. Один из примеров конструкций такого устройства приведен на рис. 5. Структура представленного восьмиканального разветвителя образуется путем соединения планарного волновода 1 полосковой геометрии с торцевыми участками уложенных в ряд волоконных световодов 2, образующих оптические полюса разветвителя (см. рис. 5, а).

В рассматриваемом разветвителе планарный волновод служит для равномерного распределения оптического сигнала, подаваемого на один из входных оптических полюсов, по всем выходным полюсам.

Ширина волновода выбирается из соотношения $a = (N - 1)D_0 + D_c$, где D_c и D_0 — диаметр сердцевины и светотражающей оболочки оптического волокна соответственно; N — число входных (выходных) оптических полюсов.

Длина волновода L определяется требованием обеспечения равномерного распределения излучения по каналам разветвителя. Так, практически равномерное распределение (менее 1 дБ) достигается при $L/a > 20$ [7].

Основной характеристикой оптического разветвителя является величина вносимых (избыточных)

потерь, определяемая как отношение переданной мощности, суммированной по всем выходным полюсам, к мощности, направляемой во входные оптические полюса.

Потери в разветвителях представленной конструкции главным образом определяются потерями при вводе A_{c1} и выводе A_{c2} излучения на участках соединения оптических волокон с планарным волноводом (см. рис. 5, б). При этом оптическое затухание в волноводе (менее 0,01 дБ/см) дает пренебрежимо малый вклад в общие потери разветвителя, и его можно не учитывать.

В соответствии с математической моделью разветвителя, представленной в работе [8], был проведен расчет вносимых потерь в зависимости от толщины волноводного слоя для ступенчатого и градиентного профиля ПП.

Потери при вводе и выводе излучения A_{c1} и A_{c2} можно определить с помощью следующих выражений:

$$A_{c1} = -10 \lg \frac{\iint_{S_1} F_1(r, \varphi) r dr d\varphi}{\iint_{S_c} F_1(r, \varphi) r dr d\varphi}; \quad (4)$$

$$A_{c2} = -10 \lg \frac{N \iint_{S_1} \frac{NA_f(x, y)^2}{NA_w(x, y)^2} F_2(x, y) dx dy}{\iint_{S_w} F_2(x, y) dx dy}, \quad (5)$$

где S_c, S_w, S_1 — области интегрирования, соответствующие световедущим областям оптического волокна и планарного волновода; $F_1(r, \varphi), F_2(x, y)$ — функции распределения интенсивности оптического излучения по торцу оптического волокна и планарного волновода соответственно; $NA_f(x, y), NA_w(x, y)$ — значения локальной апертуры в точках с координатами (x, y) в поперечном сечении оптического волокна и планарного волновода соответственно; r, φ — полярные координаты точек, принадлежащих области интегрирования.

Вид функций $NA_f(x, y)$ и $NA_w(x, y)$ определяли исходя из заданного при расчете профиля ПП в поперечном сечении сердцевины оптического волокна и волноводного слоя. Для случая использования градиентных световодных структур профиль ПП можно представить выражением

$$n(\xi) = n_1 \left[1 - 2 \left(\frac{\xi}{\xi_0} \right)^2 \frac{n_1 - n_0}{n_1} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (6)$$

где ξ — линейная координата, вдоль которой определяется распределение ПП; ξ_0 — координата края световодной области; n_1 — значение ПП при $\xi = 0$; n_0 — значение ПП при $\xi > \xi_0$ [9].

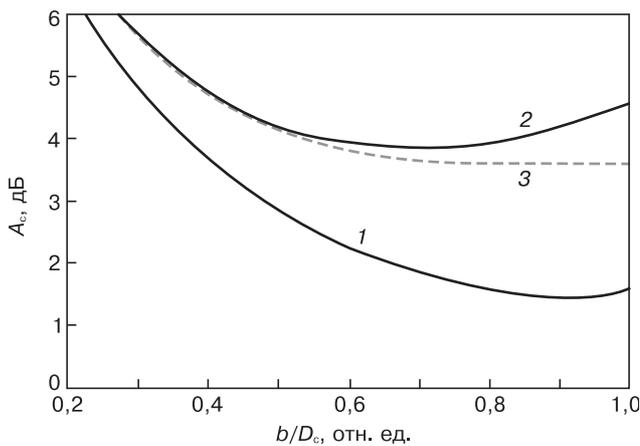


Рис. 6. Зависимости вносимых потерь A_c в разветвителе от толщины волноводного слоя b/D_c со ступенчатым (1, 2) и градиентным (3) профилем ПП для ступенчатого (1) и градиентного (2, 3) волокон

На рис. 6 приведены расчетные зависимости суммарных потерь $A_c = A_{c1} + A_{c2}$ от толщины волноводного слоя для волноводов со ступенчатым и градиентным профилем ПП при использовании различных типов волокон. Расчет проводили при значении $D_c/D_0 = 0,8$.

Анализ полученных зависимостей показал, что использование волноводов со ступенчатым профилем ПП оптимально для разветвителей, выполненных на основе ступенчатых оптических волокон. Применение в разветвителях оптического волокна с градиентным профилем ПП приводит к увеличению потерь на 2,5—3 дБ по сравнению с волокнами со ступенчатым профилем (кривая 2). В этом случае оптимальным является использование оптических волноводов с градиентным профилем ПП, что позволяет минимизировать потери (кривая 3). Причем в зависимости от соотношения толщины волноводного слоя и диаметра сердцевинки волокна (b/D_c) снижение потерь в разветвителях может достигать более 1 дБ, что является существенным с точки зрения улучшения энергетических характеристик системы передачи информации, особенно там, где используется каскадное соединение разветвляющих устройств.

Другим преимуществом применения градиентных структур является повышение надежности волноводов, поскольку за счет плавного изменения концентрации легирующей примеси снижаются механические напряжения в структуре.

Градиентные планарные волноводы, изготовленные по представленной выше технологии, были использованы в многоканальных разветвителях проходного типа с матрицей передачи 8×8 и 16×16 , выполненных на основе градиентных оптических волокон с диаметром сердцевинки 100 мкм и предназначенных для работы в составе локальных волоконно-оптических систем передачи информации. Разброс коэффициентов передачи между оптическими полюсами, обусловленный неоднородностью распре-

деления излучения в волноводе и технологическими погрешностями при сборке, составил менее $\pm 1,5$ дБ при средних вносимых потерях 4,5—5 дБ.

Необходимо отметить, что создание волноводов, выполненных на основе кварцевого стекла, позволяет прогнозировать их более высокую стойкость к ионизирующему излучению по сравнению с волноводами, выполненными на основе многокомпонентных стекол.

Заключение

Разработан метод получения градиентных высокопертурных планарных волноводов с низкими потерями на основе нанослоев $\text{SiO}_2\text{—F}$, формируемых в плазме СВЧ-разряда пониженного давления.

Обоснованы преимущества использования градиентных планарных волноводов для создания многоканальных оптических разветвителей, изготавливаемых на основе многомодовых градиентных волокон.

Установлено, что применение градиентных волноводных структур для распределения излучения в многоканальных волоконно-оптических разветвителях позволяет снизить потери (до 1 дБ и более) по сравнению с аналогичными устройствами, выполненными на основе волноводов со ступенчатым профилем ПП.

Библиографический список

1. Засовин, Э. А. Многополюсные волоконно-оптические разветвители для локальных систем передачи информации / Э. А. Засовин, Н. Т. Ключник, М. Я. Яковлев // Радиотехника. – 2004. – № 12. – С. 44—49.
2. Берикашвили, Ш. Интегрально-оптические волноводные дисперсионные элементы для ВОЛС / Ш. Берикашвили, Н. Т. Ключник, К. Н. Костенко, М. Я. Яковлев // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2005. – № 2. – С. 10—16.
3. Берикашвили, В. Ш. СВЧ-плазмохимическое осаждение планарных волноводных структур на основе кварцевого стекла / В. Ш. Берикашвили, В. В. Григорьянц, Н. Т. Ключник, Л. Ю. Кочмарев, И. П. Шилов, М. Я. Яковлев // Микросистемная техника. – 2004. – № 8. – С. 28—33.
4. Artjushenko, V. G. Plasmо-chemical synthesis of power fiber silica structures in a plasma of RF- and SRF-discharges / V. G. Artjushenko, L. M. Blinov, V. V. Volodko, Yu. V. Guljaev, E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, V. P. Pashinin, A. M. Solomatin, I. P. Shilov // J. Soviet Lightwave Communications. – 1992. – N 2. – P. 171—182.
5. Лебедев, И. В. Техника и приборы СВЧ / И. В. Лебедев. – М.: Высшая школа, 1970. – Т. 1. – 245 с.
6. Котюк, А. Ф. Введение в технику измерений оптико-физических параметров световодных систем / А. Ф. Котюк, Ю. А. Курчатова, Ю. П. Майборода. – М.: Радио и связь, 1987. – 224 с.
7. Житковский, В. Д. Многомодовые разветвители на основе планарных оптических волноводов для информационных систем подвижных объектов / В. Д. Житковский, Н. Т. Ключник, И. П. Шилов, М. Я. Яковлев // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. – 2005. – № 1/2. – С. 50—61.
8. Ключник, Н. Т. Волоконно-оптические разветвители на основе слоевых световодных структур / Н. Т. Ключник // Радиотехника. – 2004. – № 12. – С. 39—43.
9. Адамс, М. Введение в теорию оптических волноводов / М. Адамс. – М.: Мир, 1984. – 512 с.

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

© 2012 г. Т. Ю. Белик

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», Украина

Проведено комплексное исследование пористых слоев, полученных химическим травлением, определена взаимосвязь между условиями получения и свойствами пористых слоев. Предложена модель проводимости пористых слоев, аналогичная механизму проводимости аморфного кремния. Показано, что пористый кремний, полученный химическим травлением, по своим фотолюминесцентным и светоотражающим свойствам не уступает пористым слоям, полученным электрохимическим способом.

Ключевые слова: пористый кремний, проводимость, химическое травление.

Введение

Пористый кремний — это наноструктурный материал, представляющий большой интерес благодаря ряду уникальных свойств. Традиционным способом получения пористого кремния является электрохимическое травление, но этот метод получения пористых структур имеет некоторые сложности для производственного применения. В связи с этим актуальным является исследование пористых структур, полученных более дешевым и простым химическим травлением.

Изучали пористые слои кремния, полученные в двух травителях HF : HNO₃ : H₂O и HF : NaNO₂ : H₂O. Было проведено комплексное исследование полученных слоев пористого кремния, которое включало в себя исследование морфологии поверхности, химического состава, оптических (фотолюминесценция, спектры отражения и пропускания) и электрофизических (температурная зависимость проводимости,

спектральная фоточувствительность) свойств.

Результаты и их обсуждение

Пористые слои кремния, полученные химическим травлением, обладают высокой пористостью (порядка 70—80 %), что приводит к изменениям в механизмах электропереноса и резкому возрастанию сопротивления до сотен кОм при комнатных температурах. Электропроводимость (G) в пористых слоях подобна проводимости аморфного кремния (рис. 1). На температурной зависимости G можно выделить два участка с различными механизмами электропроводимости. При низких температурах (< 300 К) электропроводимость имеет прыжковую природу и подчиняется закону Мотта [1]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right]$$

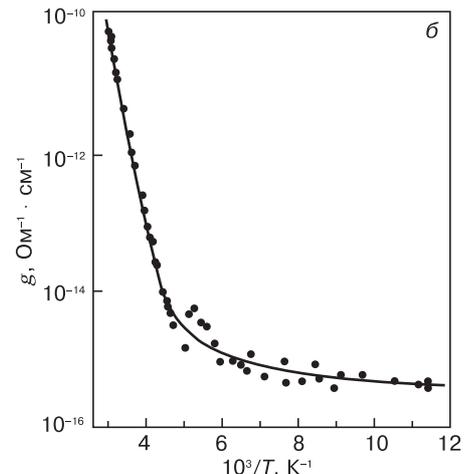
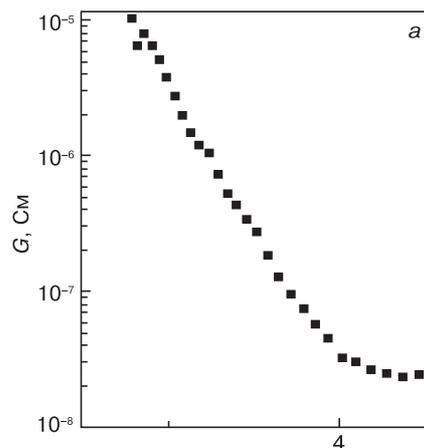


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости пористого (а) и аморфного [1] (б) кремния

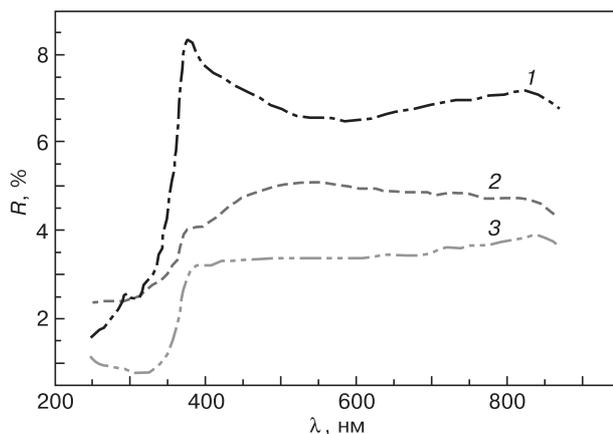


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического отражения пористого кремния, полученного на «солнечном кремнии»:
 1 — HF : HNO₃ : H₂O = 4 : 1 : 3,5хв, R = 3,84 %;
 2 — HF : HNO₃ : H₂O = 4 : 1 : 4 3,5хв, R = 2,7 %;
 3 — HF : NaNO₂ : H₂O, 40 с, R = 1,86 %

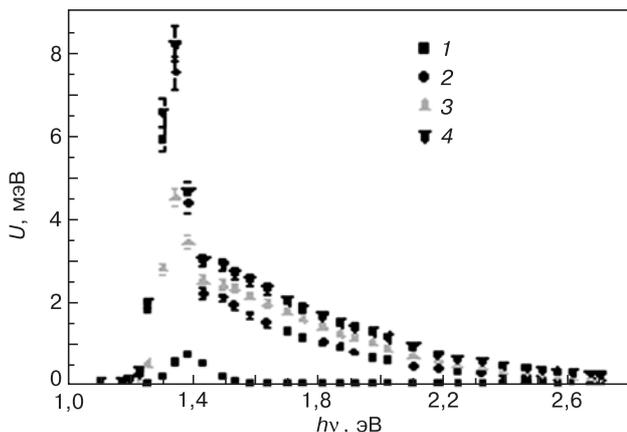


Рис. 3. Спектральная зависимость фотоотклика структуры Me/por-Si/Me:
 1 — c-Si; 2 — por-Si 10 с; 3 — por-Si 30 с; 4 — por-Si, 5хв

При комнатных и более высоких температурах наблюдается термоактивационная проводимость с энергиями термоактивации $\sim 0,4\text{--}0,6$ эВ для пористых слоев, созданных на основе кремния *p*-типа проводимости, и $0,13\text{--}0,15$ эВ для пористых слоев, созданных на основе кремния *n*-типа проводимости.

Изменения в морфологии поверхности приводят к значительному снижению интегрального коэффициента отражения (до 3—8 %) для слоев, полученных в HF : HNO₃ : H₂O, и 0,2—2% для слоев, полученных в HF : NaNO₂ : H₂O (рис. 2). Это свойство пористого кремния позволяет эффективно использовать его для создания антиотражающего покрытия в технологии фотоэлектрических преобразователей [2, 3].

Благодаря изменениям в характере проводимости и поглощению излучения пористые слои, даже при небольших толщинах (30—50 нм), демонстрируют заметное увеличение фотоотклика в высокоэнергетической области спектра (рис. 3). Также была отмечена зависимость положения края внутреннего поглощения от времени травления и его смещение с ростом времени травления с 1,14 до 1,26 эВ.

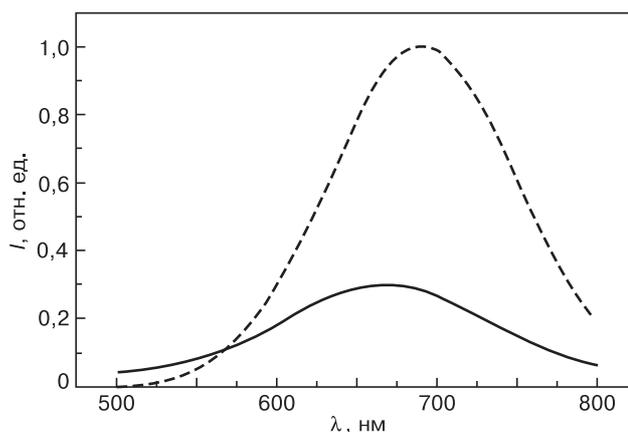


Рис. 4. Аппроксимированные спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного при разных условиях травления в HF : NaNO₂ : H₂O. Возбуждающая длина волны 365 нм

В целом пористый кремний, полученный химическим травлением, обладает всеми свойствами, присущими пористым слоям, полученным электрохимическим травлением, в частности фотолюминесценцией в видимой области спектра с максимумом на длине волны 650—700 нм. В травителе HF : NaNO₂ : H₂O были сформированы пористые слои кремния, характеризующиеся двумя типами спектров фотолюминесценции: однородным, с максимумом на длине волны 690—700 нм, и неоднородным, с максимумом в области 650—670 нм (рис. 4) [4].

Заключение

Показано, что пористые слои кремния, полученные химическим травлением, обладают высокой пористостью и по своим электрическим свойствам подобны аморфному кремнию. Им также присуща типичная для пористого кремния фотолюминесценция в видимой области спектра, значительное уменьшение коэффициента отражения и повышение поглощения в коротковолновой области спектра.

Установлено, что слои пористого кремния, полученные химическим травлением, могут успешно применяться как альтернатива пористым слоям, полученным электрохимическим травлением в случаях, когда необходимо создание пористого слоя на большой площади.

Библиографический список

1. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. — М.: Мир, 1974. — 472 с.
2. Zettner, J. Porous silicon reflector for thin silicon solar cells / J. Zettner, H. v. Campe, M. Thönissen, R. Auer, J. Ackermann, T. Hierl, R. Brendel, M. Schulz // Proc. 2nd World Conf. and Exhibition on photovoltaic. — Luxembourg, 1998. — P. 1766—1769.
3. Bilyk, T. Yu. Improvement of silicon solar cells performance by using of nanostructured silicon layer / T. Yu. Bilyk, M. M. Melnichenko, O. M. Shmyryeva, K. V. Svezhentsova // Электроника и связь. — 2010. — Т. 6, № 2. — С. 101—105.
4. Білик, Т. Ю. Фотолюмінесценція шарів пористого кремнію отриманого хімічним способом / Т. Ю. Білик // Электроника и связь. — 2011. — № 4. — С. 45—47.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

T. V. Kotereva, A. V. Gusev, V. A. Gavva, E. A. Kozyrev,
*G. G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity
Substances of the Russian Academy of Sciences, Nizhny
Novgorod*

Isotopic Effects in Spectra of Electrically Active Impurities in Silicon–28, 29 and 30 with High Isotopic Enrichment 4

Results are reported on an investigation of IR-absorption spectra of shallow donors and acceptors in high-purity single crystals of stable ^{28}Si (99.99%), ^{29}Si (99.92%) and ^{30}Si (99.97%) silicon isotopes grown by zone melting. The content of residual boron, phosphorus and arsenic impurities has been determined in the single crystals with a detection limit of $1 \cdot 10^{12}$ at./cm³, $4 \cdot 10^{11}$ at./cm³ and $1 \cdot 10^{12}$ at./cm³, respectively. IR-spectroscopy results on the content of shallow donors and acceptors are in a good agreement with the data on concentration of uncompensated charge carriers obtained by Hall measurements. The parameters of absorption lines for the boron and phosphorus impurities in the single crystals of silicon isotopes have been studied. We show that a change in the isotopic composition of silicon leads to a shift in the energy spectrum of shallow impurity centers towards the high-energy range with an increase in the atomic mass of the isotope.

Keywords: silicon, stable isotopes, single crystals, IR-absorption spectra, electro-active impurities.

E. F. Venger, L. A. Matveeva, P. L. Nelyuba,
*V. Lashkarov Institute of Semiconductor Physics, the Na-
tional Academy of Science of Ukraine*

Layering of GeSi solid solution on the GaAs and Si substrates 8

The electronic, optical and mechanical properties of heterosystems with $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solution films on the GaAs ($x = 0-0.04$) and Si ($x = 0.75$) substrates have been studied. We used electroreflectance modulation spectroscopy for the films and the substrates, classical spectroscopy in the intrinsic absorption region of the films and mechanical stress measurements in the films and in the substrate. We show that the $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ films can change composition with the formation of other solid solution structures both during film deposition and under γ -irradiation. There is a possibility to reduce the mechanical stresses, to improve the electronic parameters of the films and the substrates at the interface, and to produce heterosystems without bending deformation.

Keywords: heterostructures, GeSi solid solution, γ -irradiation, electroreflectance, mechanical stresses relaxation.

**S. M. Pescherova, L. A. Pavlova, A. I. Nepomnyash-
chikh, I. A. Eliseev and Yu. V. Sokolnikova,**
*Federal State Budget Research Organization A.P. Vinog-
radov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian
Academy of Sciences*

Specific Features of Microinclusion Formation in Mul- tisilicon Crystals Grown from Refined Metallurgical Silicon by the Bridgman–Stockbarger Method 12

Specific features of impurity distribution in multisilicon crystals grown from refined metallurgical silicon by the vertical

Bridgman–Stockbarger method have been studied. The chemical composition of metallurgical silicon and multi-silicon ingots grown under varying crystallization conditions have been analyzed by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP–MS) and X-ray spectral electron probe microanalysis (RSMA). The size and distribution nature of microinclusions on the polished etched surfaces and chips of multisilicon crystals have been studied. We have revealed multicomponent microinclusions up to 100 micron in size in the multisilicon ingots grown at high crystallization speeds (1.5 cm/h) and low-component microinclusions one micron in size in the multisilicon ingots grown at a crystallization speed of from 0.5 to 1 cm/h.

Keywords: multisilicon, directed crystallization, Bridgman–Stockbarger method, impurity in multisilicon, microinclusions.

F. F. Komarov, A. F. Komarov, A. M. Mironov,
G. M. Zayats*, Y. V. Makarevich, S. A. Miskevich,
*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems,
Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Belarus

Modeling of Ion Implantation and Rapid Thermal Treatments during the Formation of Active Regions of Submicron and Nanometer Silicon IC 18

The physical models and numerical algorithms allowing one to accurately simulate advanced technological processes, such as low-energy ion implantation and rapid thermal processing (RTA) are presented. A software system on the basis of these models has been designed and integrated into the microelectronics device and process modeling system Silvaco ATHENA. It enables the use of models and calculation methods alternative to those implemented in the well-known software products, mainly for solving the problems with shallow depths of doped regions.

Keywords: ion implantation, diffusion, rapid thermal annealing, numerical simulation

**T. M. Tkacheva, L. M. Ivanova*, K. D. Demakov*,
M. N. Shakhov, MADI, *NRC «Kurchatov Institute»**

Stress and Adhesion of CVD Grown Polycrystalline 3C–SiC Films on Silicon Substrates 24

Polycrystalline 3C–SiC films have been grown on silicon substrates by CVD method using Methyltrichlorosilane thermal dissociation in a hydrogen atmosphere at temperatures of 1000–1250 °C. The process parameters providing for the growth of homogeneous 3C–SiC layers with smooth surfaces and high adhesion have been determined. The defect structure of the silicon substrate with deposited 3C–SiC film has been investigated by X-ray topography. All the projector topographic patterns show that the elastic stress contrast inherits exactly the film morphology. The subsurface elastic stress fields in the substrate decrease with an increase in the 3C–SiC film growth temperature. We show that the 3C–SiC film heterostructure is highly sensitive to heat treatment.

Keywords: polycrystalline silicon carbide, 3C–SiC, films, CVD, adhesion, tensions.

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

O. P. Guskova, V. M. Vorotyntsev*, E. L. Shobolov,

N. D. Abrosimova, *Federal State –owned Unitary Enterprise «Federal Science and Production Center Measuring Systems Research Institute named after Yu. Ye. Sedakov», *Nizhny Novgorod, State technical University named after R.E. Alekseev*

Influence of Ge Ion Implantation into Silicon Dioxide/Silicon Structure on Charge Accumulation under Low-Energy Stationary Radiation 28

Results on the influence of Ge ion implantation into pyrogenic SiO₂ on radiation charge accumulation are presented. Ge embedding in the silicon dioxide/ silicon system has been analyzed theoretically. We show that Ge ion embedding in the stoichiometric silicon dioxide at the silicon dioxide/ silicon interface or forming Ge nanoclusters in the SiO₂ bulk provide an energetic advantage.

Keywords: radiation hardness, dielectric layer, foreign atom implantation.

K. D. Vaniukhin¹, S. P. Kobeleva², Yu. A. Konzcevoy³, V. A. Kurmatshev³, L. A. Seidman¹, ¹IFYAE NIYAU MIFI, ²National University of Science and Technology MISiS ³FGUP NPP Pulsar

Investigation of Sheet Resistance Distribution of Ti, Al, Ni, Cr and Au Metal Films on Silicon Substrates 33

Ti, Al, Ni, Cr and Au metal films have been deposited onto silicon (100) *n*-type 100 mm substrates by thermal evaporation technique. The film thickness and sheet resistance distributions have been measured. We show that the increase in the sheet resistance towards the substrate edge occurs due to both a decrease in the film thickness and an increase in the metal resistivity.

Keywords: Al, Ni, Cr, Au tilts on Si substrate; resistivity of metal films.

I. G. Pashayev, *Baku State University, Azerbaijan Republic*

Study of Electrical Properties of Schottky Diodes Fabricated on Silicon with Different Metal Layers.. 37

We have investigated the fabrication of Au_xTi_{100-x}-*n*Si (where *x* is 10; 36; 87) and Pb_xSb_{100-x}-*n*Si (where *x* = 52; 70; 87) Schottky diodes and the electrical properties of Au_xTi_{100-x}-*n*Si (where *x* = 10; 36; 87) and Pb_xSb_{100-x}-*n*Si (where *x* = 52; 70; 87) Schottky diodes. The Au₃₆Ti₆₄, Pb₅₂Sb₄₈ alloy film has an amorphous structure, while the other films are polycrystalline. We have determined Schottky barrier height depending on the composition and structure of the metal films and found that the barrier height is quite sensitive to the composition of the metal alloy. We show that the electrical properties of the Au_xTi_{100-x}-*n*S and Pb_xSb_{100-x}-*n*Si Schottky diodes depend on the composition and structure of the metal films.

Keywords: thermal anneal, amorphous metals, Schottky diodes, alloy film, barrier height.

K. B. Tynyshtykbaev, Yu. A. Ryabikin, S. Zh. Tokmoldin, B. A. Rakhmetov and T. Aitmukan, *Physical and Technical Institute of the Ministry of Education and Science, Republic of Kazakhstan*

Hydrogen-Induced Cleavage of Silicon Wafers by Electrochemical Etching 40

This paper presents the method for obtaining hidden layers of porous and nonporous silicon and the results of a study of their structure depending on the conditions of electrochemical anodic etching and the parameters of the samples. We

show that the formation of hidden layers during high voltage etching may occur as a result of the establishment of avalanche breakdown in the local area of the clamping contact at the beginning of etching, wherein etching occurs during the avalanche ionization of the major carriers as a result of the breakdown at the sample edges. The separating upper layer is not disturbed and retains the initial crystalline structure. The critical role in the formation of hidden defect layers belongs to the point defects and electrolytic hydrogen which form during silicon etching.

Keywords: hidden defect layers, silicon, electrochemical anodic etching, point defects.

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Yu. N. Parkhomenko, A. I. Belogorokhov, A. P. Bliiev* and V.G. Sozanov*, *OAO Giredmet, *GOU VPO K.L. Khe-tagurov SOGU*

Nanosized Silicon Grown with HCl : HF : C₂H₅OH Electrolyte 45

Results of experimental work with nanosized silicon (NcSi) samples which are not degraded under the action of intense laser radiation have been obtained.

We show that that a significant increase in the intensity of the photoluminescence signal from NC may be caused by the structural features of their formation and by the presence of a thin SiO₂ layer on the surface of the nanocrystals.

Keywords: nanosized silicon, photoluminescence, infrared spectroscopy.

V. S. Levitskiy¹, A. S. Lenshin², A. I. Maximov¹, E. V. Maraeva¹, V. A. Moshnikov¹, ¹V. I. Ulyanov (Lenin) Saint-Petersburg State Electrotechnical University LETI, Saint-Petersburg, ²Voronezh State University

Investigation of formation porous structures in sol-gel systems by silicon oxide and oxides of metals . 48

The formation of porous structures in sol-gel systems based on silicon oxide and metal oxides, i.e. cobalt and tin, has been studied. We show that the investigation of metal oxide nanomaterials by the thermal desorption method allows developing the optimum process conditions for obtaining patterns having the highest specific surface area.

Keywords: porous materials, nanostructures, metal oxides, specific surface area, sol-gel technology.

V. A. Terekhov¹, D. I. Tetelbaum², I. E. Zanin¹, K. N. Pankov¹, D. E. Spirin¹, A. N. Mikhaylov², A. I. Belov², A. V. Ershov³, ¹Voronezh State University, ²Physico-Technical Research Institute at the Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, ³Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,

Diffraction Studies of the Formation of Silicon Nanocrystals in the SiO_x/Si Compounds after Carbon Ion Implantation 54

The films have been deposited on the silicon substrates with the (111) and (100) orientations by thermal evaporation of SiO powder and carbon implanted with doses of 6 · 10¹⁶ to 1,2 · 10¹⁷ cm⁻² followed by annealing in nitrogen at 1100 °C. Diffraction studies of these structures confirm the occurrence of a preferred orientation in the nanocrystals during high temperature thermal annealing, controlled by the substrate orientation. It was possible to detect the existence of two arrays of silicon nanocrystals in the dielectric matrix, with one having a smaller average size of 5–10 nm and a lattice parameter close to that of crystalline silicon, and the other

one having a large size of 50–100 nm and a greater lattice parameter. We have estimated the carbon implantation doses for which the large size nanocrystals (> 50 nm) do not form. This dose is $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ for the (111) substrates and $9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ for the (100) ones.

Keywords: silicon nanocrystal, dielectric matrix, X-ray diffraction method, electron microscopy.

I. P. Shilov, L. U. Kochmarev, N. T. Klyuchnik, M. Ya. Yakovlev, Fryazino Branch, V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, *TsNITI Technomash–WOS Co.

Gradient Planar Optical Waveguides on the Basis of Fluorinated Silica Glasses Fabricated in Low Pressure Microwave Plasma 59

Results on gradient planar optical waveguides on the basis of fluorinated silica glasses fabricated in low pressure HF-plas-

ma are presented. The optical characteristics are investigated and possible applications of planar gradient waveguides in multi-channel optic couplers are considered.

Keywords: gradient planar waveguides, quartz glass, RF discharge.

T. Yu. Bilyk, National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnical Institute», Ukraine

Features of Chemically Etched Porous Silicon 65

The paper describes a complex study of chemically etched porous silicon layers and the relationship between etching parameters and porous layer properties. We show that the conductivity of porous silicon is similar to that of amorphous silicon. Chemical etching allows creating porous layers with the same intensity of photoluminescence and absorption as for anodically etched porous silicon.

Keywords: porous silicon; conductivity; chemical etching.

Алфавитный список авторов статей

Абросимова Наталья Дмитриевна — инженер-технолог 2 кат., ФГУП «Федеральный научно-производственный центр научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю. Е. Седакова», 603137, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 47, e-mail: nenastik@rambler.ru

Айтмуқан Талант — инженер, Физико-технический институт МОН РК, 050032, Казахстан, г. Алматы, e-mail: altay_ely@mail.ru

Белик Татьяна Юрьевна — ассистент кафедры микроэлектроники, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина, 03056, г. Киев-56, просп. Победы, д. 37, e-mail: tbilyk@ukr.net

Белов Алексей Иванович — кандидат физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, г. Н. Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 3, e-mail: belov@nifti.unn.ru

Белогорохов Александр Иванович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зам. директора по науке и качеству, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, e-mail: icpm@girmet.ru.

Блиев Александр Петрович — кандидат физ.-мат. наук, профессор, первый проректор, ФГБОУ ВПО Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова, г. Владикавказ, ул. Ватутина, д. 44–46.

Ванюхин Кирилл Дмитриевич — инженер, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., 31, e-mail: kirivan@list.ru

Венгер Евгений Федорович — чл.-кор. НАН Украины заведующий отдела, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Воротынцев Владимир Михайлович — доктор хим. наук профессор, член научного совета РАН по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, 603950, г. Н. Новгород, ул. Минина, д. 24, e-mail: vorotyn@nnov.ru

Гавва В. А — кандидат хим. наук, вед. научный сотрудник, Институт химии высокочистых веществ

им. Г. Г. Десятых РАН, 603095, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 49, e-mail: gavva@ihps.nnov.ru

Гусев А. В. — доктор хим. наук, зав. лабораторией, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, 603095, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, e-mail: gusev@ihps.nnov.ru

Гуськова Ольга Павловна — инженер-технолог 3 кат., ФГУП «Федеральный научно-производственный центр научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю. Е. Седакова», 603137, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 47, e-mail: smelovaop@mail.ru

Демаков Константин Дмитриевич — кандидат техн. наук, ведущий научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. акад. Курчатова, д. 1.

Елисеев Игорь Алексеевич — кандидат техн. наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, корп. а.

Ершов Алексей Валентинович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Н. Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 3, e-mail: erшов@phys.unn.ru

Занин Игорь Евгеньевич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Заяц Галина Михайловна — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Институт математики НАН Беларуси, Белоруссия, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, д. 11.

Иванова Людмила Михайловна — кандидат хим. наук, начальник группы, НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. акад. Курчатова, д. 1.

Ключник Николай Тимофеевич — кандидат техн. наук, нач. отдела, ЗАО ЦНИТИ «Техномаш-ВОС», 121108, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4, e-mail: optdevice@mtu-net.ru

Кобелева Светлана Петровна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, каф. ППЭ и ФПП, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kob@misis.ru

Козырев Е. А. — аспирант, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, 603095, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 49, e-mail: kozyrev@ihps.nnov.ru

Комаров Александр Фадеевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории элионики, НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Курчатова, д. 7.

Комаров Фадей Фадеевич — чл.-корр. НАН Беларуси, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой физической электроники и нанотехнологий Белорусского государственного университета (БГУ), заведующий лабораторией элионики НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Курчатова, д. 7, e-mail: KomarovF@bsu.by

Концевой Юлий Абрамович — профессор, доктор хим. наук, главный научный сотрудник, ФГУП «НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27.

Котерева Татьяна Владимировна — кандидат хим. наук, научный сотрудник, Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, 603095, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 49, e-mail: kotereva@ihps.nnov.ru

Кочмарев Леонид Юрьевич — старший научный сотрудник, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Фрязинское отделение, 141120, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1, e-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

Курмачев Виктор Алексеевич — заместитель Генерального директора, ФГУП «НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27, e-mail: pulsar@dol.ru

Левицкий Владимир Сергеевич — аспирант, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и нанoeлектроники, 197376, г. С.-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, e-mail: Lev-vladimir@yandex.ru

Леньшин Александр Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, e-mail: lenshinas@mail.ru

Макаревич Юрий Викторович — младший научный сотрудник, лаборатория элионики, НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Курчатова, д. 7.

Максимов Александр Иванович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и нанoeлектроники, 197376, г. С.-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, e-mail: aimaximov@mail.ru

Мараева Евгения Владимировна — ассистент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и нанoeлектроники, 197376, г. С.-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, e-mail: jenvmar@mail.ru

Матвеева Людмила Александровна — профессор, главный научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41, e-mail: matveeva@isp.kiev.ua

Миронов Андрей Михайлович — старший научный сотрудник, лаборатория элионики, НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Курчатова, д. 7.

Мискевич Сергей Амуратович — младший научный сотрудник, лаборатория элионики НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Курчатова, д. 7.

Михайлов Алексей Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Ниже-

городского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, г. Н. Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 3, e-mail: mian@nifti.unn.ru

Мошников Вячеслав Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и нанoeлектроники, 197376, г. С.-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, e-mail: vamochnikov@mail.ru.

Нелюба Павел Леонидович — научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, 03028, г. Киев, просп. Науки, д. 41.

Непомнящих Александр Иосифович — доктор физ.-мат. наук, профессор, заместитель директора, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, корп. а.

Павлова Людмила Анатольевна — кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, корп. а.

Панков Константин Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор ОАО «Гиредмет», Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., д. 5; зав. кафедрой НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Пашаев Ислам Герай оглы — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физической электроники, Бакинский государственный университет, AZ1148, Азербайджанская Республика, г. Баку, ул. Акад. Захида Халилова, д. 23, e-mail: islampashayev@rambler.ru

Пещерова Светлана Михайловна — старший инженер, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, корп. а, e-mail: starasova@igc.irk.ru

Рақыметов Багдат Аскаревич — инженер, Физико-технический институт МОН РК, 050032, Казахстан, г. Алматы, e-mail: bagdat_r@mail.ru

Рябкин Юрий Алексеевич — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт МОН РК, 050032, Казахстан, г. Алматы.

Сейдман Лев Александрович — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., 31, e-mail: seid1@yandex.ru

Созанов Валерий Гаврилович — доктор хим. наук, профессор, ректор, ФГБОУ ВПО Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова, г. Владикавказ, ул. Ватутина, д. 44–46.

Сокольников Юлиа Владимировна — кандидат хим. наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1, корп. а.

Спирин Дмитрий Евгеньевич — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет,

394006, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Тетельбаум Давид Исаакович — доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, г. Н. Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 3, e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

Ткачева Татьяна Михайловна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, кафедра физики, МАДИ, 125319, г. Москва, Ленинградский просп., д. 64, e-mail: tmtkach@rambler.ru

Токмолдин Серек Жарылгапович — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор, Физико-технический институт МОН РК, 050032, Казахстан, г. Алматы, e-mail: stokmoldin@mail.ru

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник,

Физико-технический институт МОН РК, 050032, Казахстан, г. Алматы, e-mail: kt011@sci.kz

Шахов Михаил Николаевич — инженер 2 кат., НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. акад. Курчатова, д. 1, e-mail: msha@bk.ru

Шилов Игорь Петрович — кандидат техн. наук, зав. лаб., Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Фрязинское отделение, 141120, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1, e-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

Шоболов Евгений Львович — кандидат физ.-мат. наук, начальник сектора, ФГУП «Федеральный научно-производственный центр научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю. Е. Седакова», 603137, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д. 47.

Яковлев Михаил Яковлевич — кандидат техн. наук, ген. директор, ЗАО ЦНИТИ «Техномаш-ВОС», 121108, г. Москва, ул. Ивана Франко, д. 4, e-mail: optdevice@mtu-net.ru

Список статей, опубликованных в 2012 г.

- Ф. А. Кузнецов, Т. П. Смирнова, Н. И. Файнер, Н. Б. Морозова, И. К. Игуменов**
Новые металлоорганические прекурсоры и процессы химического осаждения из газовой фазы в технологиях наноматериалов..... 2 4—12
- К. С. Максимов, С. К. Максимов**
Структурно-морфологический контроль наночастиц и его проблемы 1 4—16

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

- В. Т. Бублик, А. И. Воронин, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова**
Изменение структуры приконтактной области термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута при повышенных температурах 2 17—20
- В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Г. И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова**
Структура объемного термоэлектрического материала на основе (Bi,Sb)₂Te₃, полученного методом искрового плазменного спекания..... 3 10—17
- Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба**
Расслоение твердого раствора GeSi на подложках GaAs и Si 4 8—11
- И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, А. И. Сорокин, Л. П. Булат, Г. И. Пивоваров, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова**
Термоэлектрические свойства материала на основе (Bi,Sb)₂Te₃, полученного методом искрового плазменного спекания 3 18—21
- В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, Г. П. Колчина, М. В. Меженный, В. Я. Резник**
Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]..... 2 13—17
- Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров, А. М. Миронов, Г. М. Заяц, Ю. В. Макаревич, С. А. Мискевич**
Моделирование процессов ионной имплантации и быстрых термообработок при формировании активных областей субмикронных и нанометровых интегральных схем на кремнии..... 4 18—23
- Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев**
Изотопные эффекты в спектрах ИК-поглощения электрически активных примесей в кремнии—28, 29 и 30 с высоким изотопным обогащением 4 4—8
- С. М. Пещерова, Л. А. Павлова, А. И. Непомнящих, И. А. Елисеев, Ю. В. Сокольников**
Особенности процессов формирования микровключений в кристаллах мультикремния, выращенных из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена—Стокбаргера 4 12—17

- С. В. Прокудин, А. С. Усеинов**
Наблюдение особенностей фазовых переходов в кремнии при высоком локальном давлении в условиях индентирования..... 1 17—21
- Т. М. Ткачева, Л. М. Иванова, К. Д. Демаков, М. Н. Шахов**
Напряжение и адгезия поликристаллических пленок 3C-SiC, выращенных методом осаждения из газовой фазы на кремниевых подложках..... 4 24—27

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

- О. А. Бузанов, И. С. Диденко, Н. С. Козлова, А. П. Козлова, Е. А. Скрялева, Н. А. Симинел**
Влияние изотермического отжига на оптические параметры лантан-галлиевого танталата..... 1 22—25
- О. А. Бузанов, Н. С. Козлова, Н. А. Симинел**
Люминесценция кристаллов лантан-галлиевого танталата 2 21—24
- А. С. Быков, Д. А. Киселев, В. В. Антипов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**
Исследование ориентационной зависимости латерального пьезоотклика в Y-срезе периодически поляризованных монокристаллов ниобата лития..... 3 22—25
- В. С. Гуревич, В. Е. Гапонов, В. И. Редкоречев, Ю. Н. Захаров**
Измерение параметров поверхностных акустических волн в кристаллах голографическим методом..... 1 26—32
- Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская**
Иницирование поляризованного состояния в тонких пленках ниобата лития, синтезированных на изолированные кремниевые подложки 2 25—29
- Д. В. Рощупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин, Р. Р. Фахртдинов, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров**
Перспективные материалы акустоэлектроники 3 25—28

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. В. Луканина, Д. Н. Читанов**
Управление микроструктурой и свойствами ферритов с помощью двухстадийного синтеза..... 2 30—36
- В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Н. Читанов, В. М. Трухан**
О некоторых методах индуцирования высококоэрцитивного состояния в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов для термомагнитной записи информации .. 3 29—34

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

- И. Х. Аветисов, А. П. Садовский, А. В. Ховяков, С. Д. Белов**
Термодинамические особенности вибрационной активации расплавов химических соединений 1 45—51

- В. В. Благовещенский, И. Г. Панин**
Исследование модели дислокационного источника Франка—Рида 1 40—45
- Ю. Б. Васильев, Н. А. Везуб, М. В. Меженный, В. С. Просолович, А. И. Простомолотов, В. Я. Резник**
Особенности дефектообразования в процессе термообработки биздислокационных монокристаллических пластин кремния большого диаметра с заданным распределением в объеме кислородсодержащих геттерирующих центров 2 43—50
- Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев**
Моделирование влияния внутренних механических напряжений на скорость роста кислородных преципитатов в кремнии 2 37—42
- А. Н. Карпов, Е. А. Михантьев, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц**
Монте—Карло—моделирование процесса формирования нанокластеров кремния в диоксиде кремния 1 33—39
- В. С. Кузнецов, П. А. Кузнецов**
К вопросу о механизме пространственной самоорганизации свободных носителей тока в сильных электрических полях 3 40—44
- М. Г. Лаврентьев, М. В. Меженный, В. Б. Освенский, А. И. Простомолотов**
Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала 3 35—40
- ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ**
- А. А. Антипов, И. С. Бараш, В. Т. Бублик, С. Ю. Курин, Ю. Н. Макаров, Е. Н. Мохов, С. С. Нагалюк, А. Д. Роенков, Т. Ю. Чемякова, К. Д. Щербачев, Х. Хелава**
Новые направления развития технологии производства ультрафиолетовых светодиодов 1 52—56
- С. В. Быткин, Т. В. Критская, Е. Г. Радин, В. И. Гончаров, Ю. И. Куницкий, С. П. Кобелева**
Экспериментальное исследование характеристик тиристоров, изготовленных на Si<Ge>, при действии гамма-облучения 3 45—48
- К. Д. Ванюхин, С. П. Кобелева, Ю. А. Концевой, В. А. Курмачев, Л. А. Сейдман**
Исследование однородности поверхностного сопротивления металлических пленок Ti, Al, Ni, Cr и Au на кремнии 4 33—37
- А. Л. Глазов, В. А. Козлов, О. Корольков, К. Л. Муратиков**
Анализ процессов распространения тепла в структурах импульсных силовых приборов вблизи плоскостей сляя кремниевых пластин в высоковольтные «столбы» 2 65—69
- О. П. Гуськова, В. М. Воротынец, Е. Л. Шоболов, Н. Д. Абросимова**
Влияние германия, имплантированного в структуру «диоксид кремния на кремнии», на процессы накопления заряда при воздействии низкоэнергетического стационарного ионизирующего излучения 4 28—32
- С. П. Кобелева, И. М. Анфимов, Б. В. Жалнин, О. В. Торопова, Т. В. Критская**
Влияние условий формирования первого каскада трехкаскадного солнечного элемента на распределение фосфора в германии 3 48—50
- И. Г. Пашаев**
Изучение электрофизических свойств диодов Шотки, изготовленных на основе кремния с различными металлическими слоями 4 37—40
- О. И. Рабинович, В. П. Сушков**
Моделирование зависимости квантового выхода InGaN/Si светодиодов от плотности тока 3 50—53
- К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябкин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахметов, Т. Айтмухан**
Водородно—индуцированное скалывание пластин кремния с помощью электрохимического травления 4 40—44
- НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**
- И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, М. Д. Малинкович, И. В. Щемеров, О. В. Торопова, Ю. Н. Пархоменко**
Механизмы электропроводности кремний—углеродных наноконкомпозитов с наноразмерными включениями вольфрама в интервале температур 20—200 °С 2 58—60
- Л. А. Балагуров, М. А. Агафонова, Е. А. Петрова, А. Г. Яковенко**
Исследование процесса формирования нанопористых и нанотрубчатых слоев оксида титана методом электрохимической импедансной спектроскопии 3 54—59
- Т. Ю. Белик**
Особенности пористого кремния полученного химическим травлением 4 65—66
- В. В. Болотов, С. Н. Несов, П. М. Корусенко, С. Н. Поворознюк**
Исследование фазового состава в образцах наноконкомпозита por-Si/SnO_x , подверженных термическому окислению, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 1 57—61
- Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова**
Новые металлоуглеродные наноконкомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники 3 59—67
- Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов, В. А. Тарала**
Структурные особенности наноконкомпозита FeNi_3/C , полученного при ИК—нагреве 2 61—64
- В. С. Левицкий, А. С. Леньшин, А. И. Максимов, Е. В. Мараева, В. А. Мошников**
Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь—гель—методами 4 48—53
- Ю. Н. Пархоменко, А. И. Белогорохов, А. П. Блиев, В. Г. Созанов**
Наноразмерный кремний, изготовленный с использованием электролита $\text{HCl}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 4 45—48
- В. Я. Подвигалкин, П. А. Музалев, Н. М. Ушаков, И. Д. Кособудский**
Особенности жидкофазного нанесения полимерных толстопленочных наноконкомпозитных покрытий на твердотельные подстилающие поверхности 2 51—58
- В. А. Терехов, Д. И. Тетельбаум, И. Е. Занин, К. Н. Панков, Д. Е. Спиринов, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. В. Ершов**
Дифракционные исследования формирования нанокристаллов кремния в структурах SiO_x/Si с ионной имплантацией углерода 4 54—59
- И. П. Шилов, Л. Ю. Кочмарев, Н. Т. Ключник, М. Я. Яковлев**
Планарные волноводы градиентного типа на основе наноразмерных слоев кварцевого стекла, полученные в микроволновой плазме пониженного давления 4 59—64
- ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**
- Е. К. Наими**
Демонстрация брэгговской дифракции света на 2D—фотонной структуре 1 62—66
- АТОМНАЯ СТРУКТУРА И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**
- А. В. Лютцау, М. М. Крымко, К. Л. Енишерлова, Э. М. Темпер, И. И. Разгуляев**
Исследование гетероструктур методом рентгеновской однокристалльной дифрактометрии 3 72—78
- К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, М. И. Воронова**
Влияние фотовозбуждения in situ на структуру нарушенного слоя «кремний—на—изоляторе» 3 68—71
- ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**
- А. А. Устинов, Ю. С. Нагорнов, А. И. Козлов**
Сравнительные характеристики однослойных и двухслойных тензопреобразователей давления на основе структур кремний—на—сапфире 1 66—67
- Памяти Л. С. Смирнова (1932—2011) 1 68**
- Федору Андреевичу Кузнецову — 80 лет! 2 2 стр. обложки**