

СОДЕРЖАНИЕ

<i>ТЕХНОЛОГИИ</i>	5
Кафедра ЭТТ — народному хозяйству Республики Беларусь	5
А.П. Достанко	5
Электрохимическая технология микро- и нанoeлектронных устройств	18
В.А. Сокол	18
Светоизлучающие диоды на основе пористого кремния	27
С.К. Лазарук, А.А. Лешок, П.В. Жагиро, В.Е. Борисенко	27
Компьютерное моделирование технологических процессов	38
С.П. Кундас, Б.А. Тонконогов, Т.А. Кашко	38
Прецизионные системы перемещений	50
С.Е. Карпович, Ю.С. Межинский, В.В. Жарский	50
Методы и средства моделирования и проектирования технологических процессов микроэлектроники	62
В.В. Нелаев	62
Легированные оксиды титана и циркония в технологии формирования защитных покрытий	73
Л.М. Лыньков, Т.В. Молодечкина, В.А. Богуш, Т.В. Борботько	73
Scanning probe microscopy as a comprehensive microanalytical instrumentary	85
^{1,2} O.V. Sergeev, ¹ N.V. Gaponenko, ¹ N.G. Lazareva, ^{2,3} R.M. Cramer, ² R. Heiderhoff, ¹ V.E. Borisenko, ² L.J. Balk	85
Effect of anodizing regimes on the volume expansion factor of the oxide films	95
V. Sokol ¹ , V. Parkun ¹ , I. Vrublevsky ¹ , J. Schreckenbach ² , G. Marx ²	95
<i>МАТЕРИАЛЫ</i>	103
Материалы и процессы формирования самосовмещенных пленочных структур изделий твердотельной электроники и микроэлектроники	103
В.В. Баранов	103
Анизотропные размерные эффекты в многослойных тонкопленочных структурах на основе сверхпроводников	118
С.Л. Прищепа	118
Новые оптические материалы на основе стекол и полупроводниковых соединений I-III-VI₂ ..	129
И.В.Боднар ¹ , А.П.Молочко ¹ , Н.П.Соловей ¹ , В.С.Гурин ²	129
Исследование и оптимизация процесса осаждения пленок поликристаллического кремния, легированного германием как изовалентной примесью	139
В.М. Борисевич, А.А. Ковалевский, В.В. Нелаев, В.С. Малышев, В.Р. Стемпицкий	139
Новые материалы для экранов электромагнитного излучения	152
Л.М. Лыньков, В.А. Богуш, Т.В. Борботько, Е.А. Украинец, Н.В. Колбун	152
Полупроводниковые силициды: свойства и перспективы применения	168
А.Б. Филонов, Л.И. Иваненко, Д.Б. Мигас, В.Л. Шапошников, А.В. Кривошеева, А.Е. Кривошеев, В.Е. Борисенко	168

CONTENTS

<i>ТЕХНОЛОГИИ</i>	5
Electrochemical technology for micro- and nanoelectron devices	26
V.A. Sokol.....	26
Porous silicon light emitting diodes	37
S.K. Lazarouk, A.A. Leshok, P.V. Jaguiro, V.E. Borisenko.....	37
Computer simulation of the technological processes	48
S.P. Kundas, B.A. Tonkonogov, T.A. Kashko.....	48
Precision movement systems	60
S. Karpovich, Y. Mezhinsky, V. Zharsky	60
Methods and tools for simulation and design of technology processes in microelectronics	71
V.V. Nelayev.....	71
Doped oxides of titanium and zirconium in technology of formation of protective coating	83
T.V. Molodechkina, L.M. Lynkov, V.A. Bogush, T.V. Borbotko.....	83
Scanning probe microscopy as a comprehensive microanalytical instrumentary	93
O.V. Sergeev, N.V. Gaponenko, N.G. Lazareva, R.M. Cramer, R. Heiderhoff, V.E. Borisenko, L.J. Balk	93
<i>МАТЕРИАЛЫ</i>	103
Materials and technologies of self-aligned thin film structures formation for solid-state devices and VLSI applications	116
V.V. Baranov	116
Anisotropic dimensional effects in multilayered superconductor-based thin film structures	128
S.L. Prischepa	128
NEW OPTICAL MATERIALS ON THE BASE OF GLASSES AND SEMICONDUCTIVE COMPOUNDS I-III-VI₂	137
I.V. Bodnar, A.P. Molochko, N.P. Solovej, V.S. Gurin.....	137
Investigation and optimization of the deposition process of polycrystalline silicon films doped by germanium as an isovalent impurity	151
V.M. Borisevich, A.A. Kovalevsky, V.V. Nelayev, V.S. Malyshev, V.R. Stempitsky	151
Novel Materials for electromagnetic shields	167
L.M. Lynkov, V.A. Bogush, T.V. Borbotko, E.A. Ukrainets, T.V. Kolbun.....	167
Semiconducting silicides: properties and aspects of application	178
A.B. Filonov, L.I. Ivanenko, D.B.Migas, V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, A.E. Krivosheev, V.E. Borisenko.....	178

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 538.945

**КАФЕДРА ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ —
НАРОДНОМУ ХОЗЯЙСТВУ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

А.П. ДОСТАНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 14 декабря 2003*

Представлены основные этапы развития кафедры ЭТТ, ее научные и производственные достижения, роль и место в подготовке специалистов с высшим образованием и специалистов высшей научной квалификации.

Ключевые слова: электронная техника, технология, аппаратостроение, медицина, проектирование.

Введение

Наряду с 40-летием Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники в 2004 г. исполняется 30 лет со дня основания кафедры технологии радиоэлектронной аппаратуры, впоследствии переименованной в кафедру современных электронных технологий, а затем — в кафедру электронной техники и технологии (ЭТТ). На протяжении всего периода кафедра интенсивно развивалась и стала маточным цехом профессионального образования и воспитания инженерных кадров с технологической специализацией, производства и внедрения в народное хозяйство СССР и Республики Беларусь научных результатов, подготовки кадров высшей научной квалификации в области наукоемкой техники и высоких технологий радиоэлектронного, электроннооптического и медицинского профилей.

Кафедра ЭТТ осуществляет подготовку инженеров для народного хозяйства Республики Беларусь в области высоких технологий по следующим специальностям: "Проектирование и производство радиоэлектронных средств" (специализации "Технология микροэлектронного оборудования", "Медицинская электронная техника", "Технология микροэлектронной аппаратуры", "Технология электронной аппаратуры"), "Электронно-оптическое аппаратостроение", "Медицинская электроника". Высокое качество подготовки обеспечивается в первую очередь высококвалифицированным профессорско-преподавательским составом. Это такие широко известные ученые в Республике Беларусь и за рубежом, как академик НАН Беларуси, д-р техн. наук., проф. А.П. Достанко, чл.-кор. НАН Беларуси, д-ра техн. наук, проф. Л.И. Гурский, В.А. Емельянов и д-ра техн. наук, проф. Л.П. Ануфриев, В.В. Баранов, В.А. Бурский, С.П. Кундас, А.А. Хмыль, И.В. Шут, доц. С.В. Бордусов, С.В. Грушецкий, В.Л. Ланин, Н.Е. Левчук, Б.Г. Максимов, А.Н. Осипов, Е.К. Станишевский, В.Я. Ширипов, В.В. Шаталов, Я.В. Шатило, Г.М. Шахлевич и др.

Под их руководством и при непосредственном участии по всем специальностям разработаны образовательные стандарты, а по базовым курсам — учебно-методические комплексы, которые содержат учебники или учебные пособия, конспекты лекций, методические указания по лабораторным и практическим занятиям, методические пособия по курсовому и дипломно-

му проектированию. Многие из них являются авторскими и включают в себя не только современные достижения науки и техники, но и результаты персональных исследований. На кафедре разработан комплекс учебно-методических и научно-педагогических средств поддержки дисциплин учебного цикла физико-химических основ и технологии микроэлектроники и создан алгоритм построения таких комплексов, включающий совместное системное и целенаправленное использование компьютерных программ по дисциплине, технических средств обучения, позволяющих визуализировать эти программные продукты и проблемно-ориентированного педагогического видеоряда, включающего системную и логическую последовательность компьютерных и видеофрагментов по отдельным разделам учебных дисциплин цикла, натуральных образцов, специализированных планшетов-стендов и методической литературы. Разработаны сценарии и осуществлены натурные видеосъемки в условиях реального промышленного производства ("чистые" технологические модули НПО "Интеграл") конкретной реализации отдельных технологических процессов. За разработку учебно-методического комплекса проф. кафедры А.П. Достанко, А.А. Хмыль и М.И. Пикуль удостоены звания лауреатов Государственной премии РБ. Подготовка и издание учебников и учебных пособий проф. А.А. Хмыля, доц. В.Л. Ланина получили поддержку Президента Республики Беларусь.

В соответствии с перспективными и годовыми планами развития кафедры с целью реализации научно-исследовательского принципа обучения преподавателями, учебно-вспомогательным персоналом, аспирантами, студентами и соискателями проводится большая работа по развитию материальной базы кафедры. Создан комплекс технологических и диагностических лабораторий, оснащенных компьютеризированным оборудованием высокого уровня, современными методиками контроля и управления параметрами технологических сред, измерения свойств изготавливаемых изделий, макетами, мультимедийными средствами, что позволяет студентам изучить базовые технологические процессы производства изделий микроэлектронной техники.

На кафедре широко используется научно-исследовательский принцип обучения. Уже на I курсе студенты закрепляются за преподавателями и научными сотрудниками кафедры, знакомятся с научными направлениями, достижениями и проблемами. Каждый студент закрепляется за научным руководителем и таким образом создаются научные группы из студентов разных курсов и научных сотрудников. Участвуя в выполнении заданий хозяйственных и госбюджетных тем, студенты приобретают опыт научной работы, разработки КД и ТД по требованиям ГОСТ, выполняют реальные курсовые и дипломные проекты, готовят научные публикации, получают материальное вознаграждение за свою работу, участвуют в различных конкурсах. Например, студентам Е.Г. Панерно (V курс), А.В. Шидловскому (III курс) и А.Б. Григорашу (III курс) присуждены медали Академии наук СССР за "Разработку и исследование электронных тепловизорных систем для бесконтактного измерения температуры нагретых объектов" и др. Ряд работ, выполненных студентами, признаны изобретениями, запатентованы в США, ФРГ, Франции. В 2000 г. аспирантке Т.А. Кашко, студентам Б.А. Тонконогову, С. Левашкевичу, А. Лемзикову присуждена премия Президента РБ для одаренных учащихся и студентов.

Кафедре с согласия Совета Министров Республики Беларусь в порядке эксперимента был предоставлен статус самостоятельного учебно-научного структурного подразделения университета с элементами хозрасчетной деятельности (1993–2002 гг.). Научная деятельность кафедры осуществлялась в рамках созданного при ней научно-исследовательского комплекса (НИК). Это обеспечило тесную связь учебного процесса с наукой и подготовкой кадров высшей научной квалификации, эффективное использование научно-исследовательского оборудования научных лабораторий в учебном процессе, концентрацию усилий ученых целой школы для комплексного решения проблем в области образования и науки, финансовую поддержку студентов и аспирантов путем привлечения их к НИР. Такая форма организации науки и учебного процесса в рамках кафедры привела к динамичному развитию научной школы по электронной технике и технологиям в тесной взаимосвязи с учебным процессом.

Развитию студенческой науки и улучшению качества подготовки молодых специалистов способствуют организация учебно-научно-производственных объединений БГУИР – НПО "Интеграл", БГУИР – МПО ВТ, а также научно-исследовательских лабораторий двойного

подчинения. В этих структурных подразделениях студенты не только знакомятся и изучают современную производственную и исследовательскую базу предприятий, но и выполняют реальную производственную работу и исследования, необходимые для предприятий. Кроме того, ведущие специалисты предприятий читают лекции для студентов, знакомят с перспективами развития отрасли и конкретного завода, подбирают среди студентов талантливых ребят и готовят их для работы на этом предприятии. Высокий уровень подготовки молодых специалистов, их способность к научным исследованиям гарантируют выпускникам кафедры хорошо оплачиваемые рабочие места после окончания университета.

Выпускники кафедры могут работать научными сотрудниками, конструкторами, технологами, наладчиками сложной производственной, исследовательской и медицинской техники. Они востребованы и работают на многих предприятиях нашей республики и в странах ближнего и дальнего зарубежья (Россия, США, Канада, Германия, Голландия, Южная Корея, Мексика и др.).

При определении научного направления кафедра исходила из того, что значительная доля научно-технического прогресса принадлежит таким отраслям народного хозяйства, как радиоэлектроника, вычислительная техника, системы управления и средства связи, развитие которых в большой степени зависит от успехов микроэлектроники. Без изделий микроэлектроники стало невозможным обеспечение качественного и своевременного выпуска важнейших видов продукции народного хозяйства, удовлетворение культурных и социальных потребностей. Многие ученые и государственные деятели считают, что уровень развития общества во многом зависит от уровня технологии и широты применения изделий микроэлектроники. В свою очередь, повышение эффективности производства изделий микроэлектроники, их функциональные сложности, качество и надежность определяются совершенством технологии, возможностями интенсификации базовых технологических процессов, созданием высокоэффективного прецизионного технологического оборудования с компьютерным контролем и управлением.

Неотъемлемой частью каждого изделия микроэлектроники является пленочная токопроводящая система, обеспечивающая коммутацию вплоть до миллионов элементов нано- и микронных размеров на ограниченных площадях полупроводникового кристалла. Для создания такой системы необходимы сотни операций, проводимых в различных контролируемых технологических средах дозированными потоками энергии при высокой точности контроля температуры, химического состава и других параметров в зоне реакции. Технология и материаловедение пленочных токопроводящих систем изделий микроэлектроники как самостоятельное научное направление оформилось на кафедре с 1970 г. и получило признание научной общественности.

По этому направлению были созданы отраслевая научно-исследовательская лаборатория МЭП СССР (технология создания микрогетерогенных структур радиационными электрофизическими методами), отдел ионно-лучевого и СВЧ плазменного синтеза тонкопленочных структур проблемной лаборатории стохастических вычислительно-моделирующих систем, научно-производственные лаборатории двойного подчинения МРТИ – НПО "Интеграл", МРТИ – ПО "Коралл", МРТИ – МПО им. В.И. Ленина, БГУИР – МПО ВТ, которые призваны создавать теоретические основы, определяющие закономерности, разрабатывать активированные технологические среды, прецизионное технологическое оборудование, диагностические системы и на их основе комплекс "мокрых" и "сухих" технологических процессов, начиная от подготовки поверхности полупроводниковых подложек, нанесения одно- и многокомпонентных проводящих и диэлектрических слоев, распределения примесей между контактными слоями и в полупроводнике, локального удаления слоев из микронных и субмикронных областей, защиты кристаллов от внешних воздействий и кончая сборкой, герметизацией и испытанием изделий.

На кафедре создано прогрессивное научно-техническое направление "Программно-управляемый синтез микрогетерогенных многофункциональных слоистых структур радиационными электрофизическими методами". Удалось внести существенный вклад в изучение условий возникновения коллективных колебательных процессов в плазме паров металлов, установление закономерностей зародышеобразования и роста пленочных слоев в условиях электронной и ионной бомбардировки частицами конденсирующихся потоков; создать физико-

технологические основы скоростного СВЧ-плазмохимического фрезерования микрорисунков кристаллов ИС; выдвинуть и развить идеи управления энергетическим барьером в контактах Шоттки путем селективного ионного распыления многокомпонентных поверхностных слоев перед конденсацией металла; разработать принципы создания модульных ионно-лучевых систем для металлизации изделий микро- и оптоэлектроники. При помощи оригинального диагностического оборудования со встраиваемыми ионно-лучевыми моделями впервые был экспериментально обнаружен эффект восходящей диффузии легкой компоненты в пленочных системах. Подтверждена идея временной модуляции интенсивности ионного пучка с целью управления составом формируемых многокомпонентных слоев металлов и диэлектриков. Новые экспериментальные результаты легли в основу создания интегральных методов плазменной и ионно-лучевой обработки поверхности, получения качественно новых свойств пленочных элементов кристаллов СБИС, мощных лазерных устройств отображения информации, изделий оптического назначения, изделий СВЧ техники и позволили создать целую серию технологических устройств СВЧ-плазмохимической и ионно-лучевой обработки для серийного производства изделий микроэлектроники, радиотехники, лазерных систем, высокоточных измерительных приборов.

Создана теория контактных явлений в многокомпонентных пленочных системах на монокристаллах полупроводников; физико-технологические основы введения в пленочные системы компонентов, выполняющих строго определенные функции на различных участках многофункциональной структуры интегральных схем; впервые обнаружено и описано физическое явление фазового расслоения. Полученные новые экспериментальные результаты легли в основу построенных физических моделей отказов пленочных контактов на основе сплавов и химических соединений при наличии градиентов концентраций и внутренних напряжений, позволили выявить эффективные пути стабилизации поверхности контактных границ раздела, разработать технологию и конструкцию многокомпонентных мишеней из силицидов, боридов и нитридов тугоплавких металлов и на этой основе создать целую серию технологий и материалов для формирования одно- и многоуровневых токопроводящих систем и сборочных процессов, защищенных целым рядом авторских свидетельств (В.В. Баранов, В.Я. Ширипов, В.В. Шаталов, И.В. Сवादковский).

Разработаны физико-технологические основы получения пленок благородных металлов и их заменителей в условиях нестационарного электролиза, установлены принципы применения мощных псевдофокусированных потоков инфракрасного излучения в прецизионной технологии микроэлектроники, взаимодействия их с пленками различной лучевоспринимающей способности, установлены закономерности локального нагрева пленочных структур, что позволило создать на их основе высокопроизводительное технологическое оборудование для твердотельной электроники, оптики, радиотехники.

В этом широком и разнообразном комплексе сложнейших проблем микроэлектроники чрезвычайно важную роль играет поверхность. На базе теоретических и экспериментальных исследований влияния поверхностных загрязнений на качество и надежность изделий микроэлектроники, механизмов десорбции, комплексообразования и пассивации поверхности определены наиболее высокоэффективные, интенсифицирующие процесс жидкие технологические среды и режимы для финишной подготовки поверхностей полупроводниковых структур с учетом их особенностей и масштаба производства. Например, разработанная технология перекисно-аммиачной отмывки полупроводниковых пластин позволила снизить токи утечки, улучшить параметры и повысить надежность СВЧ-транзисторов, а введение в перекисно-аммиачный раствор фосфоорганических комплексообразователей (лучшие результаты получены при использовании триаммонийной соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты — ТАС СЭДФ) — повысить процент выхода годных больших (БИС) и сверхбольших интегральных схем (СБИС). Разработана также технология высокоэффективной очистки с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), позволяющих значительно интенсифицировать процесс.

Разработанные оригинальные технологические процессы очистки поверхности кристаллов, защищенные авторскими свидетельствами, наряду с оптимизацией технологии по специ-

ально созданному математическому обеспечению и программам многофакторного планирования эксперимента внедрены в серийное производство (В.П. Василевич).

Анализ физических принципов нанесения, удаления и перераспределения вещества в твердом теле показал, что большие перспективы открываются при использовании в этих целях плазмы, созданной в различных технологических средах (нейтральных и химически активных газах, парах металлов). Разработаны теоретические основы формирования токопроводящих систем из плазмы в парах металлов в условиях бомбардировки растущей пленки высокоэнергетическими ионами ($E \geq 3$ кэВ), необходимое для реализации оборудование. Проведены глубокие экспериментальные исследования в парах металлов, сплавов, различных химических соединений, определены оптимальные режимы создания токопроводящих систем с псевдодиффузионными переходными слоями толщиной 5–10 нм (М.И. Пиккуль, Н.Е. Левчук, В.Я. Ширипов).

Теоретически обоснованы процессы взаимодействия ионных пучков с поверхностью твердого тела сложного состава. Полученные результаты были положены в основу созданных ионных процессов формирования многокомпонентных пленочных элементов ИС и полупроводниковых приборов. Особенностью разработанных процессов является их интегральный характер, заключающийся в проведении в одном вакуумном цикле нескольких логически связанных операций без контакта полупроводниковой структуры с внешней средой. Правильное применение специфических особенностей ионной обработки в совокупности с принципами интеграции процессов позволило значительно улучшить характеристики формируемых с их помощью приборов (И.В. Сवादковский, С.М. Завадский, Д.А. Голосов).

Для реализации созданных методов ионной обработки были разработаны многоручевые модульные ионные ускорители, позволяющие проводить операции ионной очистки, ионного распыления мишеней, ионного покрытия, ионной имплантации, обладающие широкими функциональными возможностями. Создан ряд ионно-лучевых и ионно-плазменных устройств для технологии формирования тонких пленок: двухлучевые ионные источники, распыляющие ионные источники для нанесения широчайшего класса материалов, ионные источники для ионно-ассистированного нанесения, магнетронные распылительные системы и несбалансированные магнетронные распылительные системы мощностью от 1 до 9 кВт с размером мишени от 8 до 60 см.

С применением данных устройств разработаны технологии ионно-лучевого и ионно-плазменного формирования тонких пленок, такие, как ионно-лучевое распыление, двойное ионно-лучевое распыление, ионно-ассистированное нанесение (IBAD), реактивное магнетронное распыление, несбалансированное магнетронное распыление, ионно-ассистированное магнетронное распыление (IBAM) (И.В. Сवादковский, С.М. Завадский, Д.А. Голосов).

В рамках одного из научных направлений кафедры "Ионно-лучевые и плазменные процессы и вакуумное оборудование" в 1992 г. группой сотрудников научно-исследовательского комплекса кафедры СЭТ под руководством канд. техн. наук, доц. В.Я. Ширипова была создана научно-техническая фирма "ИЗОВАК", которая активно проводит научные исследования по этой проблеме, принимает участие в международных конференциях, например, в г. Сеуле (Южная Корея), Брауншвейге (Германия), Орландо (США), выставке-конференции в Тайпее (Тайвань) и др. За десятилетие с момента основания фирма по объемам производства стала крупнейшим в СНГ разработчиком, производителем и экспортером вакуумной напылительной техники дисплейного назначения (в настоящее время насчитывает более 80 штатных сотрудников). Наиболее значимый научно-технический результат деятельности фирмы за последние годы — создание и серийный выпуск гибких производственных систем на базе вакуумных модульных сканеров как альтернативы поточным линиям. Выпускаемая под руководством В.Я. Ширипова техника защищена рядом международных патентов.

Разработанные на кафедре ионно-плазменные устройства и технологии для формирования тонких пленок были внедрены на ряде предприятий и в научно-исследовательских лабораториях Республики Беларусь и других стран. В частности, создана ионно-лучевая установка и техпроцесс формирования диэлектрических покрытий для ИС на арсениде галлия, разработан технологический процесс формирования многослойных просветляющих покрытий и конструкции фильтров для экранов ПЭВМ, модульные установки вакуумного нанесения тонкопленочных покрытий. Разработаны технологический процесс формирования ПЭП ионно-лучевыми

методами, технологический процесс формирования высокоадгезионных металлических покрытий для квантоскопов, которые внедрены на НПО "Платан". Создан технологический процесс ионно-лучевого формирования ПЭГ на ЛНД "Плазма", который используется на заводе "Ритм" (г. Речица). По заказу ГНИПИ разработаны шлюзовые устройства для вакуумных установок непрерывного действия и др.

В последние годы в рамках Государственной научно-технической программы "Диагностика, медицинская техника и оборудование" разработаны и изготовлены тепловыделяющие элементы на гибких и жестких носителях и автоматизированный комплекс для их производства. Разработан способ получения алмазоподобных покрытий (АПП) для защиты и просветления ИК германиевой оптики, где в качестве источника углерода используется комбинация реакции диссоциации углеводородов в плазме тлеющего разряда МРС и ионного распыления графитовой мишени. Применение АПП позволило повысить пропускание германиевого окна до 92% на длине волны 10,5 мкм. Созданы физико-технические предпосылки для разработки технологических процессов формирования многослойных тонкопленочных структур на базе DLC слоев для оптоэлектронного и биомедицинского назначения. Разработана методика расчета и проектирования магнетронных распылительных систем несбалансированного типа, которая связывает геометрические параметры магнетронной распылительной системы с его разрядными характеристиками.

С использованием этих результатов заключен договор о научно-техническом сотрудничестве с Thin films research laboratory Xian Institute of Technology (г. Сиань КНР). Практическое применение результатов было представлено на выставке в Сирийской Арабской Республике (2001 г.) и Ганноверской промышленной выставке (Германия, 2002 г.) (И.В. Сवादковский, С.М. Завадский, Д.А. Голосов).

Разработан метод формирования субмикронных контактных окон в диэлектрике многоуровневой токопроводящей системы БИС и СБИС, в котором благодаря применению дополнительной маски из ванадия с последующим ее травлением в ультразвуковом поле и плазменном травлении диэлектрика в ВЧ плазме обеспечивается управление профилем контактных окон. Тем самым достигается высокий коэффициент запыления контактных окон вторым уровнем металла токопроводящих систем и, как следствие, существенным образом повышается надежность и процент выхода годных схем. Проведена модификация конструкции установки травления диэлектрических покрытий в ВЧ плазме, позволяющая значительно увеличить скорость травления за счет введения регулируемого зазора между электродами в областях нахождения обрабатываемых пластин.

С целью защиты ТС от внешних воздействий проведены теоретические и экспериментальные исследования, сформулированы основные принципы процесса создания низкотемпературной технологии локального окисления алюминия в высокоомной среде. Технология обеспечивает высокую чистоту, необходимый комплекс свойств оксидных пленок, равномерность по глубине и площади окисления, воспроизводимость результатов, высокую производительность и хорошее согласование с базовыми процессами производства биполярных ИС.

В значительной мере производительность и качество изделий микроэлектроники определяют физико-термические процессы, поэтому интенсификация лучистого теплообмена, являющегося основным механизмом теплопередачи, позволяет значительно повысить эффективность высокотемпературных технологических процессов. В основу метода, позволяющего интенсифицировать лучистый теплообмен, положена разработка высокотемпературных излучателей и термического оборудования, обеспечивающего высокотемпературный нефокусированный нагрев коротковолновым инфракрасным излучением (ИК) изделий микроэлектроники (М.Х.-М. Тхостов).

Проведенные экспериментальные исследования, полученные аналитические зависимости и математические модели позволили впервые создать и внедрить в серийное и массовое производство технологические процессы и оборудование ИК нагрева для герметизации полупроводниковых приборов и ИС, селективно поглощающих тепловое излучение. Создано высокопроизводительное оборудование ИК нагрева для сборки изделий микроэлектроники. Линиями сборки ДРМ 2220013, ДРМ 2220015, ДРМ 2220016 полностью переоснащен цех ПО "Интеграл" с ежедневным выпуском около 1 млн изделий полупроводниковой электроники. Внедре-

ние разработанного оборудования и технологических процессов позволило высвободить значительное количество рабочих, сэкономить дефицитные материалы графит и керамику, сократить производственные площади, снизить расходы на изготовление оборудования, повысить процент выхода годных и улучшить культуру производства, а также уменьшать загрязнение окружающей среды.

Показано, что оборудование ИК нагрева может найти широкое применение в точном машиностроении, электровакуумной, радиотехнической и электронной промышленности для скоростной термической обработки, формирования различных микро- и макроспаев, осуществления групповой пайки и решения других задач, в том числе в других отраслях народного хозяйства (В.В. Баранов, М.Х.-М. Тхостов).

Существенной особенностью технологических процессов микроэлектроники является то, что они характеризуются большим числом взаимосвязанных параметров, особенно важным из которых является температура. По этому направлению созданы теоретические основы построения тепловизионных пирометрических систем (ТПС) на базе телевизионных инфракрасных передающих трубок; разработан комплекс электронной аппаратуры для анализа и расшифровки тепловизионных изображений, характеризующих тепловое распределение на поверхности контролируемого технологического объекта для измерения температуры в любой заданной точке исследуемого теплового изображения. Она позволяет бесконтактным путем получать данные не только о температурном состоянии поверхности технологического объекта (например, полупроводниковые пластины), но и судить о его внутреннем состоянии (концентрации примеси в процессе диффузии, получении пленки заданной толщины в процессе пиролиза нитрида кремния и т.д.) (Н.И. Домаренко, В.М. Марченко).

В 1999–2003 гг. на основании протокола поручений Президента РБ и постановлений Правительства в Беларуси выполнен инновационный проект по разработке технологии производства поликристаллического кремния из побочного продукта переработки апатитов. Головной организацией-исполнителем проекта явилась кафедра ЭТТ БГУИР, научные руководители проекта — акад. НАН Беларуси А.П. Достанко и проф. В.П. Василевич. В выполнении работ по проекту принимали участие: Гомельский химический завод, Новополоцкий завод "Измеритель", ООО "Пластма", Минский НИИ радиоматериалов, Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, в состав научного коллектива привлекалось более 50 ученых и специалистов. Проект получил финансовую поддержку программы НАТО "Наука для мира", признан отечественными и зарубежными специалистами и организациями: ВНИИХТ, Минатом РФ, г.Москва; Гиредмет, г.Москва; Запорожский титано-магниевого комбинат, Украина; "Bayes-Solar", Леверкузен, ФРГ; IMEC Vzw., Лювен, Бельгия.

В рамках проекта выполнена лабораторная стадия развития процессов и аппаратов по получению поликристаллического кремния из фторсиликата – кремнефторида натрия (КФН), произведенного Гомельским химическим заводом из побочного продукта производства фосфорных удобрений. Гомельский химический завод подтверждает возможность производства КФН в объемах до 5 000 т ежегодно по отпускной цене 130–140 USD/т. Это позволит производить до 500 т в год поликристаллического кремния. Техничко-экономическое обоснование инвестиций в создание такого производства характеризует разработанную технологию как экологически чистую (нет выбросов вредных веществ в атмосферу и сточные воды), низкоэнерготартную (20 кВт·ч/кг). Выделяемые побочные продукты NaF и CaF₂ имеют стабильный потребительский спрос и могут быть включены в состав товарной продукции. Общие инвестиционные затраты на создание производства поликристаллического кремния на базе завода "Измеритель" в г. Новополоцке оцениваются в 28 млн USD, из которых машины и оборудование — 17 млн USD, производственные здания и сооружения — 8 млн USD. Техничко-экономические показатели проекта: годовой выпуск кремния — 500 т, годовой расход энергоресурсов — 20 млн кВт·ч, численность ППП — 445 человек при рентабельности реализации 38,3%, себестоимости 1 кг кремния 16,2 USD и сроке окупаемости 5,3 года позволяют характеризовать инвестиции, как выгодное вложение капитала. Анализ примесного состава кремния, выполненный аккредитованным испытательным центром в Гиредмет (г. Москва), анализ полупроводниковых свойств материала и его опробование в производстве солнечных элементов, выполненные бельгийским центром микроэлектроники IMEC (г. Лювен), позволили сделать вывод о целесообраз-

ности применения разработанной технологии в промышленном производстве. Индустриализация результатов проекта создает следующие технико-экономические предпосылки:

расширить товарную номенклатуру Гомельского химического завода, улучшить экологическую обстановку в регионе за счет использования побочного продукта производства;

организовать на базе Новополоцкого завода "Измеритель" экспортоненаправленное крупномасштабное (500 т в год) производство поликристаллического кремния для промышленности ФЭП, что создаст дополнительные высококвалифицированные рабочие места в Полоцком регионе Витебской области;

провести импортозамещение потребляемого монокристаллического кремния на продукцию собственного производства, что будет способствовать экономической безопасности предприятия НПО "Интеграл";

создать дополнительные рабочие места и расширить товарную номенклатуру градообразующего предприятия "Камертон" в г. Пинске.

На кафедре также проводятся научные исследования по направлению: "Разработка терапевтических и диагностических систем, включая сложные медицинские системы с биологической обратной связью и медицинские информационные системы".

Разработаны теоретические основы синтеза медицинских электронных систем с биологической (БОС) и биотехнической (БТОС) обратными связями. Предложен новый подход, основанный на объединении и согласованном взаимодействии БОС и БТОС с помощью современных компьютерных и информационных технологий, способствующий развитию теории и практики медицинских систем с обратной связью, совершенствованию методов цифровой обработки биомедицинских сигналов, методов электростимуляционной терапии и функциональной диагностики. На кафедре созданы наукоемкие аппараты и системы (Н.И. Домаренок, А.Н. Осипов, И.Г. Мороз, М.Х.-М. Тхостов, С.К. Дик):

аппарат магнитоимпульсной терапии МИУТ-1 — предназначен для лечения широкого круга заболеваний, прошел клинические испытания, получил положительные отзывы медицинских работников, защищен патентами США и Евросоюза;

портативный аппарат стерилизации хирургического инструмента на основе использования ИК-излучения — внедрен на ПО "Интеграл";

гнотобиологическая камера — предназначена для ускорения репаративных процессов;

аппараты ионизации воздушной среды — используются рядом санаторно-курортных учреждений РБ (санаторий-профилакторий "Беларусочка", "Случь" и др.);

информационно-квалификационные системы врача-гастроэнтеролога, врача-детского хирурга — разработаны с участием специалистов Белорусской медицинской академии последипломного образования (БелМАПО) и используются в Республиканском детском хирургическом центре (РДХЦ) и БелМАПО;

компьютерная обучающая система для врача иглорефлексотерапевта - создана совместно с кафедрой иглотерапии БелМАПО и используется на ней;

компьютерная программа измерения геометрических параметров УЗ и рентгеновских изображений — применяется в РДХЦ.

По указанному направлению кафедрой организованы и проведены две международные научно-технические конференции "Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии. Медэлектроника".

Открыта подготовка магистров по специальностям "Медицинская электроника", "Проектирование и производство РЭС", "Электронно-оптическое аппаратостроение".

Кафедра ЭТТ БГУИР на протяжении более 20 лет является головным исполнителем комплексно-целевых и научно-технических программ народно-хозяйственного комплекса по решению приоритетных для Республики Беларусь проблем (18.01р "Металлизация", 27.03р "Технология", "Диагностика", "Диагностика, медицинская техника и оборудование", "Техническая диагностика"), межвузовских программ фундаментальных исследований в области естественных наук ("Стимуляция", "Пучковые взаимодействия", "Наукоемкие технологии") (научный руководитель проф. Достанко А.П.).

Силами научного коллектива и сотрудников кафедры успешно выполнялись задания и проекты программ АН БССР ("Кристалл 2.33", "Плазма 07", "Электромагнетизм"), АН СССР

("Гетеропереход"), Госкомитета по науке и технике ("Микропроцессоры и микро-ЭВМ"), Государственных научно-технических программ ("Защита поверхностей", "Технология", "Алмазы", "Инструменты"), Государственных программ ориентированных фундаментальных исследований ("Кристаллофизика", "Материал", "Плазмодинамика", "Электроника", "Энергия", "Вещество -2"), проекта по линии INTAS, проекта в программе НАТО "Наука для мира", проекта ННТЦ "Разработка технологии получения полупроводникового кремния из вторичного сырья Гомельского химического завода", контракта с КНР.

Благодаря получению новых результатов удалось наладить производство ряда новых БИС и СБИС, усовершенствовать технологию более 60 типов изделий микроэлектроники (дискретные полупроводниковые приборы, БИС и СБИС), нового технологического оборудования. Результаты работы широко апробированы и внедрены на предприятиях страны: НПО "Интеграл", МПО им. В.И. Ленина, НПО "Планар", ПО "Горизонт", г. Минск; ПО "Коралл", г. Гомель; ПО "Электроника", г. Воронеж; ПО "Планета", г. Новгород; завод "Озон", г. Баку, завод "Мезон", г. Кишинев; п/я Р-60П, г. Киев; НИИИТ, г. Калининград Московской обл.; ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, г. Ленинград; завод им. 50-летия СССР, г. Фрязино; опытно-экспериментальный завод, г. Грозный; ПО "Светлана", г. Ленинград; ВНИИМЭТ, г. Калуга; НИИ "Волна", г. Саратов; завод "Ритм", г. Речица; ЦКБ "Пеленг", г. Минск; НИИ-40, КНР и др. В серийном и массовом производстве выпущено несколько миллиардов изделий микроэлектроники.

Научная новизна работы подтверждена многочисленными (около 500 шт.) изобретениями. Несколько десятков изобретений внедрены в серийное и массовое производство, 40 — в учебную и научную практику, ряд из них - высокоэффективные. Изобретения запатентованы в США, Швеции, Франции, Японии, ФРГ. Кроме того, в производстве используются 25 рационализаторских предложений, а в научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработках — математические программы, реализующие методы математической статистики, планирования эксперимента и моделирования процессов при производстве изделий электронной техники и изделий другого назначения.

По научному направлению "Теория и разработка новых, высокоэффективных, экологически чистых, ультразвуковых технологических процессов и оборудования для изготовления прецизионных и микроминиатюрных изделий" разработаны (М.Д. Тявловский., С.П. Кундас, В.Л. Ланин, М.Н. Лось):

теоретические основы нового ультразвукового высокопроизводительного безотходного технологического процесса изготовления прецизионных проволок, лент и спиралей из тугоплавких и легкоокисляющихся металлов и сплавов;

технология и оборудование для изготовления прецизионных лент различных профилей методом горячей ультразвуковой микроковки в вакууме;

новые ультразвуковые технологические процессы и высокопроизводительное автоматическое оборудование для ультразвукового лужения и пайки стеклокерамических конденсаторов с алюминиевыми прокладками;

ультраульковые технологические процессы и автоматизированное оборудование для бесфлюсовой ультразвуковой пайки микрополосковых плат в дюралюминиевые корпуса многофункциональных модулей СВЧ, широко применяемых в специальных приборах и космической технике;

ультраульковые технологические процессы и оборудование для высокопрочного склеивания компонентов приборов ферритовых СВЧ;

ультраульковые технологические процессы и оборудование для ультразвуковой высококачественной очистки прецизионных изделий в микроминиатюрном исполнении, а также финишной очистки деталей оптических приборов;

ультраульковые технологические процессы и оборудование для ультразвуковой отделочно-упрочняющей обработки поверхностей металлических деталей.

Применительно к теории плазменного напыления порошкообразных материалов предложена и практически реализована имитационная модель процесса, которая базируется на математическом описании поведения частиц порошка в плазменной струе и при взаимодействии с

основанием в соответствии с физической и логической последовательностью протекающих процессов (С.П. Кундас).

Модель формирования структуры плазменных покрытий разработана на основе детерминированного и статистического подхода (метод Монте-Карло). Первый подход предполагает расчет траектории и координаты попадания на основание каждой частицы, при втором подходе распределение частиц порошка в плазменной струе, их скоростей и диаметров, координат попадания на основание описывается с помощью вероятностных законов, что существенно снижает требования к производительности применяемых при моделировании вычислительных средств при некотором уменьшении точности результатов моделирования, которая все же остается приемлемой для практических задач. Разработанный программный комплекс, который является универсальным средством, позволяющим при наличии базы данных свойств, применяемых порошковых материалов эффективно использовать его для исследования и разработки технологий плазменного напыления различных видов покрытий с минимальными затратами времени на технологическую подготовку производства. Разработан также интегрированный технологический комплекс для исследования и практической реализации процессов плазменного формирования покрытий. В его состав входит разработанное программно-математическое обеспечение, комплект измерительной аппаратуры, средства для компьютерного управления режимами напыления.

Практическое применение комплекса позволяет сократить время на технологическую подготовку производства новых изделий, снизить затраты на материалы и газы, улучшить условия труда инженеров-технологов.

Под руководством профессора С.П. Кундаса разработан также программный комплекс для моделирования и компьютерной диагностики процессов термообработки.

Отличительной особенностью разработанных и использованных в нем моделей является учет объемной геометрии деталей (3D-моделирование), а также фазовых превращений и релаксации напряжений за счет пластических деформаций. Описание распределения температур в нагреваемой или охлаждаемой детали основывается на решении с помощью метода конечных элементов нестационарного уравнения теплопроводности для трехмерного случая с учетом влияния теплового эффекта, наблюдаемого при фазовом превращении, зависимости свойств материалов от температуры и фазового состава. Разработка внедрена в производство на Минском автомобильном заводе.

Разработаны технология и оборудование легирования изделий из металлов с любой геометрической поверхностью в нестационарных режимах плазмы, возбужденной в многокомпонентных газовых средах. Ионно-плазменное азотирование в азотно-водородно-аргоновой плазме при температурах свыше 450°C способствует значительному повышению износостойкости и усталостного сопротивления поверхностных слоев материалов. Управляя составом насыщающего газа, давлением, температурой и временем выдержки, можно получать слои оптимальной структуры и фазового состава. Установлено, что оптимизация свойств упрочняемой поверхности обеспечивается за счет необходимого сочетания нитридного и диффузионного слоев, которые врастают в основной материал. В зависимости от химического состава нитридный слой является либо γ' -фазой (Fe_4N), либо ϵ -фазой (Fe_{2-3}N), ϵ -нитридный слой является коррозионноустойчивым, а γ' -слой — износостойким и относительно пластичным. При этом в зависимости от целей обработки в результате ионно-плазменного азотирования возможно получение как диффузионного слоя с развитой нитридной зоной, обеспечивающей высокую прирабатываемость трущихся поверхностей (применительно для деталей работающих на износ), так и диффузионного слоя без нитридной зоны для режущего и штампового инструмента. Ионно-плазменное азотирование позволяет улучшить такие характеристики изделий, как износостойкость, усталостную выносливость, теплостойкость, коррозионную стойкость и ряд других (М.Н. Босяков, С.В. Бордусов, А.А. Чипурко, А.Н. Козлов, Д.В. Жук).

Подводя итоги, можно констатировать, что сотрудниками кафедры ЭТТ опубликовано более 1500 научных трудов, сделано около 1000 докладов на международных, всесоюзных и республиканских конференциях и семинарах, создано около 500 изобретений, издано 22 монографии, свыше 40 учебников и учебных пособий, более 150 учебно-методических посо-

бий. Научная новизна и практическая ценность различных результатов была высоко оценена на республиканском, союзном и международном уровне:

присуждена Государственная премия Белорусской ССР в области техники за разработку и внедрение комплекса высокоэффективных технологических процессов и оборудования для производства изделий микроэлектроники, 1982 г. Лауреаты премии: А.П. Достанко, В.В. Баранов, М.И. Пикуль, Н.И. Домаренок, М.Х.-М. Тхостов, В.Я. Ширипов и др.;

присуждена Государственная премия Белорусской ССР за цикл учебников и учебных пособий для высших и средних специальных учебных заведений по технологии производства ЭВМ, физико-химическим и технологическим дисциплинам радио- и электронно-вычислительного профиля, 1996 г. Лауреаты премии: А.П. Достанко, А.А. Хмыль, М.И. Пикуль;

присуждена Государственная премия Республики Беларусь в области техники за работу "Порошковые защитные покрытия: теория, технология и практика", 2000 г. Лауреаты премии: С.П. Кундас и др.;

присуждена премия Совета Министров Республики Беларусь за работу "Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих экономию остродефицитных и драгоценных материалов". Лауреаты премии: Л.П. Ануфриев, А.П. Достанко, А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер, И.В. Шут и др.;

присуждена премия Президиума Академии наук СССР за работу по фундаментальным проблемам микроэлектроники "Исследование, разработка и освоение в промышленности высокоэффективных процессов создания токопроводящих систем полупроводниковых интегральных схем", 1980 г. Лауреаты премии: А.П. Достанко, В.В. Баранов., М.И. Пикуль., М.Х.-М. Тхостов, В.Я. Ширипов., В.В. Шаталов и др.;

присуждена премия Ленинского комсомола Беларуси в области науки и техники за цикл работ "Неравновесные процессы в переходных слоях плазма — твердое тело и их влияние на эффективность плазменной обработки, 1990 г. Лауреаты премии: С.В. Бордусов и др.;

присуждена премия Министерства высшего и среднего специального образования СССР за монографию "Плазменная металлизация в вакууме", 1983 г. Лауреаты премии: А.П. Достанко, С.В. Грушецкий, М.И. Пикуль, В.Я. Ширипов и др.

Ряд научно-технических разработок кафедры отмечены золотыми, серебряными и бронзовыми медалями ВДНХ СССР и Республики Беларусь (А.П. Достанко., М.И. Пикуль, С.П. Кундас., М.Н. Лось, М.Х.-М. Тхостов, М.Д. Тявловский), дипломами международных выставок, дипломами и грамотами Министерства образования СССР и РБ, МЭП СССР, НТО РЭС им. А.С. Попова, ВС НТО, ВОИР (БОИР) и др. Награжденные: В.В. Баранов, С.В. Бордусов, М.Н. Босяков., Д.А. Голосов., С.В. Грушецкий, Н.И. Домаренок, А.П. Достанко, С.М. Завадский, В. Ивкин, Д.А. Котов, С.П. Кундас, Л.К. Кушнер, Н.Е. Левчук, С.П. Марышев., М.И. Пикуль, М.Х.-М. Тхостов, М.Д. Тявловский, А.А. Хмыль, А.Е. Хохлов, В.В. Шаталов, Г.М. Шахлевич, В.Я. Ширипов.

Кафедра постоянно разрабатывала и активно внедряла новые методические и организационные формы учебного процесса и научных исследований: филиалы кафедры на производстве, научно-производственные лаборатории двойного подчинения, наставничество и индивидуальная работа со студентами, начиная с первого курса, отраслевая лаборатория, отдел проблемной лаборатории, учебно-научно-производственные объединения, лаборатории вакуумных технологий, созданной совместно с Сианским электронным университетом (КНР), внедрение мультимедийных технологий и др. Следуя традициям ведущих университетов мира и советских вузов, кафедра стремится решать триединую задачу: объединить в базовом структурном подразделении ВУЗа – кафедре – учебный процесс, науку и воспитание. Положительным опытом этого принципа является наиболее успешная деятельность кафедры в период 1992–2002 гг., когда за кафедрой была закреплена наука.

В деятельности кафедры большое внимание постоянно уделяется тесной кооперации с промышленными предприятиями и НИИ электронно-оптического профиля, НАН Беларуси. Одним из результатов этого является участие в учебном процессе и научных исследованиях ведущих ученых и специалистов Беларуси.

Кафедра, руководимая А.П. Достанко, подготовила более 4000 инженеров технологического профиля по новым специальностям "Проектирование и производство радиоэлектронных средств", "Электронно-оптическое аппаратостроение", "Медицинская электроника" в области радиоэлектронной и медицинской техники. Подготовлено 39 докторов наук и кандидатов наук.

Разработанный комплекс принципиально новых технологических процессов изготовления различных изделий микроэлектроники, высокоинформативного и контрольно-диагностического оборудования, недифицитных жидких и газовых технологических сред, широкой гаммы металлургических сплавов и химических соединений для токопроводящих систем, прецизионного вакуумного оборудования на базе ионных и электронных пучков, НЧ-, ВЧ-, СВЧ плазмы и инфракрасного излучения; процессов и оборудования нестационарного электролиза, процессов и установок на базе ультразвуковых колебаний и лазерного излучения, большинство из которых защищены авторскими свидетельствами и патентами многих стран мира, нашли широкое применение в промышленности и научных учреждениях, таких как: ПО "Интеграл", МПО им. В.И.Ленина, НПО "Планар", ПО "Горизонт", г.Минск; ПО "Коралл", г. Гомель; ПО "Электроника", г.Воронеж; ПО "Планета", г.Новгород; завод "Озон", г. Баку, завод "Мезон", г.Кишинев; п/я Р-60П, г.Киев; НИИИТ, г. Калининград Московской обл.; ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, г. Ленинград; завод им. 50-летия СССР, г. Фрязино; опытно-экспериментальный завод, г. Грозный; НПО "Платан", г.Москва; завод "Ритм", г. Речица; ЦКБ "Пеленг", г. Минск; НИИ-40, КНР, ПО "Светлана", г. Санкт-Петербург; ВНИИМЭТ, г. Калуга, НИИ "Волна", г. Саратов и др.

Литература

- Достанко А.П.* Технология интегральных схем: Учеб.пособ. для радиотехн. спец. вузов. Мн.: Выш.шк., 1982. 206 с.
- Плазменная металлизация в вакууме / А.П. Достанко, С.В. Грушецкий, Л.И. Киселевский и др. Мн.: Наука и техника, 1983.
- Благородные металлы. Справ. изд. / Е.М. Савицкий, А.П. Достанко, Н.Б. Горина и др.; Под. ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с. (переиздана в США).
- Модификация поверхности твердых тел в неравновесной газоразрядной плазме / А.П. Достанко, М.Н. Босяков, С.А. Кухарев. Мн.: АРМИТА — Маркетинг, Менеджмент, 1996.
- Автоматизированные обучающие системы и инструментальные средства для их разработки / А.П. Достанко, С.П. Кундас, И.М. Пикуль и др. Мн.: БГУИР, 1997. 120 с.
- Компьютерное моделирование процессов плазменного напыления покрытий / А.П. Достанко, С.П. Кундас, А.Ф. Ильющенко. Мн.: Бестпринт, 1998. 212 с.
- Процессы плазменного нанесения покрытий. Теория и практика / А.П. Достанко, С.П. Кундас, А.Ф. Ильющенко, Е. Lugscheider, U. Egitt и др.; Под ред. акад. НАН Беларуси П.А. Витязя и А.П. Достанко. Мн. АРМИТА — Маркетинг, Менеджмент, 1999. 544 с.
- Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. / А.П. Достанко, С.В. Бордусов, С.П. Кундас, и др.; Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: ФУАинформ, 2000.
- Технология и техника прецизионного лазерного модифицирования твердотельных структур / А.П. Достанко, Н.К. Толочко, С.Е. Карпович и др.; Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: Технопринт, 2002. 375 с.
- Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. В 2-х т. / А.П. Достанко, С.П. Кундас и др.; Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: Бестпринт, 2002. 401 с.
- Технология производства ЭВМ / А.П. Достанко, М.И. Пикуль, А.А. Хмыль. Мн.: Выш. шк., 1994.
- Технология радиоэлектронных устройств и автоматизация производства / А.П. Достанко, А.А. Хмыль, Л.П. Ануфриев, В.Л. Ланин. Мн.: Выш. шк., 2002. 350 с.
- Медицинская электроника. Дипломное проектирование / А.П. Достанко, В.М. Бондарик, В.А. Бурский, А.Н. Осипов, Н.С. Собчук. Мн.: БГУИР, 2002.
- Технология поверхностного монтажа / А.П. Достанко, С.П. Кундас, Л.П. Ануфриев. Мн.: АРМИТА — Маркетинг, Менеджмент, 2000. 350 с.
- Бордусов С.В.* Плазменные СВЧ технологии в производстве изделий электронной техники / Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: Бестпринт, 2002. 214 с.
- Свадковский И.В.* Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий. Мн.: Бестпринт, 2002. 214 с.

Кундас С.П., Вышинский Н.В., Тявловский М.Д. Ультразвуковое пюощение лент из тугоплавких металлов, применяемых в электронной технике и приборостроении / Под ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: Бестпринт, 2001. 296 с.

Формирование газотермических покрытий: Теория и практика / А.Ф. Ильющенко, В.А. Оковитый, С.П. Кундас, Б. Форманек; Под ред. А.Ф. Ильющенко. Мн.: Бестпринт, 2002. 480 с.

Кундас С.П., Ланин В.Л., Ануфриев Л.П. Моделирование технологических процессов производства РЭС и ЭВС: Учеб. пособ. по курсам "Технология ЭВС", "Технология РЭУ и автоматизация производства". Мн.: БГУИР, 2000. 155 с.

Кундас С.П., Тонконогов Б.А., Кашко Т. А., Гринчик Н.Н. Компьютерное моделирование технологических систем: Учеб. пособ. В 2-х ч. Ч. 2. Мн.: БГУИР, 2003.

УДК 621.382.822.23.002:66

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

В.А. СОКОЛ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 10 декабря 2003

Приведены результаты работ по созданию электрохимической технологии микро- и наноэлектронных устройств, в основном гибридных интегральных микросхем и многокристальных модулей. Рассмотрены технологии алюминиевых оснований, многоуровневых систем межсоединений и алюминиевых корпусов для ГИС и СБИС. Представлены результаты работ по созданию электрохимической технологии изготовления наноэлектронных устройств, таких, как матричные управляемые автоэмиссионные катоды и транзисторы, работающие на основе квантового эффекта одноэлектронного переноса.

Ключевые слова: анодирование, алюминий, пористый оксид алюминия, наноэлектронные устройства.

Введение

Интенсивно возрастающие требования к функциональной сложности радиоэлектронных устройств, улучшение или сохранение их массогабаритных характеристик и надежности вызывает необходимость постоянного поиска новых, эффективных конструктивно-технологических решений. В БГУИР (МРТИ) начиная с 1975 г. сформулировано и развивается направление – электрохимическая технология микро- и наноэлектронных устройств, в основном гибридных интегральных микросхем и многокристальных модулей [1, 2]. В работе приводятся основные результаты исследований, выполненных в рамках этого направления к настоящему времени.

Алюминиевые основания

Главным конструктивным, несущим элементом любого микроэлектронного устройства является основание, на котором монтируются все функциональные элементы. Это классические печатные платы, диэлектрические (ситалл, керамика, поликор, полиимид, стекло) и металлические (сталь, медь, алюминий, титан и др.) основания гибридных интегральных микросхем и многокристальных модулей. В БГУИР разработана и продолжает совершенствоваться электрохимическая технология создания алюминиевых оснований [3]. Выбор алюминия связан прежде всего с тем, что он является единственным металлом, на котором методом анодирования можно вырастить высококачественный диэлектрический слой оксида алюминия толщиной до нескольких сотен микрон. В общем процесс изготовления алюминиевых оснований включает в себя подготовку поверхности алюминиевых пластин до уровня 13-14-го класса поверхности, анодирование в водных растворах серной, щавелевой, фосфорной и других кислот, в которых оксид алюминия частично растворяется. Процесс анодирования позволяет получить на поверхности алюминиевой пластины пористый оксид алюминия толщиной от долей до сотен микрон. Далее

поры оксида различными способами заполняются диэлектрическим материалом. Такой оксид в зависимости от режимов формирования имеет значение диэлектрической постоянной в пределах 4 - 9 и пробивное напряжение при толщине оксида 200 мкм составляет 5 - 10 кВ.

Основания могут быть использованы для изготовления гибридных микросхем и многокристалльных модулей по любой из известных тонкопленочных и толстопленочных технологий с низкой (200 - 300°C) температурой вжигания паст. Такие изделия обладают повышенной удельной рассеиваемой мощностью и механической прочностью. В оксиде могут быть сформированы контактные переходы на алюминиевую основу для разводки питания схемы и локальные места для установки, например, мощных активных элементов или СБИС [4]. Применение таких оснований весьма перспективно в устройствах СВЧ. Дело в том, что с увеличением рабочей частоты толщина диэлектрического основания должна уменьшаться и в диапазоне выше 50 ГГц она составляет 200 - 300 мкм. Изготовить такие основания в принципе возможно, однако они дорогие и их площадь из-за низкой механической прочности весьма ограничена. Дальнейшее увеличение частоты еще больше усугубляет ситуацию. Еще в 1979 г. на Всемирной конференции по радиочастотам был утвержден план использования миллиметрового диапазона волн выше 40 ГГц, который предусматривал широкое развитие техники крайне высоких частот (30 - 300 ГГц) и гипервысоких частот (300 - 3000 ГГц). В связи с этим применение алюминиевых оснований с указанным выше диапазоном толщин диэлектрического слоя сейчас рассматривается как единственный, готовый к использованию вариант [5].

Многоуровневая система межсоединений

Для дальнейшего развития этих работ в БГУИР разработана и продолжает совершенствоваться электрохимическая технология создания многоуровневой системы межсоединений (МСМ). Ее аналогом послужила технология создания планарной системы *одноуровневых* межсоединений, которая появилась в 1971 г. [6]. Она заключается в том, что на поверхность диэлектрического основания напыляют пленку алюминия, проводят маскирование поверхности будущих дорожек и алюминий между дорожками электрохимическим анодированием превращают в оксид алюминия (Al_2O_3) в отличие от известных технологических решений, когда металл между проводящими дорожками вытравливается. Эта идея была развита в БГУИР [1,2] и к настоящему времени получены следующие результаты. Создана технология *многоуровневой* системы межсоединений [7,8], в которой решены вопросы планаризации каждого уровня, формирование межуровневых контактных переходов без использования процесса травления межуровневого диэлектрика и лужения алюминиевых монтажных площадок [9]. Она позволяет создавать МСМ с шириной дорожек металлизации и расстоянием между ними 5 мкм и более. Классическое количество планарных уровней - 5 (два сигнальных, две шины питания и один монтажный). Пробивные напряжения между дорожками металлизации на одном уровне и между уровнями составляют более 100 В. Толщина дорожек – до 5 мкм. Развитием этой технологии явилась разработка конструктивно-технологических методов создания МСМ со встроенными в ее объем пассивными тонкопленочными элементами, резисторами и конденсаторами [11]. Резисторы могут быть изготовлены на основе пленок Та и ТаAl и любых известных резистивных материалов, а конденсаторы – на основе оксидов вентильных металлов (Al, Ta, Nb, Ti). На рис. 1 показаны фотографии многокристалльных модулей с многоуровневой планарной системой межсоединений, изготовленных по разработанной технологии.

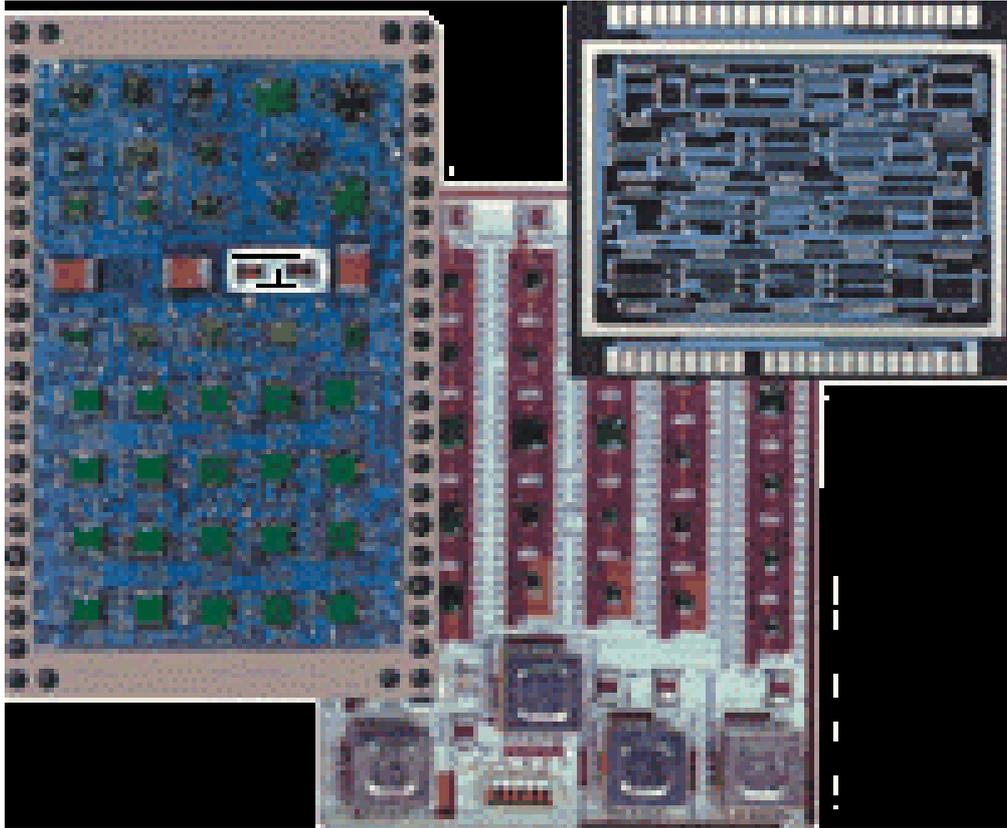


Рис. 1. Фотографии многокристальных модулей с многоуровневой планарной системой межсоединений, изготовленных по электрохимической технологии

Алюминиевая система межсоединений проигрывает по величине сопротивления медным межсоединениям и ее применение в ряде случаев ограничено. Поэтому был разработан технологический процесс планарной МСМ, в которой вместо алюминиевых дорожек формируются медные. Изоляция между дорожками металлизации и уровнями обеспечивается электрохимическим анодным оксидом алюминия. Последовательность базовых операций состоит из последовательного напыления пленки тантала и алюминия, полного сквозного (до тантала) превращения алюминия в пористый оксид методом анодирования, формирования на поверхности оксида маски в местах будущей изоляции между дорожками, травления оксида до тантала, электрохимического осаждения меди в вытравленные канавки до заполнения. Так получают первый планарный уровень медных межсоединений. Для формирования следующего уровня операции повторяют. Важно отметить, что в разработанной нами медной системе межсоединений планаризация впервые достигается за счет электрохимического осаждения и травления меди без применения в подобных системах весьма дорогостоящего процесса химико-механической полировки.

Алюминиевые корпуса

Использование основных принципов электрохимической технологии анодирования алюминия оказалось весьма эффективным и для создания корпусов гибридных и полупроводниковых микросхем [11]. На рис. 2 представлен вариант корпуса гибридной ИС с алюминиевой подложкой в качестве несущей конструкции. Такое конструктивно-технологическое решение дает возможность исключить металлостеклянный корпус, сократить число сборочных операций и в 2-3 раза улучшить характеристики микросборки.

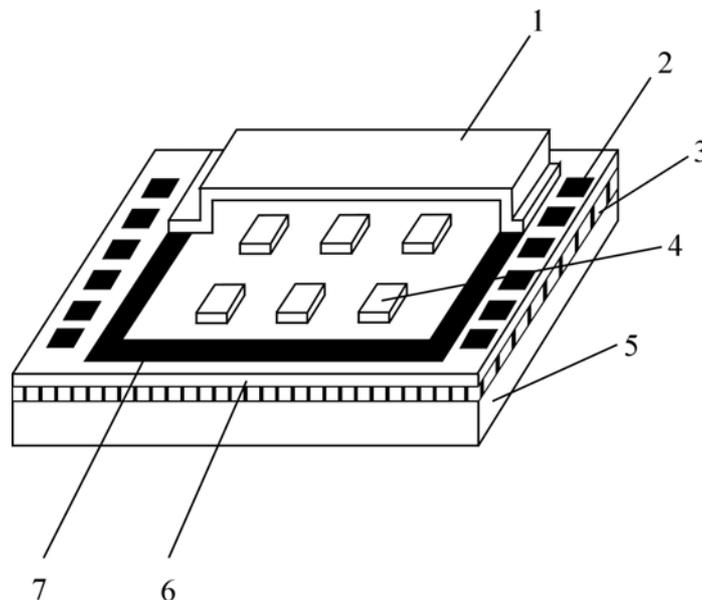


Рис. 2. Алюминиевый корпус гибридных интегральных схем: 1 — металлическая крышка, припаиваемая к ободку 7; 2 — контактные площадки внешних выводов; 3 — слой диэлектрика; 4 — кристаллы БИС; 5 — алюминиевое основание; 6 — двухуровневая система межсоединений; 7 — изолированный луженый металлический ободок

Электрохимическая технология позволяет изготавливать также алюминиевые кристаллоносители и корпуса для СБИС. Один из вариантов такого корпуса показан на рис. 3.

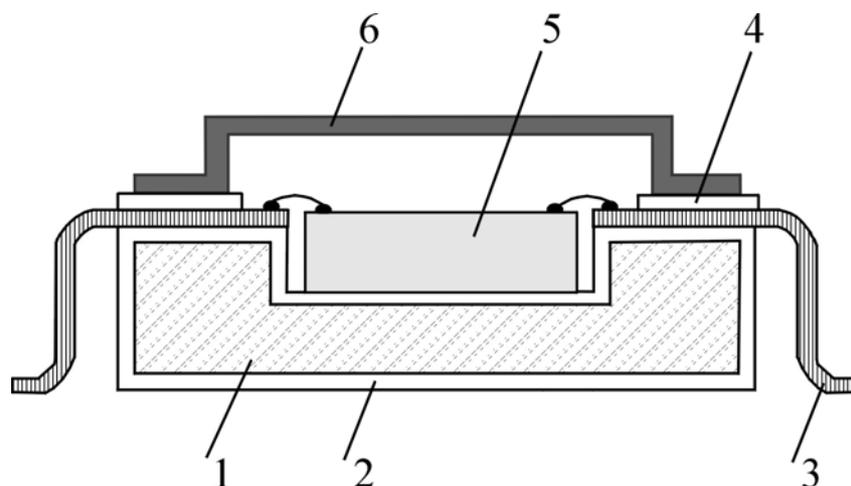


Рис. 3. Алюминиевый корпус СБИС

Методом химического травления или электроэрозионным способом в алюминиевой пластине заготовки 1 формируют углубление под кристалл СБИС. Проводят глубокое пористое анодирование для создания сплошного диэлектрического слоя 2. Методом фотолитографии и травления отдельно изготавливают выводную рамку 3, которую затем приклеивают к основанию корпуса и прижимают анодированной алюминиевой рамкой 4. В углубление устанавливают кристалл СБИС 5, производят соединение контактных площадок кристалла с гибкими выводами. Далее к алюминиевой рамке приклеивают крышку 6 корпуса. Вместо клеевого соединения крышки и выводов возможно использование стекла. На рис. 4 представлены фотографии алюминиевых корпусов, изготовленных по указанной технологии.

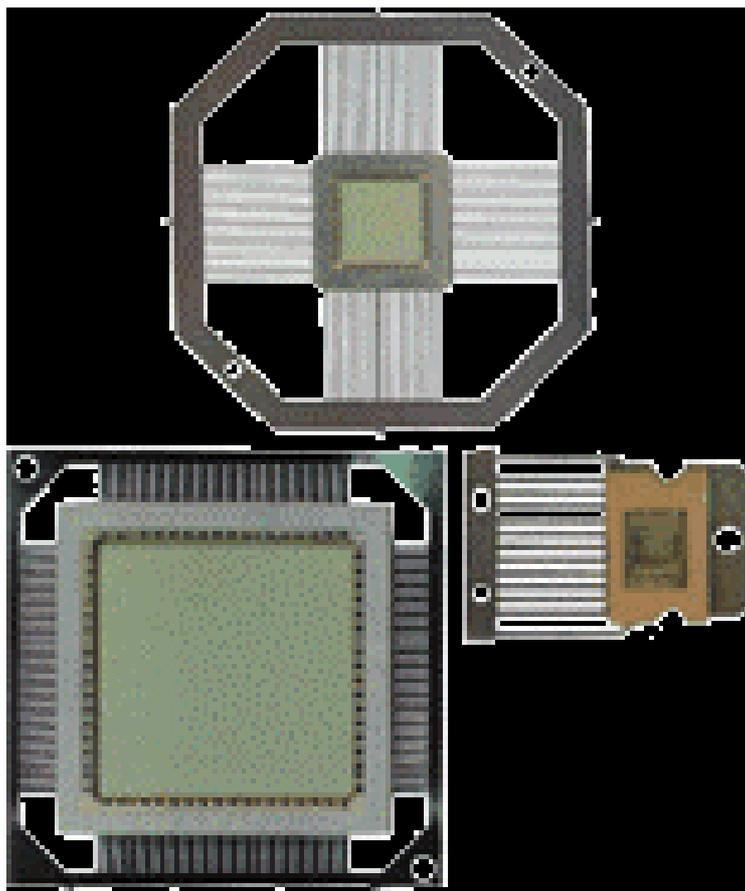


Рис. 4. Фотографии алюминиевых корпусов, изготовленных по электрохимической технологии

Управляемые матричные автоэмиссионные катоды на основе пористого оксида алюминия

Автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) — это источники электронов, принцип работы которых основан на явлении автоэлектронной эмиссии, т. е. на туннелировании электронов под действием приложенного электрического поля через потенциальный барьер на границе раздела "твердое тело – вакуум". Вероятность такого туннелирования определяется высотой потенциального барьера (работой выхода) и величиной приложенного электрического поля. Для получения автоэмиссионного тока с поверхности катода требуется создать напряженность поля $10^7 - 10^8$ В/см. Для типичного значения работы выхода 4,5 эВ при этом достигается плотность тока $\sim 10^7$ А/см². Предельные значения плотности тока могут достигать 10^{10} А/см². Очевидно, что такие значительные поля невозможно создать из-за пробоя (даже в очень высоком вакууме), если область однородного поля будет превышать площадь, большую нескольких квадратных микрон. Именно поэтому автоэлектронная эмиссия реализуется только на катодах в форме острия или лезвия. Подобные катоды весьма привлекательны: они обладают очень большой плотностью тока, не требуют подогрева, практически безынерционны. Для применения устройств с автоэлектронной эмиссией в качестве элементов радиотехнических устройств весьма важно, что вольтамперная характеристика автокатодов сильно нелинейна.

Спектр применения автоэмиссионных катодов чрезвычайно широк: от приборов вакуумной электроники до эффективных источников света различного назначения. Но, пожалуй, самая перспективная область – плоские автоэмиссионные дисплеи для мониторов и телевизоров, не уступающие электронно-лучевым дисплеям по разрешению и яркости. Для таких применений необходимо формировать большие матрицы автоэмиссионных катодов. Для этих целей могут использоваться высокоупорядоченные нанопористые структуры анодного оксида алюминия, в котором поры заполнены металлом.

Алюминий высокой степени чистоты при обработке методом двухступенчатого анодирования образует высокоупорядоченные плотноупакованные матрицы нанопор в оксиде алюминия с диаметром пор от 1 до 200 нм и более, расстоянием между порами, равным двум их диаметрам, и высоким соотношением глубины пор к их диаметру от 1 до 10 000 и более. Для создания автоэмиссионных катодов такие матрицы заполняют металлом их электрохимической обработкой в растворах солей металлов [12]. Управляющий электрод (сетка) формируется в результате вакуумного напыления металла на поверхность стенок пор и позволяет управлять потоком электронов. Используя различные технологические приемы, над поверхностью катодов можно создать анод и получить фактически аналог электронной лампы, а формируя такие микролампы в локальных местах и соединяя их соответствующим образом, можно реализовать вакуумную БИС. На рис. 5 показаны микрофотографии полученных структур, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

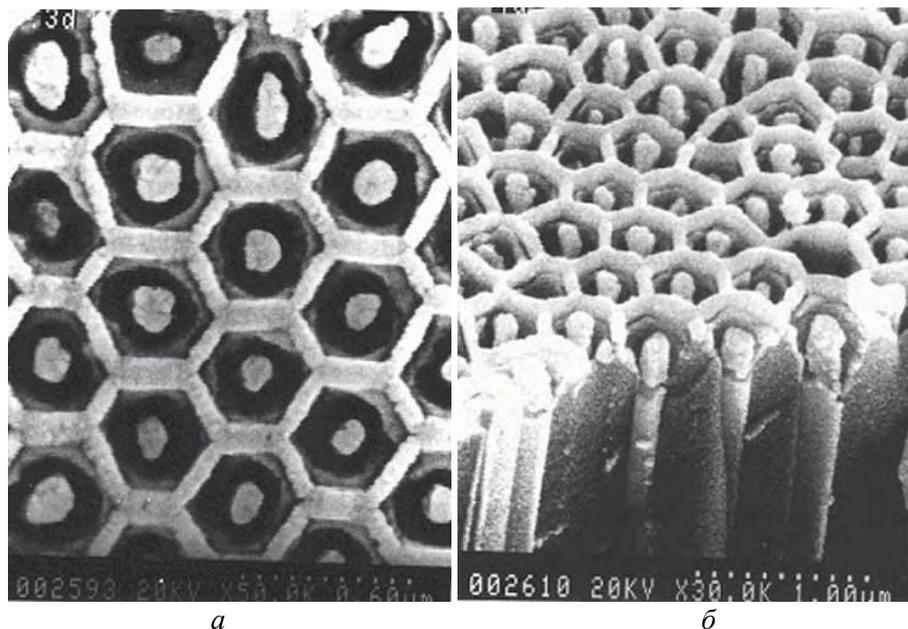


Рис. 5. Высокоупорядоченные матрицы пор в анодном диоксиде алюминия, заполненные никелем: *a* — вид сверху; *б* — поперечное сечение

Поперечное сечение матричных автоэмиссионных катодов с контрольным электродом схематически представлено на рис. 6.

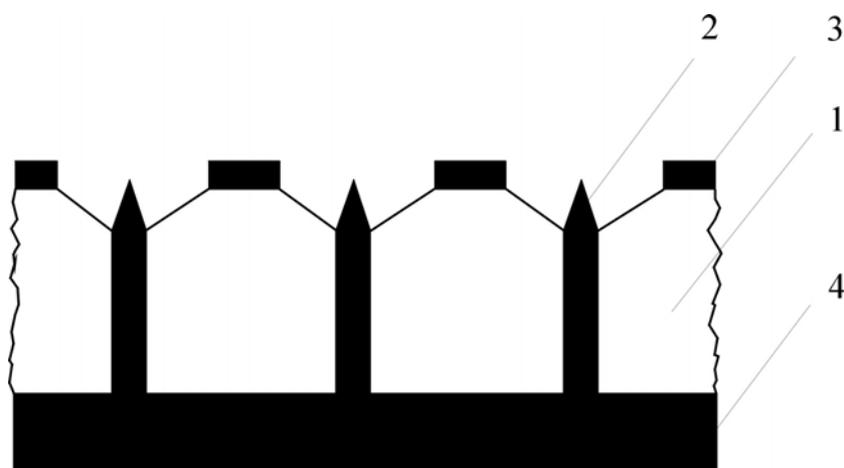


Рис. 6. Поперечное сечение матричных автоэмиссионных катодов с управляющим электродом: 1 – диэлектрическая матрица анодного оксида алюминия; 2 – металлические эмиттеры; 3 – управляющий электрод; 4 – металлическая подложка

Одноэлектронные транзисторы на основе анодного пористого оксида алюминия

Если между двумя проводниками создать очень малого размера слой изолятора (туннельный переход), то, согласно основным принципам квантовой механики, электроны могут переходить через изолятор с одного проводника на другой – "туннелировать". В отличие от обычного движения электронов в проводнике, которое зависит лишь от их коллективных свойств, при туннелировании проявляются индивидуальные характеристики каждой частицы. Электроны проходят через слой изолятора по отдельности и это позволяет зарегистрировать перемещение с проводника на проводник даже одного из них. Ведь с точки зрения радиоэлектроники туннельный переход – это простейший конденсатор, а туннелирование электронов приводит к небольшой перезарядке такого конденсатора и, следовательно, к изменению на нем напряжения. Если площадь и соответственно емкость перехода достаточно малы, то перезарядка даже на один элементарный заряд приведет к заметному скачку напряжения.

Управление единичным электроном было впервые продемонстрировано Милликемом еще в самом начале столетия, но в твердотельных схемах не осуществлялось до конца 80-х годов, несмотря на несколько ранних основополагающих работ [13-16]. Главной причиной этой задержки является то, что управление требует воспроизводимого формирования диэлектрических туннельных промежутков и их точного расположения по отношению к внешним электродам. Необходимые процессы нанотехнологии были разработаны только в последние два десятилетия, что привело к интенсивному развитию одноэлектроники, основанной на эффекте коррелированного одноэлектронного транспорта [17,18]. Теория описанных явлений создавалась усилиями многих ученых, но решающий вклад в нее внес московский физик К.К. Лихарев, который теоретически рассчитал, а потом экспериментально обнаружил эффект одноэлектронного туннелирования.

Предположим, что какой-то из электронов перешел сквозь изолятор незаряженного перехода. При этом на переходе сразу же появится напряжение, препятствующее движению следующих частиц, – проскочивший электрон своим зарядом отталкивает собратьев. Это явление было названо кулоновской блокадой. Из-за блокады очередной электрон пройдет через изолятор только тогда, когда предыдущий удалится от перехода. В результате частицы станут перескакивать с проводника на проводник через определенные промежутки времени, а частота таких перескоков, – одноэлектронных колебаний – будет равна величине тока, деленной на заряд электрона. Теперь представим, что удалось получить систему из двух последовательно соединенных переходов, nanoостровков металла, и туннельный слой изолятора, отделенный от подводящих к нему с двух сторон проводников. От заряда на островке будет зависеть проницаемость обоих переходов, значит, меняя этот заряд, нетрудно управлять током через систему. На таких устройствах (одноэлектронных транзисторах) можно построить почти любую схему – аналоговую или цифровую. Туннельный переход в указанной системе происходит $\sim 10^{12}$ раз в секунду. Это теоретически позволяет создавать микросхемы, работающие на частотах 100 - 1000 ГГц, но при этом они будут потреблять очень мало энергии (на несколько порядков меньше, чем современные полупроводниковые), несмотря на высокую плотность элементов. Последнее обстоятельство предотвратит угрозу сбоев в работе из-за перегрева, что является огромной проблемой для полупроводниковых схем.

Если за счет теплового движения частица приобрела достаточно большую энергию, она может прорвать кулоновскую блокаду. Поэтому для каждого одноэлектронного устройства существует своя критическая температура, выше которой она перестает работать. Эта температура обратно пропорциональна площади перехода: чем меньше его емкость, тем больше скачок напряжения и тем выше барьер кулоновской блокады.

Первый туннельный одноэлектронный транзистор, работающий при сверхнизких температурах, был построен в МГУ им. М.В. Ломоносова (одновременно это же сделали американцы). Однако сверхнизкие температуры вблизи нуля по шкале Кельвина неприемлемы при массовом производстве каких бы то ни было устройств. Гораздо больший интерес представляют транзисторы, функционирующие при комнатной температуре (около 20°C). Для этого требуется уменьшить размеры их функциональных элементов до нескольких нанометров.

Методы, используемые в области исследований (главным образом, сканирующая туннельная микроскопия), позволяют получить одноэлектронный транзистор требуемого размера. Однако такие методы практически невозможно применить в масштабах всей пластины или хотя бы на уровне отдельного чипа из-за их очень низкой скорости. Разработка процессов нанотехнологии на этой основе для производства СБИС (например, одновременное сканирование несколькими электронными пучками) определенно потребует многолетней работы и огромных финансовых затрат. Поэтому было даже высказано опасение, что потенциальные замечательные возможности ОЭТ никогда не будут реализованы из-за технологических и/или экономических ограничений [19].

Однако выход есть. Нами для создания многоостровковых одноэлектронных транзисторов, работающих при комнатной температуре, предложено использовать указанные выше самоорганизованные наноразмерные структуры пористого оксида алюминия, заполненные металлом. На рис. 7 показаны конструкции многоостровковых одноэлектронных транзисторов, изготавливаемых по указанной технологии.

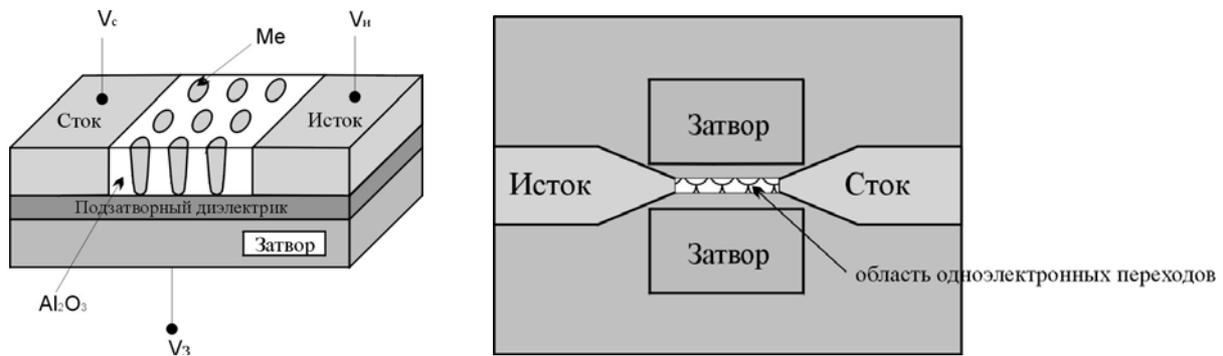


Рис. 7. Конструкции одноэлектронных транзисторов на основе самоорганизованных наноразмерных матриц пористого оксида алюминия, заполненных металлом

Как видно из рисунка, данная технология позволяет создавать различные конструкции одноэлектронных транзисторов, в которых управляющий электрод (затвор) будет располагаться в одной плоскости с электродами исток-сток или ниже исток-стоковых областей и формироваться до изготовления многоостровковых одноэлектронных матриц. Данным способом многоостровковые одноэлектронные транзисторы могут создаваться одновременно на всей пластине и даже на партии пластин групповым способом, как и традиционные полупроводниковые схемы. Традиционные методы фотолитографии, используемые в современной технологии микроэлектроники, могут быть использованы для формирования электродов затвора, истока и стока. Кроме того, предлагаемый метод хорошо совместим с технологией традиционной кремниевой микроэлектроники и подходит для интегрирования транзисторов в схему. При этом нет необходимости разрабатывать новые процессы технологии создания микросхем.

Следует отметить, что СБИС на основе одноэлектронных транзисторов, создаваемых предлагаемым способом, могут создаваться не только на кремниевом, но и практически на любом основании - диэлектрическом или металлическом. Все это принципиально изменяет представление о конструкции и технологии не только СБИС, но и вообще радиоэлектронных изделий.

Это только первый шаг к реальному осуществлению недорогого ОЭТ, работающего при комнатной температуре и подходящего для промышленного использования. В результате выполнения проекта ожидается, что будут разработаны и исследованы опытные образцы ОЭТ.

ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY FOR MICRO- AND NANOELECTRON DEVICES

V.A. SOKOL

Abstract

Results of electrochemical technology creating of micro- and nanoelectronics facilities mainly hybrid microcircuits and multichip packages are cited. Aluminium substrates, multiple-level system of interconnections and aluminium frames for VLSI-circuits technologies are viewed. Results of electrochemical technology creating of nanoelectronics facilities such as operated matrix field-emission cathodes and transistors, based on single-electron transport quantum effect are presented.

Литература

1. *Сокол В.А.* Конструктивно-технологические методы создания гибридных микросхем на основе алюминия и его анодных оксидов: Дис. ... д-ра техн. наук. Мн.:МРТИ, 1988.
2. *Лабунов В.А., Сокол В.А.* Электрохимическая алюмооксидная технология в микроэлектронике // Техника средств связи. Сер. ТПО. 1988. Вып. 3. С.30-39.
3. *Сокол В.А., Воробьева А.И., Игнашев Е.П.* Алюминиевые подложки. Пат. РБ № 1998114, 1998.
4. *Сокол В.А., Воробьева А.И.* Многокристалльные модули на анодированной алюминиевой подложке // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2002. С. 40-45.
5. *Кренделев А.Е.* Технологические средства изготовления микрополосковых линий для ГИС КВЧ-диапазона // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2002. С. 33-39.
6. Повышение надежности двухслойных соединений благодаря применению анодированного алюминия // Электроника. 1971. Т.44, №7. С. 13-14.
7. *Labunov V.A., Sokol V.A., Parkun V.M., Vorobyova A.I.* Process for making multilevel interconnections of electronic components. Pat. USA № 5580825, 1993.
8. *Sokol V.A., Parkun V.M., Vorobyova A.I., Labunov V.A.* Metod of making multilevel interconnections of electronic parts. Pat. USA №5880021, 1999.
9. *Сокол В.А., Гринис Л.М.* Способ получения паяемого покрытия на тонких пленках алюминия. Пат. РБ №4492, 2002.
10. *Сокол В.А., Воробьева А.И., Уткина Е.А.* Резистивно-коммутационная тонкопленочная микросхема и способ ее изготовления. Пат. РБ №19981193, 1998.
11. *Lezenes S., Sokol V.A., Labunov V.A.* Multilevel interconnections of electronic components. Pat. USA № 6069070, 2000.
12. *Sokol V.A., Kuraev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M.* Fabrication and performance simulation of nanodimensional matrix field-emission cathodes. in: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, ed. Borisenko V.E., Filonov A.V., Gaponenko S.V., Gurin V.S. 1999. PP.280-286.
13. *Gorter C.J.* A possible explanation of the increase of the electric resistance of thin metal films at low temperatures and small field strength // Physica. 1951. Vol.15. P.777.
14. *Neugebauer C.E. and Webb M.B.* Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films // J. Appl. Phys. 1962. Vol.33. PP.74.
15. *Lambe J. and Jaklevich R.C.* Charge-quantization studies using tunnel capacitor // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol.22. P. 1371.
16. *Kulik I.O. and Shekhter R.I.* Kinetik phenomena and charge discreteness effects in granular media // Sov. Phys. JETP. 1975. Vol.41. P.308.
17. *K.K. Likharev.* Correlated discret transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions // IBM J. Res. Devel. 1988. Vol.32. P.144.
18. Single Charge Tunneling, ed. By H. Grabert and M.H. Devoret, New York Plenum, 1992.
19. *Likharev K. K.* Single-Electron Devices and Their Applications // Proc. IEEE. 1999. Vol.87. P.606.

УДК 621.315.5.592.3

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

С.К. ЛАЗАРУК, А.А. ЛЕШОК, П.В. ЖАГИРО, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 23 октября 2003

Проанализировано развитие светоизлучающих диодов на основе наноструктурированного пористого кремния. Рассмотрены электрофизические свойства изучаемых светодиодов и физические явления, определяющие эти свойства. Обсуждены перспективы использования наноструктурированного пористого кремния в оптоэлектронных интегральных схемах.

Ключевые слова: пористый кремний, светодиод, оптические межсоединения.

Введение

Кремний, будучи основным материалом микроэлектроники, не нашел широкого применения в оптоэлектронных интегральных схемах из-за непрямозонного характера его запрещенной зоны. Однако после обнаружения эффективной фотолюминесценции в пористом кремнии (ПК) появилась надежда развития и кремниевой оптоэлектроники [1-3]. Особенно это актуально для создания оптических межсоединений в кремниевых чипах, так как традиционные металлические межсоединения по причине РС-задержек не способны работать в гигагерцевом диапазоне частот.

Основная проблема реализации кремниевых оптических межсоединений связана с изготовлением эффективного светоизлучающего элемента. Достижения последних лет убеждают в перспективности использования светодиодов на ПК для этих целей. Нами экспериментально показано, что такие светодиоды способны работать с эффективностью более 1 % [4] при стабильности светоизлучения более 1000 ч [5]. Временные задержки при этом составляют несколько наносекунд [6]. Достигнутый уровень параметров позволяет рассматривать такие устройства как перспективные для развития кремниевой оптоэлектроники.

В данном обзоре нами проведен анализ развития светоизлучающих диодов на ПК, обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований и рассмотрены возможности их практического использования в электронике. Особо следует отметить, что большая часть работ и обзоров [7] по светодиодам на пористом кремнии посвящена приборам, работающим при прямом смещении, в то время как лучшие значения эффективности [3, 4], стабильности [5] и быстродействия [6, 8] светоизлучения были получены при обратном смещении в режиме лавинного пробоя контакта металл-ПК. В связи с этим в данной работе основное внимание уделено именно лавинным светодиодам на основе ПК.

Состояние проблемы

Первые светодиоды на пористом кремнии были продемонстрированы немецкими учеными в 1991 г. [9]. ПК был сформирован на кремниевой подложке n -типа проводимости. Полупрозрачный золотой электрод, осажденный на ПК, обеспечивал выпрямляющий контакт Шотт-

ки. Излучение наблюдалось при обоих полярностях смещающего напряжения с максимумом интенсивности на длине волны 650 нм. Особо авторы отметили, что эффективность излучения при отрицательном напряжении смещения превышала аналогичную величину при прямом смещении. Квантовая эффективность этих светодиодов находилась в диапазоне 10^{-5} - 10^{-6} , а время жизни составляло от 45 мин до 100 ч, после чего имели место деградация параметров и затухание электролюминесценции [9, 10].

Значительное улучшение эффективности и стабильности лавинных светодиодов было достигнуто в 1995 г. благодаря формированию частично окисленного ПК анодированием в переходном режиме [11]. В этом случае пассивирующий слой оксида на поверхности ПК, а также дополнительный пассивирующий слой анодного оксида алюминия поверх пленки ПК обеспечивали стабильную работу лавинных светодиодов более 1000 ч. Квантовая эффективность светоизлучения в контакте Шоттки на основе алюминиевого электрода и пленки ПК составила 10^{-3} - 10^{-4} [5, 12].

В 1998 г. конструкция светодиода на основе частично окисленного ПК была модернизирована группой из Австралии [13]. Замена непрозрачного алюминиевого электрода на полупрозрачный серебряный электрод позволила увеличить эффективность лавинного светодиода до $0,5 \cdot 10^{-2}$ [13].

В 2000 г. японские исследователи сообщили о создании обратносмещенного светодиода на основе частично окисленного ПК с квантовой эффективностью $1,1 \cdot 10^{-2}$ [3]. Увеличение эффективности было достигнуто за счет модернизации технологии изготовления светодиодов. В частности, дополнительная операция электрохимического анодного окисления была использована, чтобы избирательно уменьшить размеры кремниевых наночастиц до значений, при которых проявляется эффект квантового ограничения, и тем самым достичь более однородного распределения размеров кремниевого "скелета" [3].

Недавно было показано, что эффективность $1,2 \cdot 10^{-2}$ может быть достигнута за счет использования импульсного режима работы светодиода [4]. Импульсный режим позволяет избежать эффектов терморазогрева структуры, приводящих как к снижению эффективности, так и к катастрофическим разрушениям диодных наноструктур [4].

Следует отметить, что на пути совершенствования параметров светодиодов (рис. 1) все группы исследователей использовали предшествующий опыт и модернизировали отдельные детали конструкции или технологию. Так, все лавинные светодиоды были получены на кремниевой подложке *n*-типа, что объясняется более высоким значением барьера Шоттки на этом материале по сравнению с *p*-типом [14]. Далее были выбраны подложки с максимальным уровнем легирования для достижения минимального последовательного сопротивления светодиодов [5] и после 1995 г. все группы использовали этот материал в качестве исходного. Технологический процесс изготовления пористого кремния должен обеспечивать однородное распределение размеров кремниевых наночастиц при толщине слоя не более 1 мкм [5]. Поэтому использовался процесс частичного окисления пористого кремния для пленок субмикронных толщин [3-6].

Кроме рассмотренных выше конструкций, следует отметить и другие, которые, хотя и не обладают рекордными параметрами, важны с точки зрения их практического применения. Так, лавинные светодиоды могут быть сформированы на различных видах кремния, включая пористые слои на поликристаллическом [15] и аморфном кремнии [16]. К тому же такие светодиоды были сформированы на прозрачных подложках, в частности на сапфировых [17] и стеклянных [18].

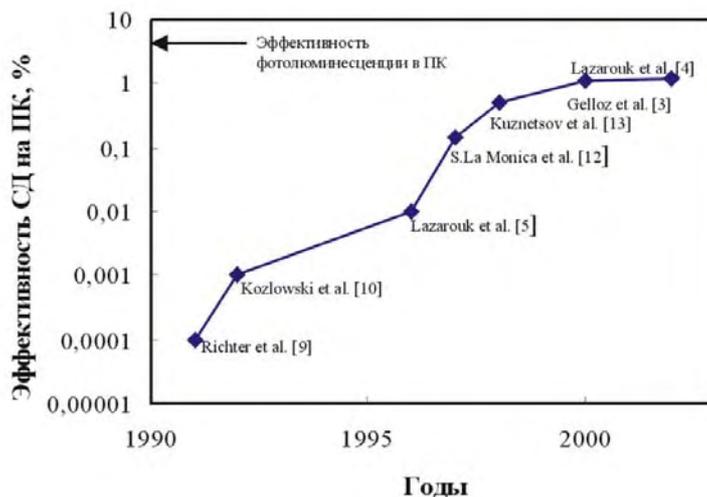


Рис. 1. Рост эффективности лавинных светодиодов на основе нанокристаллического ПК по мере их совершенствования

Электрофизические свойства лавинных светодиодов на ПК

Ниже будут представлены электрофизические свойства лавинных светодиодов на основе ПК и обсуждены явления в исследуемых наноструктурах. Процесс изготовления исследуемых структур подробно был описан в работе [5], поэтому мы приведем лишь основные технологические этапы. Светоизлучающие диоды формировали на кремниевых подложках *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см. ПК толщиной 0,5-1,0 мкм получали анодированием в 1 %-ном водном растворе плавиковой кислоты при плотности тока формовки 4 мА/см². В процессе анодирования рабочая поверхность кремниевой подложки освещалась вольфрамовой лампой мощностью 100 Вт с расстояния 10 см. Толщина пленки ПК составляла 1 мкм. На поверхность пористого слоя осаждали пленку алюминия, после чего при помощи операций фотолитографии и сквозного электрохимического анодирования алюминия формировали металлические электроды площадью 0,3 мм². Структура сформированного таким образом прибора показана на рис. 2. Для записи спектров фото- и электролюминесценции использовали соответственно кремниевый и германиевый фотоприемники для видимого и инфракрасного диапазонов.

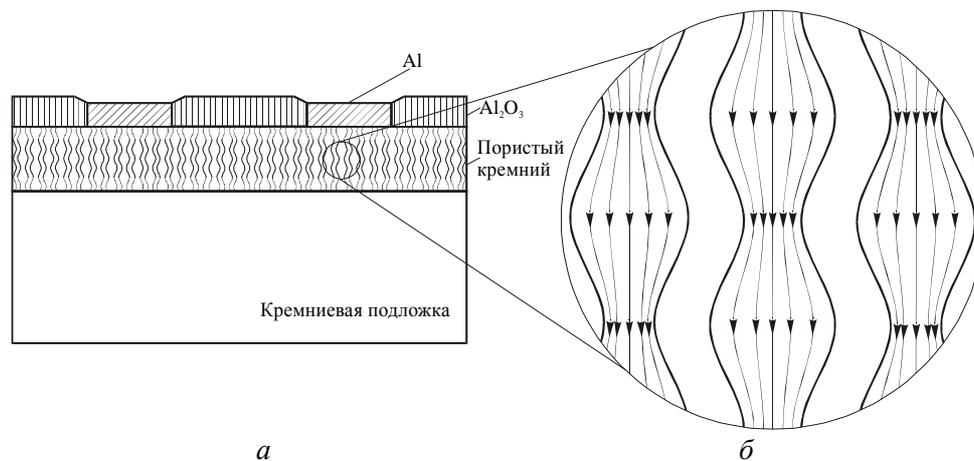


Рис. 2. Светоизлучающий диод на основе пористого кремния (а) и схематичное распределение силовых линий электрического поля в пористом кремнии *n*-типа (б)

Измерение вольтамперных характеристик сформированных структур показало устойчивые выпрямляющие свойства контактов. При смещении в 1 В коэффициент выпрямления достигает величины 2000, что позволяет говорить о наличии барьера Шоттки между ПК и алюминиевыми электродами. Специально следует отметить, что интенсивность электролюминесценции при обратном смещении значительно превосходит аналогичную величину при прямом смещении. Причем эта особенность наблюдалась как для первых светодиодов на основе Шоттки контакта металл-ПК [7], так и в сообщении [3], где достигнута внешняя квантовая эффективность более 1 %. Такой эффект является необычным для традиционных светодиодов на основе однородных полупроводниковых материалов, у которых инжекция неосновных носителей при прямом смещении обеспечивает более высокую эффективность светоизлучения по сравнению с механизмами инжекции при обратном смещении [19]. По нашему мнению, такое несоответствие может быть объяснено уникальной регулярной структурой пористого кремния *n*-типа. Как показано на рис. 2,б, структуру ПК *n*-типа можно представить как регулярную цепь нанокристаллитов с размерами, достаточно малыми для проявления эффекта квантового ограничения (менее 5 нм), и с размерами, где данный эффект не наблюдается (более 5 нм) [20]. При распространении электрического поля через такую структуру в нанокристаллитах минимального размера будет наблюдаться эффект "сгущения" силовых линий, т. е. эффект локального увеличения напряженности электрического поля в этих местах. Как известно, высокая напряженность электрического поля является причиной возникновения "горячих" носителей заряда, вызывающих эффекты ударной ионизации и лавинного умножения, в результате чего происходит генерация электронно-дырочных пар и их последующая рекомбинация с испусканием фотонов. Таким образом, регулярная структура ПК *n*-типа обеспечивает условия, благоприятные для развития эффектов ударной ионизации, чего нет в полупроводниковых материалах с однородной структурой.

На рис. 3 представлены спектры фото- и электролюминесценции исследуемых структур. Спектры электролюминесценции измерялись для различных значений обратных токов через светодиоды. Спектр фотолюминесценции находится в видимом диапазоне и имеет максимум на длине волны 575 нм, в то время как спектры электролюминесценции имеют два пика на длине волны 650 и 1150 нм, перекрывая как видимый, так и инфракрасный диапазоны. Различия спектров фото- и электролюминесценции в видимой области может быть объяснено особенностями электролюминесценции при лавинном пробое полупроводников. В частности, сдвиг пика электролюминесценции в низкоэнергетическую область является типичным для всех полупроводниковых материалов [21]. Также типичными для лавинных светодиодов являются широкие спектры электролюминесценции, так как наряду с рекомбинационными переходами зона-зона имеют место внутризонные переходы носителей заряда с высокоэнергетических на низкоэнергетические уровни. Отсутствие фотолюминесценции в инфракрасном диапазоне объясняется непрямозонной природой светоизлучающих переходов в кремниевых нанокристаллитах больших размеров. В случае электролюминесценции наряду с генерацией электронно-дырочных пар при лавинном пробое имеет место разогрев материала, что вызывает генерацию фононов. Таким образом, появляются условия для светоизлучающих переходов с участием третьей частицы - фонона. Сдвиг пика электролюминесценции на 1150 нм по сравнению с шириной запрещенной зоны кремния 1100 нм, как уже отмечалось, типичен для всех полупроводниковых материалов при лавинном пробое. Измерения спектров электролюминесценции при различных обратных токах показали, что интенсивность излучения в видимом диапазоне пропорциональна квадрату тока, в то время как интенсивность электролюминесценции в инфракрасном диапазоне пропорциональна току. Эта особенность еще раз подтверждает предположение о различных механизмах светоизлучения в видимом и инфракрасном диапазонах.

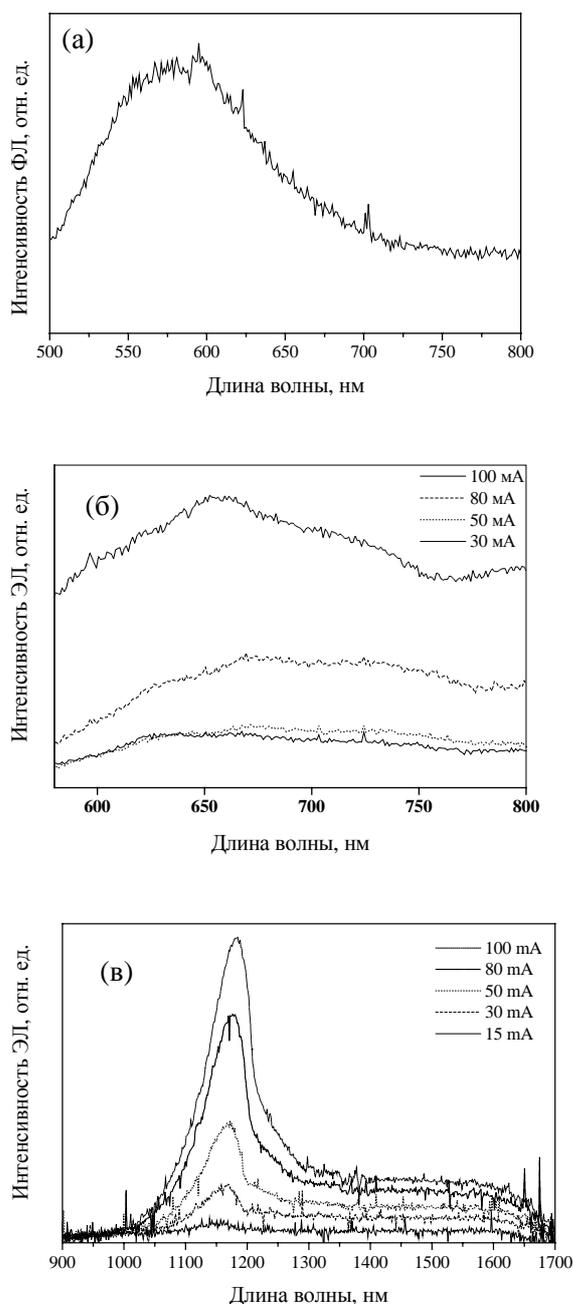


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции (а) и электролуминесценции видимого (б) и ИК (в) диапазонов

электронно-дырочных пар в нанокристаллитах, где проявляется эффект квантового ограничения. Как следует из проведенных исследований, эффективность светоизлучения увеличивается с ростом обратного тока. Однако рост обратного тока ограничивается наступлением необратимого теплового пробоя. Эта проблема может быть решена за счет эффективного отвода джелевого тепла.

На рис. 4 показана энергетическая зонная диаграмма исследуемой структуры, где представлены различные механизмы излучения света, которые могут быть описаны следующей феноменологической моделью. При подаче напряжения обратного смещения (до 3-4 В) на контакт металл-ПК через него протекает незначительный обратный ток экстракции неосновных носителей заряда. По мере роста смещающего напряжения и соответственно электрического поля в исследуемой структуре появляются условия для образования "горячих" носителей заряда, которые при соударении с кристаллической решеткой генерируют электронно-дырочные пары. Учитывая тот факт, что электрическое поле неоднородно по объему пористого кремния (см. рис. 2), можно предположить, что лавинный пробой начинается в местах высокой напряженности электрического поля, т. е. в нанокристаллитах минимальных размеров. При дальнейшем увеличении смещающего напряжения эффект ударной ионизации горячих носителей заряда имеет место по всему объему ПК, вызывая генерацию электронно-дырочных пар как в области присутствия электрического поля, так и в нейтральной части пористого кремния [19]. При этом инициируются следующие механизмы генерации излучения: межзонная рекомбинация электронно-дырочных пар в нанокристаллитах, где проявляется эффект квантового ограничения ($h\nu_1$ -излучение); межзонная рекомбинация электронно-дырочных пар в более крупных нанокристаллитах при отсутствии эффекта квантового ограничения ($h\nu_2$ -излучение); внутризонное излучение за счет перехода носителей заряда с высокоэнергетических на низкоэнергетические уровни ($h\nu_3$ -излучение).

Очевидно, что из всех приведенных механизмов наибольший интерес представляет межзонная рекомбинация

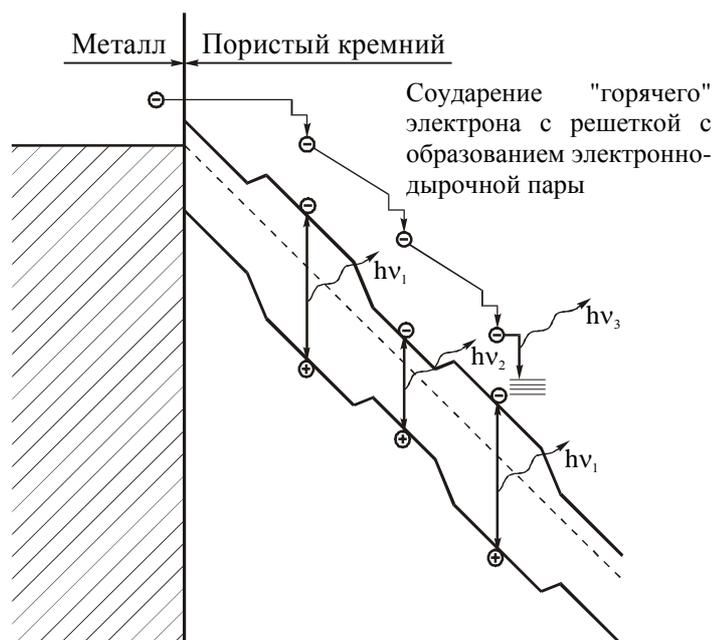


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон контакта металл-пористый кремний n -типа при обратном смещении: $h\nu_1$ – межзонное излучение видимого диапазона; $h\nu_2$ – межзонное излучение ИК диапазона; $h\nu_3$ – внутрizonное излучение

Применение светодиодов на ПК

Одной из наиболее важных областей практического использования светодиодов на основе ПК являются оптические межсоединения внутри кремниевых чипов. Анализ параметров светодиодов для оптических межсоединений был выполнен в работе [22]. Большинство из упомянутых там параметров уже достигнуты в известных диодных структурах на основе ПК. Например, пороговые напряжения и плотность тока для светоизлучения составляют 4 В [15] и $0,02 \text{ mA/cm}^2$ [13] соответственно; энергетическая освещенность — 1 Вт/см^2 при импульсном режиме работы [23]; рабочая частота — 200 мГц [6]. Тем не менее, главная проблема, препятствующая практическому использованию таких светодиодов для оптических межсоединений, — это их недостаточная эффективность. В частности, как отмечается в работе [22], требуемый уровень эффективности должен составлять 10^{-1} , т. е. соответствовать уровню эффективности в светодиодах на основе прямозонных полупроводниковых материалов. С другой стороны, если отдельно рассматривать внутричиповые оптические межсоединения, то в отличие от межчиповых они функционируют на расстояниях, значительно меньших — до 1-2 см, т. е. требования к эффективности используемых светодиодов могут быть менее жесткими. Поэтому достигнутый уровень эффективности в лавинных светодиодах на пористом кремнии позволяет рассматривать их практическое применение для частного случая оптических межсоединений, а именно для оптической связи между элементами внутри интегральных микросхем.

Поперечное сечение разработанной системы для оптических межсоединений на основе лавинных светодиодов из наноструктурированного ПК и ее эквивалентная схема схематично представлены на рис. 5, а, б. Разработанная конструкция включает в себя два контакта Шоттки между алюминиевыми электродами и слоем пористого кремния, а также слой анодного оксида алюминия, разделяющий алюминиевые электроды. Один из диодов Шоттки при смещении, превышающем пороговую величину лавинного пробоя, работает как светодиод (СД), второй при смещении менее напряжения лавинного пробоя функционирует как фотодетектор (ФД). Анодный оксид алюминия выполняет двойную роль. С одной стороны, он защищает пористый слой от атмосферного кислорода, а с другой — он выполняет функции световода (СВ), т. е. свет, излучаемый светодиодом, проходит внутри слоя анодного оксида алюминия как по опти-

ческому волноводу, так как внутренняя часть этого слоя имеет коэффициент преломления 1,7 за счет легирования оксидом титана, что превышает аналогичный параметр для чистого оксида алюминия 1,6. При этом ниобиевая пленка, находящаяся поверх алюминиевого электрода, работает как рефлектор, отражающий свет, что способствует его распространению по световоду, как это показано стрелками на рис. 5.

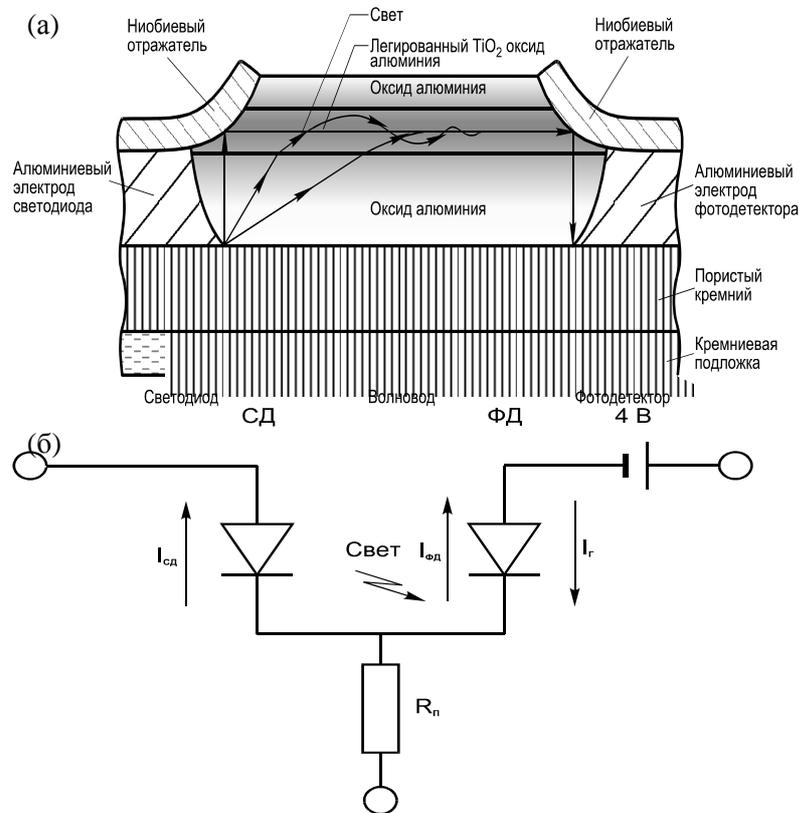


Рис. 5. Поперечное сечение кремниевой интегральной оптоэлектронной ячейки и схема распространения света по Al_2O_3 многослойному волноводу (а) и эквивалентная схема разработанной структуры (б)

Рассмотрим функционирование разработанной системы оптических межсоединений более подробно. При смещении левого диода Шоттки (рис. 5) до напряжения, превышающего напряжение лавинного пробоя (в данном случае 5 В), через диод протекает обратный ток (I_{cd}) и излучение света имеет место по периметру алюминиевого электрода. В то же время обратный ток (I_{fd}) протекает через правый диод Шоттки, который функционирует как фотодетектор при смещении менее 5 В. Ток через правый диод повышается при увеличении тока светодиода, как показано на рис. 6. Зависимость между I_{fd} и I_{cd} близка к квадратичной. Важно отметить, что, как было установлено ранее [24], зависимость интенсивности электролюминесценции и тока в этих светодиодах также квадратичная. Поэтому можно заключить, что регистрируемый ток правого диода Шоттки является фототокком на излучение света левого диода.

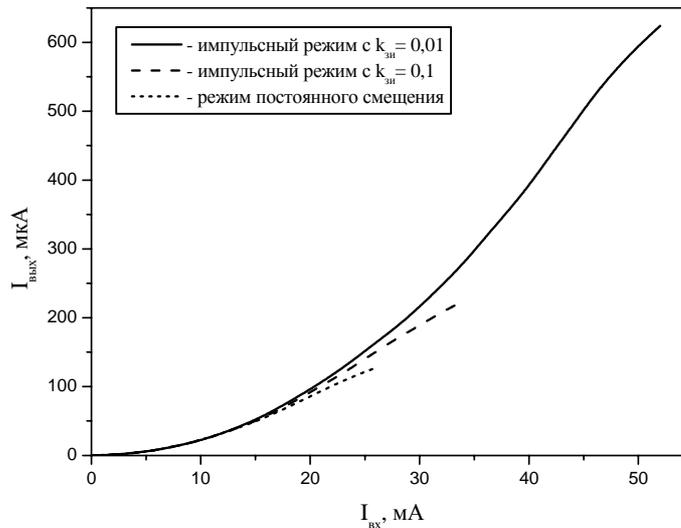


Рис. 6. Зависимость выходного тока фотодетектора от входного тока светодиода при различных режимах смещения светодиода

К сожалению, разработанная конструкция не обеспечивает полной гальванической развязки, так как электрическая изоляция обратносмещенного диода Шоттки не является совершенной. Однако в нашем случае направление тока гальванической связи (I_{Γ}) противоположно направлению тока фотодетектора. Более того, дополнительное смещение 4 В на фотодетекторе используется для того, чтобы уменьшить влияние паразитной гальванической связи.

На рис. 6 показаны зависимости выходного тока через фотодетектор от входного тока светодиода при разных режимах смещения светодиода. Эта зависимость близка к квадратичной с переходом в линейную при больших значениях входных токов. Важно отметить, что переход исследуемой зависимости в линейную наблюдается при разных величинах входного тока для различных режимов работы светодиода. В частности, при постоянном токе светодиода линейная зависимость наступает при меньших значениях тока. Этот эффект объясняется термическим разогревом светодиода, что увеличивает вероятность безызлучательной Оже-рекомбинации [25]. В подтверждение сказанного выше следует отметить, что при дальнейшем увеличении входного тока наступает необратимый тепловой пробой диодов.

При импульсном режиме работы светодиодов выделяемое тепло рассеивается в интервалах между импульсами, что предохраняет исследуемые структуры от термического разогрева. Поэтому переход в линейную область и необратимый тепловой пробой наблюдаются при более высоких амплитудах входных токов.

Очевидно, что чем меньше коэффициент заполнения импульса ($k_{зи}$), тем меньше термический разогрев диода при одинаковой амплитуде импульса. Поэтому с увеличением скважности удастся достичь работы на максимальных амплитудах токов через светодиод.

На рис. 7 представлена зависимость квантовой эффективности исследуемых светодиодов от входного тока при различных режимах их работы. Эффективность рассчитывалась как отношение выходного тока фотодетектора к входному току светодиода. Максимальная эффективность 1,2 % наблюдается при коэффициенте заполнения импульса 0,01. Именно в этом случае светодиоды способны работать при максимальной амплитуде входных токов. Однако увеличение квантовой эффективности с ростом рабочего тока ограничено. Причем выход на стадию насыщения связан с термическим разогревом диода.

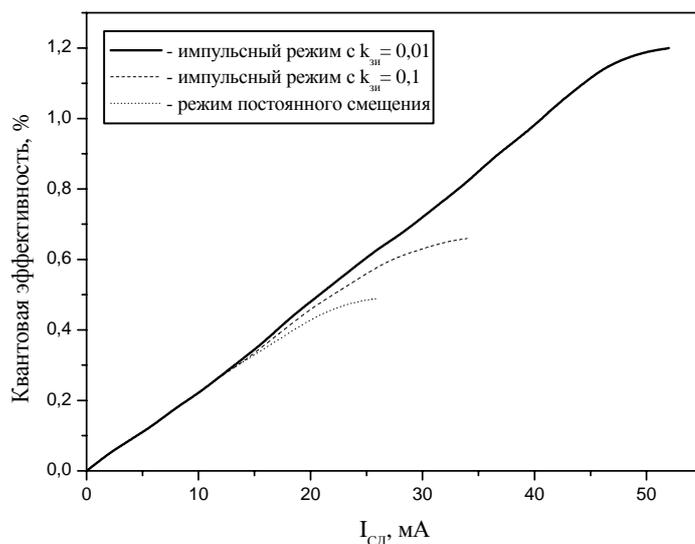


Рис. 7. Квантовая эффективность исследуемых светодиодов в зависимости от амплитуды входных токов при различных режимах питания

Увеличение квантовой эффективности исследуемых лавинных светодиодов по сравнению с нашими предыдущими результатами было достигнуто за счет улучшения теплоотвода. Так, уменьшение площади алюминиевого электрода в 3 раза позволило достичь эффективности 0,5 % при постоянном токе светодиода, что более чем в 2 раза выше полученного ранее значения [26]. Использование импульсного режима работы также позволило улучшить теплоотвод и достичь эффективности светоизлучения 1,2 %, что является лучшим показателем для подобных светоизлучающих устройств [3, 22].

Особое внимание необходимо уделить быстродействию разрабатываемых светоизлучающих устройств. Временной отклик электролюминесценции исследуемых структур с минимизированным последовательным сопротивлением и емкостью барьерного слоя показаны на рис. 8. Основные параметры быстродействия — временная задержка (время между началом электрического сигнала и началом светоизлучения) и время нарастания светового импульса, которые составили 1,2 и 1,5 нс. Минимальный временной отклик наблюдался при максимальном значении амплитуды смещающего напряжения (12 В), как это было уже описано при прямом смещении светодиодов на основе ПК [27]. Однако в отличие от прямосмещенных диоды с обратным смещением имеют меньшее значение диффузионной емкости рассасывания носителей заряда, что значительно увеличивает быстродействие всей системы [19, 6]. Отметим, что полученные временные значения не являются предельными и дальнейшие исследования позволят достичь работы в субнаносекундном диапазоне. Тем более, что время лавинного отклика при ударной ионизации оценивается как величина порядка 1 нс [14].

Таким образом, нами показано, что интеграция светодиода и фотоприемника на единой кремниевой подложке значительно увеличивает эффективность приборов. Разработанная интегрированная система СД-СВ-ФП способна работать в наносекундном диапазоне, обеспечивая преобразование электрического сигнала в световой и обратно с эффективностью порядка 1,2 %, что является перспективным для разработки на ее основе системы внутрочиповых оптических межсоединений.

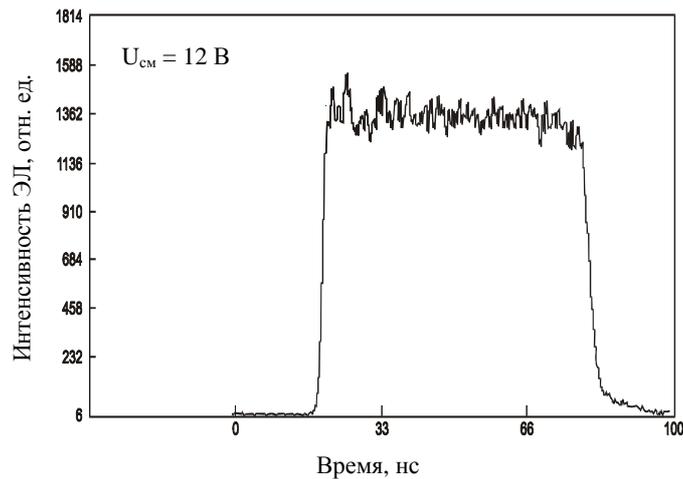


Рис. 8. Временной отклик лавинного светодиода на основе ПК

Кроме оптических межсоединений, светодиоды на ПК могут быть использованы для микродисплейных устройств. В этом случае реализуются следующие преимущества: возможна интеграция схем управления и светоизлучающей матрицы на одном кремниевом кристалле; высокая плотность светоизлучающих пикселей, потому что размер самого пикселя может быть несколько микрон; низкая стоимость и простота изготовления таких микродисплейных устройств. При этом, как уже отмечалось раньше, главным недостатком таких светодиодов остается их низкая эффективность. Учитывая достигнутый уровень квантовой эффективности 1 % или эффективности по мощности 0,3 %, можно оценить термический поток в светодиоде при яркости 100 кд/м^2 ($\sim 1 \text{ мВт/см}^2$). Это выделяемое тепло $0,3 \text{ Вт/см}^2$ должно быть рассеяно, чтобы предотвратить перегрев рабочей структуры. Однако если яркость светового излучения ограничить на уровне 20 кд/м^2 (обычный уровень для головных микродисплеев, функционирующих в затемненном пространстве перед глазами пользователя), то выделяемый тепловой поток не приводит к катастрофическим эффектам из-за перегрева [4]. Такие микродисплейные устройства могут работать в непрерывном режиме более 2000 ч без заметной деградации параметров [4]. При этом микродисплей на основе СД на ПК может включать в себя более миллиона светоизлучающих пикселей на площади 1 см^2 , что невозможно получить другими микродисплейными технологиями. В этом случае ток через пиксель приблизительно равен 1 мкА, что соответствует рабочим токам через элементы СБИС. В зависимости от режимов формирования ПК можно получить светоизлучение с пиком интенсивности от голубого до красного [22]. А полный спектр излучения — обычно широкий, иногда перекрывает весь видимый диапазон. Такое излучение хорошо подходит для черно-белых дисплеев, в то время как для цветного изображения требуется применение специальных приспособлений, формирующих узкие спектры голубого, зеленого и красного излучений. Наиболее простым решением является использование светофильтров. Альтернативным методом сужения спектров светоизлучения может быть интеграция светодиодов с микрорезонаторами на основе брэгговских зеркал, которые также формируются на основе пленок ПК [28].

Заключение

Анализ развития светоизлучающих диодов на основе нанокристаллического ПК за последние десять лет показал значительный прогресс в совершенствовании параметров на пути к их практическому применению в оптоэлектронике. Единственная нерешенная проблема — это недостаточная эффективность светоизлучения. Тем не менее, достигнутый уровень эффективности 1 % позволяет рассматривать некоторые специальные применения. В частности, лавинные светодиоды на ПК могут быть использованы для оптических внутричиповых межсоединений. Разработано прототипное устройство оптоэлектронной пары на основе таких светодиодов, которое показало возможность использования фотонов для связи внутри кремниевых чипов. Кроме того, достигнутый уровень эффективности близок к значению, необходимому для рабо-

ты светоизлучающих устройств в микродисплейных матрицах. В этом случае достигается высокий уровень плотности светоизлучающих пикселей, чего нельзя получить другими известными методами. Таким образом, светодиоды на основе наноструктурированного пористого кремния открывают новые возможности для разработки принципиально новых элементов и устройств кремниевой оптоэлектроники.

Приведенные результаты исследований получены при финансовой поддержке межвузовских программ "Нанoeлектроника" и "Низкоразмерные системы", государственной программы "Нанотехнологии" и программы "Коперникус" Европейского сообщества.

POROUS SILICON LIGHT EMITTING DIODES

S.K. LAZAROUK, A.A. LESHOK, P.V. JAGUIRO, V.E. BORISENKO

Abstract

The development of nanostructured porous silicon light emitting diodes is analysed. Electro-physical properties of the investigating devices are considered. Prospects for nanostructured porous silicon applications in optoelectronic integrated circuits are discussed.

Литература

1. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol.57. P.1046-1048.
2. *Lazarouk S., Jaguiro P., Borisenko V.* // Phys. Stat. Sol. (a) 1998. Vol.165. P.87-89.
3. *Gelloz B., Koshida N.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol.88. P.4319-4321.
4. *Lazarouk S.* in "Towards the First Silicon Laser" ed. by Pavesi L. (Kluwer Academic Publishers, Netherland, 2003) P.61-68.
5. *Lazarouk S., Jaguiro P., Katsouba S., Masini G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol.68. P.2108-2110.
6. *Lazarouk S.K., Jaguiro P.V., Leshok A.A., Borisenko V.E.* // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 2003. Vol.16. P.495-498.
7. *Canham L.T.* Properties of Porous Silicon (INSPEC, London, 1997).
8. *Balucani M., La Monica S., Lazarouk S., Maiello G. et al.* // Solid State Phenomena 1997. Vol.54. P.8-12.
9. *Richter A., Steiner P., Kozlowski F., Lang W.* // IEEE Electron Dev. Lett. 1991. Vol.12. P.691-693.
10. *Kozlowski F., Sauter M., Steiner P., et al.* // Thin Solid Films. 1992. Vol.222. P.196-199.
11. *Bertolotti M., Carassiti F., Fazio E., et al.* // Thin Solid Films. 1995. Vol.255. P.152-154.
12. *La Monica S., Maiello G., Ferrari A., et al.* // Thin Solid Films. 1997. Vol.297. P.261-264.
13. *Kuznetsov V., Andrienko I., Haneman D.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol.72. P.3323-3325.
14. *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. М.:Энергия, 1973. С.309.
15. *Lazarouk S., Bondarenko V., La Monica S., et al.* // Thin Solid Films. 1996. Vol.276. P.296-299.
16. *Toyama T., Matsui T., Kurokawa Y., Okamoto H., Hamakawa Y.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol.69. P.1261-1263.
17. *Sercel P., Kwon D., Vilbrandt T., et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol.68. P.684-686.
18. *Lazarouk S.* // Proc. of the 7-th International Symposium Advanced Display Technologies. Minsk, Belarus. 1998. P.193-196.
19. *Верещагин И.К., Ковалев Б.А., Косяченко Л.А., Кокин С.М.* Электролюминесцентные источники света / Под ред. И.К. Верещагина. М.:Энергоатомиздат, 1990. С.117-151.
20. *Calcott P.D.J.* // Properties of Porous Silicon. Ed. by L. Canham. INSPEC, London. 1997. P.203-207.
21. *Haecker W.* // Phys. Stat. Sol. (a) 1974. Vol.25. P.301-324.
22. *Cox T.I.* // Properties of Porous Silicon. Ed. by L. Canham. INSPEC, London. 1997. P.290-310
23. *La Monica S., Balucani M., Lazarouk S., Maiello G., Masini G., Jaguiro P., Ferrari A.* // Solid State Phenomena. 1997. Vol.54. P.21-26.
24. *Lazarouk S., Katsouba S., Tomlinson A., et al.* // Materials Science and Engineering B. 2000. Vol.69-70. P.114-117.
25. *Лазарук С.К., Берашевич Ю.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1(11)/3. С.48-51.
26. *Лазарук С.К., Жагиро П.В., Мельников С.М., Прохоренко А.П.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2000. № 1(9)/2. С.69-71.
27. *Cox T.I., Simons A.J., Loni A., et al.* // J. Appl. Phys. 1999. Vol.86. P.2764-2773.
28. *Lazarouk S.K., Leshok A.A., Borisenko V.E., Mazzoleni C., Pavesi L.* // Microelectronic Engineering. 2000. Vol.50. P.81-86.

УДК 658.512.011.56: 621.3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С.П. КУНДАС, Б.А. ТОНКОНОГОВ, Т.А. КАШКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 26 ноября 2003

В статье приведен обзор разработок авторов в области компьютерного моделирования технологических процессов, в частности, процессов ультразвукового плющения лент, плазменного напыления покрытий и термообработки. Представлена предложенная концепция комплексного моделирования, базирующаяся на сквозном описании физических процессов, влияющих на качество изготавливаемых изделий, имитационном походе к моделированию, использовании элементов экспертных систем. Обсуждаются разработанные математические модели, программные комплексы и перспективы дальнейшего развития исследований в этой области.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, ультразвуковые, плазменные технологии, термообработка.

Введение

В настоящее время в связи быстрым моральным старением изделий (особенно в области электронной и вычислительной техники) большое значение имеет сокращение сроков их освоения в производстве. Поэтому ведущие фирмы все шире применяют гибкие производственные системы, интегрированные компьютерные производства (СІМ – Computer Integrated Manufacturing), которые базируются на автоматизации всего жизненного цикла изделий начиная от их разработки и заканчивая эксплуатацией и утилизацией [1].

Большое значение для практической реализации концепции СІМ имеет автоматизация стадий научных исследований и технологической подготовки производства (создание подсистем АСНИ – автоматизированные системы научных исследований, АСТПП – автоматизированные системы технологической подготовки производства). Кроме этого, в связи с дорогой стоимостью материалов, исследовательского и технологического оборудования, натурное изучение различных процессов в лабораторных условиях не всегда представляется возможным и во многих случаях связано со значительными затратами материальных и денежных средств. Особенно эта проблема актуальна при исследовании и разработке быстропротекающих процессов, связанных с электрофизическими методами обработки материалов в условиях высоких температур, давлений окружающей среды. Например, при плазменном напылении покрытий температура плазменной струи может изменяться в пределах 2000 - 15000 К, скорость – до 800 м / с, что требует для проведения экспериментальных исследований уникальной дорогостоящей аппаратуры [1, 2].

Эти проблемы можно решить с помощью современных методов компьютерного моделирования, которые при минимальных затратах времени и материальных средств позволяют изучать и исследовать различные процессы, проводить их оптимизацию с выходом на конкретные вопросы проектирования самих изделий, разработку технологических процессов и при со-

ответствующей организации и техническом оснащении — на подготовку управляющих программ и автоматизированное изготовление изделий с помощью гибких производственных систем [1- 4].

Лаборатория компьютерного моделирования технологических процессов кафедры "Электронная техника и технология" БГУИР на протяжении последних 15 лет проводит исследования и разработки в области компьютерного моделирования технологических процессов, в частности, ультразвукового метода изготовления лент из тугоплавких металлов и сплавов для МГП, плазменного напыления покрытий, термической обработки металлических деталей [1-8]. В настоящей статье представлен обзор разработанных математических моделей и реализующих их программных средств.

Комплексный подход к моделированию технологических процессов

Основой выполненных разработок является комплексный подход к моделированию технологических процессов, основными положениями которого являются [6, 7]:

сквозное математическое описание всех основных стадий и процессов в соответствии с логической последовательностью их протекания с учетом зависимости свойств материалов от условий их обработки (температура, давление и др.);

реализация с помощью математических методов и программных средств возможностей решения как прямых, так и обратных задач моделирования;

решение задач оптимизации исследуемого технологического процесса или конструкции по заданной целевой функции;

введение в состав программных комплексов элементов экспертных систем для анализа результатов исследований и выбора наиболее оптимальных режимов изучаемых процессов;

создание на основе моделирующих программных средств САПР ТП, а также автоматизированного оборудования с гибким программным управлением.

Для пояснения изложенной выше концепции рассмотрим особенности ее применения к конкретным теплофизическим и динамическим процессам, имеющим место на различных стадиях плазменного напыления покрытий [6].

Предпосылками для организации комплексного моделирования указанных процессов являются обеспечение возможности передачи данных с одной стадии на другую и общность их структуры. Исходя из этого, входными данными для модели генерации плазменной струи будут конструктивные параметры плазмотронов, электрические характеристики, состав и массовый расход плазмообразующего газа, данные о температурной зависимости свойств. На выходе этой модели должно быть распределение температуры и скорости в незагруженной плазменной струе на участке от ввода частиц в плазменную струю до основания. Эти данные будут входными для модели 2-й стадии процесса наряду с информацией о массовом расходе напыляемого порошка, его размерах и свойствах, массовом расходе, составе и свойствах транспортирующего газа.

На выходе модели плазменной струи будет массив данных о распределении во времени и пространстве температуры и скорости частиц и плазмообразующего газа. Кроме того, входными данными для 3-й стадии процесса будут конфигурация, материал основания и его свойства, теплоотвод на устройства крепления или характеристики принудительного охлаждения, температура окружающей среды, толщина напыляемого покрытия и свойства материала, скорость и закон перемещения распылительного пистолета.

Результаты моделирования 3-й стадии процесса: информация о характере деформирования расплавленных частиц порошка при соударении с основанием; форма, размеры и координаты попадания частицы в определенную точку основания; шероховатость поверхности покрытия, содержание пор; распределение температуры и остаточных напряжений в системе покрытие-основание; энергия или прочность сцепления покрытия с основанием.

При комплексном моделировании реализуется схема сквозной передачи данных от одной модели (стадии процесса) к другой и их динамическое изменение при вычислениях. Информация, общая для всех стадий моделирования, может находиться в базе данных, специальном файле или в оперативной памяти и использоваться каждой моделью по мере необходимости.

сти. В базе данных могут находиться также результаты промежуточных расчетов всех стадий процесса, что позволяет осуществлять независимое исследование какой-то отдельной стадии с использованием данных предыдущих расчетов или требуемая информация вводится пользователем с клавиатуры.

Наиболее перспективными математическими методами описания рассмотренных выше процессов плазменного напыления покрытий является так называемый "метод вычислительной динамики жидкостей" (Computational Fluid Dynamics (CFD)), основанный на решении уравнений Навье-Стокса в полной постановке (моделирование плазменной струи) и метод конечных элементов (моделирование системы "покрытие-основа") [6].

Как было отмечено выше, разрабатываемые модели должны быть ориентированы на их последующую практическую реализацию в виде программных комплексов для определенного класса вычислительной техники, практически применяемого в научных исследованиях и производстве, а также учитывать перспективы ее дальнейшего развития.

Моделирование процессов ультразвукового микропластического деформирования металлов и сплавов

Процессы ультразвукового микропластического деформирования (УМД) (ультразвуковое плющение лент для деталей МПП) [2], ультразвуковая навивка спиралей ЛБВ [3], изготовление контакт-деталей герконов [3], разработанные в БГУИР, нашли широкое практическое применение в технологии изделий электронной техники. В проведенных авторами исследованиях [2, 3] показано, что наиболее эффективным направлением дальнейшего развития теории и практики этих процессов является применение методов компьютерного моделирования. В работах [2, 3] установлены общие закономерности и предложены концепция и схема комплексного моделирования методов формирования конструктивных элементов электронных приборов, основанных на применении ультразвука. Концепция базируется на использовании принципов сквозной передачи данных, общей базы данных свойств веществ, участвующих в исследуемых процессах, конвейерных методов их обработки, учете температурной зависимости свойств материалов. Исходя из предложенной концепции, разработаны взаимосвязанные математические модели всех стадий процессов УМД.

Для математического описания нагрева металла перед деформированием и теплопередачи в системе металл-инструмент разработана модель, базирующаяся на применении теории метода конечных элементов, которая описывает динамику изменения температуры деформируемого металла в процессе его нагрева инфракрасным излучением и прямым пропусканием тока, а также при взаимодействии с обрабатывающими инструментами.

Температурное поле в рассматриваемой задаче описывается уравнением теплопроводности, являющимся частным случаем уравнения Навье-Стокса, которое в матричном виде можно представить как [9]:

$$\left([K] + \frac{2}{\Delta\tau} [C] \right) \{T\}_1 = \left(\frac{2}{\Delta\tau} [C] - [K] \right) \{T\}_0 - 2\{F\}^* - 2V[C] \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (1)$$

где $[C]$ — матрица теплоемкости; $[K]$ — матрица теплопроводности; $\{T\}$ — вектор узловых температур; $\{F\}$ — вектор нагрузки.

Численное решение системы уравнений (1) позволяет исследовать динамику нагрева и охлаждения металла в зависимости от технологических режимов обработки, что является необходимым для управления рекристаллизационными процессами и соответственно свойствами деформируемого металла.

Для анализа кинематики и динамики процесса УМД разработана модель, учитывающая упругие свойства очага деформации и распространение продольной упругой волны в обрабатываемой заготовке. Такой подход позволил выделить два основных режима взаимодействия металла с инструментами (с разрывом контакта — режим ультразвуковойковки и без разрыва контакта — режим ультразвукового волочения) и шесть различных фаз элементарного цикла УМД: I фаза — упругая разгрузка неподвижной заготовки; II фаза — упругая разгрузка

со скольжением; III фаза — раздельное движение инструментов и заготовки; IV фаза — упругое сжатие со скольжением; V фаза — упругое сжатие неподвижной заготовки; VI фаза — пластическая осадка металла.

На основных положениях теории колебательных систем и физики твердого деформируемого тела разработан итерационный численный алгоритм расчета длительности каждой из фаз взаимодействия и силовых характеристик обработки [2, 3].

В результате анализа упругих характеристик процесса деформации впервые установлено, что основной вклад в общую величину упругой деформации вносит упругая деформация инструментов. Она в свою очередь складывается из прогиба поверхностей и объемной деформации инструментов. Показано, что величина прогиба поверхностей определяется распределением контактных напряжений. Объемная деформация инструментов не зависит от закона распределения контактных напряжений по поверхности и определяется только силой давления заготовки, поэтому для ее расчета применена модель на основе объемной жесткости инструмента, величина которой определена экспериментально. Результаты моделирования кинематических и динамических характеристик применительно к процессу ультразвукового плющения показаны на рис. 1.

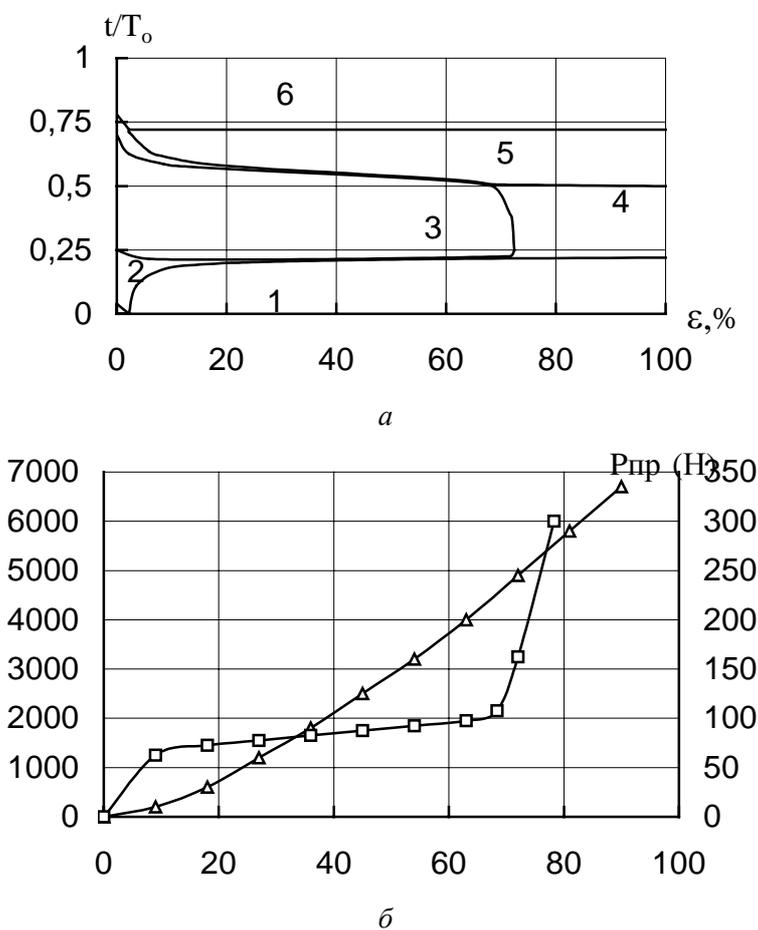


Рис. 1. Зависимость параметров кинематики УМД (а), усилий плющения ($P_{пл}$) и протягивания ($P_{пр}$) (б) от степени деформации металла за проход.

При разработке физической и математической модели процесса ультразвуковой навивки ленточных спиралей ЛБВ учтены особенности взаимодействия инструментов с заготовкой на вращающемся керне [10].

Математическая модель формоизменения металла при УМД разработана исходя из особенностей осадки металла ультразвуковыми инструментами. Установлено, что для исследуемого процесса (в сравнении с традиционными методами обработки металлов давлением) характерна более высокая вытяжка металла, что объясняется наличием растягивающих напряжений в

процессе деформирования и более сложной формой деформирующей части инструментов. Соотношение между деформациями уширения и вытяжки ленты, в первую очередь, определяется соотношением длины и ширины контактной площадки инструментов.

Исходя из гипотезы равенства абсолютных приращений длины и ширины заготовки в элементарном акте осадки, с учетом результатов экспериментальных исследований получены аналитические выражения для расчета ширины ленты и размеров контактной площадки при ультразвуковом п्लощении заготовок в виде круглой проволоки и прямоугольной ленты инструментами с произвольным углом захода и шириной калибрующей площадки.

Анализ разработанных математических моделей показал, что определяющий параметр процессов УМД — это соотношение амплитуды ультразвуковых колебаний и величины упругой деформации. Если размах колебаний оказывается меньше величины суммарной упругой деформации, то процесс УМД переходит из режима ультразвуковойковки в режим волочения, что вызывает резкое увеличение силовых характеристик обработки (см. рис. 1) и ухудшает качество изготавливаемых лент. Поэтому в [2, 3] проведен обстоятельный физический и математический анализ работы ультразвуковых колебательных систем, применяемых при УМД, в результате которого на основе метода гармонической линеаризации разработана обобщенная численная модель нагруженной колебательной системы и установлена связь между амплитудой колебаний в установившемся режиме, динамической жесткостью колебательной системы и внешним силовым воздействием в следующем виде [11]:

$$A = \frac{A_0 W(j\omega)}{W(j\omega) + k + j\omega b}, \quad (2)$$

где k и b — коэффициенты гармонической линеаризации; $W(j\omega)$ — динамическая жесткость системы.

Установлено, что силовое воздействие на колебательную систему приводит к повышению ее резонансной частоты и уменьшению амплитуды колебаний (рис.2). Показано, что для расчета амплитуды установившихся колебаний в процессах УМД необходимо определение обобщенного параметра колебательной системы – динамической жесткости, которая рассчитана в работе с применением метода прогонки.

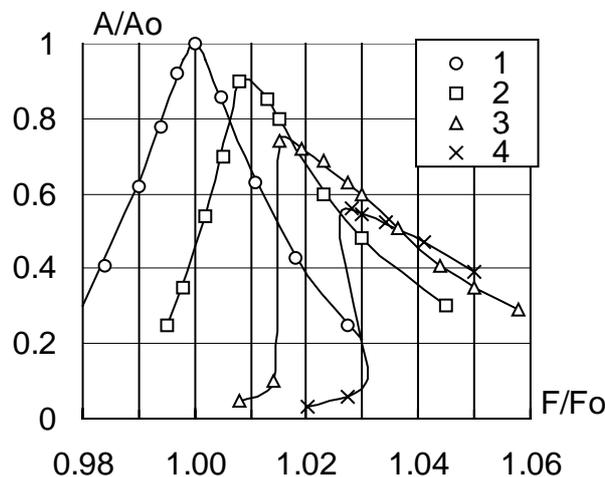


Рис. 2. Амплитудно-частотные характеристики колебательной системы под нагрузкой: 1 — P=50; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300Н

Для учета потерь на внутреннее трение в колебательной системе использована модель вязкоупругого поведения Фойхта-Кельвина, на основе которой получено уравнение для амплитудной функции:

$$ES \frac{d^2 u}{dz^2} (1 + nj\omega) + m_0 \omega^2 u = 0, \quad (3)$$

$u(z)$ — комплексная амплитудная функция, характеризующая амплитуду и фазу колебаний в сечении с координатой z ; η — коэффициент внутреннего трения; S — площадь сечения стержня.

Разработанная математическая модель позволяет осуществлять анализ и расчет резонансных характеристик колебательных систем произвольного сечения в зависимости от технологических параметров процесса УМД. По результатам проведенных исследований сформулированы рекомендации по проектированию конкретных стержневых колебательных систем, используемых в разработанном оборудовании.

С применением метода конечных элементов разработана упругопластическая модель напряженно-деформированного состояния (НДС) металла в процессах УМД, основанная на анализе деформаций при циклическом нагружении с помощью метода переменной жесткости и итерационной схемы расчета [2]. Применительно к процессу ультразвуковой навивки ленточных спиралей анализ НДС металла проведен с применением принципа независимости действия деформирующего усилия, изгибающего момента и усилия противонапряжения [10].

Разработанные математические модели практически реализованы в составе программного комплекса *Ultrasound*, с применением которого возможно проведение в едином цикле компьютерных исследований нагрева деформируемого металла, кинематических и силовых параметров обработки, режимов работы ультразвуковой колебательной системы, геометрических характеристик изготавливаемых лент, их напряженно-деформированного состояния в процессе обработки [2].

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными свидетельствует об адекватности разработанных моделей реальному процессу, что позволяет на их основе осуществлять оптимизацию конструктивных решений и технологических параметров процессов изготовления конструктивных элементов электронных приборов с применением метода УМД. Разработанные с применением компьютерного моделирования ультразвуковые технологические процессы и оборудование внедрены в производство на ряде предприятий электронной промышленности РФ.

Моделирование процессов плазменного напыления покрытий

Анализ протекающих при плазменном напылении теплофизических и динамических процессов показал их полную корреляцию с процессами УМД, что позволило осуществлять разработку математических моделей по общей схеме в соответствии с концепцией комплексного моделирования. В работе впервые в теории плазменного напыления предложена и практически реализована имитационная модель процесса плазменного напыления, которая базируется на моделировании поведения частиц порошка в плазменной струе и при взаимодействии с основанием в соответствии с физической и логической последовательностью протекающих процессов. Предложен статистический подход к описанию взаимодействия частиц порошка с плазменной струей, учитывающий распределение частиц порошка по диаметру, сечению инжектора, случайный характер начальной скорости ввода [8]. Разработана 3D-математическая модель ускорения и нагрева частиц порошка в плазменной струе, отличительной особенностью которой является учет случайных характеристики процесса напыления, наличие градиента температур по сечению частицы и ее испарения при нормальных и пониженных давлениях с учетом температурной зависимости свойств материалов и плазмообразующих газов. Предложена модель формирования профиля покрытия на единичном проходе плазменной горелки, которая отличается от известных учетом траектории движения плазменной горелки и случайных характеристик процесса напыления.

При решении аналогичных задач применительно к условиям разреженных сред использовали законы молекулярно-кинетической теории газов и численные методы описания плазменной струи, что позволило разработать алгоритмы расчета динамики изменения температуры и скорости частиц в плазменной струе в зависимости от технологических параметров напыления [12].

На основе положений теории сплошных сред предложена методика трехмерного моделирования взаимодействия частиц порошка с основанием, включающая в себя математическое

описание полей скоростей, давлений, температур и напряжений с учетом процесса кристаллизации и движения свободной поверхности расплавленной частицы, что позволяет в большей степени приблизить модель формирования структуры плазменных покрытий к реальным условиям напыления. Эта задача решена на основе уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска [13].

Теплопередача в системе частица-основание описывается с помощью решения 2-мерной задачи теплообмена с учетом гидродинамических процессов в расплавленной частице и сил давления. В отличие от ранее существующих моделей взаимодействия частицы с основанием (В.В. Кудинов, О.П. Солоненко, F. Fukunuma и др.) в разработанной модели предлагается комплексное рассмотрение на математическом уровне взаимосвязанных физических процессов, таких, как удар частицы о твердое основание, ее растекание с учетом кристаллизации и определение свободной поверхности расплава на основе использования функции объема жидкой фазы (F) ($F=1$ при наличии жидкой фазы и $F=0$ при ее отсутствии):

$$\frac{\partial F}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) F = 0. \quad (4)$$

Так как основной вклад в образование дефектов сплошности плазменных покрытий (трещины, отслоения и др.) вносят напряжения первого рода, то для их анализа разработаны взаимосвязанные модели теплопередачи и формирования температурных напряжений в системе покрытие-основание в одномерном и трехмерном описании.

Разработанные модели практически реализованы в программном комплексе Plasma, который обеспечивает сквозное моделирование основных теплофизических и динамических процессов, оказывающих влияние на качественные характеристики плазменных покрытий (рис.3) [14].

Для трехмерного описания задачи применена теория конечных элементов, реализованная в программном комплексе MARC, который адаптирован к условиям плазменного напыления, динамического изменения толщины покрытия, образования ламелей, пор и реальных размеров напыляемых деталей [15]. Для учета влияния микроструктуры на свойства гипотетического сплошного материала, представляющего собой покрытие в конечно-элементных расчетах НДС системы покрытие-основание, впервые разработаны два семейства алгоритмов гомогенизации, отличающихся различными допущениями о поведении среды в расчетной области [16]. Применение гомогенизации как шага, предваряющего расчет при помощи метода конечных элементов, позволяет более точно предсказать особенности поведения различных плазменных покрытий при термических и механических нагрузках.

На основе предложенной концепции сквозного моделирования процессов плазменного напыления покрытий разработан интегрированный технологический комплекс для исследования и практической реализации процессов плазменного напыления покрытий, применяемых в электронной и других отраслях техники [17]. В состав комплекса входят разработанное оригинальное программно-математическое обеспечение, комплект измерительной аппаратуры, средства для компьютерного управления режимами напыления. Практическое применение комплекса в опытном производстве НИИПМ (г. Минск), позволяет сократить время на технологическую подготовку производства новых изделий, снизить затраты на материалы и газы, требуемые для проведения исследований, улучшить условия труда инженеров-технологов. Цикл работ, связанный с моделированием процесса плазменного напыления покрытий, отмечен Государственной премией Республики Беларусь в области науки и техники за 2000 г. и Премией Национальной академии наук Республики Беларусь за 2001 г.



Рис. 3. Структурная схема программного комплекса Plasma

Моделирование процессов термообработки

Разработанная комплексная математическая модель процессов термообработки базируется на положениях максимального учета при моделировании теплофизических и динамических процессов, определяющих протекание процесса и свойства изготавливаемых деталей (напряженно-деформированное состояние, распределение твердости, фазовый состав и др.). Кроме того, был принят принцип геометрического соответствия модели реальной детали, т. е. использование трехмерного моделирования [18].

Укрупненная логическая схема комплексного моделирования и состав разработанных моделей, которые учитывают все стадии процесса, сквозную передачу данных и взаимодействие с базой данных (БД) свойств материалов, показана на рис. 4. Разработанные модели реализованы в составе программного комплекса для моделирования и оптимизации процессов термообработки деталей ThermoSim [19], который создан с использованием самых современных технологий программирования, обработки и 3D-визуализации информации, технологий баз данных.

Как видно из рис. 4, комплекс состоит из трех основных модулей: препроцессора, процессора и постпроцессора. В задачи препроцессора входит подготовка входной информации для моделирования, а именно задание:

геометрии модели (импорт файлов обмена чертежными графическими данными, проверка замкнутости поверхностей, разбивка на конечные элементы (КЭ) по поверхности и объему с заданием количества элементов, проверка правильной ориентации нормалей к КЭ) (рис.5);

свойств материалов (загрузка из базы данных (БД) свойств материалов и термокинетических диаграмм (ТКД) и аппроксимация температурных зависимостей свойств);

начальных и граничных условий (температурных условий (начальное значение температуры узлов, значения температур узлов и их графические зависимости, среды охлаждения)), механических условий (перемещение узлов);

условий процесса термообработки (общего количества инкрементов, номера периодически сохраняемого инкремента, общего времени процесса);
 запуск расчета (проверка правильности построения КЭ модели, визуализация хода расчета (мониторинг) и сообщение об ошибках).



Рис. 4. Укрупненная логическая схема комплексной математической и компьютерной модели процессов термообработки

Программные модули, которые входят в блок процессора, выполняют функции математических расчетов полей температур, деформаций, напряжений и твердости. Расчет полей температур осуществляется путем решения уравнения теплопроводности в соответствии с начальными, задаваемыми в объеме, и граничными, задаваемыми на поверхности, значениями узловых температур, плотностью, коэффициентами теплоемкости, теплопроводности материала, теплообмена с окружающей средой и временем охлаждения.

Напряженно-деформированное состояние определяется на основе решения упруго-пластической задачи и полученных полей температур, теплофизических свойств определенных фаз (аустенит, феррит, карбид и мартенсита). Твердость, температуры начала и конца фазовых превращений и процентный состав фаз могут быть определены либо из ТКД, либо методом аппроксимации значений с учетом химического состава и скорости охлаждения. Межфазные свойства предполагают задание значения теплоты (энергии), выделяемой или поглощаемой при фазовом переходе (для учета влияния теплового эффекта при фазовом переходе).

В задачи постпроцессора входит обработка выходной информации процессора, а именно, вывод и обработка результатов моделирования (распределение температур, деформаций, напряжений и твердости), т. е. построение графических зависимостей указанных выше величин и наглядное распределение их значений по поверхности и в сечении модели детали.

Отличительной особенностью разрабатываемых моделей является учет объемной геометрии деталей (3D-моделирование), а также фазовых превращений и релаксации напряжений за счет пластических деформаций. Описание распределения температур в нагреваемой или охлаждаемой детали основывается на решении с помощью метода конечных элементов (МКЭ) нестационарного уравнения теплопроводности для трехмерного случая. При этом в отличие от известных разработок в модели учитываются влияние теплового эффекта, получаемого при фазовом превращении (условие присутствия внутренних источников тепла), зависимость свойств

материалов от температуры и фазового состава, т. е. учитывается нелинейность свойств материала.

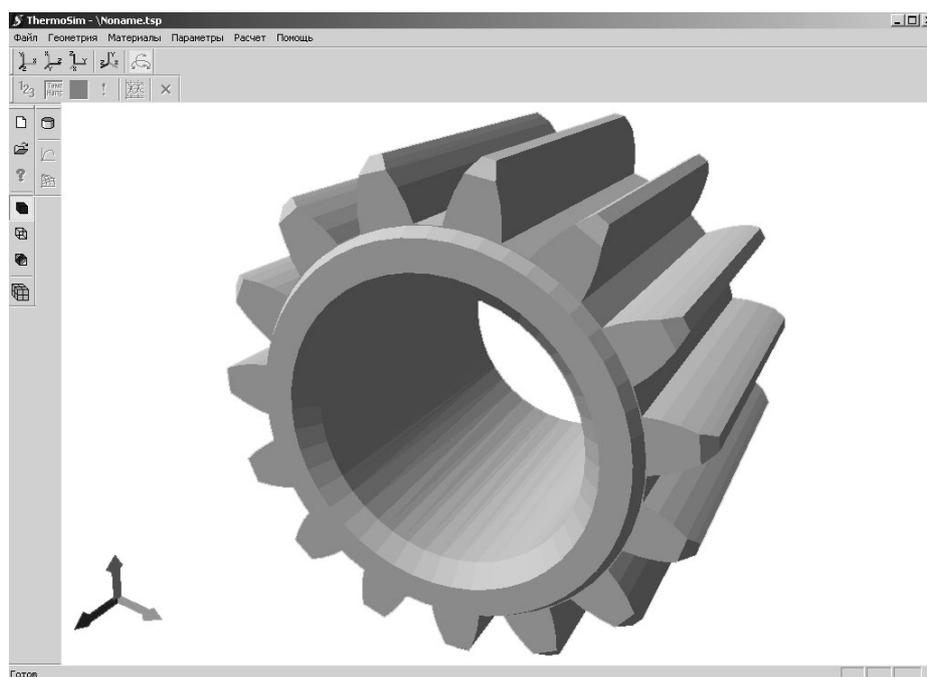


Рис. 5. Рабочее поле программного комплекса ThermoSim

В настоящее время проводятся опытные испытания и верификация моделей в условиях Центральной заводской лаборатории управления главного металлурга РУП "МАЗ". Планируемые сроки внедрения первой очереди разрабатываемого программного комплекса в производство на МАЗ — I квартал 2004 г. Применение разработки обеспечит сквозную автоматизацию, сокращение затрат времени и материальных средств на проектирование и технологическую подготовку деталей, подвергаемых термообработке.

Перспективы дальнейшего развития методов компьютерного моделирования технологических процессов

Дальнейшее развитие методов компьютерного моделирования технологических процессов и новых разработок лаборатории будет идти в следующих направлениях:

переход к трехмерным системам компьютерного проектирования и моделирования, что обеспечивает работу разработчиков с более реалистичными моделями, повышает производительность и качество их работы;

повышение быстродействия программных средств, реализующих моделирующие системы, за счет применения более эффективных алгоритмов решения математических задач и сложных геометрических преобразований;

дальнейшее расширение и совершенствование баз данных свойств материалов, от качества которых во многом зависит возможность применения и точность результатов моделирования;

"интеллектуализация" моделирующих систем за счет включения в их состав экспертных систем и других элементов систем искусственного интеллекта.

Последнее направление находится в настоящее время в стадии интенсивной разработки, в частности, применительно к процессам плазменного напыления и термообработки [20].

COMPUTER SIMULATION OF THE TECHNOLOGICAL PROCESSES

S.P. KUNDAS, B.A. TONKONOGOV, T.A. KASHKO

Abstract

The article is devoted to the developments of authors in the field of technological processes computer simulation and especially ultrasonic flattening, plasma spraying and heat treatment. The proposed conception of integrate simulation is considered. It is based on comprehensive description of physical processes influencing on quality of produced parts, imitation approach and application of expert systems elements. The developed mathematical models, software and further developments perspective are discussed.

Литература

1. Кундас С.П., Кашко Т.А. Компьютерное моделирование технологических систем: Учеб. пособ. в 2 ч. Ч 1. Мн.: БГУИР, 2002. 164 с.
2. Кундас С.П., Вышинский Н.В., Тявловский М.Д. Ультразвуковое плющение лент из тугоплавких металлов, применяемых в электронной технике и приборостроении / Под ред. акад. НАН Беларуси А.П.Достанко. Мн.: Бестпринт, 2001. 296 с.
3. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. В 2-х т. Т. 1 / С.П. Кундас, В.Л. Ланин, М.Д. Тявловский, А.П.Достанко / Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: Бестпринт, 2002. 401 с.
4. Процессы плазменного напыления покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко, С. П. Кундас, А. П. Достанко и др. / Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А. П. Достанко, П. А. Витязя. Мн.: Армита, 1999. 544 с.
5. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А.Ф.Ильющенко, В.А.Оковитый, С.П.Кундас, Б.Форманек / Под ред. А.Ф.Ильющенко. Мн.: Бестпринт, 2002. 48 с.
6. Компьютерное моделирование процессов плазменного напыления покрытий / С. П.Кундас, А. П.Достанко, А. Ф.Ильющенко и др. Мн.: Бестпринт, 1998. 212 с.
7. Кундас С. П. Концепция комплексного имитационного моделирования процесса плазменного напыления покрытий // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.- тэхн. навук . 1997. № 1. С. 47 - 55.
8. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Т.1./ А.П. Достанко, С.П. Кундас, С.В.Бордусов и др. / Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко. Мн.: ФУАинформ, 2000. 424 с.
9. Кундас С.П., Фастовец Л.В. Компьютерное моделирование теплофизических процессов при ультразвуковом плющении лент с применением метода конечных элементов // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.- тэхн. навук. 1998. № 1. С.56–63.
10. Kundas S. Simulation and study of ultrasonic winding of flat fire spirals from refractory materials // Journal of advanced materials. 2000.Vol. 32, №2. P. 17-25.
11. Колтович В.А., Кундас С.П., Тявловский М.Д. Модель колебательной системы ультразвуковых технологических установок // Изв. Белорус. инж. акад. 1997. № 1(3)/3. С. 170–175.
12. Kundas S., Gurevich V., Pyuschenko A., Okovity V. Simulation and experimental studies of particles interaction with plasma jet in vacuum plasma spraying processes // Journal of advanced materials. 2000. Vol. 32, №3. P.3-11.
13. Громыко Г.Ф., Заяц Г.М., Ильющенко А.Ф., Кундас С.П. Моделирование растекания и затвердевания частицы при плазменном напылении // Порошковая металлургия. 1999. Вып. 22. С.101-107.
14. Program facilities for integrated simulation of coating plasma spraying / S. Kundas, V. Gurevich, S. Levashkevich, I. Smurov, M. Ignatiev // Proc. of III Intern. Conf. "Plasma Physics and Plasma Technology". Vol. 2. Minsk, 2000. P. 612-615.
15. 3D-simulation of residual stresses in the plasma sprayed coating /S.Kundas, V. Hurevich, T. Kashko, E. Lugscheider, G. Von Haun, A. Pyschenko // Proceeding of the 15 Intern. Plansee Seminar, Vol.3. Reutte: Austria. 2001. P.360-374.
16. Nickel, T. Kashko, S. Kundas, E. Lugscheider. The Application of a Homogenized Material Model in the FEM-Simulation of the Atmospheric Plasma Spraying Coating Formation //Proceedings of ASTC-2003 Conference. P. 119-126.

17. *Kundas S., Ilyshenko A.* Computer simulation and control of plasma spraying processes // *Materials and Manufacturing Processes*. 2002. Vol.17, N1. P. 85-96.
18. *Б.А.Тонконогов, И.А.Гишкелюк, Я.С.Левашкевич, А.В.Лемзиков, С.П.Кундас.* Компьютерное моделирование процессов термообработки металлических деталей // *Изв. Белорус. инж. акад.* 2002. №1(13)/2. С.155–158.
19. *Кундас С.П., Тонконогов Б.А., Лемзиков А.В. и др.* Программный комплекс для моделирования процесса закалки деталей машиностроения // *Грузовик*. 2003. №4. С.29-31.
20. *Kundas S., Levashkevich Y., Ilyushenko A.* Hybrid Expert Systems Implementation for the Research and Optimization of Coating Plasma Spraying Processes // *Proc. of IV International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology"*. Minsk, Belarus, 2003. P.591 - 594.

УДК 621.369.6

ПРЕЦИЗИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ

С.Е. КАРПОВИЧ, Ю.С. МЕЖИНСКИЙ, В.В. ЖАРСКИЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 1 декабря 2003

В статье рассмотрены научно-методологические основы разработки и создания современных прецизионных систем перемещений. Интеграция компонентов (привод – система управления – инструмент) на основе программного согласования в едином рабочем пространстве проиллюстрирована на примере гибкого производственного комплекса TurboPlane.

Ключевые слова: электропривод, система перемещений, программные движения.

Введение

Прецизионные системы перемещений в настоящее время широко используются в точных технологических установках, особенно это относится к оборудованию производства электронной техники [1, 2]. Все большее применение в серийных разработках находят системы прецизионного электропривода с шаговыми двигателями, реализующими перемещение подвижного элемента по нескольким координатам одновременно с высокой скоростью и точностью отработки перемещения. Многие системы перемещений включают в себя линейные шаговые двигатели и линейные синхронные моторы, которые непосредственно реализуют поступательное перемещение подвижного элемента без преобразования с помощью кинематических звеньев из вращательного перемещения [3]. Для достижения высоких динамических и метрологических характеристик требуется максимальная интеграция элементов электропривода, т. е. их конструктивное объединение в едином исполнительном органе, совершающем сложные движения в пространстве.

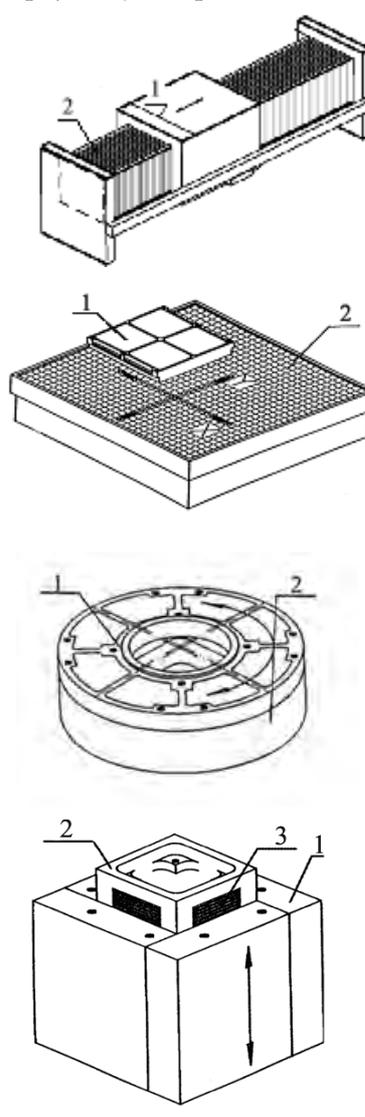
Одной из основных задач по созданию нового поколения прецизионного технологического оборудования является разработка прецизионных систем перемещений с новыми, более высокими характеристиками точности и быстродействия.

Достижения микроэлектроники и связанные с ними успехи микропроцессорной управляющей техники открыли возможность широкого внедрения совершенных и оперативных методов проектирования и управления на всех уровнях и приблизили технику управления непосредственно к объекту производства. Это обеспечило создание интегрированных электромеханических устройств — координатных позиционеров для систем перемещений, элементной базой которых являются электромагнитные модули движения, обеспечивающие без механических трансмиссий линейные, угловые, а также сложные движения в декартовой, цилиндрической и сферической системах координат; электронные модули управления (контроллеры), реализующие при микропроцессорном управлении любые требуемые движения с глубоким редуцированием и масштабированием.

Таким образом, электромагнитные модули движения, компонованные в линейные шаговые двигатели для координатных позиционеров, и соответствующие цифровые системы управ-

ления позволяют обеспечить реализацию сложных многокоординатных и точно согласованных перемещений с широким варьированием параметров движения. Они характеризуются модульностью, однотипностью, независимо от вида движения и управления, возможностью работы по программе и построения как разомкнутых систем, так и систем с обратной связью в зависимости от назначения оборудования.

Базовый ряд координатных позиционеров включает в себя: однокоординатный линейный позиционер x ; однокоординатный линейный позиционер z ; однокоординатный позиционер φ ; двухкоординатный позиционер x, y (рис. 1).



Линейный позиционер		Без ОС	С ОС
Длина	мм	200–2000	200–2000
Статическое усилие	Н	120–1600	120–1600
Дискретность	мм	0,001	0,001
Точность позиционирования	мм	$\pm 0,015$	$\pm 0,001$
Максимальная скорость	м/с	2,0	2,0
Максимальное ускорение	м/с ²	30	30
Двухкоординатный позиционер		Без ОС	С ОС
Макс. размер статора	мм	1000×1500	1000×1500
Статическое усилие	Н	25–320	25–320
Повторяемость	мм	0,003	0,003
Дискретность	мм	0,001	0,001
Точность позиционирования	мм	$\pm 0,020$	$\pm 0,001$
Максимальная скорость	м/с	0,7–1,0	1,0
Максимальное ускорение	м/с ²	25	25
Вращательный позиционер		Без ОС	С ОС
Диапазон стат. момента	Н·м	1,3–300	400
Дискретность	с	2–5	2
Точность позиционирования	с	± 20	± 1
Повторяемость	с	60	2
Угловая скорость	1/с	6–18	18
Угловое ускорение	1/с ²	120–1000	1000
Z-позиционер		Без ОС	С ОС
Перемещение	мм	5–220	5–220
Статическое усилие	Н	45–1000	50–1000
Повторяемость	мм	0,003	0,003
Точность позиционирования	мм	$\pm 0,015$	$\pm 0,001$
Статическое усилие	Н	-	45
Дискретность	мм	0,001	0,001
Максимальная скорость	м/с	0,7–1,0	1,0
Максимальное ускорение	м/с ²	100	100

Рис. 1. Базовый ряд координатных позиционеров:
1 — индуктор; 2 — статор; 3 — электромагнитные модули

Компоновкой разработанных x, y, z и φ позиционеров в пространстве в различных сочетаниях можно при высокой степени интеграции исполнительного органа создавать многокоординатные устройства с независимыми рабочими характеристиками по каждой координате, которые способны реализовать сколь угодно сложные установочные и рабочие перемещения.

Математическое моделирование статических и динамических характеристик электромагнитного модуля движения

В общем случае электромагнитный модуль движения (ЭМД) содержит m -фазную обмотку возбуждения и описывается системой уравнений:

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + F_c = F_e, \\ i_k r_k + \frac{d\psi_k}{dt} = u_k, \end{cases} \quad (1)$$

где $k = 1, 2, \dots, m$ — номера электрических контуров, образованных фазами обмоток возбуждения ЛШД; i_k , ψ_k , u_k — мгновенные значения тока, потокосцепления и напряжения k -го электрического контура; r_k — электрическое сопротивление k -го контура; m — суммарная масса подвижных частей системы; x — текущее смещение индуктора по отношению к статору; F_c — суммарная сила сопротивления нагрузки и потерь холостого хода; F_e — электромагнитная сила, развиваемая электроприводом, определяемая типом и конструкцией ЛШД.

Система (1) позволяет исследовать поведение однокоординатного ЛШД без каких-либо упрощающих допущений. На ее основе формулируется основное управляющее движение электромеханической системы.

В фазных координатах система (1) имеет вид

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + F_c = \frac{2\pi}{\tau_z} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m i_j i_k \frac{dL_{jk}}{dx}, \\ r_j i_j + \sum_{k=1}^n L_{jk} \frac{di_k}{dt} + \frac{2\pi}{\tau_z} \frac{dx}{dt} \sum i_k \frac{dL_{jk}}{dx} = U_j, \end{cases} \quad (2)$$

$j = 1, 2, \dots, m,$

где $\sum_{k=1}^m L_{jk} \frac{di_k}{dt}$ — электродвижущая сила самоиндукции и взаимной индукции, действующая в j -м контуре; L_{jk} — коэффициенты собственной и взаимной индуктивности фаз; τ_z — период зубцовой структуры ЛШД.

Для случая однокоординатного двухфазного электромагнитного модуля движения (рис. 2) система уравнений моделирования имеет вид

$$R_1 I_1 + \frac{d\psi_1}{dt} = U_{1max} \sin(2\pi f t), \quad R_2 I_2 + \frac{d\psi_2}{dt} = U_{2max} \cos(2\pi f t), \quad (3)$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x + F_0 = F. \quad (4)$$

Входными величинами являются напряжения на обмотках: U_1 — на первой и U_2 — на второй, которые изменяются с частотой f , амплитудами U_{1max} и U_{2max} соответственно по законам синуса и косинуса.

Уравнения (3) описывают электрические процессы в первой и второй обмотках. Из них находят токи I_1 и I_2 , ψ_1 и ψ_2 — потокосцепления обмоток. Уравнение (4) определяет динамическую связь электрических и механических процессов. Здесь m — масса подвижных частей двигателя; β — коэффициент вязкого трения (показатель колебательности системы); α — коэффициент сухого трения; F_0 — статическая сила сопротивления; F — тяговое усилие, перемещающее индуктор. Рассмотрим в общем виде нахождение математического выражения для F , основываясь на энергетическом подходе.

В самом общем виде приращение магнитной энергии в системе на перемещении dx имеет вид:

$$dW_{\text{маг}} = \int_0^{\psi+d\psi} Id\psi(x_0 + dx, I) - \int_0^{\psi} Id\psi(x_0, I). \quad (5)$$

Первый интеграл — магнитная энергия магнитопровода в положении $x = x_0 + dx$, второй интеграл — магнитная энергия в положении $x = x_0$. С учетом этого

$$\int_0^{\psi+d\psi} Id\psi = [I\psi]_0^{\psi+d\psi} - \int_0^{\psi} \psi(x_0 + dx, I) dI = I(\psi + d\psi) - \int_0^{\psi} \psi(x_0 + dx) dI, \quad (6)$$

$$\int_0^{\psi} Id\psi = I\psi - \int_0^{\psi} \psi(x_0, I) dI. \quad (7)$$

Подставив (6) и (7) в (5), получим

$$dW_{\text{маг}} = Id\psi - \left[\int_0^{\psi} \psi(x_0 + dx, I) dI - \int_0^{\psi} \psi(x_0, I) dI \right]. \quad (8)$$

А так как $dW_{\text{мех}} = F dx$, то тяговое усилие F определим по формуле:

$$F = \frac{d}{dx} \int_0^{\psi} \psi(x, I) dI. \quad (9)$$

При расчете ЭМД функция тягового усилия для фаз 1 и 2 будет иметь соответственно вид:

$$F_1 = l \left[\frac{dS_a}{dx} \int_0^{H_a} B_a dH + \frac{dS_b}{dx} \int_0^{H_b} B_b dH \right], \quad F_2 = l \left[\frac{dS_c}{dx} \int_0^{H_c} B_c dH + \frac{dS_d}{dx} \int_0^{H_d} B_d dH \right], \quad (10)$$

где dS_i / dx — производные площадей перекрытия под наконечниками магнитопроводов по координате.

Выражения (10) для тяговых усилий F_1 , F_2 и суммарного $F = F_1 + F_2$ получены выше без учета влияния воздушного зазора, наличие которого может быть учтено через напряженность внешнего поля, совпадающего по направлению с напряженностью поля внутри замкнутой магнитной цепи фазы ЭМД.

На рис. 2–5 представлены результаты моделирования характеристик ЭМД на ПЭВМ. Рассматривался ЭМД, индуктор которого изготовлен из стальной электротехнической холоднокатаной ленты 3424 (Э60А), а статор — из электротехнической нелегированной тонколистовой стали 20895. На рис. 2 приведены результирующая кривая намагничивания при воздушном зазоре $\delta=20$ мкм и ее аппроксимация зависимостью $B(H) = aH + b \arctg(cH)$ при $a = -1,3601369151 \cdot 10^{-5}$; $b = 1,4031650839$; $c = 9,0276509126 \cdot 10^{-4}$. Среднеквадратическая погрешность аппроксимации $\varepsilon=0,048284$. По этой кривой выбирается рабочая точка двигателя. В результате расчетов по разработанной программе получены статические, импульсные и динамические характеристики однокоординатного двухфазного ЭМД.

Математические модели систем перемещения

Ниже рассмотрены аналитическое описание и математические модели систем перемещений, построенных на основе разработанного нами электромагнитного модуля движения [4–8].

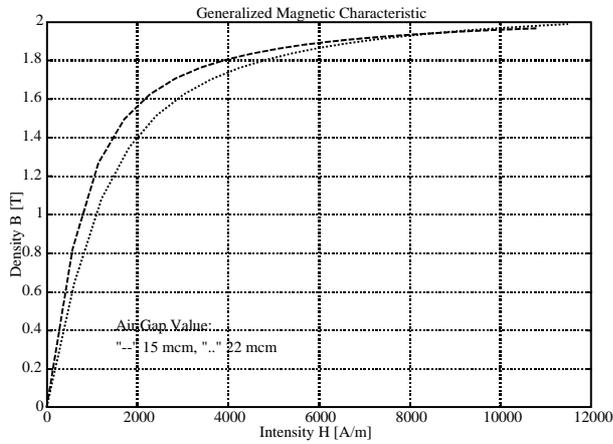


Рис. 2. Расчетная обобщенная магнитная характеристика

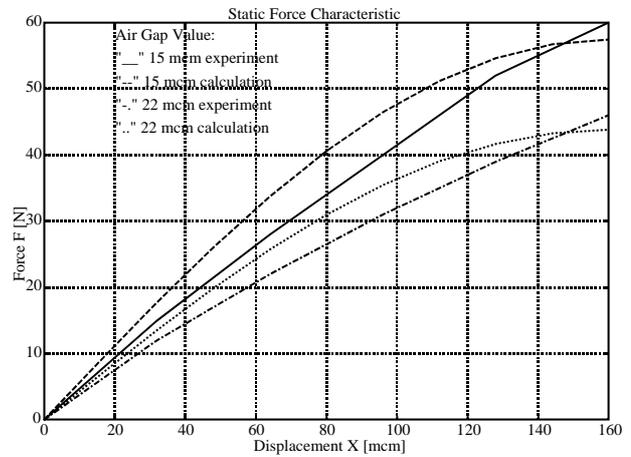


Рис. 3. Статическое синхронизирующее усилие ЛШД

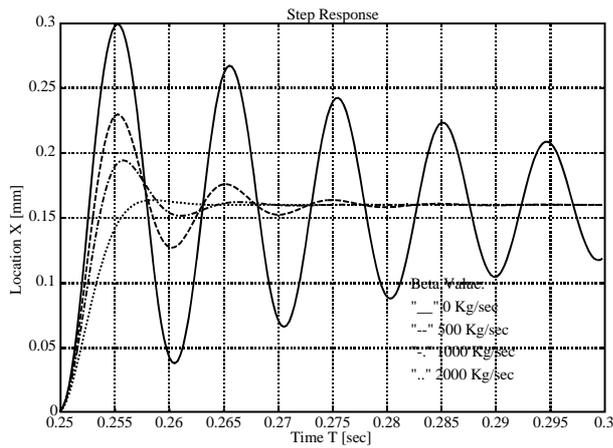


Рис. 4. Импульсная характеристика ЛШД (один шаг)

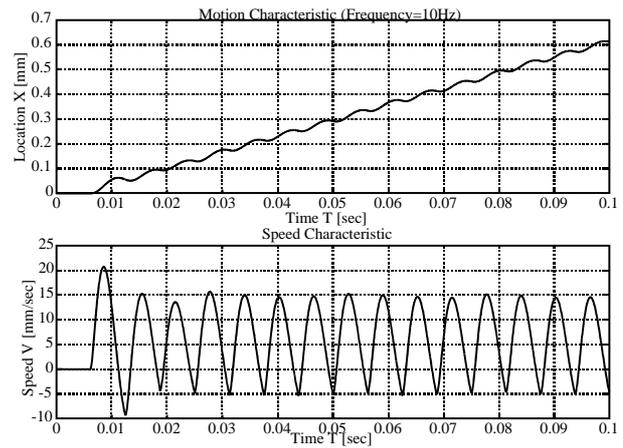


Рис. 5. Движение ЛШД при частоте управляющего сигнала 100 Гц

Структурно-топологический анализ. Пусть имеем простую координатную систему из звеньев $0, 1, 2, \dots, n$. Звено 0 будем считать неподвижным. Если перемещение в соединении, образованном звеньями ρ и $(\rho + 1)$, есть $\delta S_{\rho, \rho+1}$, то перемещение конечного звена n будет иметь вид

$$\delta S_{0,n} = \sum_{\rho=0}^{n-1} \sum_{i_{\rho, \rho+1}}^{r_{\rho, \rho+1}} q_{i_{\rho, \rho+1}} \delta S_{i_{\rho, \rho+1}}^0, \quad \delta S_{0,n} = \sum_{\rho=0}^{n-1} \sum_{i_{\rho, \rho+1}}^{r_{\rho, \rho+1}} \delta q_{i_{\rho, \rho+1}} \dot{S}_{i_{\rho, \rho+1}}^0, \quad \dot{S}_{0,n} = \sum_{\rho=0}^{n-1} \sum_{i_{\rho, \rho+1}}^{r_{\rho, \rho+1}} \dot{q}_{i_{\rho, \rho+1}} \dot{S}_{i_{\rho, \rho+1}}^0. \quad (11)$$

Уравнения (11) показывают, что множество винтов $\delta S_{0,n}$ пробегает пространство $\{\delta S_{0,n}\} = \{\delta S_{0,1}\} + \{\delta S_{1,2}\} + \dots + \{\delta S_{n-1,n}\}$, а множество винтов $\dot{S}_{0,n}$ — изоморфное ему пространство $\{\dot{S}_{0,n}\} = \{\dot{S}_{0,1}\} + \{\dot{S}_{1,2}\} + \dots + \{\dot{S}_{n-1,n}\}$, где $\{\delta S_{\rho, \rho+1}\}$ и $\{\dot{S}_{\rho, \rho+1}\}$ — соответственно пространства

подвижностей и скоростей соединения, образованного звеньями ρ и $(\rho+1)$. Размерность R пространства $\{\delta S_{0,n}\}$ и $\{\dot{S}_{0,n}\}$ назовем рангом координатной системы. Легко видеть, что число степеней свободы конечного звена координатной системы равно этому рангу R . Из (11) следует формула расчета числа мгновенных степеней свободы координатной системы

$$W = \sum_{\rho=0}^{n-1} r_{\rho,\rho+1} - R.$$

Возможные силовые реакции связей, передаваемые от неподвижного звена 0 к конечному звену n , лежат в пространстве $\{Q_{0,n}\} = \bigcap_{\rho=0}^{n-1} \{Q_{\rho,\rho+1}\}$, где $\{Q_{\rho,\rho+1}\}$ — пространство реакций связей, образованных звеньями ρ и $(\rho+1)$.

Пространство $\{Q_{0,0}\}$ назовем пространством избыточных связей координатной системы. Так как первая полуцепь накладывает на звено ρ связи, определяемые пространством $\{Q_{0,\rho}\} = \bigcap_{\varepsilon=0}^{\rho-1} \{Q_{\varepsilon,\varepsilon+1}\}$, а вторая полуцепь накладывает на звено $(\rho+1)$ связи, определяемые пространством $\{Q_{0,\rho+1}\} = \bigcap_{\varepsilon=\rho+1}^{n-1} \{Q_{\varepsilon,\varepsilon+1}\}$, то кинематическое соединение координатной системы, образованное звеньями ρ и $(\rho+1)$, повторит связи, лежащие в пространстве

$$\{Q_{0,\rho}\} \cap \{Q_{\rho,\rho+1}\} \cap \{Q_{0,\rho+1}\} = \bigcap_{\varepsilon=0}^{n-1} \{Q_{\varepsilon,\varepsilon+1}\}.$$

Легко видеть, что размерность пространства $\{Q_{0,0}\}$ равна числу избыточных связей контура.

Так как ранг R системы (11) определяет число кинематических связей координатной системы, то формула расчета числа степеней свободы примет вид: $W = \sum_{r=1}^5 r f_r - R$, где W — число степеней свободы цепи; f_r — число пар цепи подвижности r . В случае формирования формулы для расчета числа степеней свободы по силовым условиям связи получим следующую зависимость: $W = 6l - R_D$, где R_D — ранг системы силового расчета.

Кинематический анализ систем перемещений. В рамках предложенного выше формализованного описания кинематический анализ как этап проектирования выполняется после структурно-топологического анализа. При этом уравнения (11) помимо того, что позволяют анализировать структурные свойства, являются основными уравнениями расчета кинематики простых одноконтурных пространственных координатных систем [1, 2].

Для сложных многоконтурных координатных систем уравнения кинематики получим в следующем виде:

$$\sum_{\rho_\mu=1}^{n_{\mu+1}} \sum_{i_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}=1}^{r_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}} \delta q_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}} S_{i_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}}^0 = \|0\|; \quad \sum_{\rho_\mu=1}^{n_{\mu+1}} \sum_{i_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}=1}^{r_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}} q_{i_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}} \dot{S}_{i_{\rho_\mu,\rho_{\mu+1}}} = \|0\|. \quad (12)$$

Вышеприведенные уравнения при использовании их для кинематического анализа, представляют собой уравнения замкнутости через рабочую операцию.

Динамический анализ координатных систем. В рамках единого подхода в настоящей работе динамический анализ как этап проектирования выполняется после получения результатов структурного и кинематического анализа. Основными уравнениями являются уравнения равновесия звеньев, записанные в винтовой форме:

$$Q_{\rho-1,\rho} - Q_{\rho,\rho+1} = -(\Gamma_\rho + \phi_\rho), \quad (\rho = \overline{0, n}), \quad (13)$$

или с учетом разложения по базису:

$$\sum_{j_{\rho-1,\rho}=1}^{k_{\rho-1,\rho}} \alpha_{j_{\rho-1,\rho}} Q_{j_{\rho-1,\rho}}^0 - \sum_{j_{\rho,\rho+1}=1}^{k_{\rho,\rho+1}} \alpha_{j_{\rho,\rho+1}} Q_{j_{\rho,\rho+1}}^0 = -(\Gamma_\rho + \phi_\rho), \quad (\rho = \overline{0, n}). \quad (14)$$

Уравнения движения исполнительных механизмов координатных систем. Здесь рассматривается формализованный, ориентированный на использование ЭВМ подход к построению уравнений движения, основанный на предложенном едином подходе к структуре, кинематике и динамике механизмов. При этом уравнение движения исполнительного механизма в матричной форме окончательно примет вид:

$$A\ddot{q} = B + B^* + H^T \lambda, \quad (15)$$

где $\lambda = \|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{v_z}\|$ — матрица неопределенных множителей Лагранжа; A — матрица размерностью $n \times n$ коэффициентов в уравнении движения; B — матрица-столбец из обобщенных сил размером $n \times 1$; H — прямоугольная матрица размером $n \times t$, элементы которой определяются по уравнениям голономных и неголономных связей; B^* — матрица-столбец размером $n \times 1$ из обобщенных сил в "разрезанных" шарнирах.

В работе показано, что если все уравнения связей независимы, то матрица H имеет полный ранг, равный количеству ее строк v_z , а матрица $HA^{-1}H^T$ — тот же ранг. В этом случае матрица неопределенных множителей λ определится из матричного выражения:

$$\lambda = -(HA^{-1}H^T)^{-1}(HA^{-1}(B + B^*) + \Phi). \quad (16)$$

Подставляя найденное λ в уравнения движения, окончательно получаем

$$\ddot{q} = A^{-1}(B + B^* - H^T(HA^{-1}H^T)^{-1}(HA^{-1}(B + B^*) + \Phi)). \quad (17)$$

Это и есть окончательная общая матричная форма записи уравнений движения любого исполнительного механизма системы перемещений. Численное интегрирование начинается с начальных условий $t_o, \bar{q}_o, \dot{\bar{q}}_o$.

Построение программных движений систем перемещений. На базе полученных уравнений движения формируется алгоритм для получения управляющих воздействий путем решения обратных задач динамики, который базируется на основе системы дифференциальных уравнений 2-го порядка (например, получаемой по методу Лагранжа), с помощью которой описывается движение координат системы или механизма. Эти уравнения линейны относительно управлений и имеют следующий вид:

$$\dot{x}_i = p_i(x_1, \dots, x_n) + U_i b_i(x_1, \dots, x_n), \quad (i = \overline{1, n}), \quad (18)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ — вектор обобщенных координат; $\mathbf{U} = (U_1, \dots, U_n)$ — вектор управления.

Необходимо построить управления $\mathbf{U} = \mathbf{U}(t, \mathbf{x})$ такие, чтобы соответствующие им решения удовлетворяли заданной программе $\omega_k(x_1, \dots, x_n) = 0$; $k = \overline{1, r}$, ($r \leq n$).

Искомое решение $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ будет одновременно удовлетворять программе движения и исходной дифференцируемой системе, если выполняется условие:

$$\sum_{i=1}^k \frac{\delta \omega_k}{\delta x_i} (P_i + b_i U_i) = R_k(\omega_k, \mathbf{x}, t), \quad (19)$$

где $R_k(\omega_k, \mathbf{x}, t)$ – произвольная функция такая, что $R_k(0, \mathbf{x}, t) = 0$.

В результате решения уравнения (19) получим управления, которые представляют собой аналитические функции, выраженные через кинематические параметры программы движения.

Гибкий производственный комплекс "TurboPlane"

В рамках научно-технического сотрудничества БГУИР, ГНПКТМ "Планар" и Европейского центра лазерной техники LST Laser & Strahl Technik (г. Вена, Австрия) разработан и реализован гибкий производственный комплекс "TurboPlane" на основе предложенной концепции многоцелевого программного согласования всех производственных и транспортных движений центральным контроллером с возможностью управления комплексом от компьютера. "TurboPlane" является многоуровневой мехатронной системой.

Структура комплекса. Основой гибкого производственного комплекса "TurboPlane" (рис. 6, 7) являются пять координатных позиционеров (КП) на линейных шаговых двигателях (ЛШД), расположенных на двух параллельных статорах размером 800×1500 мм каждый. Статоры 1 и 2 расположены один над другим на расстоянии 1 м и позволяют разместить на верхнем статоре четыре (три) двухкоординатных позиционера и один (два) — на нижнем статоре.

Верхние позиционеры используются для монтажа на них технологического оборудования: 5-координатного робота, манипулятора 3, СО₂-лазера 4, YAG-лазера (плоттера) 5. Нижние позиционеры используются для транспортировки материала заготовки 6 и сбора готовых деталей. Каждый из КП управляется контроллером SoftStep, построенным на базе микропроцессорной системы управления. Контроллер содержит транспьютер T425 фирмы SGS-Thomson, процессор цифровой обработки сигналов ADSP-2100 фирмы Analog Devices, микросхему программируемой логики фирмы Xilinx. Структурная схема комплекса "TurboPlane" показана на рис. 8.

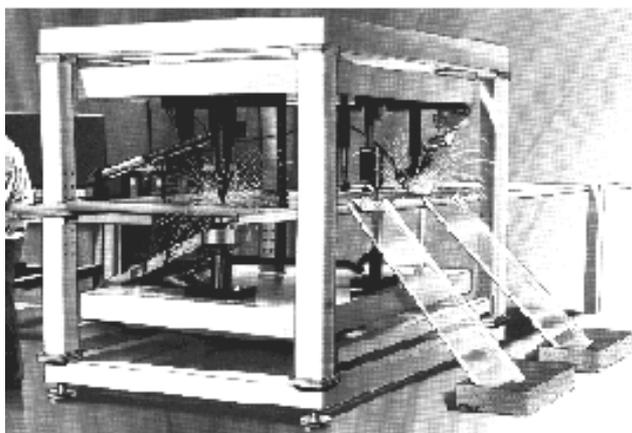


Рис. 6. Комплекс TurboPlane

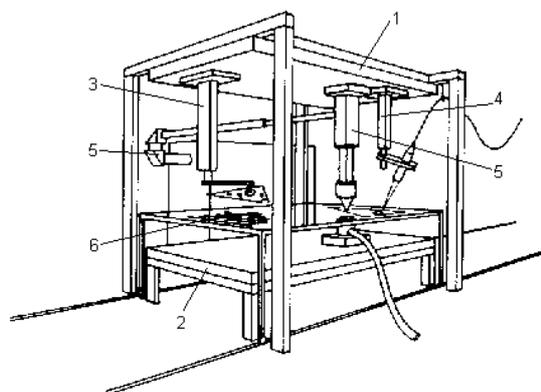


Рис. 7. Общий вид комплекса TurboPlane

В задачи транспьютера входят взаимодействие с внешними устройствами управления комплексом, прием и декодирование инструкций в формате языка HPGL, а также расчет траекторий перемещения. Микросхема программируемой логики Xilinx запрограммирована таким образом, что является буферным регистром между транспьютером и ПЦОС и одновременно управляет лазером. ПЦОС непосредственно управляет самим КП в реальном времени через ЦАП и АЦП, получает информацию о реальном положении индуктора ЛШД и проводит коррекцию погрешности перемещения. Точность позиционирования составляет порядка 5 мкм.

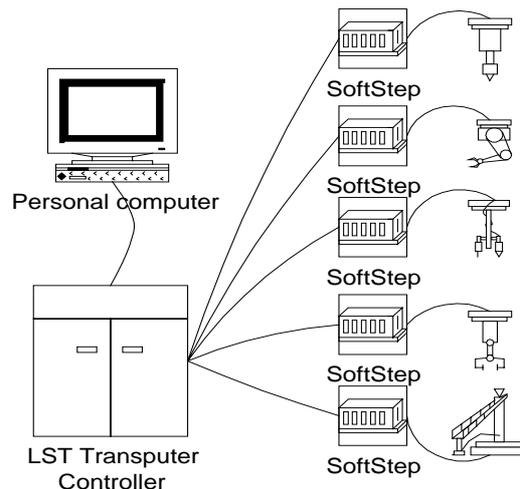


Рис. 8. Структурная схема комплекса TurboPlane

Разработанное программное обеспечение позволяет осуществить программное согласование в единой системе координат всех производственных и транспортных движений, осуществляемых центральным контроллером, предоставляет удобный интерфейс с пользователем и возможность управления комплексом с персонального компьютера.

Уровни управления комплексом. *Уровень управления отдельным инструментом* — управление отдельной двухкоординатной системой как функционально законченным устройством. Эта функция возложена на отдельный контроллер SoftStep, разработанный совместно с фирмой LST. *Уровень управления комплексом в целом* — координация работы нескольких двухкоординатных систем в едином рабочем пространстве. Для этой цели в систему введен дополнительный специализированный контроллер (LST Controller), содержащий два транспьютера T800. *Уровень взаимодействия комплекса с ПЭВМ оператора* — отображение текущего состояния комплекса, ввод новых заданий на специальном языке описания техпроцесса. Эту функцию реализуют совместно ПЭВМ пользователя с установленным там специальным программным обеспечением и LST Controller. В соответствии с уровнями управления выделены и отдельные модули, составляющие систему.

Каждый из перечисленных выше уровней имеет собственное программное обеспечение.

Программное обеспечение контроллера Softstep. Непосредственными задачами контроллера являются распознавание и декодирование входного языка HPGL и управление координатным позиционером в режиме реального времени. Первая задача решается комплексом программ, написанных для выполнения на транспьютере. Задача непосредственного управления ЛШД в реальном времени решается с помощью ПЦОС. Структурная схема программного обеспечения контроллера SoftStep показана на рис. 9.

На транспьютере реализована программа декодера языка HPGL, расширенного для возможности обработки растровых изображений. Обработка растров производится путем разложения их в линии. Транспьютер декодирует инструкции HPGL, рассчитывает траекторию движения в виде кубических сплайнов и посылает коэффициенты сплайнов в DSP. Эта программа реализована в виде обрамляющего процесса, запускающего параллельно в режиме конвейера три процесса.

Блок выделения команд предназначен для выделения отдельных HPGL команд из непрерывного потока символов, читаемых из входного канала from.pc. После выделения из входного потока отдельной HPGL-команды она передается дальше по конвейеру процессов в декодер языка HPGL.

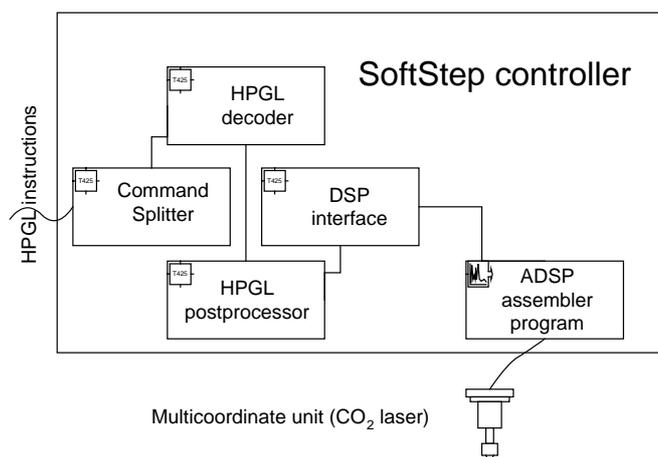


Рис. 9. Структурная схема программного обеспечения контроллера SoftStep

Декодер HPGL получает на вход из канала `hpgl.instructions` отдельные инструкции, декодирует их, изменяет свое текущее состояние при поступлении соответствующих команд, разлагает все команды рисования (рисование окружности, прямоугольника, символа и т.д.) в линии и посылает их в постпроцессор языка HPGL.

Постпроцессор HPGL получает из канала ввода команды на отрисовку линий, переводит линии из абсолютных координат в параметрические и передает их в процесс, обеспечивающий интерфейс с ПЦОС. *Процесс интерфейса с ПЦОС (DSP)* выполняет две важные функции – первоначальную загрузку управляющей программы в ПЦОС из транзьютерной сети и интерфейс с ПЦОС в процессе работы. Этот процесс передает в ПЦОС координаты линий, по которым ПЦОС должен выполнить перемещение.

Непосредственное управление координатным позиционером осуществляет ПЦОС ADSP2100, находящийся в контроллере SoftStep. Программа управления написана на ассемблере данного микропроцессора и работает в реальном времени. Цикл программы составляет 40 мкс. За это время процессор успевает выполнить около 500 инструкций. За цикл работы программы ПЦОС рассчитывает управляющие воздействия, выдаваемые через ЦАП, проводит измерения по системе обратной связи и рассчитывает и производит коррекцию перемещения [3, 4]. Необходимую для расчетов информацию процессор получает от транзьютера контроллера SoftStep.

Программное обеспечение контроллера LST-Controller. Для реализации функций управления второго уровня — управления комплексом в целом — необходимо дополнительное аппаратное обеспечение. Для управления комплексом в целом используется функционально законченный контроллер фирмы LST. Он включает в себя два транзьютера с 4 Мб динамического ОЗУ.

Общее управление инструментами осуществляет процесс Control. При программировании широко использовалась системная библиотека AServer, обеспечивающая интерфейс между сетью транзьютеров и ПЭВМ.

Процесс Control является ключевым при координации работы, обеспечении интерфейса ПЭВМ с сетью и сети с ПЭВМ оператора. Он осуществляет инициализацию (установление связи с Windows-приложениями на ПЭВМ) и общее управление всеми другими процессами, играя роль диспетчера.

После успешного выполнения предыдущих шагов процесс Control устанавливает связь с другими процессами сети, которые были загружены в сеть при инициализации всей системы в целом, и разрешает им начать работу. При реализации процесса Control вызываются последовательно три процедуры:

get.command — получение из ПЭВМ очередной команды в формате языка описания техпроцесса, декодирование, определение инструмента, которому она предназначена;

execute.command — выполнение декодированной команды посредством передачи ее в соответствующий процесс-инструмент и посылка сообщения о выполнении в Monitor Server;

pool.hardware — получение информации о текущем состоянии инструмента либо вспомогательного оборудования (если она доступна). Это делает возможным визуальное отображение положения инструмента на экране ПЭВМ.

Процесс Tool. Промежуточным звеном между процессом Control и процессом, работающим на каждом из контроллеров SoftStep, является процесс-инструмент, виртуализирующий представление технологического оборудования (робот, лазер и т.д.) в системе на уровне координации работы нескольких инструментов. Пять копий процесса Tool расположены на двух транспьютерах контроллера LST Controller.

Заключение

Обеспечение высоких функциональных характеристик систем перемещений прецизионного технологического оборудования в соответствии с темпами развития микроэлектроники уже невозможно на основе традиционного конструкторского подхода к разработке и проектированию, например, путем форсирования режима работы, ужесточения требований к точности изготовления узлов и деталей и др. Необходимо углубленное математическое моделирование на универсальных моделях структурно-топологических, кинематических, динамических и точностных характеристик прецизионных систем перемещений.

Представленный в работе базовый ряд координатных позиционеров основан на оптимизированном по силовым и массо-габаритным показателям электромагнитном модуле движения, основные конструктивные параметры которого получены на базе имитационного моделирования по алгоритмам и программам, разработанным в научной лаборатории математического моделирования технических систем и информационных технологий БГУИР.

Созданный в рамках научно-технического сотрудничества БГУИР и ГНПКТМ "Планар" комплектный координатный привод, включающий в себя механо-, аппаратно-программную составляющие, позволил выполнить целый ряд проектов и технических разработок. Совместно с Европейским центром лазерной техники LST Laser & Strahl Technik (г. Вена, Австрия) разработан и реализован гибкий производственный комплекс "TurboPlane" на основе предложенной концепции многоцелевого программного согласования всех производственных и транспортных движений центральным контроллером с возможностью управления комплексом от компьютера. Для совместного белорусско-японского предприятия "Лотис-ТИИ" разработана и создана мехатронная система трехкоординатных перемещений, позволяющая формировать трехмерные объекты в стекле и прозрачных диэлектриках. Разработан и серийно производится на предприятии КБТМ-СО контроллер системы управления для прецизионного сборочного оборудования.

PRECISION MOVEMENT SYSTEMS

S. KARPOVICH, Y. MEZHINSKY, V. ZHARSKY

Abstract

The methodological scientific bases for designing and production of modern precision movement systems are described. The component integration (drive, control system, tool) on the base of program adaptation in the united workspace is presented on example of flexible production complex "TurboPlane".

Литература

1. Карпович С.Е., Русецкий А.М., Ляшук Ю.Ф. Теория построения прецизионных механизмов оборудования производства электронной техники. Мн.: ГНПК ТМ "Планар". 1999. 261 с.
2. Карпович С.Е., Матюшков В.Е., Аваков С.М. Построение математических моделей автоматизированного проектирования прецизионного оптико-механического оборудования для электронного оборудования. Мн.: НПО "Интеграл", 2000. 124 с.

3. *Ляшук Ю. Ф.* Линейный шаговый электропривод для прецизионного оборудования. Мн.: Технопринт, 2002. 139 с.
4. *Карпович С. Е., Жарский В. В., Ляшук Ю. Ф., Межинский Ю. С.* Прецизионные координатные системы на основе электропривода прямого действия. Мн.: ГНПК ТМ "Планар", 2001. 198 с.
5. *Межинский Ю. С.* Построение систем перемещений для гибкого автоматизированного оборудования. Мн.: Технопринт, 2002. 120 с.
6. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники / А.П. Достанко, С.П. Кундас, С.Е. Карпович и др.; Под общ. ред. акад. НАН Беларуси А.П. Достанко и П.А. Витязя // В 3-х т. Т.3. Мн.: ФУАинформ, 2001. 290 с.
7. Мехатроника и современная механика // Сборник научных статей / Под ред. С.Е. Карповича. Мн.: БГУИР, 2001. 106 с.
8. Технология и техника прецизионного лазерного модифицирования твердотельных структур / А.П. Достанко, Н.К. Толочко, С.Е. Карпович и др. Мн.: Технопринт., 2002. 375 с.
9. Основы механики машин и роботов / С.Е. Карпович, Ю. С. Межинский, В.В. Жарский и др. Мн.: Технопринт, 2002. 155 с.

УДК 548.4; 621.382; 53.072:681.3

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

В.В. НЕЛАЕВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 24 декабря 2003

Приведены результаты исследований методами молекулярной динамики и механики сплошных сред физических закономерностей и механизмов формирования пространственного распределения дефектов и примесных атомов в радиационно-термических технологических процессах микроэлектроники. Описаны разработанные физические модели и алгоритмы для моделирования процессов диффузионного перераспределения примесных атомов при термообработке и окислении монокристаллического кремния, а также газофазного осаждения поликристаллического кремния, определяющие многомерное распределение примесей и модификацию поверхности при изготовлении субмикронных элементов интегральных микросхем. Представлены модели и алгоритмы для осуществления неразрушающего восстановления распределения примесей в полупроводниковых структурах с использованием результатов ИК спектрофотометрических измерений. Описано решение задачи многофакторного статистического анализа в цикле Монте-Карло влияния флуктуаций технологических параметров на выходные характеристики проектируемых приборов/схем и оптимизации этих параметров. Сформулирована реализованная концепция виртуальной лаборатории в сети Интернет для коллективного проектирования технологии интегральных схем удаленными разработчиками и для дистанционного обучения.

Ключевые слова: моделирование, технология, молекулярная динамика, упругий континуум, статистический анализ, оптимизация, неразрушающий контроль, интернет.

Введение

Технология изготовления интегральных схем основана на многообразных физических явлениях, сопровождающих взаимодействие потоков ионов и фотонов с твердым телом. Конструирование и использование оборудования, реализующего такую технологию, требуют больших финансовых затрат. Поэтому, несомненно, важна и актуальна задача разработки физико-математических моделей операций микроэлектроники и соответствующего программного обеспечения, которые позволяют проводить отработку технологии посредством компьютерных расчетов и являются составной частью систем автоматизированного проектирования микроэлектроники.

Использование систем компьютерного проектирования и моделирования технологии в микроэлектронике позволяет разработчику технологии изготовления интегральных схем (ИС) отрабатывать технологические режимы с целью их оптимизации для достижения требуемых физико-топологических параметров приборов. Кроме того, включение этих методов и средств в сферу автоматизированного производства ИС позволяет эффективно и наиболее оптимальным способом "вмешиваться" в технологический процесс с целью исправления "ошибок" на опреде-

ленных этапах технологического маршрута, выявленных на его выходе или на промежуточном этапе.

Кроме того, результаты компьютерного моделирования (другими словами, "компьютерного эксперимента") могут опережать развитие "know-how" технологий, т.е. в принципе можно построить модель технологической операции, не реализованной на практике. С другой стороны, решение задачи моделирования технологических операций формирования структурных элементов ИС позволяет проводить целенаправленный поиск физических методов и технологических параметров для осуществления на практике той или иной технологии.

Физической основой современных технологических операций формирования ИС являются процессы взаимодействия энергетических ионов и фотонов с кристаллической решеткой и диффузионные процессы массопереноса. Очевидно, что для микромасштабных структур (и тем более для наномасштабных!) традиционные методы моделирования физических явлений, сопровождающих современные технологические процессы обработки полупроводниковых структур, основанные на уравнениях макроскопического тепломассопереноса, неприемлемы. При описании таких объектов необходимо проводить анализ динамики перемещений отдельных атомов и эволюции исследуемого ансамбля атомов на уровне дискретной кристаллической решетки (из первых принципов!), что возможно, например, посредством использования метода молекулярной динамики. С другой стороны, моделирование таких макроскопических физических явлений, как, например, высокотемпературное окисление и перераспределение примесей в его процессе или осаждение пленки поликристаллического кремния из газовой фазы дает достаточно адекватные результаты в континуальном (в основном феноменологическом) приближении методами механики сплошных сред. Полученные из первых принципов фундаментальные характеристики могут использоваться как подгоночные константы в феноменологических моделях.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы на основании опыта научной работы автора показать эффективность всесторонних физических и инженерных подходов, а также современных Web-технологий при решении комплексной задачи моделирования и проектирования технологических процессов микроэлектроники.

Исследование механизмов образования и эволюции дефектов кристаллической решетки методом молекулярной динамики

В методе молекулярной динамики рассматривается совместная система из N ($\sim 10^3$) атомов модельного кристаллита, взаимодействующих между собой в соответствии с потенциалом центральных сил $V(r)$. Уравнение движения i -го атома модельного кристаллита с массой m вдоль k -й оси координат устанавливает, что k -я компонента скорости v_{ik} и положение атома x_{ik} в момент времени t связаны с компонентой силы F_{ik} , действующей на этот атом в k -м направлении, посредством следующих выражений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{ik}(t)}{dt} &= v_{ik}(t), \\ \frac{d^2x_{ik}(t)}{dt^2} &= m^{-1}F_{ik}(t), \quad i = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \tag{1}$$

На i -й атом, расположенный на поверхности модельного кристаллита, кроме сил, определяемых потенциальным взаимодействием, действуют дополнительные силы, зависящие от величины смещения этого атома относительно узла в идеальной кристаллической решетке и его скорости, так что в общем случае:

$$F_{ik}(t) = F_{ik} \{ x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t), r_{0i}(t), v_{ik}(t) \}, \tag{2}$$

где $x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t)$ — координаты атомов кристаллита; $r_{0i}(t)$ — смещение i -го атома из равновесного положения в идеальной решетке.

Система из $k \cdot N$ ($k=1,2,3$) дифференциальных уравнений в декартовой системе координат интегрируется методом центральных разностей и решение получаем в виде:

$$v_{ik}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cong v_{ik}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t m^{-1} F_{ik}(t), \quad x_{ik}(t + \Delta t) \cong x_{ik}(t) + \Delta t v_{ik}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right). \quad (3)$$

Начиная с момента времени $(t - \Delta t/2)$ рассчитываются новые скорости и координаты атомов при $(t + n\Delta t/2)$, где $n=1, 2, 3 \dots$ — номер временного шага. Система уравнений (3) интегрируется по времени t , в результате решения которой можно проследить траектории движения ансамбля частиц в выделенном объеме фазового пространства.

Основная проблема в расчетах методом молекулярной динамики связана с выбором физически адекватного потенциала, описывающего взаимодействие атомов в кристаллической решетке. Задача состоит в построении такой функции межатомного взаимодействия $V(r_{ij})$, которая достаточно корректно воспроизводит бы взаимодействие между ионами и валентными электронами посредством комбинации многочастичных взаимодействий. Автором впервые предложена модель потенциала, учитывающая в явном виде зависимость величины заряда на связях в ковалентных кристаллах от длины связи [1].

Зависимость переменного заряда на связи в единицах заряда электрона от длины связи τ_0 в деформированном кристалле представляется выражением:

$$Z_b(\tau) = Z_b^0 + \alpha_1(\tau - \tau_0)/\tau_0 + \alpha_2(\tau - \tau_0)^2/\tau_0^2, \quad (4)$$

где $Z_b^0 = -2/\epsilon_0$ — величина заряда на недеформированной связи, длина которой равна τ_0 ; τ — длина деформированной связи; ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость кремния. Параметр $\alpha_1 = -6\epsilon_0'/\epsilon_0^2$, где $\epsilon_0' = N \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial N} \right)_T$ — первая производная статической диэлектрической проницаемости по плотности валентных электронов N . Величина ϵ_0' вводится для описания эффекта изменения диэлектрической проницаемости кристалла при деформации решетки.

Модель зарядов на ковалентных связях в сочетании с методом псевдопотенциала позволяет в явном виде учесть как сферически симметричную часть $\Phi(R_{ij})$ потенциала межатомного взаимодействия U_{ij} , обусловленную взаимодействием ионных остовов (двухчастичное взаимодействие), так и ту его часть $\Delta\Phi_{cov}$, которая описывает вклад ковалентных связей — взаимодействие ионных остовов с зарядами на связях (трехчастичное взаимодействие) и зарядов на связях между собой (четырёхчастичное взаимодействие):

$$U_{ij} = \Phi(R_{ij}) + \Delta\Phi_{cov}, \quad (5)$$

$$\Phi(R_{ij}) = \frac{(Z^*)^2 e^2}{R} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\Omega q^2 \omega_0(q)}{4\pi Z^* e^2} \right]^2 \frac{\epsilon(q) - 1}{1 + [\epsilon(q) - 1][1 - f(q)]} \cdot \frac{\sin q R_{ij}}{q} dq \right\},$$

$$\Delta\Phi_{cov} = \frac{Z e^2}{2\epsilon_0} \sum_{k=1}^4 \left[\frac{Z_b(\tau_{jk})}{\left| \frac{1}{2} \tau_{jk} + R_{ij} \right|} + \frac{Z_b(\tau_{ik})}{\left| \frac{1}{2} \tau_{ik} - R_{ij} \right|} \right] + \frac{e^2}{4\epsilon_0} \sum_{k,k'} \frac{Z_b(\tau_{ik'}) Z_b(\tau_{jk})}{\left| \frac{1}{2} \tau_{ik'} - \frac{1}{2} \tau_{jk} - R_{ij} \right|}.$$

Здесь $R_{ij} = |\vec{R}_j - \vec{R}_i|$ — расстояние между атомами i и j ; $\tau_{ik} = |\vec{R}_k - \vec{R}_i|$ — длина связи атома i с ближайшим соседним атомом k ; $Z^* = Z(1 + \alpha_{eff})$ — эффективная валентность; Z — валентность; Ω — атомарный объем; $\omega_0(q)$ — форм-фактор псевдопотенциала ионного осто-

ва; $\epsilon(q)$ — функция диэлектрического экранирования; $f(q)$ — функция, определяющая обменно-корреляционные поправки.

Использование модели переменных зарядов на ковалентных связях для построения потенциала межатомного взаимодействия на основе метода псевдопотенциала позволило достаточно точно описать характерные особенности фононного спектра кремния.

Ниже приводятся результаты расчетов методом молекулярной динамики микроструктуры, энергетических и миграционных характеристик вакансий и междоузельных атомов в различных зарядовых состояниях, а также их простейших комплексов в кристаллической решетке кремния с использованием предложенного потенциала [2–8].

Энергия образования нейтральной вакансии $E_F=2,88$ эВ, энергия миграции $E_M=0,67$ эВ, радиус вакансии $R_V=0,68/a$ (a — длина связи в идеальной решетке кремния).

Нейтральная бивакансия: две вакансии в положении ближайших (энергии связи $E_b=93$ эВ), вторых ($E_b=0,47$ эВ) и третьих ($E_b=0,06$ эВ) соседних узлов кристаллической решетки кремния; бивакансии в конфигурации, представляющей собой две вакансии в положении третьих соседних узлов с двойной связью между ними ($E_b=-0,14$ эВ). Энергия миграции бивакансии $E_M=1,46$ эВ.

Моделирование конфигураций и расчет энергетических состояний собственного междоузельного атома в кристаллической решетке кремния для пяти зарядовых состояний ($0, \pm 1, \pm 2$) в четырех конфигурациях (изолированной тетраэдрической (Т), изолированной гексагональной (Н), с дополнительным атомом на середине ковалентной связи (М) и в гантельной (D) конфигурации, ориентированной вдоль направления $\langle 001 \rangle$), показали, что междоузелье в зарядовом состоянии $+1$ характеризуется наименьшей потенциальной энергией в H -конфигурации, тогда как во всех других зарядовых состояниях наиболее энергетически выгодной является $\langle 100 \rangle$ -гантельная конфигурация. Эти результаты позволяют, в частности, объяснить высокую подвижность междоузельных атомов в p -кремнии при низких температурах на основе атермического механизма миграции, осуществляемой за счет перезарядки междоузельного атома и безбарьерного перехода его из связанной гантельной конфигурации в изолированную гексагональную и обратно.

Результаты расчетов структуры протяженной междоузельной конфигурации, позволившие объяснить существование долгоживущих междоузельных атомов в кристаллической решетке кремния при высоких температурах, показали, что такая структура представляет собой кольцо из пяти атомов кремния (один из них дополнительный), последовательно соединенных между собой и окруженных 10 связанными с этой конфигурацией соседними атомами. Установлено, что потенциальная энергия такой конфигурации на 2,98 эВ выше гантельной конфигурации.

Результаты моделирования микроструктуры и расчеты энергии связи компонентов нейтральной дивакансии показали, что устойчивый комплекс из двух вакансий образуется при размещении вакансий в ближайших и соседних второго порядка узлах кристаллической решетки кремния.

Моделирование микроструктуры нейтрального и положительно заряженного комплексов, образованных двумя междоузельными атомами в гантельной конфигурации, показало, что нейтральный комплекс, представляющий собой ряд из трех атомов в окрестности одного узла, ориентированный вдоль направления $\langle 001 \rangle$, в кристаллической решетке кремния неустойчив. Захват дырки таким комплексом приводит к образованию устойчивой конфигурации из двух междоузелий. Устойчивый комплекс из двух междоузельных атомов образуется при их размещении только в ближайших и вторых соседних узлах.

Интенсивность процесса накопления точечных дефектов в значительной степени определяется размером и формой области спонтанной рекомбинации пар Френкеля, представляющей собой по определению объем кристалла, в пределах которого вакансия и междоузельный атом рекомбинируют безактивационно. Методом молекулярной динамики рассчитаны размеры и определены пространственные формы областей спонтанной рекомбинации пар Френкеля, состоящих из нейтральной вакансии и междоузельного атома в различных структурных конфигурациях и зарядовых состояниях в недеформированном кристалле кремния.

Установлено, что размер области спонтанной рекомбинации пар Френкеля в кремнии в большей степени определяется конфигурацией междоузлия, чем кулоновским взаимодействием между заряженными компонентами пар Френкеля. Так, учет кулоновского взаимодействия между заряженными компонентами пар Френкеля приводит к увеличению объема зоны спонтанной рекомбинации не более чем в 2 раза по сравнению с ее объемом для незаряженных компонент пар Френкеля, в то время как объем зоны увеличивается в 4–5 раз для междоузлия как компонента пары Френкеля в гексагональной конфигурации по сравнению с междоузлем в гантельной конфигурации.

Результаты расчетов области спонтанной рекомбинации пар Френкеля в упругодеформированной кристаллической решетке кремния с относительной деформацией 10^{-3} в условиях всестороннего и одноосного сжатия и растяжения вдоль направления $\langle 111 \rangle$ показали, что упругая деформация кристаллической решетки кремния не приводит к существенному изменению зоны спонтанной рекомбинации нейтральной вакансии и междоузлия в гантельной $\langle 001 \rangle$ конфигурации для всех рассмотренных зарядовых состояний точечных дефектов. Однако объем зоны увеличивается по сравнению с недеформированной решеткой для пар Френкеля вакансии — междоузлие в H -конфигурации. Увеличение объема зоны рекомбинации происходит в основном за счет актов рекомбинации через цепочки замещения с перезарядкой компонент пар Френкеля.

Проведено моделирование процессов дефектообразования в поверхностных слоях кристаллов кремния и α -железа при низкоэнергетической (≤ 500 эВ) ионной имплантации. Рассчитаны каскадная функция (число пар Френкеля, создаваемых одним внедряемым ионом), доля бивакансий, образующихся в каскадах атом-атомных столкновений, и коэффициент распыления при низкоэнергетической (≤ 500 эВ) имплантации ионов аргона и кислорода (типичных ионов, используемых в плазмохимических технологических операциях микроэлектроники) в кремний с учетом кристаллографической ориентации и релаксации атомов на свободной поверхности кристаллита.

Значение коэффициента распыления для ориентации поверхности (110) ниже на 15–20 %, чем для ориентаций (100) и (111), поскольку в этом направлении в кристаллах с кубической гранцентрированной решеткой наиболее интенсивно проявляются эффекты каналирования. При имплантации ионов кислорода величина коэффициента распыления имеет меньшее значение по сравнению с имплантацией ионов аргона. Кроме того, имплантация ионов кислорода сопровождается такими динамическими актами, в которых атом кислорода, отражаясь от подповерхностных атомов кремния, выбивает поверхностные атомы, чего не наблюдается при имплантации более тяжелого аргона.

Результаты исследований зависимости отношения каскадной функции $\nu(E)$, полученной в рамках метода молекулярной динамики, к каскадной функции $\nu_3(E)$ в модели упругих двухчастичных столкновений Зигмунда от энергии ионов Ag^+ и O^+ для трех ориентаций свободной поверхности кремния показали, что с ростом энергии бомбардирующих ионов значение $\nu(E)$ приближается к значению $\nu_3(E)$. Этот факт объясняется тем, что при больших энергиях ионов основная часть каскада смещений развивается вдали от поверхности, где пренебрежимо эффекты релаксации и перестройки поверхностных слоев. Число пар Френкеля, создаваемых ионом Ag^+ (с большей массой по сравнению с ионом кислорода), выше, чем при имплантации ионов O^+ . С ростом энергии имплантируемых ионов эта разница практически исчезает вследствие возрастания количества столкновений атомов мишени между собой в каскадах.

При низкоэнергетических имплантационных процессах с целью модификации поверхности, в том числе формирования пленок силицидов на поверхности кремния, важной физической величиной является значение минимальной энергии бомбардирующих ионов E_b , при которой падающий ион "застревает" на поверхности обрабатываемой подложки. Методом молекулярной динамики проведены расчеты зависимости величины E_b для различных ионов металлов (Ti, Fe, Co, Pd, Er и Os) от угла θ между направлением импульса падающего иона и (100) свободной поверхностью кремния [9]. Обнаружена немонотонная зависимость $E_b(\theta)$. Более низкие

значения E_b для ионов с меньшими массами для углов $\theta \geq 80^\circ$ объясняются эффектом каналирования.

Исследованы закономерности процессов образования комплексов точечных дефектов при низкоэнергетической ионной имплантации в кремний. Установлено, что низкоэнергетическая имплантация примесей в кремний сопровождается интенсивным атермическим образованием вакансионных комплексов, в частности, дивакансий. Характер этого процесса существенно определяется типом и энергией имплантируемых ионов, а также кристаллографической ориентацией поверхности, через которую производится имплантация. Влияние массы внедряемых в кремний ионов низких энергий наиболее существенно для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Вероятность атермического образования дивакансий в меди и кремнии имеет максимальное значение при энергиях внедряемых ионов от 100 до 400 эВ, положение которого определяется типом решетки, массой и направлением начального импульса ионов. В направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ вероятность атермического образования дивакансии в меди существенно выше, чем в кремнии.

Многомерное моделирование распределения легирующих примесей и геометрии структуры, формируемых в процессах имплантации и окисления

Расчет многомерного пост-имплантационного профиля распределения легирующих примесей основан на суперпозиции статистических функций распределения Пирсон IV и Гаусса при имплантации в свободную поверхность кремния, а также Пирсон IV и функции ошибок erf — при имплантации через окно в маске с учетом угла наклона ее краев.

Многомерное перераспределение примеси при термической обработке с окислением рассчитывается посредством численного решения нелинейного диффузионного уравнения с движущимися границами:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (6)$$

с начальным условием $\tilde{N}(x, y, z) = F(x, y, z)$, где $F(x, y, z)$ — пост-имплантационный профиль распределения примеси.

Нелинейность уравнения (6) обусловлена существенной зависимостью коэффициента диффузии легирующих примесей D от их концентрации C .

Решение уравнения (6) реализовано методом конечных разностей, который, как показано, отличается более высоким быстродействием расчетов по сравнению со стандартной программой технологического моделирования SUPREM при сохранении достаточной точности получаемых результатов, что важно при статистическом анализе и оптимизации технологии [10].

Для решения диффузионного уравнения (6) в разностной схеме используется метод "предиктор–корректор". На этапе предиктора методом прогонки концентрации примесей $C(x, y, z)$ в узлах сетки рассчитываются по неявной схеме без учета зависимости потока от пространственных направлений (X, Y, Z) , на этапе корректора — по явной схеме на основании результатов, полученных на этапе предиктора.

Введение фиктивной области над подложкой позволяет осуществлять моделирование перераспределения примеси для областей подложки и растущего оксида по единой численной схеме. Различия между оксидом и подложкой учитываются при расчете коэффициентов диффузии примесей, для которых, как и в программах SUPREM, используется вакансионная модель. Такой подход требует увеличения количества узлов сетки, однако вычислительный алгоритм при этом существенно упрощается, так как исчезает необходимость перестраивать пространственную сетку на каждом временном шаге. Размер фиктивной области выбирается исходя из предполагаемой толщины оксида, которая рассчитывается по классической модели Дила-Гроува роста оксида.

Описанная численная схема решения многомерного нелинейного диффузионного уравнения с движущимися границами реализована на языке C (стандарт ANSI), что решает проблему переноса математической части программы на различные аппаратные платформы. Модели-

рование модификации поверхности в процессе локального окисления кремния осуществлено с использованием феноменологической модели формирования геометрии "птичьего клюва", что значительно сокращает время проведения моделирования без потери точности результатов расчета многомерного профиля распределения примесей и формируемой геометрии по сравнению с результатами, получаемыми с использованием программы SUPREM.

Многомерное моделирование поликремниевой технологии

Решена задача моделирования осаждения поликристаллического кремния на плоскую поверхность из газовой фазы посредством химических и адсорбционных реакций на поверхности и в объеме кремниевой подложки при низких давлениях (процесс LPCVD — Low Pressure Chemical Vapor Deposition) с одновременным легированием.

Использовано аналитическое решение системы транспортных диффузионных уравнений массопереноса молекул газа i -го сорта (силана SiH_4 , фосфина PH_3 , арсина AsH_3) в LPCVD-реакторе:

$$\bar{U}\nabla C_i = -\nabla\bar{N}_i + Rn_i, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (7)$$

где \bar{U} — средний по массе вектор скорости молекул сорта i в реакторе; C_i — их молярная концентрация; \bar{N}_i — молярный диффузионный поток молекул газа i -го сорта; R — полная скорость реакций с поверхностью пластины, на которой осуществляется процесс осаждения всех i -х компонент газа.

Осуществлено физическое моделирование скорости роста пленки G поликремния в зависимости от технологических параметров LPCVD-процесса (температуры, парциальных давлений газовых составляющих), конструкции реактора (его длины и диаметра, расстояния между пластинами) и интенсивности физико-химических процессов, протекающих с участием молекул газов вблизи и на поверхности кремниевой подложки.

Разработана модель осаждения поликристаллического кремния в LPCVD-процессе на рельефную поверхность (канавка микронных размеров на кремниевой подложке) с одновременным легированием. Временная зависимость изменения концентрации C молекул адсорбированного газа на боковой поверхности и дне канавки описывается уравнением поверхностной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + P(x), \quad (8)$$

где D — коэффициент поверхностной диффузии молекул газа; $P(x)$ — стационарный источник, определяющий скорость "поставки" молекул газа на боковые стенки и на дно канавки и зависящий от ее геометрических размеров; x — пространственная координата. Численное решение уравнения (8) осуществляется методом конечных разностей.

Описанная модель и разработанное программное обеспечение позволяют оптимизировать технологические параметры (длительность t , температуру T , скорость роста пленки поликремния на планарной поверхности G) процесса осаждения поликристаллического кремния на рельефную кремниевую подложку в зависимости от размеров канавки — ее глубины и ширины.

Разработаны алгоритм и программное обеспечение для моделирования роста зерна поликристаллического кремния при длительном и импульсном режимах термообработки. Физические модели, положенные в основу расчета роста зерна легированной пленки поликремния при термообработке, описывают этот процесс посредством диффузионных (термических), и недиффузионных (атермических) механизмов.

Используемые физические модели позволяют проанализировать зависимость среднего радиуса r зерна, концентраций легирующих примесей в объеме N_b и сегрегированных на границе зерна N_g , концентрации C_{ve} вакансий в объеме зерна поликристаллического кремния в зависимости от исходной концентрации N_t легирующих примесей, времени t , температуры T при

длительном режиме термообработки и мощности W источника излучения при импульсном режиме.

В физической модели переноса носителей заряда в поликристаллическом кремнии при расчете его удельного сопротивления учитываются как физические характеристики материала (структура зерна, степень легирования), так и эффекты, связанные с процессами, протекающими в объеме и на границах зерен и приводящие к сегрегации примесей, захвату носителей ловушками, а также их рассеянию на ионизированных примесях и фононах.

Разработанный программный комплекс размещен на Web-сайте с возможностью расчетов в режиме on-line в процессе виртуального проектирования в сети Интернет и дистанционного обучения [11].

Статистический многофакторный анализ и оптимизация параметров технологии формирования интегральных схем

Актуальность этой задачи связана с проблемой повышения выхода годных изделий и технологичности маршрута изготовления ИС.

Прямое статистическое в цикле Монте-Карло проектирование технологии требует значительных вычислительных ресурсов (объема памяти и времени расчетов). В связи с этим особую актуальность приобретает применение методов аппроксимации результатов численного моделирования технологии в виде полиномиальных зависимостей и последующего их использования при статистическом анализе.

Впервые разработан подход к решению этой задачи, основанный на эвристическом приближении метода распознавания образов теории нейронных сетей. Показано, что, несмотря на удовлетворительное согласие между результатами прямого статистического численного моделирования технологии ИС и полученных посредством аппроксимации численных расчетов на основе эвристического алгоритма двухуровневой коррекции, этот метод, как и сплайновые приближения, неэффективен с точки зрения требуемых вычислительных ресурсов.

Решить принципиальную проблему, связанную с большими вычислительными затратами, необходимыми для осуществления процедуры оптимизации параметров посредством статистического в цикле Монте-Карло анализа результатов численного моделирования, позволяет развитая автором методология поверхности откликов, в которой полагается, что выходная характеристика Y результатов численного моделирования технологии/прибора/схемы является функцией N независимых входных технологических параметров и может быть аппроксимирована полиномом в виде ряда Тейлора второго порядка или ортогональным полиномом Чебышева для осуществления более точного нелинейного регрессионного анализа [12–14].

Задача нахождения функции Y сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений. Число уравнений, входящих в эту систему, определяется количеством компьютерных (или натуральных) экспериментов согласно специальной методике их планирования.

Решена задача оптимизации технологических параметров изготовления ИМС, заключающаяся в определении пределов их изменения, обеспечивающих получение заданного интервала разбросов выходных характеристик проектируемых приборов/схем [15].

Разработанные методические принципы и вычислительные алгоритмы статистического анализа и оптимизации предназначены для исследования на технологичность маршрута изготовления ИМС в условиях опытно-промышленного производства и „виртуального“ в сети Интернет проектирования и не зависят как от пространственной размерности задачи, так и используемых аппаратных платформ и операционных систем.

Использование Web-технологий в сферах проектирования ИС и обучения в сети Интернет/Инtranет

Описанные физические модели и вычислительные алгоритмы реализованы в форме JAVA-апплетов для проектирования и обучения в сети Интернет/Инtranет по различным аспектам технологии микроэлектроники.

Разработана концепция и создана виртуальная Интернет-лаборатория, предназначенная для разработки в режиме клиент-сервер научно-технических проектов удаленными санкционированными членами лаборатории и программных средств дистанционного обучения в любых сферах знаний [16–17]. Реализован программно-аппаратный комплекс для осуществления проектирования в сети Интернет с использованием современных Web-технологий (сервер Apache, СУБД MySQL, языки программирования JAVA/PERL/PHP) [18–19].

На собственном Web-сайте [11] созданной активной виртуальной Интернет лаборатории размещены обучающие программы для изучения биполярной, МОП и КМОП технологий изготовления ИМС, моделирования многомерного пост-имплантационного профиля распределения легирующих примесей, исследования влияния технологических параметров на SPICE характеристики МОП транзисторов и моделирования поликремниевой технологии. Предусмотрена возможность проведения исследовательских расчетов в режиме on-line.

Заключение

Комплексное использование метода молекулярной динамики, развитого из первых принципов, и инженерно-физических подходов в континуальном приближении позволяет проводить всесторонние теоретические исследования многомерных имплантационных и диффузионных процессов, используемых в технологии микроэлектроники, с целью выявления их физических механизмов, построения моделей и создания программного обеспечения для физического моделирования и оптимизации технологии изготовления ИС.

Новый подход к построению потенциала межатомного взаимодействия в ковалентных кристаллах на основе приближения псевдопотенциала и разработанной модели переменных зарядов на связях, учитывающей многочастичные эффекты взаимодействия и неоднородное пространственное распределение валентных электронов, позволяет физически адекватно моделировать низкоэнергетические имплантационные процессы и рассчитывать структурные и энергетические характеристики дефектов кристаллической решетки кремния в рамках метода молекулярной динамики.

Оригинальный алгоритм численного решения в конечных разностях методом "предиктор-корректор" многомерного нелинейного диффузионного уравнения с движущимися границами совместно с аналитической моделью формирования структуры "птичьего клюва" для физического моделирования перераспределения примесей и геометрии прибора в процессах имплантации и высокотемпературного локального окисления кремния позволяет существенно снизить требования к вычислительным ресурсам стандартной аппаратной платформы РС, что важно при проведении статистического анализа и оптимизации технологии изготовления ИС.

Разработанные физические модели, математические методы и алгоритмы расчета осаждения поликристаллического кремния из газовой фазы с одновременным легированием на плоскую и профилированную поверхности кремниевой подложки, роста зерна и удельного сопротивления поликристаллического кремния при длительном и импульсном режимах термообработки обеспечивают возможность комплексного проведения многомерного моделирования и оптимизации поликремниевой технологии в условиях опытно-промышленного производства и виртуального проектирования ИС в сети Интернет.

Решена задача многофакторного статистического анализа влияния флуктуаций технологических параметров на характеристики проектируемых приборов/схем и оптимизации технологии ИС в цикле Монте-Карло на основе методологии поверхности откликов и эффективного способа планирования эксперимента.

Сформулирована и реализована концепция активной виртуальной лаборатории в сети Интернет для коллективного проектирования технологии ИМС удаленными разработчиками и дистанционного образования. Разработан и размещен на Web-сайте в сети Интернет комплекс прикладных и обучающих программ на основе Java-технологии. Реализован программно-аппаратный комплекс для осуществления процесса проектирования в сети Интернет удаленными разработчиками.

Приведенные результаты иллюстрируют эффективность использования всесторонних физических и инженерных подходов, а также современных Web-технологий при решении ком-

плексной задачи моделирования и проектирования технологических процессов микроэлектроники.

METHODS AND TOOLS FOR SIMULATION AND DESIGN OF TECHNOLOGY PROCESSES IN MICROELECTRONICS

V.V. NELAYEV

Abstract

Results of investigations of physical rules and mechanisms of crystal defects formation and their spatial distribution in radiation and thermal technological processes of microelectronics by means of the molecular dynamics method and in the continua approach are reviewed. Developed physical models and algorithms for simulation of the diffusion redistribution of impurities under thermal treatment and oxidation of monocrystalline silicon as well vapour deposition of polycrystalline silicon are described. These processes specify many-dimensional distribution of impurities and surface modification during submicron integrated circuits manufacturing. Models and algorithms for the realization of the non-destructive impurity distribution control on the base of IR-spectrophotometrical data are presented. The solution of the problem of the many-factorial statistical analysis in the Monte-Carlo loop including the investigation of random fluctuations of process parameters affecting on the responses of designed device/circuit and integrated circuit technology optimization are described. The concept of the realized virtual Internet laboratory for the collective integrated circuit technology design by remote developers and for the distance learning is formulated.

Литература

1. Климович Б.В., Нелаев В.В. Переменные заряды на связях в ковалентных кристаллах и дисперсия фононов в кремнии // Изв. вузов СССР. Физика. 1988. № 7. С. 95-98.
2. Михлин Э.Я., Нелаев В.В. Зона аннигиляции дефектов Френкеля в α -железе // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 41, № 5. С.1090-1092.
3. Mikhlin E.Ya., Nelayev V.V. On the increase of the Frenkel defect recombination zone in α -iron caused by hydrostatic compression // Physica Status Solidi. 1976. Vol. 35 (a), No.1. P. K81-K84.
4. Mikhlin E.Ya., Nelayev V.V. The effect of uniaxial compression upon dimensions and shape of Frenkel defect recombination zone in α -iron // Physica Status Solidi. 1977. Vol. 43 (a), No.1. P. K23-K28.
5. Климович Б.В., Нелаев В.В. Машинное моделирование процессов дефектообразования в поверхностных слоях кремния при низкоэнергетической имплантации примесей // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 11. С. 82-86.
6. Климович Б.В., Нелаев В.В. Моделирование радиационных дефектов методом молекулярной динамики // Физика и химия обработки материалов. 1991. № 1. С. 5-12.
7. Климович Б.В., Нелаев В.В. Образование бивакансий в каскадах атомных столкновений при низкоэнергетической имплантации ионов в кристаллы // Вопросы атомной науки и техники: Науч.-техн. сб. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1988. Вып. 2(44). С. 10-14.
8. Климович Б.В., Нелаев В.В. Зона спонтанной рекомбинации пар Френкеля в упругодеформированном кристалле кремния // Вопросы атомной науки и техники: Науч.-техн. сб. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1989. Вып. 3(50). С. 3-8.
9. Nelayev V.V. Molecular-dynamics investigation of the silicides formation technology // 3rd Int. Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering. Proc. SPIE - The Int. Society for Optical Engineering. 1999. Vol. 4064. P. 224-226.
10. Нелаев В.В., Казитов М.В., Ноготов Е.Ф. 3D – моделирование термического отжига ионно- имплантированных примесей // Инж.-физ. журн. 1998. Т.71, № 6. С. 1075-1080.
11. <http://icts.hypermart.net>
12. Kazitov M.V., Kuzmich W.B., Nelayev V.V., Stempitsky V.R. Statistical many-dimensional simulation of VLSI technology based on response surface methodology // Proc. SPIE - The Int. Society for Optical Engineering. 1999. Vol. 4064. P. 179-183.

13. *Kuzmicz W.B., Malyshev V.S., Nelayev V.V., Stempitsky V.R.* Optimization of the integrated circuit technology // Proc. of SPIE. 2001. Vol. 4348. P. 431-434.
14. *Kouleshoff A.A., Nelayev V.V.* New approach for the response surface methodology. // Proc. of SPIE. 2001. Vol. 4348. P. 435-439.
15. *Кулешов А.А., Малышев В.С., Нелаяев В.В., Стемпитский В.Р.* Статистическое проектирование и оптимизация технологии производства интегральных микросхем // Микроэлектроника. 2003. Т. 32, № 1. С. 47-61.
16. *Nelayev V.V., Kazitov M.V.* Active virtual laboratory at Internet as an effective tool for learning // Proc. 1st Global Congress on Engineering Education. Cracow. Poland. 1998. P. 269-272.
17. *Kudrjartsev P. A., Maximenya A. I., Nelayev V. V.* Virtual laboratory at the Internet for a distance learning in integrated circuit technology // Proc. 2nd Global Congress on Engineering Education. Wismar. Germany. 2000. P. 144-147.
18. *Nelayev V.V.* The experience of distance design and learning via Internet // Proc. 7th world Multiconference on Systemics, Cybernetics and Informatics. Orlando, USA, 2003. Vol. 14. P.97-101.
19. <http://www.bsuir.edu.by/icts>

УДК 621.382.02

ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Л.М. ЛЫНЬКОВ, Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, В.А. БОГУШ, Т.В. БОРБОТЬКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск 220027, Беларусь

Поступила в редакцию 12 декабря 2003

Рассмотрены методы формирования тонких защитных и буферных покрытий на основе оксидов титана и циркония.

Ключевые слова: оксид титана, оксид циркония, тонкие пленки, защитные слои, импульсная термообработка.

Введение

Тонкие диэлектрические пленки из различных материалов нашли широкое применение в полупроводниковой электронике, в том числе и микроэлектронике. Благодаря ряду уникальных физико-химических свойств, они используются в качестве буферных покрытий, стойких к воздействиям высокой температуры плазмы, коррозионных сред, медленных нейтронов, в качестве материала твердотельных электролитов и др. Наиболее перспективными для получения защитных покрытий являются оксиды титана и циркония.

В настоящее время в литературе имеется много сообщений о способах получения пленок диоксида циркония и титана. Многообразие методов нанесения объясняется различием химической природы исходных пленкообразующих веществ, материала тех изделий, на которые должны быть нанесены пленки, а также различным назначением пленок и разнообразными условиями их использования. Нанесение пленок может осуществляться так называемыми физическими (или вакуумными) и химическими методами при использовании различных химических реакций или физико-химических процессов, происходящих на поверхности твердого тела [1].

Вакуумные методы получения оксидов титана и циркония

Ионы различных металлов (щелочноземельных — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, подгруппы скандия — Sc, Y, лантаноидов), внедренных в диэлектрическую пленку диоксида циркония, в ряде случаев играют стабилизирующую роль при получении кубической модификации. Наилучшими стабилизирующими свойствами обладают ионы иттрия. Введение их в структуру ZrO_2 приводит к формированию флюоритоподобной кубической фазы, стабильной в широком температурном диапазоне — от комнатной температуры до высоких температур порядка 1500°C. При этом система ZrO_2 – Y_2O_3 существует в виде твердого раствора оксидов и здесь не происходит образование химических соединений типа $M_2^nM_2O_7$ [2].

В работе [3] приведены сравнительные исследования пленок диоксида циркония, полученных электрохимическим и термическим окислением тонкой (100 нм) пленки циркония с 10%-ным содержанием иттрия, равномерно распределенного по объему. Подложкой служили

пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 ориентации (100). Анализ дифрактограмм показал, что структура пленок, легированных Y, имеет преимущественно кубическую модификацию. Причем для пленок, сформированных термическим окислением тонких пленок металлического циркония с 10%-ным иттрием, содержание моноклинной модификации значительно больше, чем для анодированных пленок и не изменяется с повышением температуры окисления от 500 до 800°C. Для анодированных пленок ZrO₂ с повышением температуры отжига до 800°C содержание моноклинной модификации уменьшается. Таким образом, стабилизация кубической фазы ZrO₂ за счет добавки иттрия устойчива с ростом температуры. Оценивали буферные свойства тонкопленочных покрытий ZrO₂ на кремневых подложках [4] по распределению Si, Zr, в толщине пленок ZrO₂. Установлено, что количество кремния, проникшего через пленку диоксида циркония, ничтожно мало у анодных пленок и на 1,5 порядка меньше, чем у слоев ZrO₂, сформированных термическим окислением тонких пленок Zr. Таким образом, добавка иттрия повышает степень текстурированности пленок ZrO₂ и улучшает их буферные свойства относительно диффузии атомов кремния.

Методы получения ZrO₂ и TiO₂ в вакууме требуют обязательного последующего отжига формируемых слоев для стабилизации структуры.

Буферные слои диоксида циркония получали методом ВЧ магнетронного распыления [5]. Осаждение осуществляли из порошковой мишени, состоящей из смеси диоксида циркония и оксида иттрия, который вводится для стабилизации кубической фазы. В качестве рабочего газа применяли смесь аргона с кислородом.

Слои ZrO₂ толщиной 0,14–0,51 мкм получали электроннолучевым распылением мишени поликристаллического ZrO₂ диаметром 15 мм, толщиной 2,5 мм на подложке Si, нагретые до 520 К. Изучалось взаимодействие слоев ZrO₂ с кремнием. Показано, что после термоотжига при 870 К (7 мин), 1170 К (30 мин), 1270 К (5 мин) практически все пленки имеют поликристаллическую структуру с кубической решеткой, растянутой в направлениях (111) и (100) [8].

Проводили осаждение ZrO₂ с составом пленки: 90% ZrO₂+10% Y₂O₃ высокотемпературным магнетронным распылением мозаичной мишени [6]. Рентгенофазовым анализом была идентифицирована тетрагональная структура диоксида циркония.

В [7] описана технология нанесения высококачественных защитных покрытий, содержащих ZrO₂, на поверхность титановых заготовок.

Изучали свойства жаропрочных и теплозащитных покрытий диоксида циркония, получаемых методом плазменного осаждения [8]. Показано, что при плазменном воздействии происходит коагуляция частиц в результате оплавления. Определены dilatометрические характеристики керамических покрытий (ZrO₂ с добавкой стабилизаторов Y₂O₃, CaO, MgO, SiO). Наибольшей стабильностью при 20–1030°C отличаются покрытия состава ZrO₂+7% Y₂O₃.

В работе [9] сообщается об исследовании структуры термозащитных покрытий на основе ZrO₂, полученных методом плазменного осаждения.

Анализ термозащитных свойств слоя ZrO₂ (8 мас.% Y₂O₃), полученного плазменным осаждением на слои Co, Ni, Cr, Al, Y, приведен в работе [10]. Показано, что наличие керамического покрытия существенно повышает окаленность композиционного покрытия при термостатировании на воздухе между 1050°C и комнатной температурой.

В [1] сообщается о получении высококачественных пленок TiO₂, осаждаемых реактивным испарением. Пленки прозрачны в видимой и ближней ИК областях. Пленки TiO₂ в комбинации с пленками SiO₂ применяются для изготовления многослойных стоп (зеркала холодного света, ИК зеркала, делители световых пучков). Существенное влияние на структуру пленок оказывает температура подложки во время осаждения пленки. Признаки упорядочения структур появляются при температуре свыше 250°C. Формируемые пленки имеют поликристаллическую структуру с добавками аморфной фазы. Увеличение температуры способствует упорядочению поликристаллической структуры и переходу ее в текстуру. При температурах выше 800°C выращиваемые пленки имеют однородную по площади совершенную монокристаллическую структуру.

Для создания зеркал, выдерживающих излучение высоких энергий, применяли пленки TiO₂/SiO₂ [11], имеющие высокий коэффициент преломления. Материал наносили методом катодного распыления с последующим отжигом для увеличения твердости.

Золь-гель метод получения покрытий. В последнее время активно изучаются процессы получения тонкопленочных покрытий из металлоорганических соединений. Полученные из геля тонкие пленки и покрытия имеют значительные технологические преимущества [12].

В работе [13] предлагается ряд методов получения тонкопленочных покрытий диоксида циркония термоллизом его алкосоединений. Дихлородиэтилат циркония, нанесенный на подложку центрифугированием, после удаления растворителя (сушка при 100°C) образует прочную сплошную пленку, которая кристаллизуется в процессе отжига до оксида состава ZrO_2 .

Диоксид циркония может быть получен методом термоллиза химических соединений. Так, авторы сообщают [13], что при обезвоживании и последующем прокаливании нитрата цирконила получали покрытия ZrO_2 , которые были аморфными и разрушались при сушке. Спекание покрытий на графитовых подложках приводит к кристаллизации с формированием смеси тетрагональных и моноклинных поликристаллов ZrO_2 с наноразмерными зернами.

Получение пленок может быть реализовано разложением пленкообразующего раствора на основе спиртовых растворов, легированных различными элементами. Изучено влияние модификаторов кальция, магния, иттрия на механизм образования ZrO_2 кубической или моноклинной структуры [14]. Окисление циркония из его спиртовых растворов проводили в диапазоне температур 400-1000°C на подложках ситалла СТ 50-1 и монокристаллического кремния КДБ-10 ориентации (100). Введение стабилизаторов в виде солей магния и кальция расширяет температурный диапазон формирования диоксида кубической модификации. Так, присутствие стабилизаторов солей магния и кальция в количестве 10 мол.% приводит к преимущественному формированию кубического диоксида циркония в интервале температур 400-700°C. Увеличение содержания модификаторов до 20 мол.% усиливает эффект преимущественного формирования кубического диоксида вплоть до температуры 800°C. Применение стабилизирующей добавки соли иттрия в концентрации 15 мол.% вызывает преимущественное образование диоксида кубической модификации во всем диапазоне исследуемых температур отжига от 500°C и выше. Кроме того, увеличивается степень текстурированности пленок. Авторы [14] отмечают, что введение стабилизирующей добавки иттрия положительно влияет на структурные превращения фаз ZrO_2 , происходящие в процессе естественного старения. Добавки иттрия в количестве 15 мол.% приводят к формированию кубической модификации ZrO_2 .

Пленки TiO_2 могут быть получены гидролизом в паровой фазе [15] при использовании в качестве исходных пленкообразующих веществ растворов $TiCl_4$ и CCl_4 . Пленки толщиной 0,1 мкм, полученные на поверхности стекла, нагретого до 250–300°C, отличаются хорошей адгезией и высокой прочностью, они не растворяются ни в воде, ни в разбавленных кислотах и щелочах. Пленки TiO_2 достаточно плотные и предохраняют поверхность стекла от разрушения водяными парами.

В работе [16] исследован широкий ряд алкосоединений титана с целью получения из них пленок диоксида титана термическим разложением. Установлено, что наиболее подходящими для этой цели являются тетраэтокси- и тетраизопропоксититан. Отмечается, что пленки TiO_2 хорошо осаждаются лишь на подложки из титана и гораздо труднее — на поверхности других металлов. По мнению авторов, это связано с тем, что поверхность титана покрыта слоем диоксида титана за счет окисления на воздухе, который при нагревании превращается в кристаллический и служит основой для роста пленок.

В работе [17] сообщается о получении пленок диоксида титана на подложках монокристаллического кремния методом термического окисления алкосоединений, приготовленных на основе тетрахлорида титана. Пленкообразующий раствор (дихлородиэтилат титана) наносили на подложки методом центрифугирования в течение 30 с при скорости вращения центрифуги 2500 об/мин. Полученные слои подсушивали при комнатной температуре в течение 10–15 мин и затем отжигали на воздухе в температурном диапазоне 650–1000°C в течение 10–30 мин. В результате на поверхности кремниевой пластины формировались сплошные пленки диоксида титана модификации анатаз или рутил (в зависимости от параметров высокотемпературного отжига) [18].

Дериватографические исследования процесса термолиза. Термическое разложение пленкообразующего состава на поверхности подложки является составной частью технологического процесса химического метода нанесения пленок. Детальное знание этого процесса открывает большие возможности для управления процессом с целью получения пленок с заданными и воспроизводимыми свойствами. Широкие возможности для такого изучения дает дериватография.

Было проведено исследование [3] образцов дихлородиэтилата циркония, подготовленных путем выдерживания в течение примерно получаса при 40°C (образец 1) и 100°C (образец 2). Такая подготовка необходима для выявления процессов, происходящих в интервале температур 40–100°C, которые будут отражены на дериватографических зависимостях, если вещество претерпевает химические процессы при слабом нагреве. Анализ дериватограмм (рис. 1) показал, что для образцов 1 и 2 можно выделить один глубокий эндоэффект при температурах соответственно 140 и 155°C и один экзоэффект с максимумами процесса при 465 и 470°C соответственно. Как видно из сопоставления температур эндо- и экзоэффектов, предварительная термообработка при 100°C вызывает их сдвиг в сторону более высоких значений.

Для сравнения были проведены дериватографические исследования дихлородиэтилата и дихлордибутилата Ti(IV), которые применяются в качестве пленкообразующих растворов при получении пленок TiO₂ методом термолиза алксоединений [20]. Установлено, что энергия активации процесса разложения дихлордибутилата титана выше (составляет 40 кДж/моль), чем для дихлородиэтилата титана. Следовательно, более предпочтительным является использование в качестве пленкообразующих соединения на основе этилового спирта.

При проведении дериватографических исследований [21] дихлородиэтилата титана установлено, что в области температур 30–240°C наблюдается один глубокий эндоэффект, образованный двумя перекрывающимися эффектами, и один экзоэффект с максимумом процесса при 650°C. По аналогии с исследованиями пленкообразующих соединений циркония были проанализированы [21] различия в температурах эффектов для образцов дихлородиэтилата титана, предварительно отожженных при температуре 20 и 100°C. Результаты дериватографических исследований представлены на рис. 2. Очевидно, что предварительный нагрев образца до 100°C привел к сдвигу температур наблюдаемых эффектов в более высокотемпературную область. Этот факт приводит к мысли, что при нагреве пленкообразующих соединений ZrCl₂(OC₂H₅)₂ и TiCl₂(OC₂H₅)₂, как и в случае незамещенных этилатов, происходит вначале поликонденсация, сопровождающаяся выделением летучих веществ (C₂H₄, HCl и др.) и образованием мостиков Zr-O-Zr и Ti-O-Ti соответственно. Появление таких мостиков увеличивает термическую стабильность продуктов термолиза.

По дифференциальным зависимостям потери массы установлено, что процесс потери массы у образцов ZrCl₂(OC₂H₅)₂ и TiCl₂(OC₂H₅)₂ носит схожий характер, т.е. для образцов, подготовленных при низкой температуре (20–40°C) потеря массы происходит в две ступени, а для прогретых при 100°C образцов оба эффекта накладываются друг на друга и слабо различаются. Из термоаналитических зависимостей DTG видно, что процесс потери массы не ограничивается температурой 200–300°C, а продолжается с меньшей скоростью вплоть до 900–1000°C. Для получения дополнительной информации о протекании процесса термолиза были проведены ИК спектроскопические исследования [21]. Их результаты дают основания говорить о поликонденсационном механизме разложения, подтверждая данные дериватографического анализа. Таким образом, можно говорить о схожем механизме процесса термолиза алксоединений Zr и Ti.

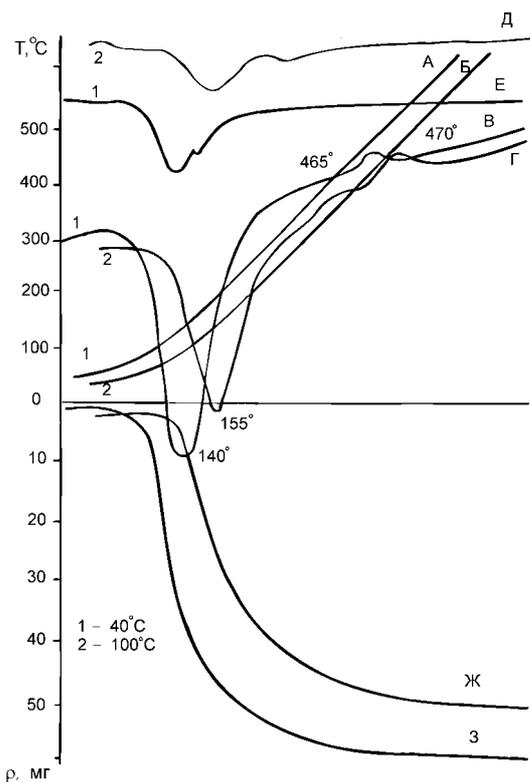


Рис. 1. Термоаналитические зависимости дихлородиэтилата циркония

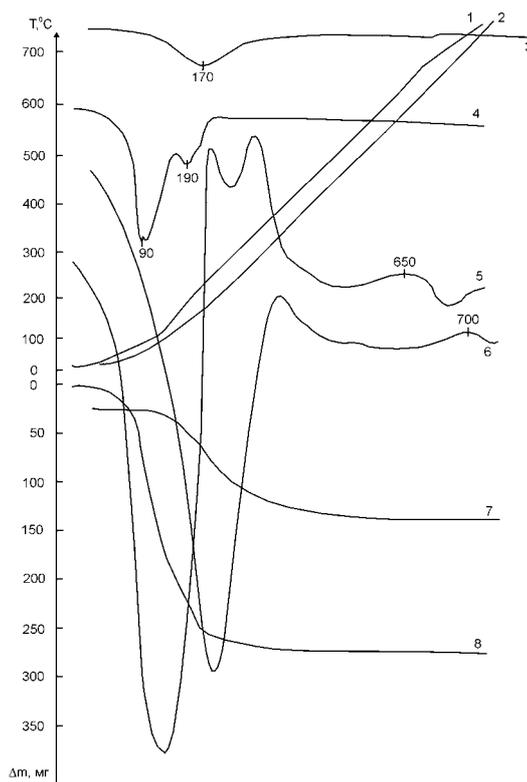


Рис. 2. Термоаналитические зависимости дихлородиэтилата титана: образец, подготовленный при 20°C: 1 — ТГ; 4 — ДТГ; 5 — ДТА; 8 — ТГ) и образец, термообработанный при 100°C: 2 — Т; 3 — ДТГ; 6 — ДТА; 7 — ТГ

Термическое и электролитическое окисление тонких пленок. С развитием ядерной энергетики потребовались материалы для плакирования топлива и структурных компонентов в ядерных реакторах. В связи с этим активно исследовались коррозионные, окислительные, механические и другие свойства циркония и титана. В работе [3] приведены результаты исследований массивного циркония (термическое окисление, влияние различных примесей на поведение при окислении). В результате этих исследований разработаны сплавы типа Zircaloy, в состав которых вошли такие вещества, как Sn, Fe, Cr, Ni, Nb, которые улучшили коррозионные свойства чистого циркония в различных средах. Установлено, что цирконий с добавками иттрия окисляется с образованием равномерно распределенной по всей толщине кубической фазы. Примесь титана сильно уменьшает устойчивость Zr к окислению, при этом оксид становится хлопьевидным и отслаивается.

Перспективным является метод электролитического окисления тонких пленок Zr, осажденных на кремниевые подложки методами магнетронного распыления электронно-лучевого испарения.

В работе [19] сообщается о формировании пленок диоксида циркония на подложках кремния КЭФ-4,5 ориентации(100). Пленки Zr наносили магнетронным распылением с последующим анодированием в 0,1%-ном растворе лимонной кислоты. После отмытки от следов электролита проводился отжиг полученных пленок ZrO_2 на установке типа "Изоприн" для удаления остатков воды и продуктов реакции, а также для стабилизации структуры пленок. В результате отжига получались сплошные пленки ZrO_2 . Важной характеристикой поликристаллических буферных слоев типа ZrO_2 является их склонность образовывать в процессе кристаллизации зерна на поверхности монокристаллической подложки с определенной кристаллографической ориентацией, т.е. способность к формированию текстуры. Степень текстурированности образцов, отожженных при температурах от 550 до 880°C на воздухе в течении 10 мин, опреде-

ляли по методике [3]. Установлено, что формируемый диоксид циркония после отжига переходит из аморфного состояния в кристаллическое и содержит как кубическую, так и моноклинную фазу. С увеличением температуры отжига от 550 до 800°C происходит повышение доли диоксида циркония моноклинной модификации. Изучение структуры пленок по их толщине методом "скользящего пучка" показывает, что в глубинных слоях, кристаллизующихся непосредственно на монокристаллической кремниевой подложке, содержание кубической модификации ZrO_2 несколько выше, чем в поверхностных слоях. Авторы делают вывод, что чем выше температура отжига пленок и меньше их толщина, тем меньше содержание кубической модификации ZrO_2 в структуре пленок. Было изучено изменение степени текстурированности кубического диоксида циркония по толщине пленок. Максимальная степень текстурированности кубического ZrO_2 для тонких пленок достигается отжигом при 550°C, а также для пленок с большей толщиной при 800°C.

Изучено влияние температуры окисления на прочность формируемых пленок ZrO_2 . Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что при увеличении температуры окисления от 550 до 1000°C пленки ZrO_2 становятся менее прочными. При температуре окисления 550°C пленка ZrO_2 обладает хорошей адгезией к кремниевой подложке и видны лишь незначительные дефекты поверхности. При температуре 800°C начинается отслаивание покрытия от подложки и его разрушение. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 1000°C приводит к практически полному разрушению пленки ZrO_2 и отслаиванию ее от поверхности подложки.

Импульсная термообработка пленкообразующих соединений. Развитие микроэлектроники в направлении уменьшения размеров элементов интегральных микросхем, создание больших и сверхбольших интегральных микросхем, разработка структур субмикронных размеров и приборов на их основе вызывает значительный интерес к импульсным (кратковременным) методам термообработки. Применение таких методов термообработки позволяет уменьшить негативное влияние повышенных температур на свойства различных материалов и субмикронных структур на их основе. Разработанные методы импульсной термической обработки поверхности материалов имеют неоспоримые преимущества по сравнению с традиционным длительным термическим отжигом.

В работе [22] приведены результаты исследования структуры слоев ZrO_2 , синтезированных на монокристаллическом кремнии ориентации (111) и (100) с применением фотонного отжига. Термообработка проводилась в индукционной печи типа "Изоприн" в температурном диапазоне 500–1000°C с интенсивностью, обеспечивающей нагрев подложек со скоростью от 60 до 150°C/с.

Показано, что для формирования пленки ZrO_2 кубической модификации по технологии фотонного отжига необходимо присутствие модификаторов кальция, магния (не менее 15 мол.%) или иттрия (10 мол.% и выше).

Кристаллический кубический диоксид циркония формируется в диапазоне температур 500–700°C при импульсном нагреве не менее 2,5 с, а при температурах выше 800°C — за 1 с [23]. Импульсный фотонный отжиг обеспечивает формирование оксидного слоя кубической структуры толщиной не менее 0,02 мкм, что и обуславливает более низкие значения микродеформации поверхностных слоев подложки. Кроме того, величина микродеформации решетки кремния при фотонном отжиге не зависит от температуры импульсного отжига. Для повышения качества формируемых пленок ZrO_2 за счет более полного и эффективного удаления органической составляющей раствора перед термообработкой производилось фотохимическое воздействие УФ излучением. Это облегчало условия кристаллизации, способствовало повышению степени текстурированности пленок, уменьшению дефектности.

В работе [24] сообщается о получении пленок диоксида титана путем фотонного отжига пленкообразующего раствора на основе алкоксисоединений титана. Термообработку проводили на лабораторной установке воздействием некогерентного излучения, обеспечивая нагрев подложек со скоростью 60–150°C /с в температурном диапазоне до 650°C. Использование интенсивных потоков некогерентного света позволяет, во-первых, получать высокие скорости нагрева, обеспечивающие сильно неравновесные термодинамические условия процесса кристаллизации, во-вторых, осуществить фотонное стимулирование этого процесса. При этом за время

1–10 с происходят удаление растворителя из пленкообразующего раствора на поверхности подложки и фазовые превращения, приводящие к формированию на кремнии пленок TiO_2 . Условия термообработки позволяют получать пленки TiO_2 на подложках без их разогрева и тем самым исключить внутренние напряжения в пленках покрытия, которые обычно возникают за счет разности коэффициентов термического расширения с подложкой.

Установлено, что при длительном отжиге в течение 10 мин при температуре 650°C образуется модификация TiO_2 рутил. Импульсный фотонный отжиг при температуре до 620°C и длительности до 10 с позволяет сформировать на кремниевой подложке TiO_2 модификации анатаз. Барьерные свойства полученных покрытий оценивали по распределению атомов титана, кислорода и кремния по толщине пленок. По данным оже-спектроскопии, чем меньше количество кремния, проникшего в пленку, тем лучше барьерные свойства получаемых слоев TiO_2 . На рис. 3 показаны оже-профили распределения элементов сформированных диэлектрических пленок по толщине для различных режимов отжига. Из рисунков видно, что при длительном отжиге пленок в течение 20 мин (рис. 3,а) кремний проникает в формируемую пленку, при импульсном отжиге в течение 10 с (рис. 3,б) проникновения кремния в формируемый оксидный слой не наблюдается.

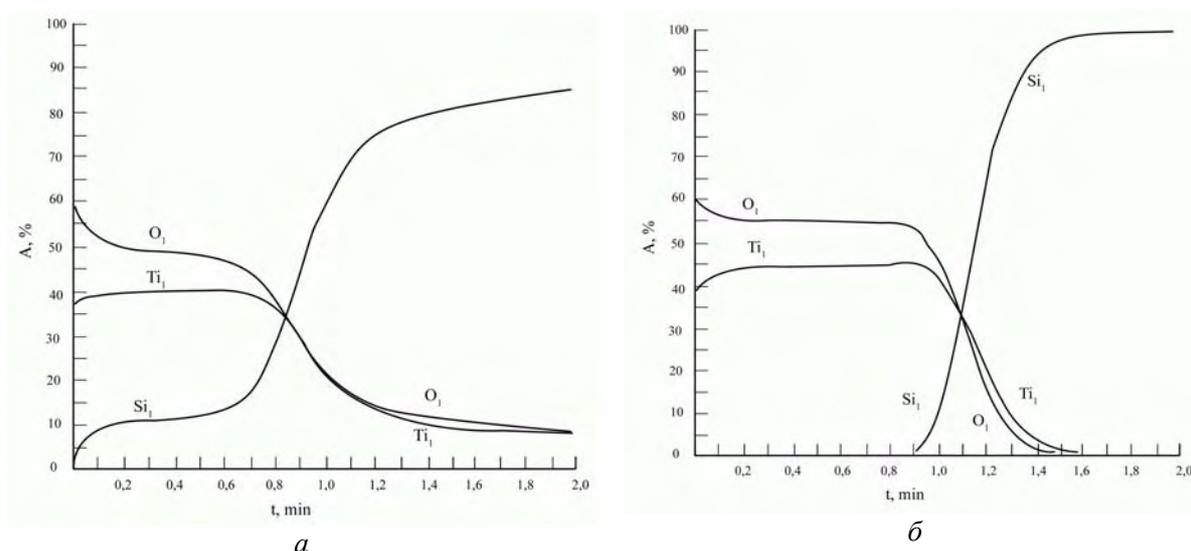


Рис. 3. Распределение элементного состава по толщине пленки диоксида титана: а — термообработанной в течение 20 мин; б — подвергнутой импульсному термическому отжигу

В работе [25] представлены результаты исследования влияния режимов импульсной термообработки на барьерные свойства тонких пленок диоксида циркония и титана, формируемых с помощью высокотемпературного импульсного отжига тонких пленок Zr и Ti .

Формирование оксидных пленок проводилось на подложках кремния КЭФ-4,5. Пленки циркония и титана наносили методом электронно-лучевого испарения. Отжиг экспериментальных образцов проводили на установке типа "Изоприн" в двух режимах при температуре 800°C . В первом режиме образец помещали в зону отжига на 20 с, после чего извлекали из высокотемпературной зоны на воздух. В другом режиме образец многократно (10 раз) помещали в зону отжига на 1 с и извлекали его на воздух в течение 1 с (рис.4).

Барьерные свойства полученных покрытий ZrO_2 и TiO_2 оценивали по данным оже-спектроскопии, анализируя распределение атомов Zr , Ti , O , Si по толщине пленок (рис. 4, 5). При непрерывном отжиге пленок Zr в течение 20 с происходит формирование стехиометрического ZrO_2 по всей толщине исходной пленки. При непрерывном отжиге Ti в течение 20 с установлено неравномерное распределение титана и циркония по толщине, что свидетельствует о

незавершенности процесса окисления в полученной пленке. Завершение процесса окисления происходит при увеличении времени отжига.

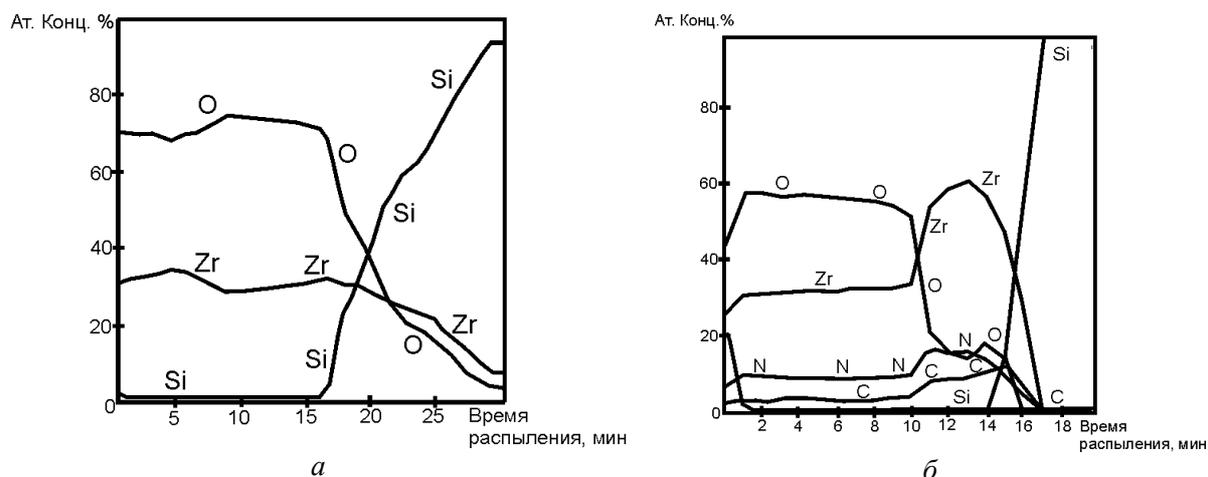


Рис. 4. Оже-профили распределения пленок циркония: *a* — выдержанных в зоне отжига в течение 20 с; *б* — выдержанных в зоне отжига многократно — 10 раз помещенной в зону отжига на 1 с с последующим извлечением из нее за 1 с

При многократном отжиге пленок циркония наблюдается неравномерное распределение Zr и O по толщине. Для завершения процесса окисления необходимо увеличение количества повторений до 10 раз. В отличие же от циркония пленки титана в этих условиях не подвергаются окислению, за исключением приповерхностных слоев наноразмерной толщины.

Очевидно, что пленки Ti и Zr имеют различный механизм окисления. Формируемая пленка ZnO_2 при условиях разовой (секундной) термообработки и охлаждении образует микротрещины, по которым осуществляется доступ кислорода к расположенным ниже слоям. Таким образом, установлено, что пленки ZrO_2 и TiO_2 , полученные высокотемпературным импульсным отжигом при температуре 800°C и времени 20 с, имеют стехиометрический состав и являются хорошим буфером, предотвращая проникновение атомов Si из подложки в лежащие выше слои.

Применение пленок диоксида циркония и диоксида титана в качестве защитных покрытий. Возможность кристаллизации растворов алкоголятов титана за время 5-10 с позволяет использовать метод секундного отжига в строительстве для консервации элементов конструкций и железобетонных изделий с целью их защиты от влияния агрессивных сред.

Методика создания такого защитного покрытия заключается в следующем: исходные материалы подвергаются обработке в пленкообразующем растворе (методом помещения в раствор, пульверизацией, поливом), затем обработанные изделия отжигаются путем прогрева в печи конвейерного типа при температуре $600-650^\circ\text{C}$ в течение 2–5 с. В результате такого отжига на поверхности образуется пленка защитного покрытия толщиной 0,1 мкм. Методика секундного термического отжига может использоваться и для создания барьерных слоев, предотвращающих или замедляющих миграцию токсичных материалов через различные поры и трещины в элементах защитных покрытий. Схема создания барьерного слоя следующая:

- обработка в растворе дихлордиэтилата титана методом помещения в раствор, центрифугирования или нанесением аэрозолей;
- сушка на воздухе;
- сушка при 100°C ;
- термообработка с применением импульсного фотонного отжига при температуре $600-650^\circ\text{C}$ в течение 5–10 с.

В зависимости от характеристики поверхности, на которую необходимо нанести барьерные покрытия, можно варьировать технологические процессы формирования пленок диоксида титана [26].

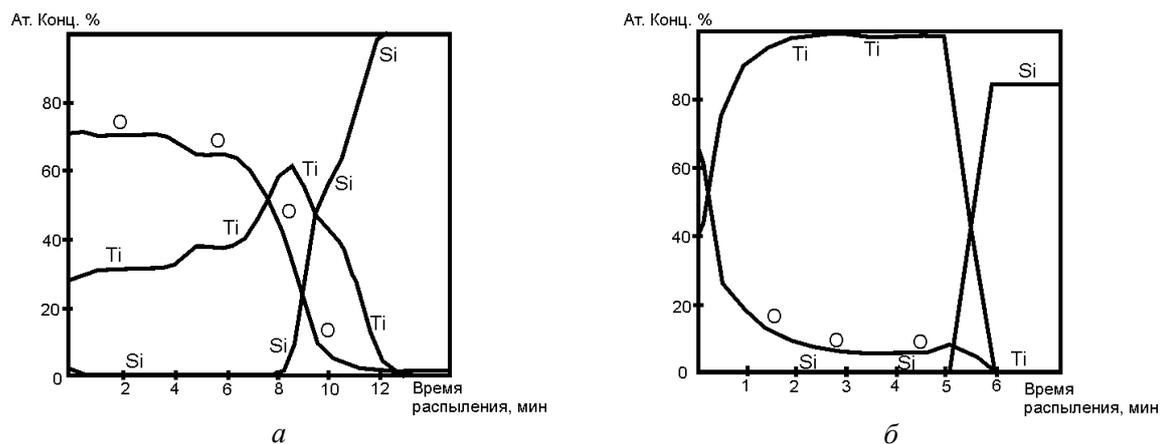


Рис. 5. Оже-профили распределения пленок титана: *а* — выдержанных в зоне отжига в течении 20 с, *б* — оже-профили распределения пленок титана, выдержанных в зоне отжига многократно — 10 раз помещенной в зону отжига на 1 с с последующим из нее за 1 с

Пленки диоксида циркония могут применяться для создания защитных покрытий на стеклах, работающих в условиях ударных воздействий абразивных микрочастиц. Так как применение полимерных защитных покрытий на стеклах имеет ряд недостатков (ухудшение оптической однородности, старение), то весьма актуально создание неорганических покрытий минимальной толщины. Обработка стекла [27] заключается в формировании на его поверхности покрытия ZnO_2 , которое происходит в несколько этапов:

нанесение на исходное стекло покрытия методом гидролиза металлоорганических соединений;

сушка полученного покрытия;

термообработка покрытия.

Отличительная особенность разработанного покрытия состоит в том, что высокая механическая прочность стекла обеспечивается не только созданием защитной пленки на его поверхности, но и тем, что в результате двух этапов технологической обработки смесь компонентов покрытия проникает в микротрещины стекла и химически взаимодействует с атомами, входящими в состав стекла. Это приводит к "залечиванию" микротрещин (резко возрастает абразивостойкость, повышается термостойкость). При этом практически не изменяются оптические свойства (коэффициент пропускания в видимой и ИК области спектра).

Раствор алкоголята Zr, нанесенный на стекло, образует сплошную пленку. Используя стабилизирующую добавку (соль иттрия в количестве 15 мол.%), получаем слой $ZrO_2(Y_2O_3)$ кубической модификации во всем диапазоне исследуемых температур отжига от 500 до 1000°C. По данным оже-спектрального анализа установлено, что на границе стекло — формируемое покрытие образуется промежуточное соединение $ZrSiO_4$ (циркон), которое обуславливает очень высокую адгезию покрытия.

Для обеспечения наиболее эффективного синтеза химических соединений в приконтактном слое покрытие-стекло проводилась бомбардировка стекол с нанесенным защитным слоем ионами бора (в режиме ионного миксинга).

Защитные свойства созданного покрытия оценивались путем сравнения коэффициента направленного пропускания испытуемых образцов с эталоном, имеющим штатное покрытие (диоксид кремния). Результаты проведенных испытаний показывают, что покрытие ZnO_2 обеспечивает направленное пропускание образцов стекла в 3,5 раза больше, чем штатное покрытие SiO_2 .

При испытании на термоустойчивость образцов стекла ТСМ-209 с покрытием ZnO_2 установлено, что термостойкость увеличилась на 27°C при нанесении защитного слоя на торцы. Диоксид циркония, нанесенный на торцы, "залечивает" центры дефектообразования и тем самым повышает термостойкость.

В настоящее время актуальной задачей является утилизация низкоактивных ядерных отходов и других токсичных веществ. Один из основных аспектов этой задачи заключается в определении типа и функций потенциальных материалов для барьерных слоев. Барьеры должны иметь характеристики, замедляющие или предотвращающие миграцию радиоактивных или токсичных материалов в складываемые помещения или из них. Часто данный материал является дополнительным барьером для предотвращения контактирования воды с содержимым контейнера и для сокращения скорости, с которой радионуклиды могут мигрировать из отходов. Барьеры должны предотвращать ионный обмен одного иона с другим либо в жидкую, либо твердую поверхность или в пределах кристаллической решетки. Могут использоваться системы множественных барьеров, состоящие из двух и более независимых барьеров для изоляции отходов от среды обитания.

С целью повышения качества барьерных покрытий проводятся поиск и разработка принципиально новых тонкопленочных барьерных покрытий и технологических решений их формирования. Были исследованы процессы получения тонких слоев диоксидов циркония и титана, сформированных методом термического окисления алкоксидов.

Для изучения барьерных свойств диоксидов циркония и титана были проведены следующие испытания. В качестве модели, имитирующей поверхность сыпучих и таблетированных отходов, были выбраны пористые пленки оксида алюминия, имеющие ячеистую структуру, т.е. поры с параллельными сторонами, перпендикулярные поверхности, находящиеся в центре плотно упакованных шестигранных ячеек, приготовляемых методом электролитического анодирования. Эффективность барьерных свойств защитных слоев оценивалась путем анализа кинетики изменения тока при проведении процесса анодирования. Установлено, что процесс анодирования для алюминиевой пленки, покрытой пленкой диоксида циркония, подобен процессу плотного анодирования, т.е. можно предположить, что пленка диоксида Zr в тестовых структурах играет роль барьера для нижележащего слоя Al при пористом анодировании. Она препятствует электрохимическому растворению пленки Al и тем самым предотвращает рост пор в алюминии.

Для создания барьерных покрытий из тонких пленок диоксида циркония на поверхности сыпучих и таблетированных твердых тел, в том числе низкоактивных ядерных отходов, предлагается формировать их по следующей методике:

приготовление растворов алкоксида циркония;

нанесение раствора (погружение в раствор);

подготовка к отжигу (сушка на воздухе при УФ или ИК обработке);

высокотемпературный отжиг (импульсный фотонный отжиг при температуре 500–700°C в течение 1–3 с).

В зависимости от характеристики поверхности, на которую необходимо нанести барьерные покрытия, можно варьировать процессы формирования пленок диоксида циркония.

Проводились исследования по проверке качества удержания радиоцезия защитной пленкой диоксида циркония в различных объектах испытания. В качестве объектов для испытания выбирались образцы из кварца, песка, бетона и алюминия. Методика испытаний описана в работе [3]. Источник заражения представлял собой водный раствор $^{137}\text{CsNO}_3$ ($1,6 \cdot 10^6$ Бк). Половина образцов, содержащих радиоактивные отходы, покрывалась защитной пленкой диоксида циркония (одно- или двухслойной). Анализ эффективности удержания проводился по результатам измерений динамики активности ^{137}Cs (A , Бк) в водопроводной воде и коэффициентов перехода ^{137}Cs из образцов в водопроводную воду ($K=A/A_{\text{в}}$, где $A_{\text{в}}$ — активность воды, Бк) с учетом процесса улетучивания ^{137}Cs при отжиге. Результаты проведенных экспериментов показывают, что применение защитных пленок диоксида циркония существенно снижает проникновение радионуклидов ^{137}Cs из образцов в окружающую среду. Причем образцы с двухслойным покрытием диоксида циркония показывают более стабильные результаты, чем с однослойным.

Таким образом, пленки диоксидов Zr(IV) и Ti(IV), создаваемые методом импульсного отжига алкоксида, являются весьма перспективными материалами для создания защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов [28].

Пленки TiO_2 могут применяться при проведении процессов герметизации микроэлектронной аппаратуры. Традиционно для этих целей используются диэлектрические пленки SiO_2 ,

GeO, Si₃N₄, Al₂O₃, Sb₂O₃, стекла, органические материалы, которые не всегда обеспечивают требуемое качество соединения [29]. Кроме того, в процессе монтажа кристалла в случае загрязнения монтажной поверхности или недостаточно отработанного режима операции посадки иногда наблюдается неравномерное смачивание соединяемых поверхностей припоем. В результате возможны перекос соединяемых поверхностей и другие дефекты, приводящие к образованию пустот в создаваемом спае. Это может привести к возникновению локальных перегревов, уменьшению механической прочности контакта. Для устранения пустот предлагается способ дополнительной защиты полученного вакуум-плотного спае [30]. На границу раздела соединяемых поверхностей наносится пленкообразующий раствор, представляющий собой спиртовой раствор TiCl₂(OC₂H₅)₂, методом пульверизации или дозатором. Как было установлено авторами [6], подобные растворы обладают хорошей проникающей способностью и при многократном нанесении полностью заполняют поры в полупроводниковом материале. Нанесенный раствор подсушивается при комнатной температуре в течение 10-20 мин, затем следует сушка при температуре 100-110°C в течение 15-20 мин. После нанесения требуемого количества слоев (в зависимости от необходимой толщины) проводится высокотемпературный отжиг при температуре 650-700°C. В результате высокотемпературного импульсного отжига при внесении обрабатываемого изделия в зону отжига 2 раза по 5 с формируется слой диоксида титана модификации рутил или анатаз. Данный слой обладает высокой плотностью и обеспечивает требуемую степень натекания герметизируемого соединения.

DOPED OXIDES OF TITANIUM AND ZIRCONIUM IN TECHNOLOGY OF FORMATION OF PROTECTIVE COATING

L.M. LYNKOV, T.V. MOLODECHKINA, V.A. BOGUSH, T.V. BORBOTKO

Abstract

Methods of formation of thin protective and buffer coats surveyed on the basis of oxides of titanium and zirconium.

Литература

1. Кузнецова Г.Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. 56с.
2. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
3. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Л.М. Лыньков, В.П. Глыбин, В.П. Богущ и др.; Под ред Л.М. Лынькова. Мн.: БГУИР, 2001. 200с.
4. Лыньков Л.М., Карелин Ю.К. Исследование анодного диоксида циркония для буферных слоев ВТСП-структур на кремнии // Современная технология получения материалов и элементов высокотемпературных микросхем // Материалы II Междунар. семинара. Мн., 1992. С 83.
5. Сотников И.Л., Фомин А.А. Формирование буферных слоев диоксида циркония для щелочных ВТСП-структур // Материалы Межотрасл. науч.-техн. семинара. Мн., 1990. С.174.
6. Исследование путей нанесения тонких пленок МПП на оксидные подложки // Отчет о НИР. М., 1987. 50с.
7. Заявка 62-133054. Япония. С.22F 1/ 18/ -1987.
8. Oldrich A., Kaspar J. Technologické zaravsko nastriki plazmoi: (cast I) // Strojit vyroba. 1989. Vol. 37, № 6. P.52-56.
9. Bender B., Rice R.W., Spain J.R. Precipitate Character in Laser-melted PSZ // J.Mater/ Soi. Lett. 1985. Vol.4, № 11. P.1331-1336.
10. Microstructures, properties and failure Analysis of ZrO₂ – 8 wt % Y₂O₃ (Co, Ni, Cr, Al, Y) Thermal Barrier Coatings / Wa B.C., Chang E., Tu D., Wands S. I. // Mater Soi and Eng. A. 1988. № 111. P. 201 – 210.
11. Bliss E.S., Milat D., Bradbury R.A. // Appl. Opt. 1973. Vol. 12. P.677.

12. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Мн.: Белорусская наука, 2003. 136 с.
13. Лыньков Л.М., Прищепя С.Л., Соловьев В.В., Цейгер Е.Н. Структура, текстура и старение тонких пленок ZrO_2 // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 1. С. 19-24.
14. Буферные слои диоксида циркония на кремниевых подложках / В.Н.Алфеев, В.П.Глыбин, В.И.Захаров и др. // Письма в ЖТФ. 1990. Т.16. Вып. 4. С. 19-23.
15. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1972. 198 с.
16. Sakurai S., Watabe S., Morio A. // Rev. Electr. Commun. Lab. 1963. Vol. 11. N178.
17. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Молодечкина Т.В. Термообработка алкоксидов на различных подложках // Материалы II МНТК "Проблемы проектирования и производства РЭС". Новополоцк, 2002.
18. Молодечкина Т.В., Белятко Д.П., Борботько Т.В., Власова Г.И. Формирование покрытий диоксида титана секундным термическим отжигом // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. №1(11)/3. Нарочь.
19. Лыньков Л.М., Карелин Ю.К., Цейгер Е.Н. Буферные слои анодных пленок диоксида циркония на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 16. С. 40-45.
20. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процессов термолитиза алкоксидных производных Ti(IV) // Материалы II МНТК "Проблемы проектирования и производства РЭС". Новополоцк, 2002.
21. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. Исследование процесса термолитиза пленкообразующих дихлородиэтилата и дихлородибутилата Ti (IV) // Докл. БГУИР. 2003. Т. 2. С.108-118.
22. Лыньков Л.М., Цейгер Е.Н., Соловьев В.В. Получение тонких пленок диоксида циркония с использованием импульсного фотонного отжига // Материалы межотрасл. науч.-техн. семинара "Современная технология получения материалов и элементов высокотемпературных сверхпроводниковых микросхем". М.: НТЦ "Информтехника". 1990. С. 176 – 178.
23. Пат. РФ № 2035084. Способ создания буферных слоев диоксида циркония / Л.М.Лыньков, И.Н.Крахотко, А.И.Гуров, В.В.Соловьев.
24. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Молодечкина Т.В., Борботько Т.В., Куневич Г.Г. Буферные слои диоксида титана на кремниевых подложках // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: Материалы докл. МНТК. Мн.:БГУИР. 2002. С. 102-103.
25. Петров Н.П. Формирование тонких пленок диоксида циркония методом анодирования, его свойства и применение в элементах микросхем. Мн.:БГУИР, 1998.
26. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Белятко Д.П., Борботько Т.В., Молодечкина Т.В. Применение секундного термического отжига для формирования защитных покрытий диоксида титана // Тр. МНПК. Гомель, 2001.
27. Deshkovskaya A., Yanishevskii V., Gritsai S., Lynkov L., Skornyakov I., Soloviev V. Ion synthesis on glasses // Abstracts 8 Inter. Conf. IBMM 92 Heidelberg. Germ. 1992. P. 246.
28. Лыньков Л.М., Молодечкина Т.В., Борботько Т.В. Использование импульсной термообработки алкоксидов Zr(IV) и Ti (IV) для формирования защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов // Материалы МНТК "Техника и технология защиты окружающей среды". 23-25 окт. 2002г. Мн. С. 111-113.
29. Троян Ф.Д., Хасин В.М., Пугач А.И. Герметизация электронной аппаратуры. М., 2001. 108 с.
30. Молодечкина Т.В., Мильто П.В. Герметизация интегральных датчиков давления с использованием секундного термического отжига // Материалы II МНТК "Медэлектроника - 2003". С.136 - 138.

УДК 538.945

SCANNING PROBE MICROSCOPY AS A COMPREHENSIVE MICROANALYTICAL INSTRUMENTARY

^{1,2}O.V. SERGEEV, ¹N.V. GAPONENKO, ¹N.G. LAZAREVA,
^{2,3}R.M. CRAMER, ²R. HEIDERHOFF, ¹V.E. BORISENKO, ²L.J. BALK

¹*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus*

²*Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Germany*

³*ALTIS Semiconductor, Paris, France*

Submitted 15 December 2003

This review briefly presents some results of collaborative work on new methods of microanalysis and nanolithography based on scanning probe microscopy and obtained during long-term cooperation between Center of Nanoelectronics and Novel Materials of Belarusian State University of Informatics (Belarus) and Radioelectronics and Bergische Universität Wuppertal (Germany).

Keywords: microscopy, optoelectronics, sol-gel structures.

Preface

Plenty of joint educational and scientific activities were established and successfully realized during for more than twelve years of intensive cooperation between Belarusian State University of Informatics (Belarus) and Radioelectronics and Bergische Universität Wuppertal (Germany).

The bright illustration of particularly fruitful development can be the evolution of the idea to build collaborative work in the field of material research and microanalysis proposed by scientific supervisor of Center of Nanoelectronics and Novel Materials, professor V.E. Borisenko (BSUIR) and professor L.J. Balk, the head of the Department of Electronics (BUW) in 1997. By that time research groups led by these scientists were already internationally recognized experts in the areas of nanoelectronics, ULSI technology, Si-based optoelectronics and scanning probe and scanning electron microscopy techniques of microanalysis, correspondingly. The idea to combine wide experience in synthesis of novel low dimensional materials and exceptional potentialities of original analytical methods was attractive and high promising in respect to obtain information never known before or non-confirmed by practice. The joint work had different forms of long terms cooperation like students exchange and personal training, specialized programs of research. As well, some work supported by BUW was done by the joint team with the use of unique facilities of National University of Singapore in 1999. Results on fabrication and characterization of novel low-dimensional materials are widely shown in scientific press and represented at international conferences. This review briefly presents already completed and currently performing joint investigations.

Characterization of Light-Emitting Sol-Gel Structures with Atomic Force Microscopy

Thin films doped with lanthanides attract much attention as prospective bases for integrated optoelectronic devices in photonic technology such as optical waveguides, amplifiers and laser sources

due to their bright and spectral clear luminescence. Sol-gel fabrication of SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , Al_2O_3 thin films containing optically active trivalent ions of Er, Eu and Tb has been developed and used in BSUIR. In comparison to standard methods like ion implantation, electrochemical doping, pulse laser deposition, molecular beam epitaxy, spark processing and others sol-gel technique shows many important advantages: relatively low cost, simplicity of fabrication, easy chemical content control and regulation, absence of thermal or radiation influence, wide range of substrates that could be used. The matter of our particular interest was the idea to increase efficiency and stability of such films using regular pore surface of anodic alumina as a skeleton ground for them. By consequent spinning, drying and annealing one-, five- and ten-layered erbium-containing titania xerogels were fabricated in the pores of anodic alumina (the pores were about 40 nm in diameter and 70 nm apart, for details see [1]) and on n-type and p-type Si wafers.

Noteworthy, that all films fabricated on anodic alumina substrates show bright photoluminescence even at room temperature of trivalent erbium at 1.53 μm (main telecommunication window) while even 5-layered film on flat Si substrates are not luminescent at all. Moreover, PL intensity increases with the number of xerogel layers (Fig. 1) and the emission from the sample coated ten times is about one order of magnitude greater than for the sample coated in one step. The deposition of ten layers results in about two-fold narrowing of the full width at half maximum (FWHM) of the main erbium related band at 1.53 μm (~ 14 nm) in comparison with the samples coated with five layers (~ 30 nm). According to the secondary-ion mass spectrometry data sol penetrates throughout the pores to the bottom and distribution of elements is quite uniform along the whole depth. The films are enriched with oxygen (62 at.%) and the common concentration ratio of other components stays almost constant within the depth of porous Al_2O_3 , the presence of carbon in the films is less than 1 at.%.

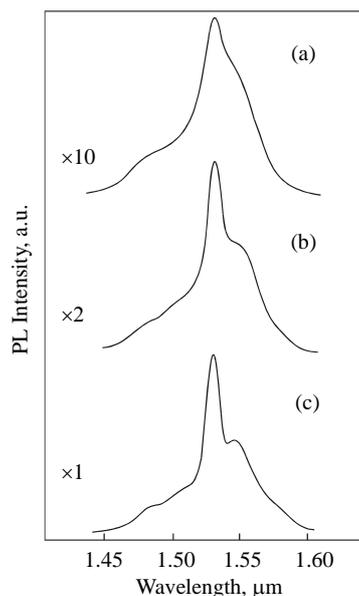


Fig. 1. Room temperature PL spectra at 1.53 μm of erbium doped titania xerogel deposited onto alumina one (a), five (b) and ten (c) times

These facts testify to an improvement of optical activation conditions of the erbium impurity. We could assume as well complete infill of the pore layer with xerogel and formation of flat xerogel film above. Unfortunately SIMS is a point analyzing method and gives no information on surface properties. It would be of a great interest to explore the surface topography of the specimens and to define possible correlation to its luminescent behavior. Traditionally used electron microscopy is not suitable in this case due to the need of additional metallization. The atomic force microscopy for 3-D surface imaging gave us a good chance to confirm with incredibly high resolution the microglobular structure of fabricated films (Fig. 2). It is clearly seen the average size of globules is about 100 nm for five depositions and approximately 200 nm for ten-layered film. Obviously, deposition of new layers leads to growth of xerogel particles that demonstrates continuation of polymerization and polyconden-

sation reactions between different layers. After ten depositions the xerogel network is denser and more perfect – surface roughness is less than 50 nm only. Such flat and uniform morphology confirms other results that the pores are filled out completely. The absence of macrocracks and destructions usual for the xerogel films such of thickness formed on non-porous substrates is obvious as well that provided by reliable porous skeleton of anodic alumina.

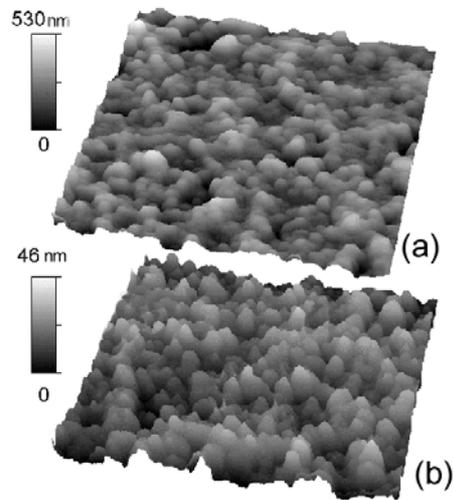


Fig. 2. Topography of five- and ten-layered spin-on titania xerogels on porous anodic alumina

The observed optical properties and high surface quality of erbium-doped titania xerogel on porous alumina make the fabricated structures prospective for optics and optoelectronics.

Scanning Probe Microscopy for Cathodoluminescent Analysis in the Optical Near-Field

Cathodoluminescence (CL) is widely used as non-contact and relatively non-destructive testing of electrical and optical properties of wide gap semiconductors and dielectrics while low energetic photoluminescence method is not so efficient. However, CL spatial resolution is limited by e-beam diameter, energy dissipation in the specimen volume and by drift of minor charge carriers. Practically it is not better than several μm thus it becomes poorly suitable for analysis of novel low dimensional structures and devices. To overcome this limitations the scanning near-field optical microscope (SNOM) has been implemented into the chamber of scanning electron microscope (SEM) that gave a chance to simultaneously depict the surface of specimen and excite CL by e-beam impact with SEM means, explore the surface topography and image the distribution of CL intensity over the surface with incredibly high spatial resolution by the SNOM tapered optical fiber probe (Fig.3, 4) [2].

The possibilities of such hybrid system were demonstrated by investigating yellow surface-emitting GaAsP light emitting diodes (LEDs) where the light output degradation plays a very important role. There are several factors, such as crystal defects, contamination etc., which can cause degradation in the light output signal. Therefore, a comprehensive recognition of these defects and their subsequent characterization has to be carried out. This analysis has to be done at a nanoscopic level to ensure that even smallest structures with modified properties can be evaluated. The SE and the CL image of the investigated LED detected at primary electron energies of 15 keV are shown on the upper part of Fig. 5. As can be seen, the luminescence is homogeneous over the whole device. Only a few defects are detectable within the GaAsP. The degradation mechanism can be clarified by high spatial resolution analyses. NF-CL investigations were performed on the same device and the results are illustrated at the foot of Fig. 5. Topography effects that are superimposed on the NF-CL can be explained by the theory of evanescent light. This contrast is not detectable with conventional CL. In addition, submicron specimen surface defects are observable due to these near-field conditions.

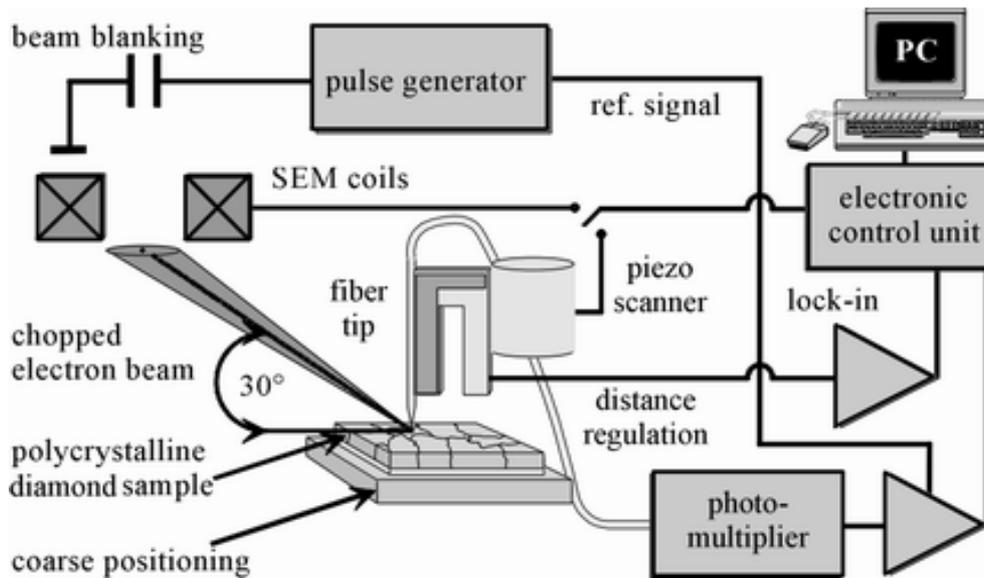


Fig. 3. Scanning electron microscope / scanning near-field optical microscope hybrid system

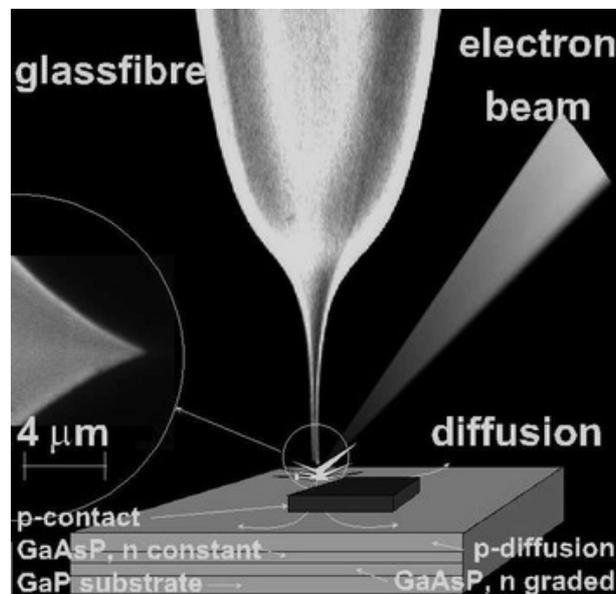


Fig. 4. The view "probe over the sample". Separation distance is few nm only

Near-Field Cathodoluminescence from Nanoscopic Diamond

Cathodoluminescence from diamond is studied for more than 50 years. It is established in the characterization of natural, high-pressure synthesized, and CVD diamond. More than 100 of the optical centers that have been documented for diamond give rise to luminescence. A lot of efforts were made to recognize and characterize even smallest defects in diamond. TEM superimposed with CL need an intensive destructive sample preparation to achieve a high spatial resolution. To ensure that even smallest structures with modified material properties can be evaluated we performed near-field detection cathodoluminescence (NF-CL) analyses on MWCVD diamond in a scanning near-field optical microscope (SNOM) / scanning electron microscope hybrid system previously mentioned.

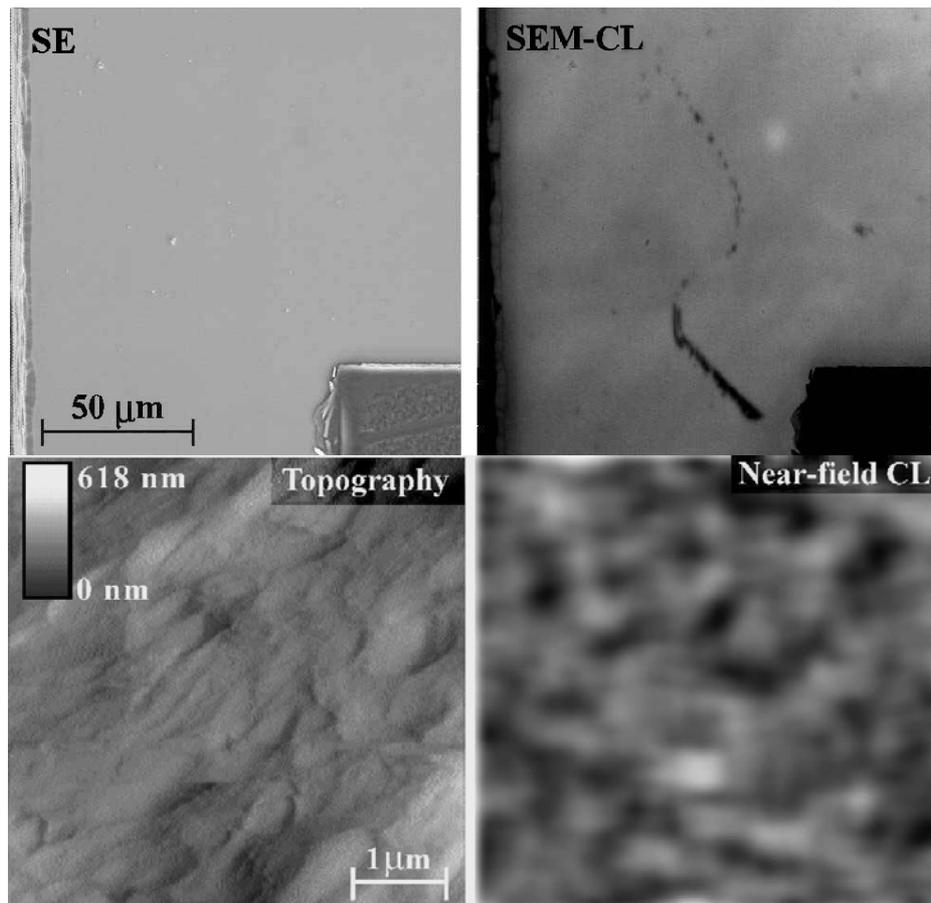


Fig. 5. Comparison between standard and near-field cathodoluminescence of LED specimen

The NF-CL results obtained at the H plasma post-treated film are illustrated in Fig 6. We investigated a grain with a diagonal of approximately $3.5\ \mu\text{m}$. From the topography image (Fig 6a) a "bubble" like structure with a height of around $100\ \text{nm}$ is detectable. The luminescence of the so-called Band-A emission, the broad H plasma induced peak at $550\ \text{nm}$, and the $575\ \text{nm}$ multi-phonon systems were separate spectrally using calibrated RGB filters (the origins of the $550\ \text{nm}$ system and the Band-A luminescence which is located at dislocations are still not clear, because there is no theory which describes all observed phenomena). The related RGB luminescence regions, picked up directly above the recombination center and therefore independent of diffusion processes in contrast to conventional and TEM cathodoluminescence, are illustrated in Fig. 6b to Fig. 6d. Fig. 6e shows the integral NF-CL image (superimposed RGB results) The spectral dominating emission regions are depicted in Fig. 6f. White areas represent the Band-A emission regions. H plasma induced defects and the $575\ \text{nm}$ multi-phonon system are illustrated by gray and dark-gray areas respectively. As can be seen from these micro-graphs a lateral resolution of less than $100\ \text{nm}$ is achievable also for these spectrally resolved measurements. A correlation of the topography and recombination centers was not found in these experiments.

Dislocations are visible clearly in the integral NF-CL image and detectable weakly only from Fig 6b and Fig. 6c. This decrease in the intensity effects therefore only the Band-A and hydrogen plasma induced luminescence but has no significant influence on nitrogen related defects. Furthermore, the Band-A and H plasma induced emission centers dominate in the vicinity of these dislocations and lead to a shift in the wavelength (blue and green) obtainable from the marked areas in Fig. 6f. A similar behavior also appears on dislocations from natural diamond that is illustrated in Fig 7. This alteration can be seen from green to blue as well as from blue to green.

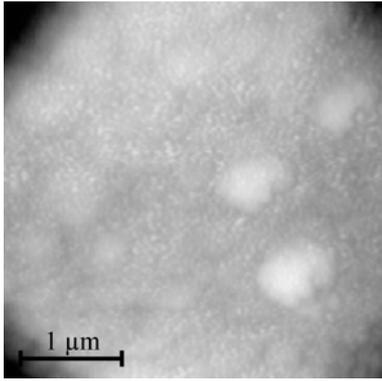


Fig. 6a: Topography of a H plasma treated diamond grain (difference in height is 600 nm).

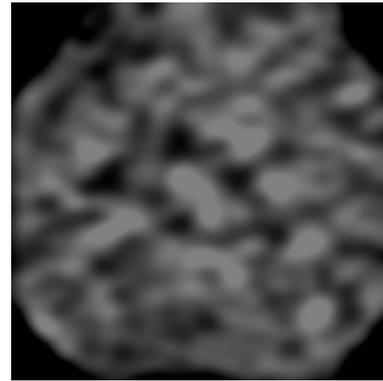


Fig. 6d: Near-field cathodoluminescence of nitrogen related effects using a calibrated red filter.

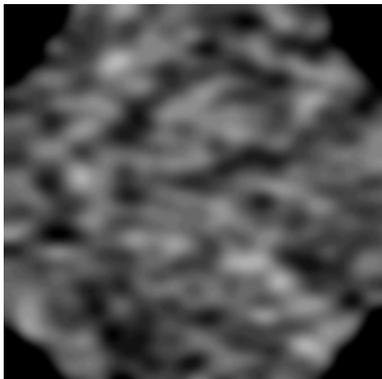


Fig. 6b: Near-field cathodoluminescence of the so-called Band-A emission using a calibrated blue filter.

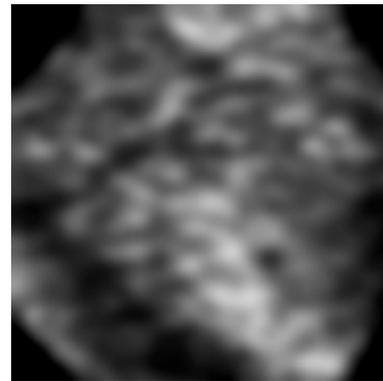


Fig. 6e: Integral near-field cathodoluminescence image of the hydrogen treated diamond film.

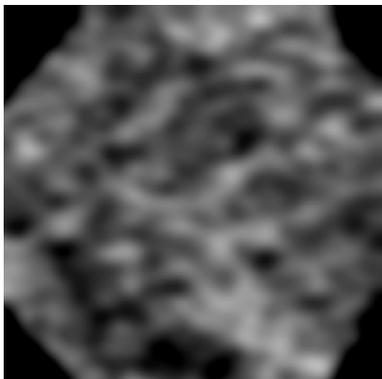


Fig. 6c: Near-field cathodoluminescence of hydrogen plasma induced defects using a calibrated green filter.

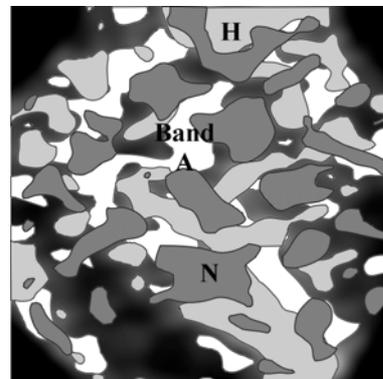


Fig. 6f: Marked areas of Fig. 3e where the Band-A, H plasma induced, and N related emission dominated.

This spectral shift was observed by time-resolved analysis for conventional CL. But this conventional analysis does not allow a local separation of defects with a high resolution due to the large diffusion length of the minorities in diamond and the fact that the generation of electron-hole-pairs and their recombination can be at different positions. From this NF-CL investigations two separated recombination centers are visible clearly now.

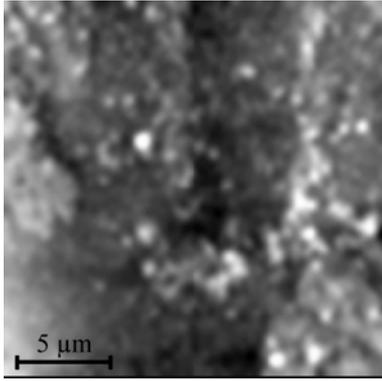


Fig.7a: Topography obtained on a natural diamond (difference in height is 150 nm).

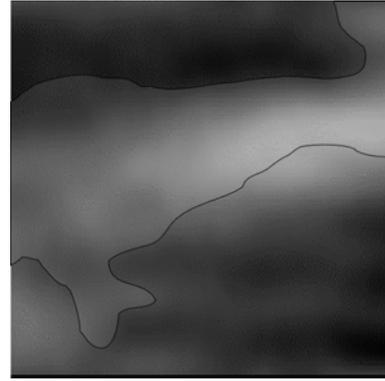


Fig. 7b: Green-blue shift obtained with NF-CL analysis of dislocations on this natural diamond grain.

Without taking into account the decrease in intensity at dislocations the Band-A and the H plasma induced luminescence regions are spread randomly over the sample surface. A cluster structure can be detected in the emission image of the 575 nm multi-phonon system (see marked areas in Fig. 6d). The luminescence of the 630 nm and 700 nm peak is negligible in this micro-graph due to the low intensity and small FWHM (number of detected phonons) of these centers. These luminescence islands have a diameter of approximately 200 nm and correlate in size and distribution with the observed "n-regions" investigated by nano electron beam induced current (nano-EBIC) characterizations. Of course, cathodoluminescence investigations cannot distinguish directly between p- and n-behavior of a semiconductor, but allow to analyze local densities of defects and their binding energies. Therefore the electronic structure detected by nano-EBIC can be explained by the coexistence of nitrogen and vacancies as presumed from panchromatic NF-CL investigations in reference.

On the other hand, the electronic behavior can be analyzed indirectly by keeping the SNOM probe at a fixed position while scanning the primary electron beam if the diffusion lengths are known. An example of the contactless determination of the local minority diffusion length by the exponential decay of the CL signal extracted from a line scan is illustrated in Fig.4. A micrograph of a used glass-fiber tip is superimposed schematically on the luminescence image.

Diffusion lengths of 1.8 μm and 1.6 μm were determined at the arbitrary positions. These values correspond to the results obtained by nano-EBIC investigations for electrons and holes respectively and are therefore an additional indicator for the presumed electric model.

Nanolithography with Scanning Probe Microscope

Permanent decrease of design norms (i.e. of minimal size of elements) is a main tendency of modern microelectronic technology. Nowadays microelectronics provides industrial production of integrated circuits (IC) with design norm of 0.18 μm . It is based on the system of novel technologies, materials and complicated optical equipment for projection patterning. However, standard technology is not acceptable in this case due to smart price and some principal limitations that could be overridden using SPM.

The system operates in a tapping-mode and provides both high-resolution lithography and non-destructive metrology of IC components without sample vacuumization. The specimen is not subjected to any mechanical or radiative influence during the analysis and can be used in subsequent technological processes. The great advantage of the system is the ability to analyze conducting as well dielectric layers and alternations "conductor-dielectric". Different parameters can be controlled:

- linear dimensions;
- microrelief and surface topology;
- vertical structure (layer thickness, steps overlapping, channel length).

The thickness of the resist layer should not exceed required resolution. "Microposit-51813SP15" (Shipley) developed for submicron technology has been used in this work. Deposition

time of 10-50 s and rotation speed of 2000-7000 rpm were explored for finding optimal parameters. Thickness decrease was obtained by resist viscosity reduction by the solvent. In order to remove the solvent the deposited resist were dried at 102-104⁰C. This temperature range was selected thus to avoid molecular destruction due to thermochemical processes.

Thickness and refractive index of produced films were defined by means of laser ellipsometry. All films reveal the value of refractive index 1.64. The thickness decreases from 120 to 40 nm at rotation speed increase from 5500 to 7000 rpm.

For nanolithography application the thickness of resist films must be in a range of 30-100 nm. The upper limit depends on maximal voltage V_{max} applied to probe-sample system. In this case $V_{max}=100V$. Since breakdown tension for thin dielectrical layers $E_b= 10^9 V/m$ therefore maximal thickness of resist is 100 nm. The lower limit of 30 nm is conditioned by impossibility to obtain high quality of resist film at present.

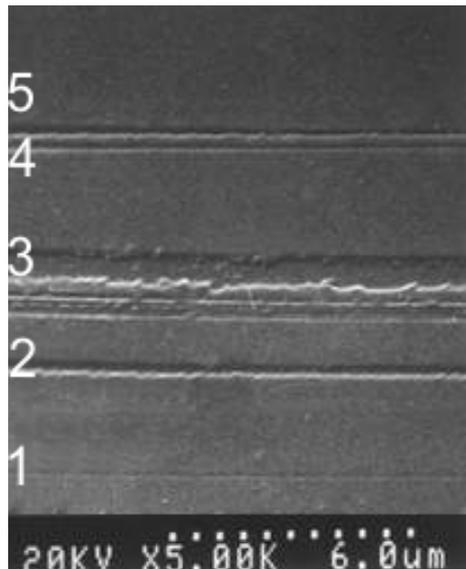


Fig. 8. SEM images of lines fabricated in resist film

There are some special requirements to defect absence in the film. Film defects were defined by etching of the hardened resist film on the Al film deposited on Si wafer. Etching was performed in a special etchant "B" ($H_3PO_4 : CH_3COOH : HNO_3 : H_2O = 16 : 1 : 1 : 2$ by volume) at 55⁰C during 20 min with following calculation of etched Al points on 2x2 mm² square. Average number of etched points on 5 modules by perpendicular directions to base edge on 15 mm distance from the edge gives film defect quality. Average defect density is counted as average defect amount to module square ratio. The test is passed if defect density is equal to zero.

The next process of thin film resist mask fabrication has been developed:

chemical cleaning of wafers

resist preparation

resist deposition on to the wafer (~ 0.5 ml) on "Lada-125"

resist thin layer formation (5500 – 7500 rpm)

wafer placement into the dark container

resist drying in thermostat at the temperature 102-104⁰C

resist exposition with:

100 W halogen lamp (1 min)

electrical current of 10^{-7} - 10^{-9} A through the resist layer with use of scanning probe

resist development:

developer preparation: mixing of standard developer with water (9:1)

development 0.5 - 1.0 min.

development visual control

resist hardening at the temperature of 110⁰C during 30 min in the thermostat

resist thickness measurements in five points: in the center of the wafer, and 1 cm from the edge by two perpendicular diameters

refractive index control

defect control

SEM topography images of fabricated submicron lines is shown in Fig.8 and the metrology results are collected in Table 1. Evidently, the following exposition regime is rather preferable: probe voltage – less than 15 V, electron current – less than 5 mA, scanning step in tapping mode – as maximal as possible. In this case the acquired lines will possess a minimal width and clear shape.

Line N	Exposition parameters			Line width, nm
	U, V	I, μ A	Scanning step, μ m	
1	15	5.0	14	50
2	15	6.6	1	600
3	20	8.3	1	1500
4	17	6.6	14	200
5	17	6.6	10	300

Conclusion

The presented results show only few several sides of deep and successful collaboration between BSUIR and BUW. The gain of that is not only mutual benefit of two scientific groups and closely related public. In 2001 within an individual DAAD grant Dr. R. Heiderhoff gave lectures on scanning probe microscopy analytical methods for students and researchers of BSUIR. Many researchers from other Belarusian scientific organizations took part attracted by great interest to the subject because this kind of scientific tools is still under development in Republic of Belarus. This is even more significant that at the same time BUW presented to BSUIR scanning probe microscope "AFM-Nanotec-Bermad" and scanning electron microscope "Cambridge Stereoscan" which are used in Center of Nanoelectronics and Novel Materials not only for performing research but for giving to students a deep knowledge on prospective analytical and technological methods. Both groups are not intended to stop by the achieved results. They are realizing new projects and plan further long-term cooperation.

Acknowledgment

Authors would like to thank the administrations of their Universities and all colleagues for many-sided support and help.

SCANNING PROBE MICROSCOPY AS A COMPREHENSIVE MICROANALYTICAL INSTRUMENTARY

O.V. SERGEEV, N.V. GAPONENKO, N.G. LAZAREVA,
R.M. CRAMER, R. HEIDERHOFF, V.E. BORISENKO, L.J. BALK

Abstract

В данном обзоре кратко представлены результаты совместных работ по развитию методов микроанализа и нанолитографии на базе сканирующей зондовой микроскопии, полученные в ходе долгосрочного сотрудничества между Центром наноэлектроники и новых материалов Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (Беларусь) и кафедры электроники университета г. Вупперталь (Германия).

References

1. *Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Misiewicz J., et al.* // Proceedings of International Conference on Solid State Crystals '98 "Epilayers and Heterostructures in Optoelectronics and Semiconductor Technology". Zakopane, Poland. 1998. P. 239-242.
2. *Cramer R.M., Sergeev O.V., Heiderhoff R., Balk L.J.* // Journal of Microscopy. 1999. Vol.194, № 2/3. P. 412-414.
3. Heiderhoff R. , Sergeev O.V., Liu Y.Y., Phang J.C.H., Balk L.J.// Journal of Crystal Growth. 2000. Vol. 201. P. 303-306.
4. *Sergeev O.V., Gaponenko N.V., Borisenko V.E., Heiderhoff R., Balk L.J.*// Proceedings of Belarusian Engineering Academy. 2000. № 1(9)/2. P.5-8.
5. *Sergeev O.V., Gaponenko N.V., Parkun V.M., et al.* // Abstracts of ASST 2000. Machester, England. 2000. P. 47.
6. *Sergeev O.V., Borisenko V.E., Heiderhoff R., Balk L.J.*// Proceedings of Scanning Probe Microscopy Workshop BelSPM-2000. Gomel , Belarus. October 24-25, 2000. P.36-40.
7. *Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Pivin J.C., et al.* // Abstracts of MMN-2000. Athens, Greece. 2000. P. 107.
8. *Sergeev O.V., Molchan I.S., Gaponenko N.V., et al.* // Proceedings of Scanning Probe Microscopy Workshop BelSPM-2000. Gomel, Belarus. October 24-25, 2000. P. 40-44.
9. *Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Stepanova E.A., et al.*// Journal of The Electrochemical Society. 2001. Vol.148 (2). PP. H13-H16.
10. *Sergeev O.V., Borisenko V.E., Heiderhoff R., Balk L.J.*// Physics, Chemistry and Application Of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2001. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2001. P.210-213.
11. *Heiderhoff R., Cramer R.M., Sergeev O.V., Balk L.J.* // Diamond and Related Materials 10: (9-10), Sep-Oct 2001. PP.1647-1651.
12. *Sergeev O.V., Chigir G.G., Emelyanov V.A. et al.* // Proceedings of Belarusian Engineering Academy. 2001. № 1(1)/2. P.15-18.

УДК 538.945

EFFECT OF ANODIZING REGIMES ON THE VOLUME EXPANSION FACTOR OF THE OXIDE FILMS

V. SOKOL¹, V. PARKUN¹, I. VRUBLEVSKY¹, J. SCHRECKENBACH², G. MARX²

¹ *Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 Brovka str, Minsk, 220013, Belarus*

² *Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz, D-09107, Germany*

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

The volume expansion factor of porous alumina, formed by through anodizing of an Al foil in oxalic and sulphuric acid has been studied. The thickness of obtained porous alumina films was measured by a mechanical profilometer with a computer signal processing. The volume expansion factor of porous alumina varied from 1.35 to 1.65. Linear dependences were obtained for the volume expansion factor of porous alumina versus the anodizing voltage and the ionic current density logarithm versus the inverse volume expansion factor. Unlike oxide formation in sulphuric acid, these dependences have two subsequential rectilinear regions in oxalic acid.

Keywords: aluminum, anodizing, porous alumina, volume expansion factor.

1. Introduction

In recent years the amount of works devoted to studying porous alumina properties and its structure has increased [1-3]. This can be explained by application of anodic alumina as a template for nanosize structures, such as magnetic, electronic and optoelectronic devices [4,5]. One of the most important properties of anodic alumina is a possibility of self-organized regular formation of hexagonal oxide structure in oxalic, phosphoric and sulphuric acids [6]. As it has been shown in [7,8], the growth of self-organized arrays is observed if the volume expansion of aluminum during oxidation is about 1.2-1.4. The general regularity of porous alumina growth was noted in [7]. The linear increase of the interpore distance with the anodizing voltage obtained from disordered porous anodic alumina fits for periodic pore arrangements as well. This raises an interest to the regularities obtained for disordered pore growth.

As it is known during anodizing a porous alumina film thickens according to the Faraday law. The main regularity of alumina film growth during steady-state anodizing is that the barrier-layer thickness, cell diameter and pore diameter are all proportional to the anodizing voltage [7]. In [9] the influence of anodizing regimes of the 1.8 μm Al in oxalic acid on the volume expansion of porous alumina was studied. It was shown that the volume expansion factor of porous alumina films is proportional to the anodizing voltage as well. However, because of the limited range of anodic current densities from 1.6 to 3.7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ the narrow range of change of the volume expansion factor of 1.2-1.45 was observed. This can be explained by thickness of 1.8 μm of Al film that has limited the range of studied parameters. The volume expansion of porous alumina was studied only in oxalic acid. This work is devoted to studying the volume expansion of porous alumina formed by through anodizing of the 11.5 μm Al foil in the range of current densities from 4 to 35 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in oxalic and sulphuric acids.

2. Experimental

The aluminum foil (98.0% purity) $11.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ thick was employed as the starting material. For formation of regions of porous alumina film a dielectric mask was used. The configuration of the mask on a working side was obtained by the photolithography method. The opposite side of the foil was fully covered with the mask. Formation of a local area of porous oxide with the reproduced and controlled size allowed to ensure high accuracy of maintenance of anodic current density. For a mask made from photoresist or barrier Al oxide the main problem during anodizing in sulphuric and oxalic acid is its damage. That is why as a mask a combination of two dielectric coatings was employed: barrier Al oxide film and Ta oxide film on the working side, barrier Al oxide film and lacquer film on the opposite side of the foil. Formation of Ta oxide layer was carried out by electrochemical oxidation of the deposited Ta film. The experiments have showed that such masks possess necessary protecting properties during anodizing of Al in sulphuric and oxalic acid.

Al foil samples of a rectangular form of dimensions $6.0 \times 4.8 \text{ cm}^2$ were used. The $70 \pm 8 \text{ nm}$ Ta film was deposited in vacuum by electron-beam evaporation on Al foil working side. The following deposition regime was used: residual chamber pressure was $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$, the temperature of samples was 373 K , the Ta deposition rate was $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Formation of Ta oxide film and barrier Al oxide film on the working side of the foil, and barrier Al oxide film on the opposite side was conducted simultaneously in the 1% aqueous solution of citric acid. The process of Al anodizing was carried out at a combined regime. The first stage consisted of anodizing at potentiodynamic regime with a scanning rate of voltage of $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ from 0 V up to 100 V , the second stage was at potentiostatic regime at 100 V within 5 minutes.

For selective removing of the mask from the Al foil working side by the photolithography method the photoresist mask with an open region with an area of $0.75 \times 0.75 \text{ cm}^2$ was formed. The removal of Ta oxide and barrier Al oxide layers was conducted by an ionic etching with the help of an ionic source in the argon atmosphere. The following regime of the ionic etching was used: an Ar pressure was $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, a potential was 3 kV , a current was 80.0 mA and time of the etching process was 30 minutes.

Porous anodizing of Al was conducted in a double-electrode temperature-controlled cell of the volume of about 3 litres with the graphite cathode. Porous alumina films were formed at a galvanostatic regime of anodizing over the range of current densities from 4 to $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ with stirring of an electrolyte. For porous anodizing experiments a 4% oxalic acid and 10% sulphuric acid were used. During anodizing the electrolyte temperature was 20 and 24°C for oxalic acid and 18 and 22°C for sulphuric acid. The temperature of electrolyte was kept with an accuracy of $\pm 0.5^\circ\text{C}$. The anodizing time of the Al foil was determined by a voltage jump seen on the kinetic dependence. After the end of anodizing the lacquer film was removed in order to measure the thickness of formed porous alumina film. The removal of the lacquer film was carried out in a dimethylformamide solution.

At first, the film thickness was determined by a micrometer with an accuracy of $\pm 0.5 \mu\text{m}$. For an accurate measurement of film thickness by the step height a profilometer 296 with a computer signal processing was used. For that reason the foil was glued onto the glass substrate using dry film adhesive on an epoxy base. Chemical etching of alumina film with the use of lacquer formed the step between the porous alumina surface and the epoxy surface. The etching of alumina was carried out in the following solution: NaF is 50 g, nitric acid is 35 ml and water is 60 ml.

The Al foil had some spread of thickness that limited a precision of the measurement of porous alumina thickness by the profilometer. That is why the average thickness and a deviation from its value for each sample were determined by data of five measurements in different points. The volume expansion factor of porous alumina films was calculated as the ratio of the oxide film thickness to the thickness of Al consumed.

3. Results and discussion

The experiments have showed that the total quantity of current consumed for the electrochemical oxidation of the $11.5 \mu\text{m}$ thick Al foil in oxalic and in sulphuric acid is approximately con-

stant and is equal to $40.2 \pm 1.8 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$. This allows us to make a conclusion about the constancy of current efficiency in our experiments.

The current efficiency for electrode reaction $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. To determine the current efficiency the rate of Al loss, calculated as a ratio of the Al foil thickness to the time of through oxidation of Al, was used. Fig. 1 shows the rate ($\text{m}\cdot\text{t}^{-1}$) of Al loss in $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ versus current density for the 1 cm^2 of anode during anodizing in the 4% solution of oxalic acid at 24°C . For Al mass calculation the specific density equal to $2.697 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ was used [10]. The approximation of the dependence in Fig. 1 by least-squares method has given the following equation:

$$m \cdot t^{-1} = 0.0047j \quad (1)$$

The Al mass that was spent for oxide formation can be calculated using the Faraday law:

$$m = k_0 \cdot j \cdot S \cdot t \cdot \eta \quad (2)$$

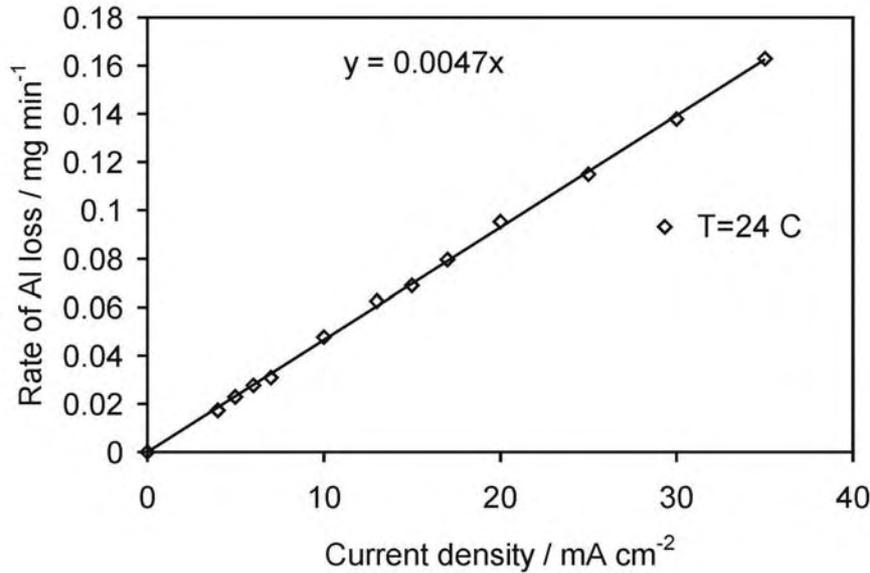
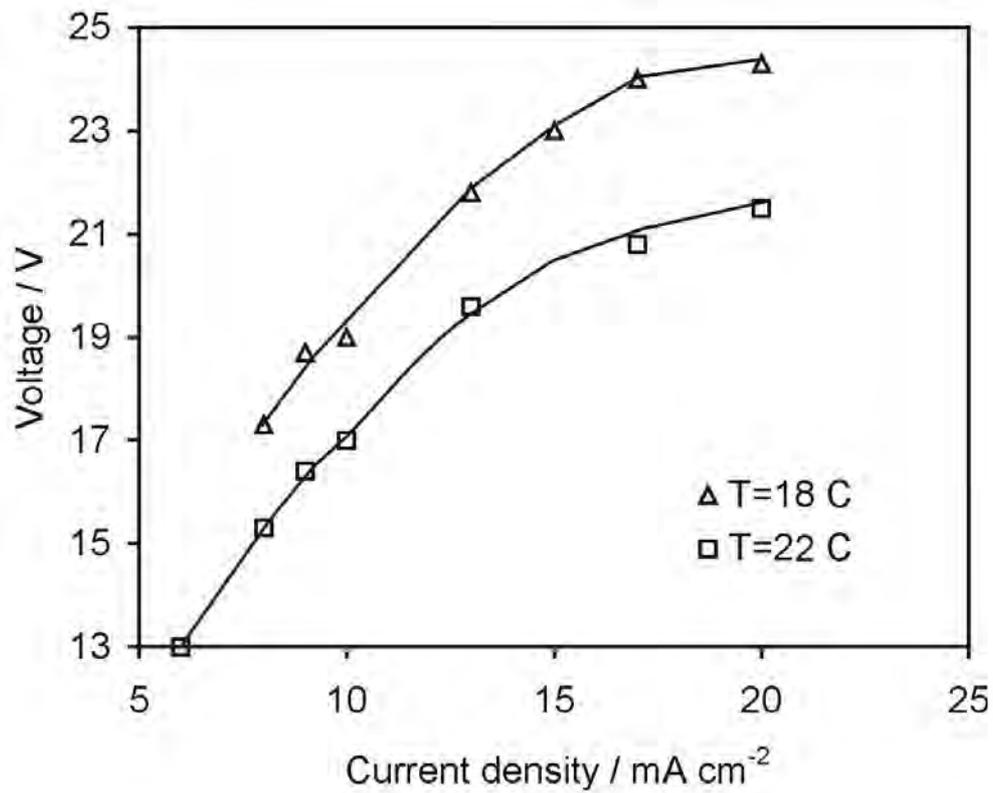


Fig. 1 The rate ($\text{m}\cdot\text{t}^{-1}$) of Al loss in $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ versus current density for the 1 cm^2 of anode during anodizing in the 4% solution of oxalic acid at 24°C .

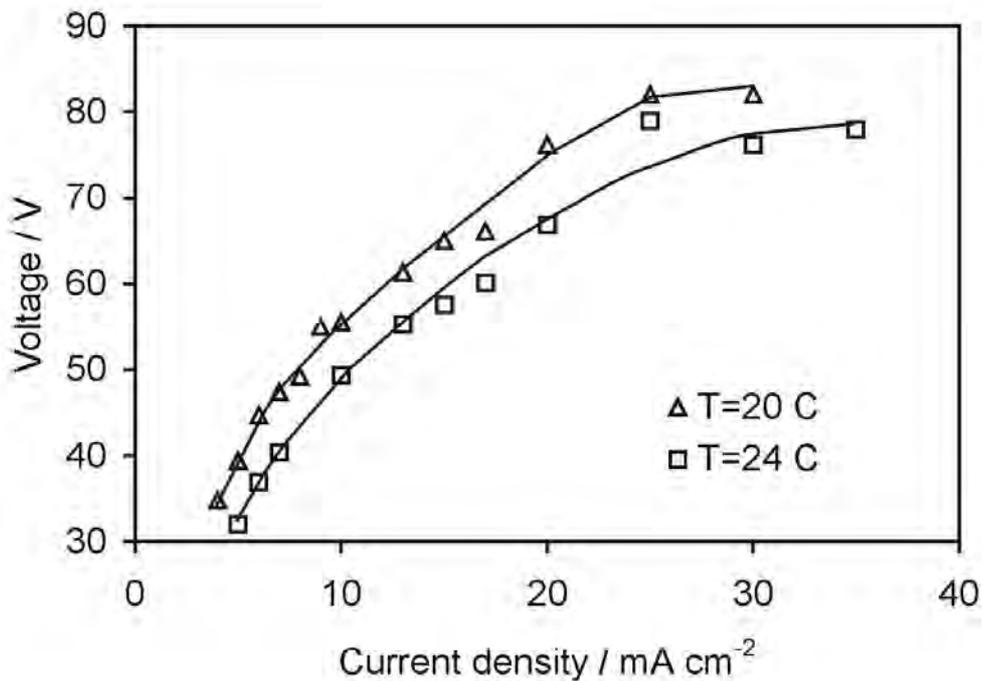
Where k_0 is the electrochemical equivalent, which for Al is $0.336 \text{ g}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1} = 0.0056 \text{ mg}\cdot(\text{mA}\cdot\text{min})^{-1}$ [10], m is the Al mass, which was spent for oxide formation, j is the current density, S is the Al region of anodizing, t is the anodizing time, η is the current efficiency.

Comparing the experimentally obtained expression (1) with (2) the current efficiency for electrode reaction $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ in oxalic acid was found to be close to 89%. As a result, there is the same value of the current efficiency in the case of sulphuric acid.

Influence of anodizing regimes on the volume expansion factor. Fig. 2 shows the anodizing voltage versus current density curves measured in sulphuric (a) and in oxalic acid (b) at different temperatures. Fig. 3 shows the volume expansion factor (k) versus the anodizing voltage in the steady-state growth region of porous alumina in sulphuric (a) and in oxalic acid (b) at different temperatures. As seen from Fig. 2 and Fig. 3, at constant current density the increase in the electrolyte temperature leads to the decrease in the anodizing voltage and in the volume expansion factor of porous alumina respectively. The observed dependences of the volume expansion factor of porous alumina films on the anodizing voltage have a linear nature. The electrolyte temperature does not change the nature of the dependence and all the points obtained for different temperatures are located at the same line in case of sulphuric acid (Fig. 3,a) and at two lines in case of oxalic acid (Fig. 3,b). Thus, the difference between sulphuric acid and oxalic acid is that on the comparable dependences for oxalic acid two linear regions are observed. For oxide formation at the anodizing voltage higher than 55 V the decrease in the slope takes place.



a



b

Fig. 2 The anodizing voltage versus current density curves measured in sulphuric (a) and in oxalic acid (b) at different temperatures.

The approximation by the least-squares method has allowed the following equations for the dependence of the volume expansion factor of porous alumina on the anodizing voltage to be established as:

In 10% sulphuric acid

$$k=0.0217 \cdot U+1.1 \quad (3)$$

In 4% oxalic acid

$$\text{I region: } k=0.0057 \cdot U+1.144 \text{ (the range of voltage from 30 to 55 V)} \quad (4)$$

$$\text{II region: } k=0.003 \cdot U+1.308 \text{ (the anodizing voltage higher than 55 V)} \quad (5)$$

Fig. 4 shows the dependences of anodic current density logarithm on the inverse volume expansion factor of porous alumina films in sulphuric (a) and in oxalic acid (b). The obtained dependences have a linear nature. These dependences are characterized by the increase in the volume expansion factor with the increase in the anodic current density. As seen from Fig. 4, each electrolyte temperature has its own dependence of anodic current density. On the dependences obtained at 20°C and 24°C the slope is simultaneously changing when the volume expansion factor reaches 1.46.

The approximation by the least-squares method for the temperature dependences in Fig. 4 has given the following equations:

Sulphuric acid

$$\ln j = -13.413 \cdot (1/k) + 11.139 \quad (T=18^\circ\text{C}) \quad (6)$$

$$\ln j = -13.426 \cdot (1/k) + 11.461 \quad (T=22^\circ\text{C}) \quad (7)$$

Oxalic acid

$$\text{I region: } \ln j = -14.148 \cdot (1/k) + 11.932 \quad (T=20^\circ\text{C, the range of } k \text{ from 1.1 to 1.46}) \quad (8)$$

$$\text{II region: } \ln j = -27.975 \cdot (1/k) + 21.328 \quad (T=20^\circ\text{C, } k \text{ more than 1.46}) \quad (9)$$

$$\text{I region } \ln j = -14.512 \cdot (1/k) + 12.395 \quad (T=24^\circ\text{C, the range of } k \text{ from 1.1 to 1.46}) \quad (10)$$

$$\text{II region } \ln j = -28.212 \cdot (1/k) + 21.745 \quad (T=24^\circ\text{C, } k \text{ more than 1.46}) \quad (11)$$

As can be seen from equations (6-11) for the linear dependences of $\ln j$ on $1/k$ in sulphuric acid and in oxalic acid for each region the constancy of the slope at different electrolyte temperatures is observed. The slopes of the current dependences in sulphuric acid are approximately equal to the slopes of the current dependences in oxalic acid in the first region. The slight difference between the slopes in these acids can be explained by the influence of acid anion incorporation on the volume expansion of alumina. As it is known [11] the films formed in oxalic acid contain relatively low levels of oxalate incorporation (2.4 wt.% oxalate) comparing with the films formed in sulphuric acid (12-14 wt.% sulphate). Therefore, at the same anodic current density the volume expansion factor of alumina in sulphuric acid will be higher than in oxalic acid. These peculiarities of acid anion incorporation influence the slopes of the current curves for different electrolytes. The slope of the current curves obtained in sulphuric acid at 18° and 22°C is equal to 13.42 ± 0.06 and that is less than the slope of the current curves obtained in oxalic acid (14.33 ± 0.18) at 20° and 24°C in the range of volume expansion from 1.1 to 1.46. Note that the slope of the current curve determined for oxalic acid in this work is close to 12.39 value, that has been obtained earlier in [9] for pure Al films. The decrease in the slope of the current curve in [9] can be explained by the fact that the pure aluminum has the bigger volume expansion of porous alumina during anodizing.

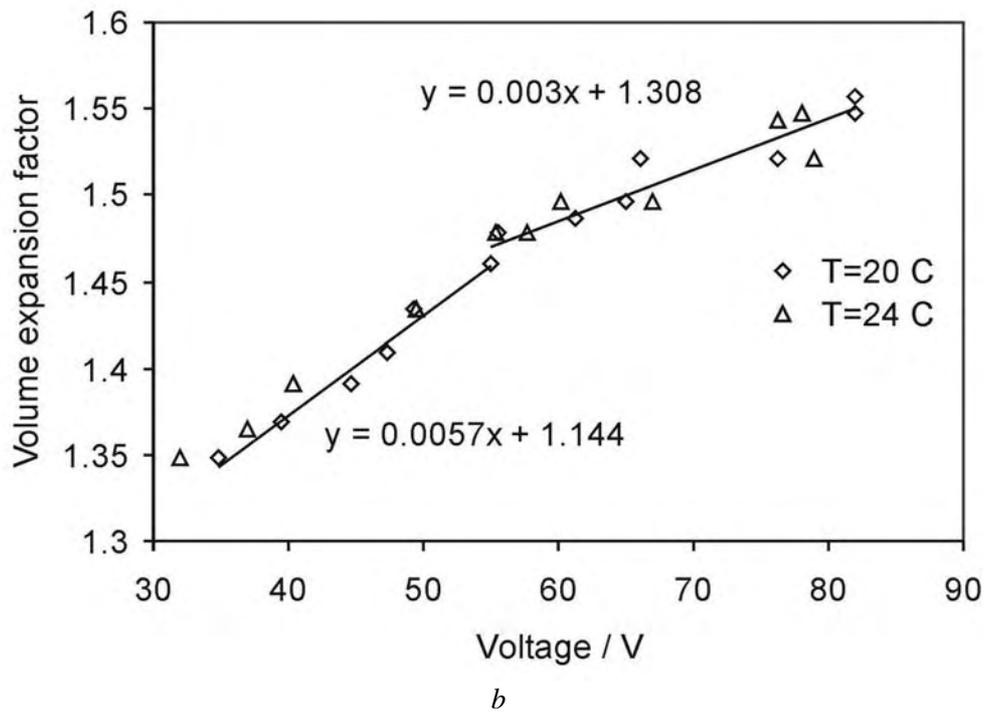
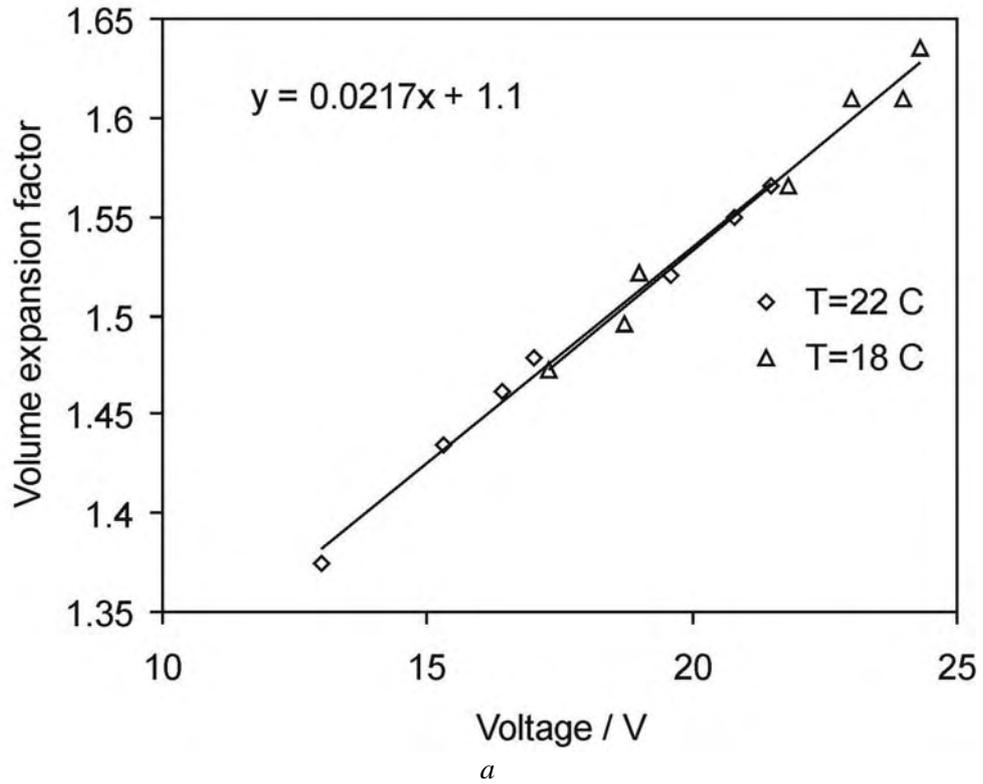


Fig. 3 The volume expansion factor (k) versus the anodizing voltage in the steady-state growth region of porous alumina in sulphuric (a) and in oxalic acid (b) at different temperatures.

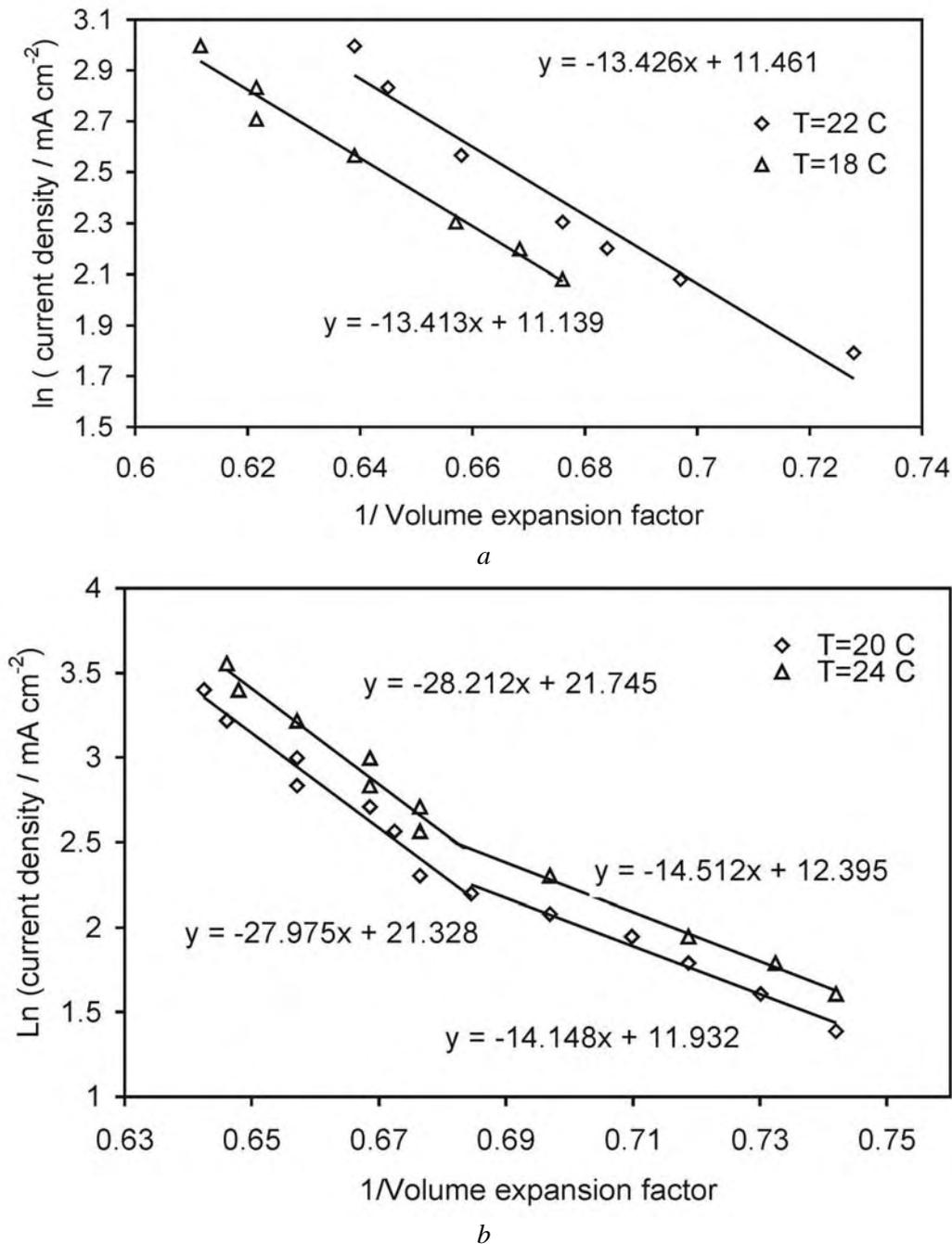


Fig. 4 The dependences of anodic current density logarithm on the inverse volume expansion factor of porous alumina films in sulphuric (a) and in oxalic acid (b).

As it is known for the steady-state anodic film formation at constant current density the cell dimensions and the barrier layer thickness are approximately constant and proportional to the anodizing voltage [7]. The mechanism controlling the formation of porous structure of oxide film is the balance between the film growth at the barrier layer and the field-assisted dissolution at the outer surface of the barrier layer. The obtained results (Fig. 4) show, that not only cell dimensions and the barrier layer thickness, but the volume expansion factor has a linear dependence on the anodizing voltage as well. As seen from Fig. 4, the dependence for oxalic acid, unlike sulphuric acid, has two linear regions. The second region of the dependence with the smaller slope starts at the anodizing voltage of 55 V. The value of the anodizing voltage for the change of the slope does not depend on the electrolyte temperature and corresponds to the volume expansion factor of 1.46.

The linear dependence of anodic current density logarithm on the inverse volume expansion factor in oxalic acid, unlike sulphuric acid, has two different regions (Fig. 4). As seen from Fig. 4 we observe a fast increase in the anodic current density when the volume expansion factor reaches a value of 1.46. The slope of the curves increases approximately by 2 times after that.

This correlates to data found in [12]. In this work for porous alumina films the measured dependences of the current density on the anodizing voltage in oxalic acid at different temperatures and the calculated with the help of the high field conduction theory [12] were compared. It was showed that for all experimental curves from a certain anodizing voltage, which does not depend on the electrolyte temperature, the fast increase of the anodic current begins. Afterwards the difference between measured and calculated dependences is observed.

Conclusions

During anodizing at constant current density the increase in the electrolyte temperature leads to the decrease in the anodizing voltage and the volume expansion factor of the porous oxide films. The volume expansion, as well as the cell dimensions and the barrier layer thickness have the linear dependence on the anodizing voltage. The dependence of the volume expansion factor on the anodizing voltage for oxalic acid, unlike sulphuric acid, consists of two subsequential rectilinear regions. The dependence in the second region (for the anodizing voltage more than 55 V, which corresponds to the volume expansion factor more than 1.46) has the slope smaller than in the first region.

It was established that the dependence of ionic current density logarithm on the inverse volume expansion factor at galvanostatic regime of anodizing of Al has a linear nature. For the obtained current dependences in oxalic and in sulphuric acid at different electrolyte temperatures a constancy of the slope is observed. The linear dependences of current density logarithm on the inverse volume expansion factor for oxalic acid, unlike sulphuric acid, have two regions.

The slope of the linear current dependence in the second region, where the volume expansion factor is more than 1.46, is two times higher than the slope in the first region.

It was established that the change in the mechanism of porous film growth in oxalic acid is observed at the anodizing voltage more than 55 V (the volume expansion factor is 1.46).

References

1. Stein N., Rommelfangen M., Hody V. et al. // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47 (11). P. 1811.
2. Sokol V., Vrublevsky I., Parkun V., Moskvichev K. // *Anal. Bio. Chem.* 2003. 375. P. 968.
3. Воробьева А.И., Сокол В.А., Паркун В.М. *Микроэлектроника*. 2002.Т. 32. С. 177–186.
4. Nielsch K., Wehrspohn R.B., Barthel J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 68. P. 329.
5. Sokol V.A., Kurayev A.A., Sinitsyn A.K., Grinis L.M. (1999) In: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, Minsk, Belarus: 280.
6. Masuda H., Fukuda K. // *Science*, 1995 Vol. 268. P. 1466.
7. Thompson G.E., Wood G.C. In: *Treatise on materials and technology*, Academic Press, New York, 1983. Vol. 23. Chapter 5.
8. Li A.P., Mueller F., Birner A., Nielsch K., Goesele U. // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84 (11). P. 6023.
9. Vrublevsky I., Parkun V., Schreckenbach J. Marx G. // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 220. P. 51–59.
10. Lide D.R. (Eds.), *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, London, 2000.
11. Thompson G.E. // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 297. P. 192.
12. Nagayama M., Takahashi J. // *Metal Finish Soc. Jap.* 1987. Vol. 38. P. 497.

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.382.049.77:669.23

МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ САМОСОВМЕЩЕННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ИЗДЕЛИЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

В.В. БАРАНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

Систематизированы опубликованные результаты исследований автора в области материалов пленочных элементов твердотельных приборов и интегральных микросхем и технологии их формирования с использованием принципа самосовмещения топологического рисунка. Рассмотрены физические основы создания самосовмещенных твердотельных структур с заданными свойствами на основе силицидов и оксидов переходных металлов, таких, как Ta, Nb, Mo, Al, Ni, Co, Pt, Pd, сплавы W–Ti, Mo–Re и другие на пластинах монокристаллического кремния в инертных и химически активных средах. Кратко описаны использованные методики контроля основных свойств твердотельных структур и важнейшие закономерности их формирования, в том числе, установленные эффекты изменения основного диффундирующего компонента при высокотемпературном синтезе силицидов кобальта, восходящей диффузии при обработке структур ионными пучками высоких энергий, образования "релаксационного слоя" вблизи границы раздела фаз. Приведены сведения об использовании предложенных материалов и разработанных процессов в изделиях твердотельной электроники и микроэлектроники.

Ключевые слова: переходные металлы, кремний, твердофазные реакции.

Введение

За последние два десятилетия в области материаловедения и технологии тонкопленочных структур и элементов накоплен значительный опыт использования большого числа проводящих материалов, новых технологических процессов и маршрутов применительно к широкому классу полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, в том числе высокой степени интеграции. Возрастание требований к их качеству и надежности, масштабирование БИС и СБИС приводят к ужесточению и появлению новых требований, которым должны удовлетворять пленочные структуры. Например, при масштабировании БИС в m раз сопротивление пленочных проводников изменяется в $1/m$ раз (даже без учета вертикального масштабирования), а переходное сопротивление контактов — в $1/m^2$ раз. Свидетельствами повышенного внимания к проблеме получения высококачественных пленочных структур являются возросший на рубеже веков поток научных публикаций и сообщений на научных конференциях и семинарах. Среди ранее опубликованных научных результатов коллег, работающих в этой достаточно широкой области можно отметить публикации [1–6].

При переходе в процессе масштабирования БИС к субмикронным топологическим размерам элементов структуры, в том числе пленочных, большое значение имеет сокращение ко-

личества литографических операций в технологическом маршруте и повышение коэффициента самосовместимости структур, т.е. отношения числа разнотипных фрагментов базовой ячейки, имеющих вертикальные границы, к числу операций литографии в маршруте. Это объясняется тем, что операции литографической обработки вносят негативный вклад в воспроизводимость технологии, т.е. приводят к снижению процента выхода годных кристаллов. Подобная задача решается при максимальном увеличении количества микроциклов (блоков операций) по формированию пленочных структур, не требующих завершающей литографической обработки. Для реализации таких макроопераций достаточно многообещающими являются переходные металлы и их сплавы, в частности металлы платиновой группы [7], а среди технологических методов – процессы, основанные на твердофазных реакциях этих металлических материалов с кремнием и активными газовыми средами, такими, как кислород, азот и некоторые другие [8]. При этом обеспечивается образование переходных слоев контактов металл / кремний с заданными свойствами и формирование эффективных защитно-пассивирующих покрытий заданной топологии на кристаллах БИС или дискретных полупроводниковых приборов без литографических операций.

Теоретический анализ

Рассматривая физическую модель контакта металл/полупроводник (на рис. 1, а для определенности показана модель с полупроводником n -типа проводимости), можно записать выражение для высоты барьера Шоттки в следующем виде:

$$\phi_V^n = \kappa (\phi_m - \chi) + (1 - \kappa) (E_o - \phi_o) + \phi_\varepsilon, \quad (1)$$

где $\kappa = \varepsilon_o \varepsilon_i / (\varepsilon_o \varepsilon_i + q \delta D_s)$; ϕ_m — работа выхода электронов из металла; χ — энергия электронного сродства полупроводника; E_o — ширина запрещенной зоны полупроводника; ϕ_o — нейтральный уровень поверхностных состояний, отсчитываемый от потолка валентной зоны; ϕ_ε — поправка на действие сил изображения; ε_o — диэлектрическая постоянная ($8,86 \cdot 10^{-14}$ Ф·см⁻¹); ε_i — относительная диэлектрическая проницаемость слоя диэлектрика толщиной δ на границе раздела металл / полупроводник; q — заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); D_s — плотность поверхностных состояний [9].

Для контакта того же металла с дырочным полупроводником высота барьера равна

$$\phi_V^p = \kappa (\chi - \phi_m + E_o) + (1 - \kappa) \phi_o + \phi_\varepsilon \quad (2)$$

и при этом выполняется следующее равенство:

$$\phi_V^n + \phi_V^p = E_o, \quad (3)$$

из которого следует, что если какой-либо металл имеет низкий энергетический барьер в контакте с полупроводником одного типа проводимости (ϕ_V^n), то в контакте с полупроводником противоположного типа проводимости будет образовываться относительно высокий барьер ($E_o - \phi_V^n$).

Данный вывод послужил теоретической основой для создания в планарных полупроводниковых структурах контактных систем, отличающихся металлами, контактирующими с областями противоположного типа проводимости, например эмиттером и базой биполярных транзисторов. Конструктивно такое решение может быть реализовано при использовании пленки, например, из высокочистого алюминия или сплава Al-Si (1,5%) для обеспечения контакта к базе (p -Si) и создании дополнительного подслоя, например, из молибдена на участках контакта с эмиттером (n -Si). Для мощных СВЧ транзисторов это достаточно простое решение позволило получить приборы, имеющие выходную мощность до 20 Вт на частоте 1 ГГц [10], которые использованы в средствах стыковки космических аппаратов, например, в космическом корабле "Союз" и программе "Союз-Аполлон".

Идея применения различных по физическим свойствам материалов опробована и при создании затворов, расположенных на одном кристалле МОП- транзисторов с индуцированным каналом противоположного типа проводимости [11]. При этом КМОП БИС могут работать при пониженном напряжении питания и имеют лучшую помехозащищенность.

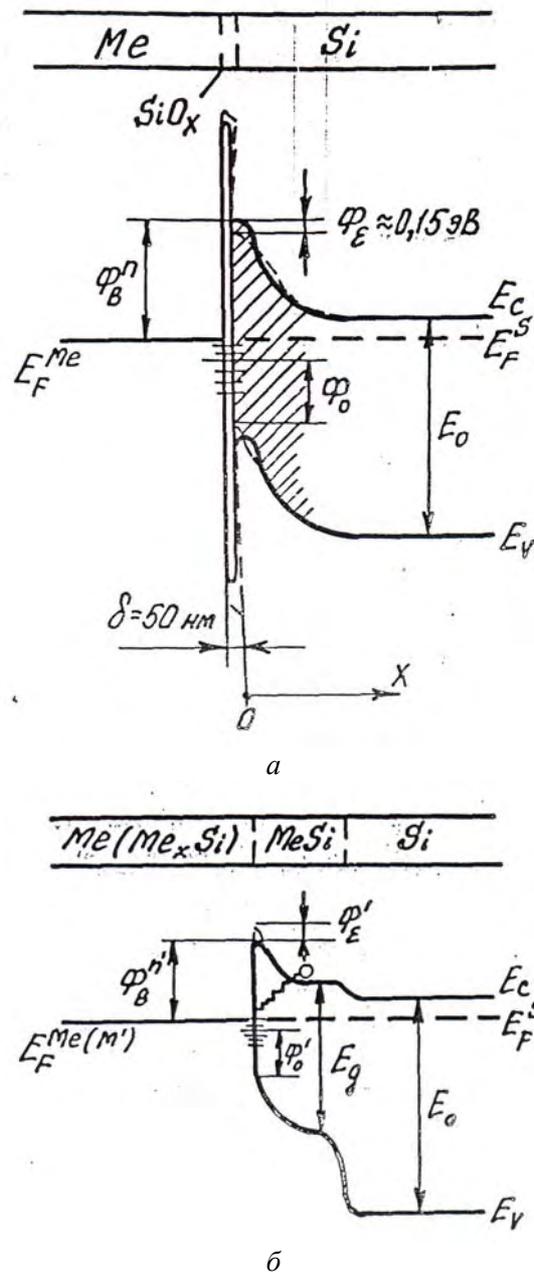


Рис. 1. Физическая (а) и физико-химическая (б) модели контактов металл/*n*-Si

Однако простая физическая модель контактов металл/полупроводник не дает объяснения достаточно низким значениям переходного сопротивления (ρ_k) контактов с кремнием на основе большинства силицидобразующих металлов, таких, как Ni, Co, Pt, Pd и др. Так, $\phi_{Pt} = 5,32 \text{ эВ}$ и в соответствии с физической моделью это должно обеспечивать низкий барьер с *n*-Si и высокий барьер с *p*-Si. Вместе с тем, наблюдается почти полное совпадение значений ρ_k для омических контактов с кремнием обоих типов проводимости на уровне $\sim 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при концентрации примесей в *n*- и *p*-Si порядка 10^{19} см^{-3} .

В связи с этим [12] предложена физико-химическая модель тонкопленочных контактов силицидобразующих металлов с кремнием, в основе которой лежит обоснованное допущение

того, что в переходном слое существует тонкий слой, имеющий полупроводниковый характер проводимости и более узкую по сравнению с кремнием ширину запрещенной зоны. На рис. 1,б приведена энергетическая диаграмма контакта в *n*-Si, в которой учитывается наличие слоя со свойствами узкозонного полупроводника. В этом случае высоту барьера Шоттки можно представить в виде:

$$\phi_V^{n'} = \kappa' (\phi_m - \chi_{\text{mSi}}) + (1 - \kappa) (\phi_o') - \phi_\epsilon, \quad (4)$$

где $\kappa' \approx \kappa$; ϕ_m — работа выхода электронов из металла или низшего силицида; χ_{mSi} — энергия электронного сродства высшего силицида; E_g — ширина запрещенной зоны высшего силицида; ϕ_o' — нейтральный уровень поверхностных состояний.

С учетом того, что

$$\phi_V^{n'} + \phi_V^{p'} = E_g \quad (5)$$

и $E_g < E_o$ отличия высоты барьеров Шоттки для контактов с кремнием противоположного типа проводимости оказываются меньшими, чем в случае контакта, не имеющего такого переходного слоя.

Снижение высоты барьера Шоттки контактов, например с *n*-Si при переходе от обычной модели к физико-химической, определяется соотношением:

$$\Delta\phi_V^n = \phi_V^{n-} - \phi_V^{n'} \approx \kappa_y [(\phi_m - \phi_{m'}) + (\chi_{\text{mSi}} - \chi)] + (1 - \kappa_y) [(E_o - E_g) + (\phi_o' - \phi_o)] + 2\phi_\epsilon, \quad (6)$$

где κ_y — условное значение коэффициента ($\kappa_y \approx \kappa$).

Из формулы (6) следует, что высота барьера уменьшается тем больше, чем значительнее отличия между ϕ_m и $\phi_{m'}$, χ_{mSi} и χ , E_o и E_g , ϕ_o' и ϕ_o , а также чем больше величина ϕ_ϵ , которая зависит от уровня легирования и может достигать 0,15 эВ. Следовательно, условия протекания тока через контакт по механизму термоэлектронной эмиссии значительно улучшаются и это способствует снижению величины ρ_k , особенно при невысоких уровнях легирования кремния. Другой причиной низких значений ρ_k омических контактов на основе силицидов переходных металлов является образование в переходном слое рекомбинационных центров (на рис. 1,б рекомбинационная составляющая показана зигзагообразной линией).

Экспериментальные результаты исследований электрических свойств контактов на основе силицидов переходных металлов, опубликованные в [13-16], подтверждают выводы, вытекающие из предложенной физико-химической модели.

Пленочные структуры на основе оксидов переходных металлов, формируемые по самосовмещенной технологии, оказывают влияние на дрейф носителей заряда в интегральных биполярных транзисторах вследствие того, что изменяется результирующий связанный заряд пассивирующего диэлектрика, например $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$, который находится по периферии контактов. В [17], согласно теории Са-Нойса-Шокли, описывающей процессы поверхностной рекомбинации, построена модель процессов дрейфа носителей заряда в транзисторных структурах с учетом влияния пассивирующего диэлектрика. Полученное численными методами решение системы уравнений непрерывности и Пуассона для характерных участков транзисторной структуры позволяет определить, например, величину поверхностной составляющей обратного тока эмиттера в зависимости от плотности заряда в диэлектрике в области как положительных, так и отрицательных значений. На рис. 2 такие зависимости приведены в графическом виде.

Модель, учитывающая влияние двухслойного пассивирующего диэлектрика $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ на работу диодов Шоттки, построена в [18] в предположении о вкладе в обратный ток двух составляющих — вертикальной и горизонтальной. Итоговая аналитическая зависимость от смещения для второй составляющей $I_2 = f(V)$, которая на практике существенно зависит от зарядовых свойств диэлектрика, получена путем интегрирования локальных токов, протекающих через краевые участки шириной W контакта Шоттки:

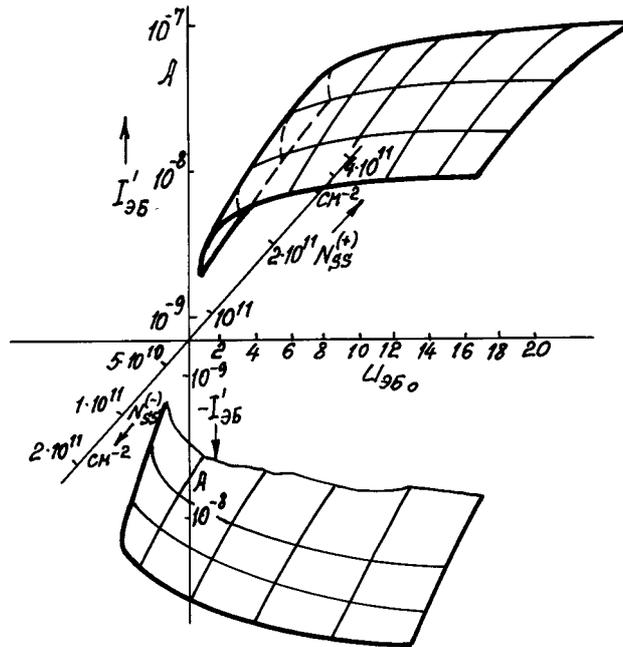


Рис. 2. Зависимости обратного тока эмиттера величины смещения и плотности заряда в пассивирующем диэлектрике

$$r=W,$$

$$I_2(V) = \int S(r) A^{**} T^2 \exp(-q \Phi_b(r) / kT) [\exp(qV / kT) - 1] dr, \quad (7)$$

$$r=0,$$

где S — площадь контакта; r — координата цилиндрического поля; A^{**} — эффективная постоянная Ричардсона ($A^{**} \approx 1,2 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$); Φ_b — высота потенциального барьера, которая зависит от работы выхода металла, рода полупроводника, концентрации легирующей примеси и других факторов, определяемых поверхностными состояниями полупроводника и технологией формирования; V — напряжение смещения; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$).

Предложенный подход позволяет провести расчет вольтамперных характеристик диодов Шоттки с пассивирующим твердотельную структуру многослойным диэлектриком на стадии проектирования приборов и обоснованный выбор технологии ее формирования.

Методы получения и методики исследования пленочных структур

Перспективные методы селективного химического осаждения металлов из газовой фазы в технологии интегральных микросхем с целью формирования самосовмещенных пленочных структур описаны в [19].

Для получения пленок высокочистых металлов и сплавов использованы также традиционные методы нанесения в вакууме, такие, как электронно-лучевое испарение, магнетронное и ионно-лучевое распыление в инертной среде и при некотором остаточном давлении, например, азота. Планаризацию пленок алюминия и его сплавов на пластинах кремния со структурами БИС, требующими использования двухуровневой разводки, проводили при использовании в процессе вакуумного нанесения пленки ВЧ смещения на держателе пластин [20]. Формирование самосовмещенных контактов на основе силицидобразующих металлов, например Pd и его сплавов Pt, проводили путем нанесения пленки металла или сплава на кремниевые пластины со вскрытыми в маскирующем слое SiO_2 окнами к активным структурам и последующего изотермического или импульсного отжига в инертной или активной среде [21-26]. С целью повыше-

ния стабильности пленочных структур в ряде случаев дополнительно проводили их ионную обработку [27].

Для формирования пленок оксидов переходных металлов, таких, как Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и др., проводили сквозное термическое окисление нанесенных на поверхность SiO_2 соответствующих пленок чистых металлов. Окисление вели в кислородсодержащей среде при температурах обычно не выше $550^\circ C$ [28]. Такие температуры позволяют использовать маску из пленки алюминия или сплава Al-Si для получения требуемого топологического рисунка, а процесс, таким образом, обеспечивает возможность самосовмещения с разводкой на основе алюминия.

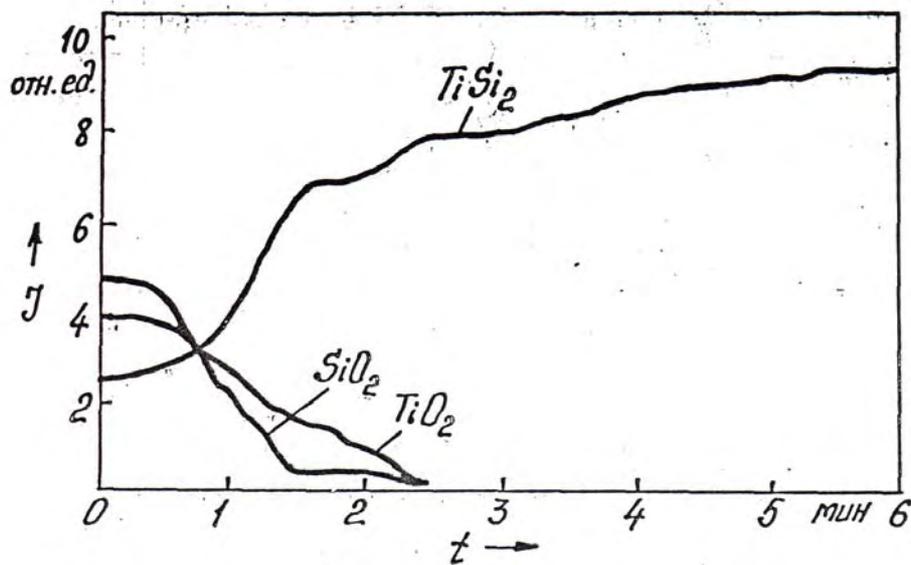
Исследования состояния структуры сформированных пленочных элементов проводили методами оптической микроскопии, лазерной эллипсометрии, электронно-зондового микроанализа на установках Kamebaks, Nanolab-7 с рентгеновской приставкой типа LINK SYSTEM, рендерфордского обратного рассеяния (POP) ионов гелия, масс-спектрографии вторичных ионов на приборе LAZ-4000 фирмы RIBER, фотоэлектронной спектроскопии для химического анализа на измерительном комплексе ESCA-LAB, оже-электронной спектроскопии на установках LAZ - 2000 и LAZ - 600, ИК спектроскопии в измерительном комплексе фирмы BRUKER, рентгеноструктурного анализа на установках ДРОН-1,5, ДРОН-2, растровой и просвечивающей электронной микроскопии на электронных микроскопах JSM-840, УЭМВ-100К и др., которые описаны, например в [29, 30]. Величину остаточных механических напряжений в пленочных структурах определяли по методике $\sin^2\psi$ [6].

Электрические свойства пленочных структур исследовали с помощью специализированных тестовых образцов, которые обеспечивали возможность измерений переходного сопротивления контактов, снятия их вольтамперных и вольтфарадных характеристик МОП структур, изучение контактов с субмикронными топологическими размерами, определение параметров надежности пленочных элементов [31, 32].

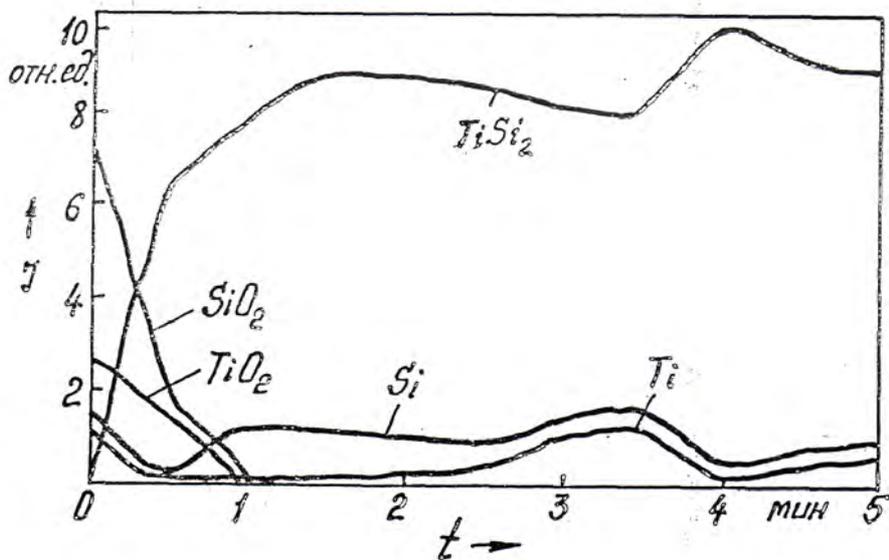
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследования процессов формирования самосовмещенных пленочных структур на основе имеющего низкое удельное сопротивление дисидицида титана по методу твердофазных реакций с помощью модуля ИК излучения, встроенного в вакуумную установку и позволяющего проводить импульсную термообработку *in situ*, показали, что на границе раздела Si/Ti возможно образование двух фаз – $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 . С целью подавления бокового роста пленки силицида как вариант использовали отжиг в среде азота при давлении $\sim 0,26$ Па. Такой прием имеет существенное значение при формировании затворов КМОП БИС, например, в словарной шине микронной ширины. При этом, однако, имеет место перераспределение примеси в зоне срастания пленка – подложка. В [33] построена модель процесса перераспределения бора при формировании пленок $TiSi_2$ быстрым термическим отжигом.

Бор и другие примеси внедрения оказывают существенное влияние на процесс образования силицидов и оксидов по твердофазным реакциям и поэтому были проведены целенаправленные исследования по этому вопросу. Так, в [34] путем анализа оже-профилей по методике АСК, поставленной в ИОФ РАН, установлено, что при разгерметизации объема вакуумной камеры в поверхностных слоях пленок Ti возможно растворение кислорода, который впоследствии участвует в образовании фазы TiO_2 и препятствует формированию силицида. При этом на растворимость кислорода оказывает влияние также плотность исходной металлической пленки, зависящая от температуры подложки в процессе нанесения. Это видно из сопоставления профилей, показанных на рис. 3, а, б. В процессе роста пленки $TiSi_2$ кислород оттесняется к поверхности и наряду с остаточным кислородом в рабочей зоне печи участвует в образовании слоев TiO_2 и SiO_2 .



a



b

Рис. 3. Оже- электронные профили пленочных структур Ti / Si для образцов, полученных при нанесении пленок Ti на кремниевую подложку при 25°C (a) и 350°C (б)

Исследования кинетики формирования по твердофазным реакциям силицидов кобальта в различных температурных интервалах проведены методами рентгеноструктурного анализа и РОР ионов He^+ с энергией 2 МэВ на образцах, содержащих в Si ионно-легированный слой меченых атомов Хе с концентрацией $2,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что при температуре изотермического отжига ниже $\sim 375^\circ\text{C}$ в переходном слое контактов поликристаллический Si / Co преобладает фаза Co_2Si , в интервале $400\text{-}450^\circ\text{C}$ – фаза CoSi , а при температурах $\sim 550^\circ\text{C}$ и выше – фаза CoSi_2 . Характерные спектры обратного рассеяния ионов He^+ приведены на рис. 4 [35].

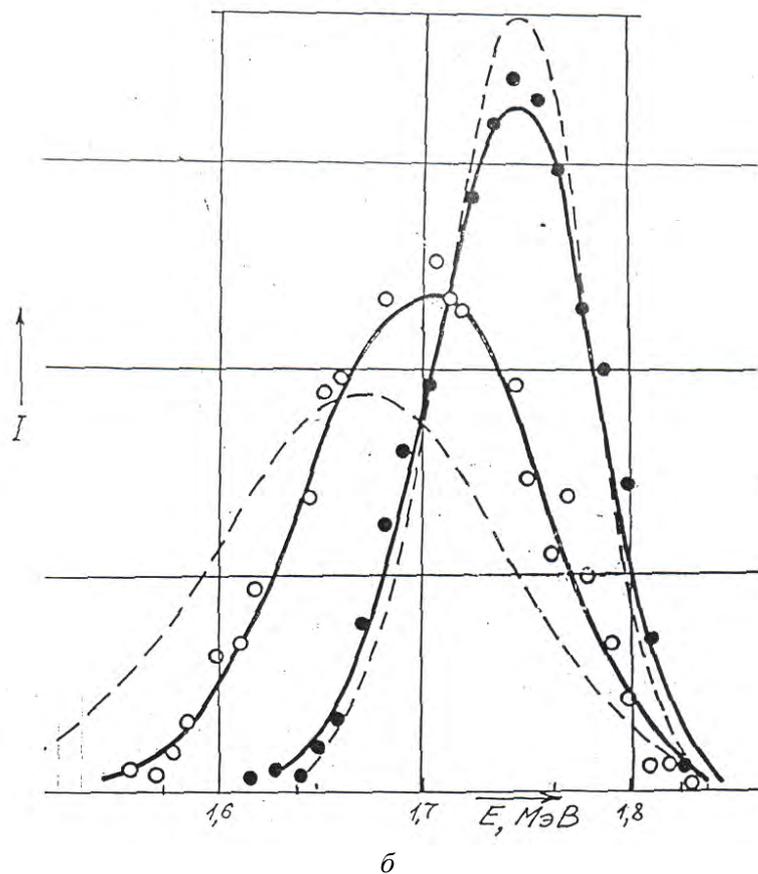
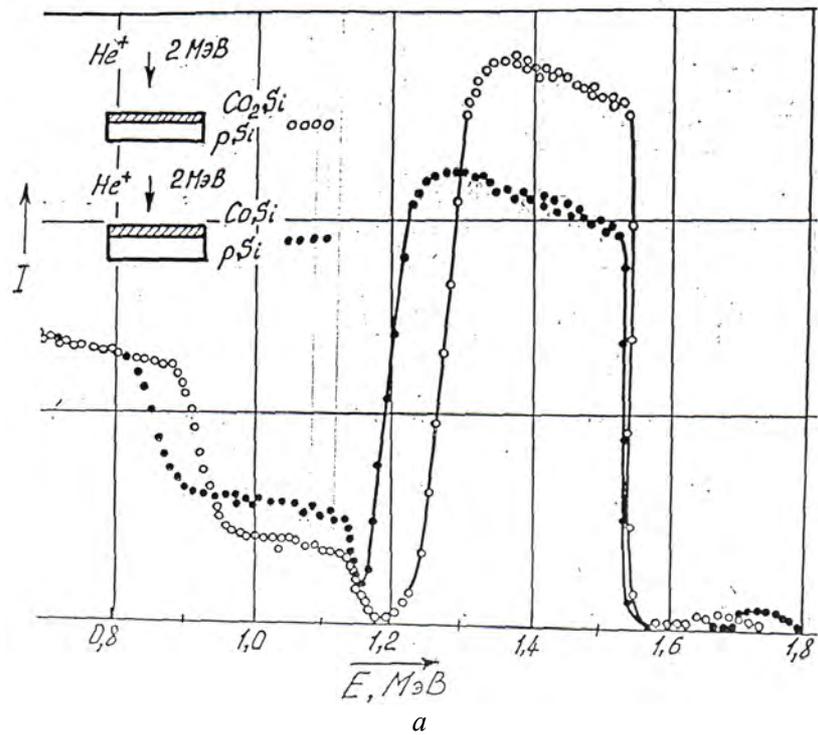
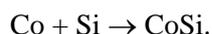


Рис. 4. Спектры обратного рассеяния ионов гелия пленочных структур Co / p-Si в широком интервале значений энергии (а) и после вычитания фона в области больших энергий (б) для двух партий образцов: до (-o-) и после (-•-) термообработки в вакууме при 440°C, 25 мин

Анализ спектров для каналов, соответствующих энергиям 1,6-1,8 МэВ, где регистрируется рассеяние от атомов Хе, показывает, что для образцов с преимущественной фазой как Co_2Si , так и CoSi , имеет место распределение Гаусса. Рассчитаны также кривые распределения атомов Хе в предположениях, что диффузионным компонентом твердофазной реакции является только Si или только Co. Сопоставление экспериментальных и расчетных распределений Хе позволило установить, что фаза CoSi образуется в условиях, когда преимущественным компонентом является Co. Смещение распределения Хе показывает, что рост слоя CoSi происходит путем увеличения фазы на границе раздела $\text{Co}_2\text{Si} / \text{CoSi}$ и CoSi / Si . Рассматриваемые реакции можно представить в виде



При этом полагается, что атомы Co, высвободившиеся по первой реакции, диффундируют через слой CoSi и взаимодействуют на границе раздела CoSi / Si . Проведена оценка энтропии для этих реакций. Скорость роста слоя CoSi ограничивается скоростью протекания реакций. При температурах отжига выше $\sim 425^\circ\text{C}$, когда в результате диффузии Co изменяется характер связей атомов Si ввиду более высокой подвижности последних, а также при продолжительном отжиге, когда проявляется недостаток Co, механизм диффузии изменяется и процесс роста силицида (CoSi или CoSi_2) будет определяться диффузией Si.

Используя бомбардировку в вакууме пучком ионов аргона пленок молибдена в ходе их твердофазной реакции с кремнием, в [27] показано, что, помимо такого фактора, как радиационно-стимулированная диффузия, одной из причин, обеспечивающих возможность снижения температуры последующей термообработки, служит очистка пленки от примесей внедрения. Такая очистка сопровождается снижением величины остаточных механических напряжений в Mo-пленках с 60 до 33 МПа.

Механические напряжения в пленочных структурах оказывают большое влияние на процессы формирования переходного слоя силицидов переходных металлов при высокотемпературном синтезе, свойства омических контактов и барьеров Шоттки, а также на зарядовые характеристики получаемых термическим окислением пленок оксидов вентильных металлов. Поэтому они явились предметом активных исследований, результаты которых опубликованы, например, в [36-44].

В частности, в [36] путем решения уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах построена физико-математическая модель процесса термообработки структур ИК излучением с учетом баланса энергии падающего на кремниевую пластину излучения и проведен расчет механических напряжений в системе пленка-подложка. При определенных условиях термообработки в системе пленка-подложка возможна релаксация механических напряжений [37], что положительно сказывается на стабильности свойств пленочных структур.

Помимо условий термообработки, на величину механических напряжений в пленочных структурах большое влияние оказывают технологические режимы нанесения пленок в вакууме, например, магнетронным распылением, такие, как мощность разряда, температура пластин в процессе нанесения пленки и другие факторы, которые определяют условия зарождения и роста твердой фазы из потока поступающих на подложку частиц. Так, для пленок сплава W-Ti, широко используемого в технологии ТТЛШ БИС в качестве барьерного слоя, препятствующего взаимодействию с кремнием вышележащего слоя Al или сплава Al-Si, в [38], показано, что отмеченные выше факторы позволяют управлять величиной механических напряжений в широких пределах. При этом значения остаточных напряжений изменяются от отрицательных значений в сотни мегапаскалей (напряжения растяжения) до положительных значений (напряжения сжатия) (рис. 5, а, б). Варьирование режимов в широких пределах обеспечивалось на установке магнетронного распыления "Varian M2I" (США).

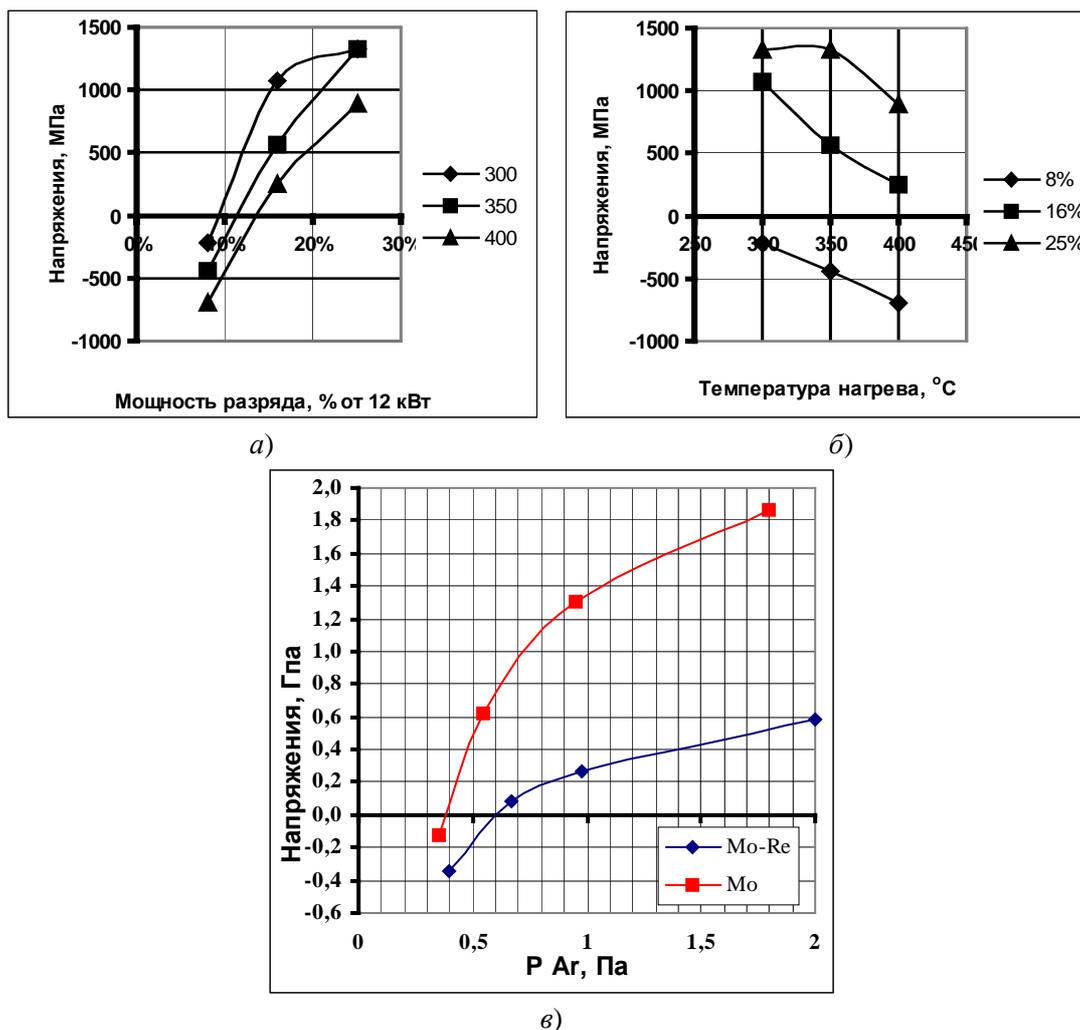


Рис. 5. Зависимости остаточных напряжений в пленках W-Ti: *а* — от мощности разряда при различных температурах нагрева; *б* — от температуры нагрева при различной мощности (% от 12 кВт) разряда; *в* — от давления аргона в пленках Mo и Mo-Re (*в*)

Аналогичное влияние на механические напряжения в пленках Mo [39] и сплава Mo-Re [40] оказывает такой фактор, как давление аргона. Из рис. 5, *в* видно, что в пленках патентованного сплава Mo-Re величина механических напряжений в несколько раз ниже, чем для чистого Mo, что можно объяснить так называемым "рениевым" эффектом.

Использование барьерных слоев на основе сплавов W-Ti и Mo-Re (с присадками) наряду со схмотехнической проработкой позволило освоить технологию новой серии биполярных микросхем (ТТЛШ БИС), которые получили применение в аппаратуре широкого и космического назначения, в частности, корабле "Буран".

С целью выявления распределения напряжений по толщине структур пленки подвергали химическому травлению через фоторезистивную маску и затем анализировали уход топологии от задаваемой маски ("клин травления"). Методические трудности при оценке угла травления возникали в случае, когда угол наклона боковой стенки пленочного элемента был больше 90°. Поэтому изготавливали "сколы" структур и на растровом электронном микроскопе получали снимки профилей пленочных структур. Если допустить, что структура и состав пленки однородны по всему сечению и учесть изотропный характер химического травления, то гипотетический профиль пленки после травления будет иметь вид, показанный на рис. 6, *а* (идеальный профиль). Такая его форма определяется динамикой процесса растворения участков пленки, незащищенных фоторезистивной маской. Любые неоднородности строения пленки (дефекты,

примеси, остаточные механические напряжения и др.) приводят к изменению скорости травления пленки, что фиксируется на фотографии профиля [41].

Для иллюстрации новой методики оценки распределения остаточных механических напряжений в пленках на рис. 6, б, в показаны профили пленок Мо и сплава Мо-Re. Из рисунка видно, что в пленках сплава Мо-Re распределение механических напряжений по толщине значительно более равномерное по сравнению с пленками Мо.

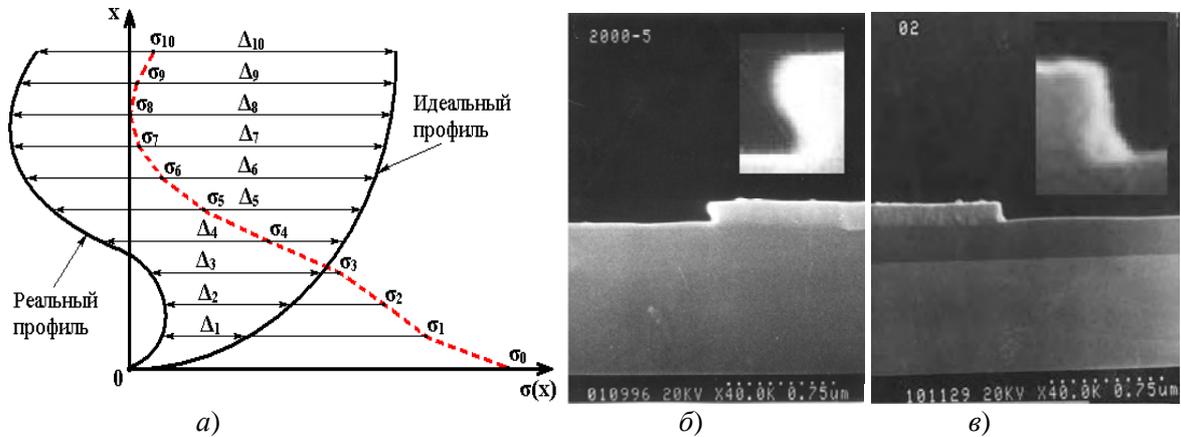


Рис.6. Гипотетический (а) и реальный профили травления пленок Мо (б) и Мо-Re (в)

Данное обстоятельство оказывает влияние на электрические свойства контактов на основе сплава Мо-Re, в частности барьеров Шоттки [42]. На рис. 7 приведены вольтамперные характеристики диодов Шоттки. Из рисунка видно, что уровень обратных токов при использовании сплава Мо-Re значительно ниже. Сравнительно низкий уровень механических напряжений характерен также для контактов Шоттки на основе субсилицида палладия [43].

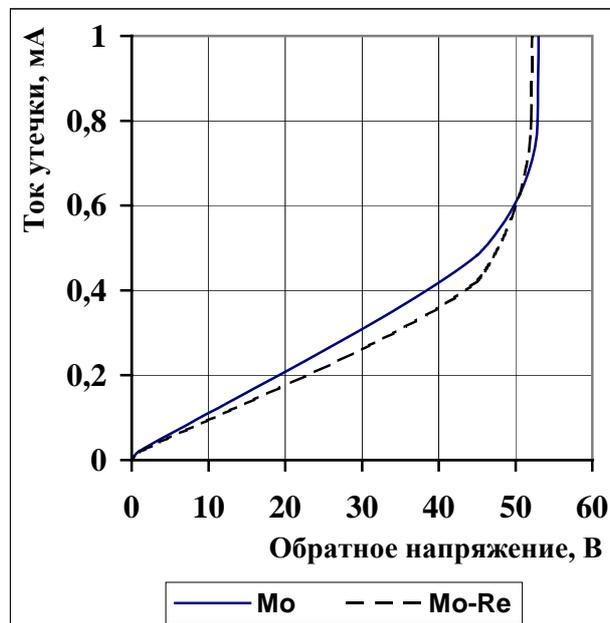


Рис. 7. Обратные ветви вольтамперных характеристик диодов Шоттки на основе Мо и сплава Мо-Re

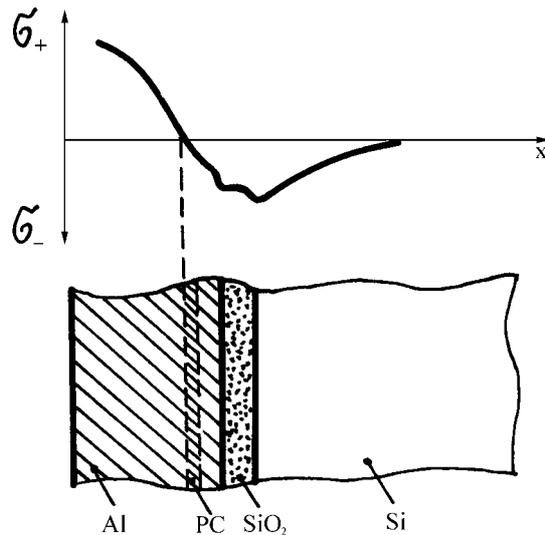


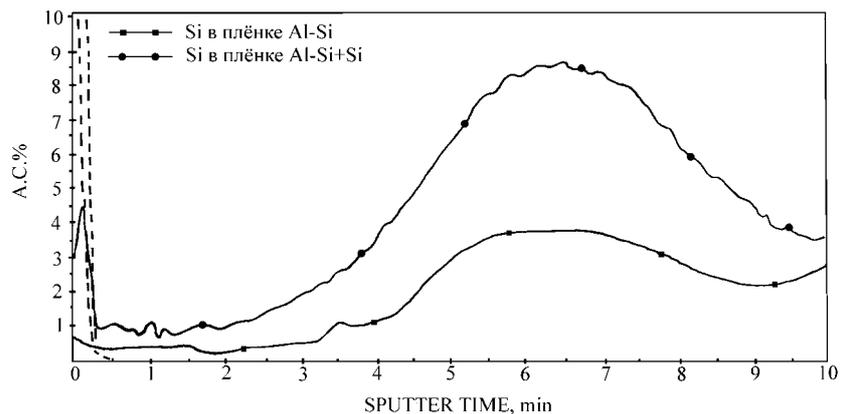
Рис. 8. Схематическое изображение распределения остаточных механических напряжений в пленке Al на окисленной Si-подложке; PC – релаксационный слой

Характер профилей травления пленок различных переходных металлов и алюминия указывает также еще на одно важное обстоятельство – концентрацию напряжений вблизи границы раздела с кремниевой подложкой (см. рис. 6. б). Если проанализировать для простоты структуру пленка сплава Al-Si / подложка Si и принять во внимание более низкий предел прочности Al по сравнению с монокристаллическим Si и его термическим оксидом, а также то, что толщина Si-подложки более чем на два порядка величины превышает толщину пленки Al-сплава, то логично полагать, что процесс релаксации упругих напряжений будет происходить именно в пленке. Причем он наиболее заметен в промежуточном ("релаксационном") слое системы "подложка-пленка", где имеет место изменение знака механических напряжений (рис. 8).

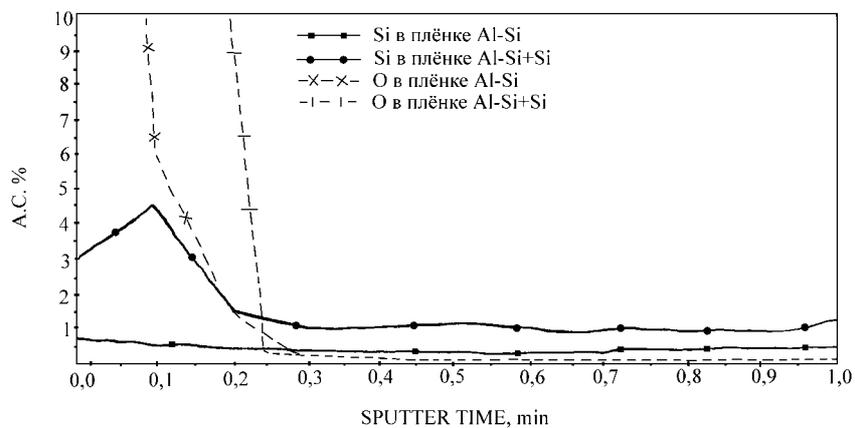
Для подтверждения такого положения проведен цикл физических экспериментов на пленках сплава Al-Si [43], в котором исследованы распределения по глубине пленки одного из компонентов сплава (Si). Особенность эксперимента заключалась в нанесении в едином вакуумном цикле пленки высокочистого Si (толщиной около 40 нм) поверх пленки сплава Al-Si, находящейся на окисленной подложке монокристаллического Si. Оже-электронное профилирование (рис. 9) показывает, что Si, первоначально нанесенный на поверхность указанной структуры, в процессе старения Al-сплава (при термообработке) как бы "уходит на глубину" и оказывается в некотором внутреннем слое в количестве, значительно превышающем предел растворимости Si в Al в твердом состоянии, который, как известно, составляет 1,57%. Полученный результат рассматривается как следствие низкотемпературной диффузии Si в Al, стимулируемой полями остаточных механических напряжений. Распределения остальных примесей в Al, в частности кислорода, подчиняется условию его нахождения в химической связи с кремнием на поверхности пленки, о чем также свидетельствуют результаты оже-электронного анализа. По мере перераспределения атомов Si в пленке, когда они мигрируют в направлении "релаксационного слоя", изменяется и распределение кислорода, что подтверждает вывод о его преимущественно связанном с Si состоянием.

Указанные закономерности изменения структуры пленок по толщине ответственны также за формирование при определенных условиях (глубокий исходный вакуум, высокие скорости нанесения и др.) пленок сплава Al-Si с блочной структурой [44].

Пленочные структуры на основе термических оксидов переходных металлов, применяемые для пассивации кристаллов, например, мощных диодов Шоттки и для интегральных конденсаторов, также весьма чувствительны к остаточным механическим напряжениям в структуре и кривизне пластин кремния. При этом плотность зарядовых состояний в структуре может изменяться в широких пределах – от $4 \cdot 10^{12}$ до $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [45, 46].



а



б

Рис. 9. Распределения кремния (Si) и кислорода (O) по глубине в плёнке Al-Si (1%) толщиной 0,58 мкм и Al-Si (1%) толщиной 0,58 мкм + 40 нм Si по всей толщине пленки (а) и в поверхностном слое толщиной 50 нм (б)

На рис. 10 показан внешний вид изделий твердотельной электроники и микроэлектроники, в которых использованы материалы и технологии, предложенные по кратко изложенным выше результатам исследований.

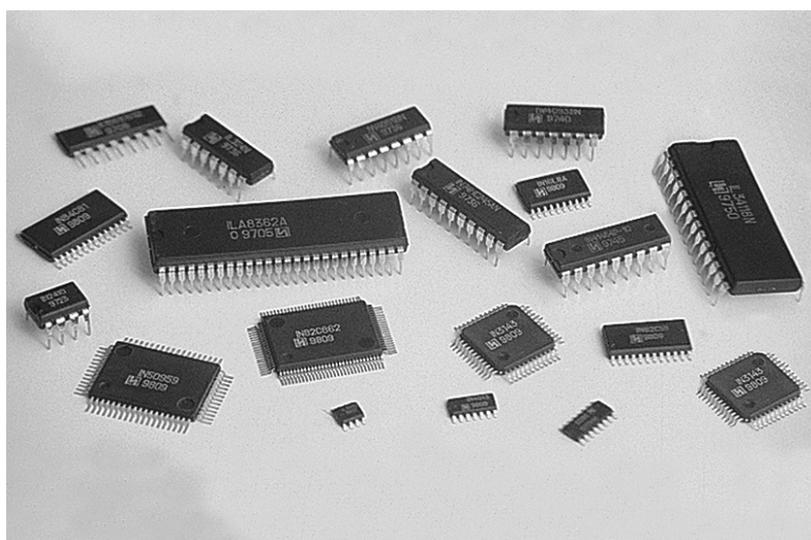


Рис. 10. Изделия твердотельной электроники и микроэлектроники

Заклучение

Материалы и процессы формирования пленочных элементов с использованием принципа самосовмещения топологического рисунка являются эффективным техническим средством при создании твердотельных приборов и интегральных микросхем с повышенным уровнем требований к электрическим параметрам и надежности, которые в настоящее время имеют высокую конкурентоспособность на мировом рынке.

Автор выражает благодарность академику А.П. Достанко за ориентацию в науке и полезные дискуссии, а также другим соавторам, без которых комплексные исследования по данному направлению были бы невозможны.

MATERIALS AND TECHNOLOGIES OF SELF-ALIGNED THIN FILM STRUCTURES FORMATION FOR SOLID-STATE DEVICES AND VLSI APPLICATIONS

V.V. BARANOV

Abstract

The published author's results in the field of materials of thin film elements of solid-state devices and integrated circuits and their technology with a principal of layout self-alignment are systematized. The basic physical principals of self-aligned solid-state structures with the demanded properties on the basis of silicides and oxides of such metals as Ta, Nb, Mo, Al, Ni, Co, Pt, Pd, alloys W-Ti, Mo-Re and others on the wafers of crystal silicon in the noble and chemical active media are described. The used controlling methods of the main properties of solid-state structures and the significant their formation regularities are briefly described. Among them are: the discovered effects of alternating the main diffusing component under a high-temperature synthesis of cobalt silicides, rising diffusion under the structures treatment with the high energy ion beams, forming "the relaxing layer" nearby phases interface. Some data about practical using the proposed materials and the developed processes in certain solid-state and microelectronic devices are given.

Литература

1. Ту К.Н., Мейер Дж.У. Образование силицидов // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир. 1982. С. 361-407.
2. Nicolet M-A., Lau S.S. VLSI Electronics: Microstructure Science. 1983. Vol. 6. P.329-464.
3. Мьюрарка Ш.П. Силициды для СБИС: Пер. с англ. В.В. Баранова / Под ред. Ю.Д. Чистякова. М.: Мир. 1986. 176 с.
4. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС / Под ред. Ю.Д. Чистякова. Мн.: Выш. шк. 1989. 238 с.
5. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве / Под ред. В.А. Лабунова. Мн.: Навука і тэхніка. 1992. 248 с.
6. Емельянов В.А. Технология микромонтажа интегральных схем / Под ред. В.В. Баранова. Мн.: Беларуская навука. 2002. 335 с.
7. Баранов В.В. Материалы НТК молодых ученых. Мн.: Ротапринт БПИ. 1980. Ч. II. С. 65-66.
8. Sigmond R.S., Baranov V.V., Hegerberg R. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Discharges and Their Applications. London. 1982. P. 227-230.
9. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
10. Достанко А.П., Баранов В.В., Цуканов Л.Н. и др. // Электронная промышленность. 1975. № 2(38). С.45-46.
11. Достанко А.П., Баранов В.В. Депонированная рукопись № 3043/75, сборник ВИМИ "РИПОРТ". 1975. № 7. 35 с.
12. Баранов В.В., Достанко А.П. // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31, № 1. С. 39-42.
13. Baranov V.V., Kostyukevich A.A. // Proceedings of International Conference on Electrical Contacts and Components. China. Beijing. 1989. PP.192-197.
14. Яцак В.Ю., Глебовский В.Г., Баранов В.В. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. № 6. С. 107-112.

15. *Varanov V.V., Savilov A.V., Zelenkov V.A.* // Proceedings of Int. Conference on Electronic Components and Materials. China. Huangzhou. 1992. P. 90-92.
16. *Баранов В.В., Костюкевич А.А.* // Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". 2000. Новополоцк. С. 36-38.
17. *Достанко А.П., Баранов В.В., Сакович Е.Л., Шилкин В.Г.* // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 11. С. 986-990.
18. *Баранов В.В., Соловьев Я.А., Зеленков В.А.* // Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". 2000. Новополоцк. С. 32-36.
19. *Баранов В.В., Дереченник С.С.* Применение селективного химического осаждения металлов из газовой фазы в технологии интегральных схем. Мн.: БелНИИНТИ. 1990. 52 с.
20. *Баранов В.В., Попов С.В., Семенчук В.В.* Межвузовский сборник "Физико-химические основы технологии микроэлектроники" / Под ред. И.Н. Сорокина. М.: МИЭТ. 1991. С. 67-71.
21. *Sun Chengyong, Varanov V.V., Pikul M.I. et al.* // Journal of Xidian University. China. 1992. Vol. 19, No.2. PP.59-63.
22. *Баранов В.В., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В., Фоменко Н.К.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2003. № 1(15)/4. С. 89-91.
23. *Баранов В.В., Ануфриев Л.П., Глухманчук В.В. и др.* // Тр. VIII Междунар. научн.-техн. конф. "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники". Таганрог. 2002. Ч.1. С.157-159.
24. *Ануфриев Л.П., Баранов В.В., Глухманчук В.В. и др.* // Тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. "Современные информационные и электронные технологии". Одесса. 2003. С. 251.
25. *Баранов В.В., Костюкевич А.А.* // Сб. матер. Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". Новополоцк. 2000. С. 36-38.
26. *Dostanko A.P., Varanov V.V., Kostyukevich A.A. et al.* // Proceedings of the 6th International Conference. Krakow. Poland. 1999. P.321-326.
27. *Достанко А.П., Баранов В.В., Ануфриев Л.П. и др.* // Электронная обработка материалов. 2001. № 1 (207). С.43-45.
28. *Лесникова В.В., Баранов В.В., Турцевич А.С., Кравцов С.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 7. С. 157-160.
29. *Емельянов В.А., Баранов В.В., Буйко Л.Д., Петлицкая Т.В.* Методы контроля параметров твердотельных структур СБИС. Мн.: Бестпринт, 1998. 108 с.
30. *Баранов В.В., Достанко А.П., Лесникова В.П. и др.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 2. С.84-90.
31. *Баранов В.В., Семенчук В.В., Сакович Е.Л.* // Межвуз. сб. "Физико-химические основы технологии микроэлектроники" / Под ред. И.Н. Сорокина. М.:МИЭТ. 1991. С.109-114.
32. *Varanov V.V., Ivkine V.M.* / Proceedings of Material Research Society Conference. San Francisco. USA. 1995. P. 85-88.
33. *Баранов В.В., Костюкевич А.А., Достанко А.П.* // 35 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium B5, B6, B7. Ilmenau. DDR. 1990. P.67_68.
34. *Varanow W.W., Sawilow A.W., Miljaew W.A., Schirkow A.W.* // IHR 32-th Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Ilmenau. DDR. 1987. 32(5). L15-L18.
35. *Баранов В.В., Достанко А.П.* // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. 1984. Вып.3. С. 89-94.
36. *Костюкевич А.А., Баранов В.В., Емельянов В.А.* // Материалы науч.-техн. конф. "Новые технологии изготовления многокристалльных модулей". БГУИР. 2000. С. 129-132.
37. *Varanov V.V., Emelyanov V.A., Kostyukevich A.A.* // Proceedings of International Conference THERMIC 2003. Aix-en-Provence. France. September 2003. P. 123-126.
38. *Баранов В.В., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2002. № 2(14)/2. С.51-52.
39. *Ануфриев Л.П., Баранов В.В., Глухманчук В.В. и др.* // Материалы, технологии, инструменты. 2002. № 2. С. 9-13.
40. *Баранов В.В., Глухманчук В.В., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В.* // Сб. докл. 15-го Междунар. симпозиума "Тонкие пленки в оптике и электронике". Харьков. 2003. С.339- 342.
41. *Баранов В.В., Достанко А.П., Соловьев Я.А.* // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46. № 4. С.119-122.
42. *Баранов В.В., Глухманчук В.В., Соловьев Я.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1 (11)/3. С.239-240.
43. *Баранов В.В., Ануфриев Л.П., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1 (11)/3. С.240- 241
44. *Баранов В.В., Достанко А.П., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Материалы, технологии, инструменты. 1999. №3. С.83-86.
45. *Баранов В.В., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. "Современные информационные и электронные технологии". Одесса. 2003. С.286.
46. *Баранов В.В., Пономарь В.Н., Петлицкая Т.В., Соловьев Я.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2002. № 2 (14) / 2. С.23 – 25.
47. *Varanov V.V., Emelyanov V.A., Petlitskaya T.V., Derechennick S.S.* // Proceedings of the 3-rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. POLYTRONIC 2003. Montreux. Switzerland. October 2003. P.147–150.

УДК 538.945

АНИЗОТРОПНЫЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

С.Л. ПРИЩЕПА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники**П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 20 октября 2003*

В кратком обзоре проанализированы свойства тонкопленочных анизотропных структур на основе различных слоистых сверхпроводников, таких, как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, многослойных наноструктур Nb/CuMn и сверхрешеток на основе высокотемпературных сверхпроводников. Указаны общие черты, характеризующие поведение исследованных трех систем.

Ключевые слова: сверхпроводимость, анизотропия, перенос заряда, квантовое плавление, число Гинзбурга.

Введение

После открытия высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1], общей чертой которых является слоистая структура, представляющая собой чередование сверхпроводящих и несверхпроводящих плоскостей [2], исследование явлений сверхпроводимости в системах с ограниченной размерностью получило новый импульс. В частности, вследствие невысокой токнесущей способности ВТСП в присутствии магнитного поля исследование транспортных механизмов и свойств вихревых сред в слоистых системах на основе сверхпроводников вызывает повышенный интерес многочисленных групп исследователей как с точки зрения теории, так и эксперимента [3]. В связи с этим искусственные слоистые системы, основанные как на ВТСП, так и на обычных сверхпроводниках, представляются идеальным объектом исследований, поскольку в них существует возможность подбора необходимых материалов и соединений, контролируемого изменения множества параметров. Так, многослойные структуры на основе обычных сверхпроводников можно рассматривать как модельные для лучшего понимания происходящих в ВТСП процессов. В то же время искусственно созданные сверхрешетки на основе ВТСП представляют собой совершенно новый класс материалов, который дает возможность исследовать влияние таких процессов, как перенос заряда, на свойства этих новых соединений. Более того, некоторые ВТСП-сверхрешетки проявляют необычные свойства, которые позволяют надеяться на их практическое применение [4].

В настоящем обзоре вначале представлены данные по исследованию транспортных свойств ВТСП на основе Bi, которые отличаются высокой степенью анизотропии вследствие их слоистой структуры. Затем обсуждаются результаты исследований Nb/CuMn сверхрешеток, в которых сплав CuMn является ярким представителем класса спиновых стекол. Показано, что свойства подобных сверхрешеток помогают лучше понять многие эффекты в ВТСП [5-7]. Наконец, описаны результаты исследований свойств искусственно синтезированных ВТСП-сверхрешеток с целью более глубокого понимания микроскопических механизмов, лежащих в основе явления сверхпроводимости в ВТСП [8,9].

Влияние анизотропии на свойства вихревых сред в висмутсодержащих ВТСП

Как известно, крип магнитного потока играет существенную роль в определении транспортных свойств ВТСП [3] в пределе малых возмущений. В этом случае удельное сопротивление образца можно записать в виде [10, 11]

$$\rho = \rho_0 \exp[-U / kT],$$

где ρ_0 — коэффициент по порядку величины, равный удельному сопротивлению в нормальном состоянии; U — энергия пиннинга; k — постоянная Больцмана; T — температура. В общем случае U является функцией от T , магнитного поля B и тока смещения I , $U(T, B, I)$. На рис. 1 приведены кривые $\rho(T, B)$ для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, представленные в виде кривых Аррениуса. Пленки были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [12]. Магнитное поле было ориентировано перпендикулярно плоскости подложки. Наклон зависимости $\ln \rho$ от T^{-1} связан с энергией U как [13]:

$$U_{\text{eff}} = k \frac{d(\ln \rho)}{dT^{-1}} = U(T) - T \frac{dU}{dT}.$$

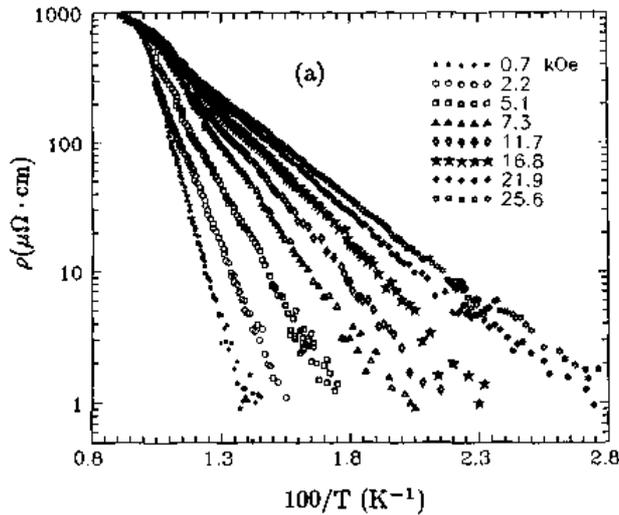


Рис. 1. Зависимости $\rho(T)$ для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ при разных значениях магнитного поля

Для правильного анализа данных, приведенных на рис.1, необходимо знать характер зависимости $U(T)$, который, строго говоря, не известен. Тинкхамом [14] было предложено следующее обобщенное выражение:

$$U(t) = U(0) (1 - t^2)^{2-n} (1 - t^4)^{n/2},$$

где $t = T/T_c$, T_c — критическая температура, а показатель степени n может принимать значения 1, 2 или 3 [13, 15, 16]. Вследствие этого получаем следующее выражение для U_{eff} [13]:

$$U_{\text{eff}} = U(t) \left[1 + (2 - n) 2t^2 / (1 - t^2) + 2nt^2 / (1 - t^4) \right] = U(t) \beta(t, n).$$

Таким образом, наклон кривых Аррениуса дает значение U_{eff} , увеличенное в β раз по сравнению с реальным U . Ранее [13] нами было получено, что для Вi-содержащих ВТСП значение показателя степени $n=3$. На рис.2 показана зависимость $U(B)$ для одного из образцов. Значения потенциала пиннинга были рассчитаны в пределе $T=0$. Из рисунка видно, что зависимость $U(B)$ достаточно хорошо описывается законом $U(B) \sim B^{-\alpha}$, причем $\alpha \approx 0.5$ [12]. Такой по-

казатель степени связан со слоистой структурой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, обуславливающей наличие пластических деформаций вихревых линий. Как известно [3], в этом случае энергия пластических деформаций запишется в виде

$$U_{pl}(B) = 2\varepsilon_v a_0 \approx \Phi_0^2 a_0 \lambda^{-2} \propto B^{-0.5}.$$

Таким образом, данный результат указывает на влияние анизотропии системы на характер зависимости $U(B)$ в слоистых сверхпроводниках.

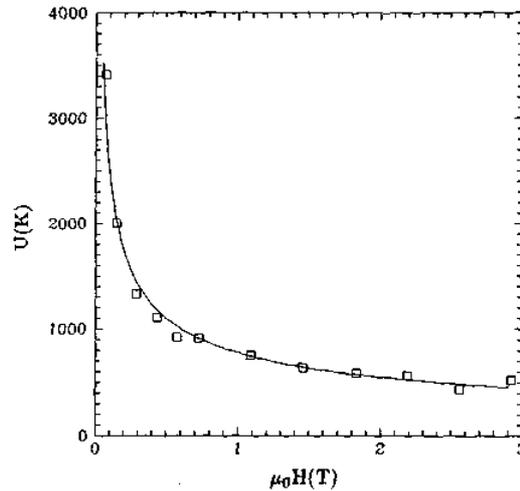


Рис.2. Зависимость $U(B)$ для образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, полученная из рис.1. Сплошная линия соответствует зависимости $U \sim B^{-0.43}$

Благодаря пластическим деформациям (а именно, изгибам) вихревых нитей в анизотропных сверхпроводниках сами вихри представляют собой весьма сложную структуру. Возможно разбиение вихревых нитей на двумерные сегменты, вследствие чего применительно к ВТСП можно говорить, скорее, о "вихревой среде", чем о классической вихревой решетке. Высокие T_c в сочетании со слоистой структурой ВТСП приводят и к сложным флуктуационным движениям вихрей, что проявляется в большом количестве фазовых переходов и кроссоверов в вихревой среде, отображаемых на фазовой диаграмме. В частности, высокие анизотропия и T_c в ВТСП приводят к тому, что механизмы движения вихревой среды оказываются весьма сложными. Статический беспорядок (большая дисперсия распределения энергии пиннинга) приводит к размыванию кроссовера крип (течение магнитного потока) [17,18], что в свою очередь вызывает сильное уширение нелинейного участка вольтамперных характеристик (ВАХ). Ниже приведем результаты исследований влияния неоднородной структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ на движение вихревой среды в случае слабых магнитных полей ($B < 0,1$ Т).

На рис.3 [19] приведены зависимости $U(J)$, полученные из кривых $\rho(T, B, J)$ по описанному выше методу для разных значений B . Из рисунка видно, что зависимости $U(J)$ имеют ступенчатый вид. Левая и правая "полки" соответствуют двум режимам поведения вихревой среды с $\rho = \text{const}$, разделенным областью кроссовера для $J \approx J^* \approx 10^4$ А/см². При $J > J^*$ имеет место режим свободного течения вихрей (РТВ) [20]. При $J < 10^3$ А/см² $\sim 0,1J^*$ ВАХ также линейны. На первый взгляд, это довольно странный факт, так как при $J \rightarrow 0$ в классическом сверхпроводнике должны $\rho \rightarrow 0$, т.е. $U \rightarrow \infty$. В нашем случае $U(J \rightarrow 0) \sim 5kT$. Как указано в работах [10,21], это типичное значение энергии для режима термически активированного течения вихрей (ТАТВ), когда из-за больших тепловых флуктуаций относительно низкий потенциальный барьер преодолевается вихрями с достаточно большой вероятностью, что и делает режим ТАТВ наблюдаемым.

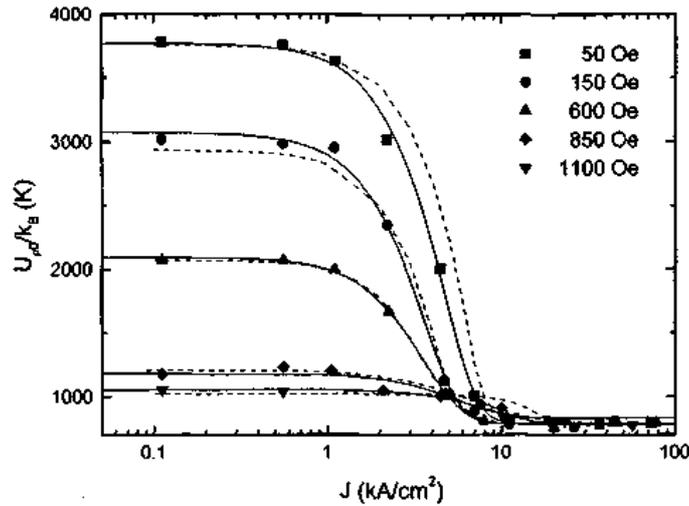


Рис.3. Зависимость $U(J)$ для пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ при разных значениях магнитного поля

Отметим, что при поле в 1100Э значения $U(J)$ для обоих режимов движения мало отличаются друг от друга. Скорее всего, данный результат обусловлен деструкцией (испарением) вихревых нитей [3]. Суть данного явления состоит в том, что в результате тепловых флуктуаций связь между 2D-сегментами вихревой нити становится очень слабой. В [22] дана следующая оценка температуры $T_m^*(H)$ разрушения вихревой нити:

$$T_m^*(B) \approx T_m(B) \left[\frac{\pi \Phi_0}{B \Lambda^2} \ln \left(\frac{\Lambda}{\pi \xi_{ab}} \right) \right]^{0.5},$$

где

$$T_m(B) = \frac{\varepsilon_0 c_L^2}{\gamma} \left[\frac{\pi}{2} \ln \left(\frac{H_{c2}(T)}{B} \right) \right]^{0.5} \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{0.5}; \quad \varepsilon_0 \text{ — линейная плотность энергии вихревой}$$

нити; γ — коэффициент анизотропии; c_L — число Линдемана; λ — глубина проникновения магнитного поля; $\Lambda = \gamma s$ — джозефсоновская длина; s — расстояние между сверхпроводящими слоями. Для $T \approx 80$ К значение поля испарения нити $B_d \approx 0,02$ Тл. Несколько большие расчетные значения B_d по сравнению с измеренными объясняются в нашем случае тем, что оценка B_d получена без учета влияния точечных дефектов, находящихся в Cu-O_2 -плоскостях; но точечные дефекты увеличивают деформации изгиба, что способствует их разрушению [23]. Распад вихревых нитей на 2D-сегменты приводит к тому, что при $B \geq B_d$ любой сколь угодно малый транспортный ток вызывает свободное течение двумерных вихрей.

Фазовая диаграмма в координатах h - t и π -фаза в сверхрешетках на основе обычных сверхпроводников и магнитных металлов

На транспортные свойства сверхпроводников II рода оказывает влияние множество факторов. В случае слоистой структуры это влияние усиливается анизотропией (т.е. уменьшением размерности физического объекта). Положение линии обратимой намагниченности (ЛОН) во многом определяет степень практического применения того или иного сверхпроводника. Чем ближе эта линия к зависимости $H_{c2}(T)$, тем шире диапазон по магнитному полю, в котором сверхпроводник может быть использован при конструировании различных приборов. Поэтому понимание базовых физических механизмов, определяющих положение ЛОН, является ключевым моментом в улучшении рабочих характеристик приборов. В то же время природа ЛОН в ВТСП может быть самая разная (депиннинг, плавление, фазовый переход в состояние вихревого стекла и т.п.) [3].

Для того чтобы изучить в отдельности каждый из возможных механизмов, обычно используют искусственно синтезированные сверхрешетки, в которых можно сравнительно легко контролировать и прогнозировать любые параметры на стадии изготовления. С этой точки зрения многослойные структуры на основе обычных сверхпроводников и магнитных металлов являются идеальными модельными объектами при изучении того или иного механизма образования ЛОН. Действительно, их можно реализовать таким образом, что анизотропия будет единственным фактором, оказывающим влияние на положение ЛОН. Это достигается простым изменением толщины несверхпроводящего (магнитного) слоя всего лишь на несколько ангстрем (благодаря сильному влиянию магнетизма на разрыв куперовских пар). Помимо этого, связь сверхпроводимости и магнетизма оказывает важную роль в определении свойств ВТСП [24].

В многослойных структурах Nb/CuMn (сверхпроводник/спиновое стекло) природа ЛОН обусловлена плавлением вихревой решетки вследствие квантовых флуктуаций [5]. На рис.4 показаны кривые Аррениуса для резистивных переходов для двух образцов Nb/CuMn в перпендикулярно ориентированном магнитном поле. Толщина слоев Nb была 250\AA в обоих образцах. Толщина слоев CuMn составляла 4\AA в одном образце (образец *a*) и 6\AA в другом (образец *b*). Из рисунков видно, что на кривых присутствует излом, положение которого зависит от значений магнитного поля. Данный излом свидетельствует об изменении в динамике вихревой среды между двумя стационарными состояниями, соответствующими разным значениям энергии активации. Нанося позиции этих изломов в координатах H - T , получаем линию, лежащую ниже зависимости $H_{c2}(T)$, которая может быть ассоциирована с ЛОН. На рис.5 приведены подобные зависимости для одного из образцов Nb/CuMn.

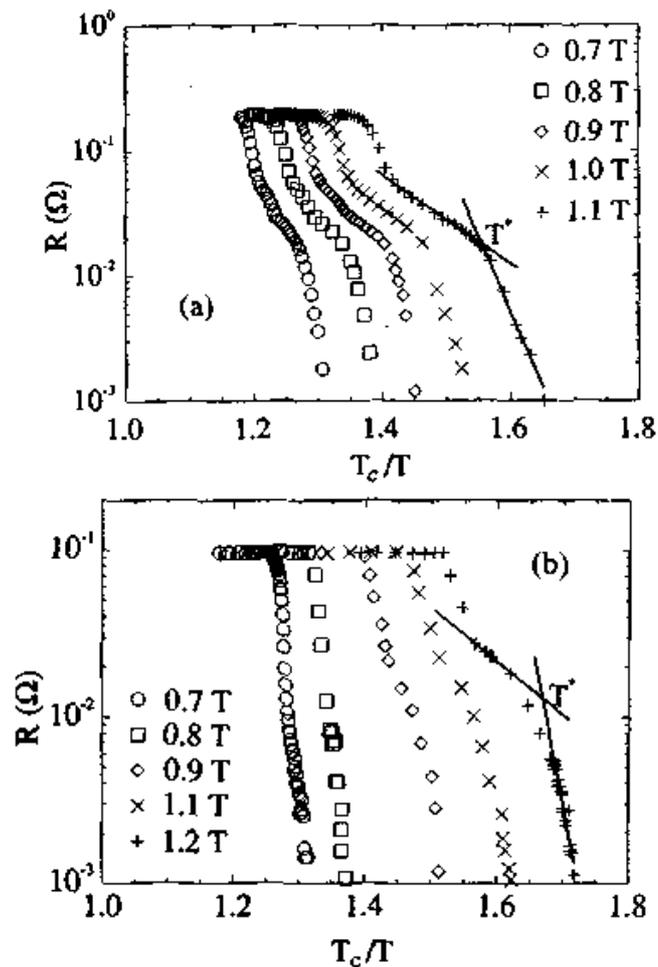


Рис.4. Зависимость $\ln R$ от T_c/T для двух образцов Nb/CuMn

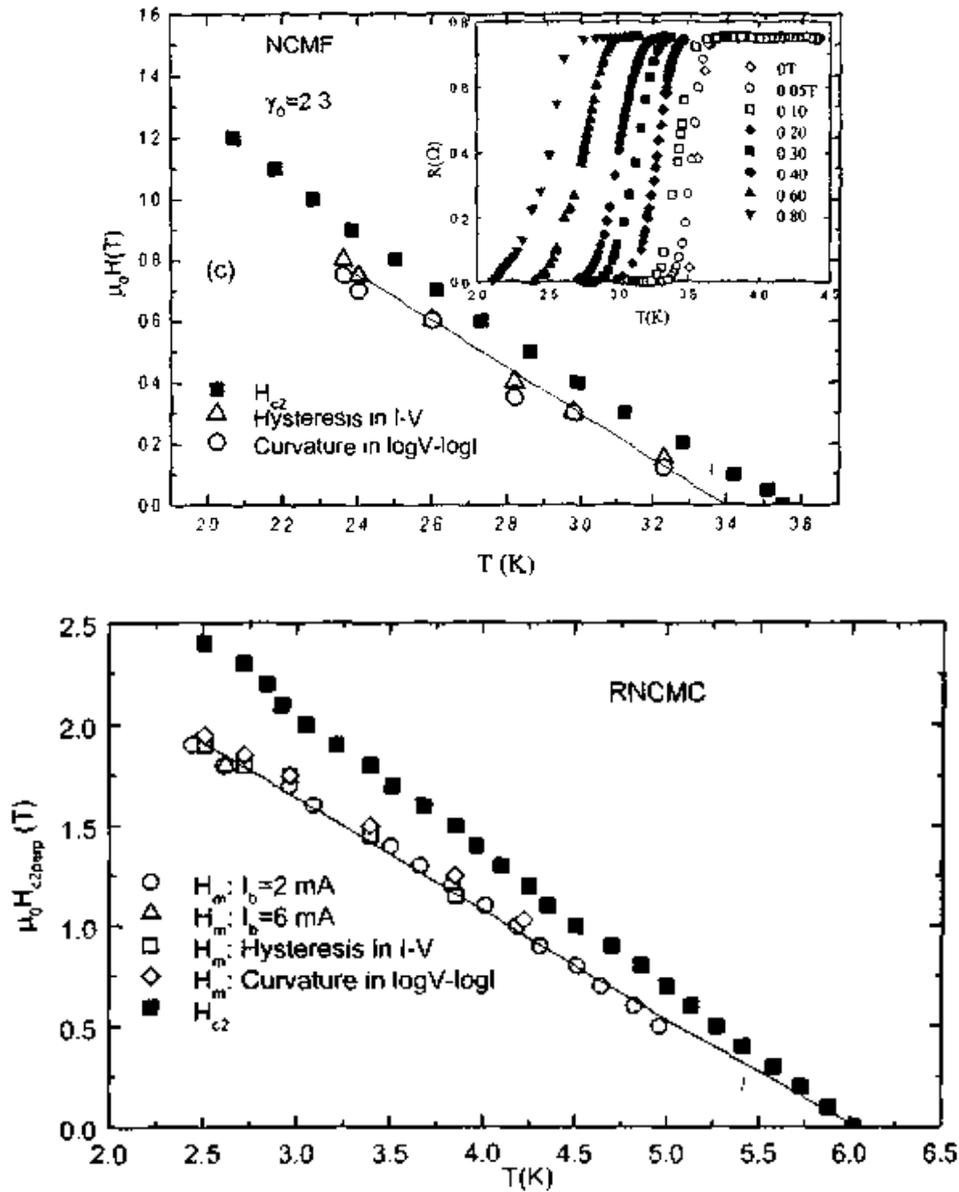


Рис.5. Фазовая диаграмма в плоскости H - T -образца Nb/CuMn. ЛОН получена различными способами. Кружки и треугольники соответствуют положению $T^*(H)$. Сплошная линия получена из теории квантового плавления вихревой решетки, $c_L=0,16$

В умеренно анизотропных сверхпроводниках при низких температурах вклад квантовых флуктуаций может оказаться решающим в процессе плавления вихревой решетки [28]. Вообще говоря, суммарное смещение вихрей из положения равновесия $\langle u \rangle^2$ определяется как $\langle u \rangle^2 = \langle u \rangle_{th}^2 + \langle u \rangle_q^2$, где первый член суммы представляет собой амплитуду среднеквадратичного смещения вихрей из положения равновесия вследствие термических флуктуаций, а второй – вследствие квантовых. Величина $\langle u \rangle_q^2$ определяется отношением $Q^*/(Gi)^{0,5}$, где $Q^* = 2\pi e^2 \rho_n / \hbar s$. Когда $Q^*/(Gi)^{0,5} \gg 1$, вклад квантовых флуктуаций в плавление оказывается определяющим. Важным параметром, определяющим абсолютную величину Q^* , является межслойное расстояние s , которое для Nb/CuMn не превышает 20 Å. Поэтому $Q^*/(Gi)^{0,5} > 30$ [28]. В этом случае ЛОН определяется соотношением [29]

$$h_m = 4\Theta^2 / \left[1 + (1 + 4Q\Theta/t)^{0,5} \right]^2,$$

где $h_m = H_m/H_{c2}$, $t = T/T_c$, $\Theta = \pi c_L^2 (t^{-1} - 1)/(Gi)^{0.5}$, $Q = Q^* \Omega \tau / \pi (Gi)^{0.5}$; Ω — частота, порядка дебаевской; τ — эффективное время электронной релаксации [29]. Несмотря на кажущееся обилие неизвестных параметров, их количество может быть сведено к одному — числу Линдемана. Все остальные величины были измерены или рассчитаны для Nb/CuMn в наших работах [5–7]. Сплошная линия на рис. 5 соответствует результатам расчета при $c_L = 0,16$. На рис. 6 приведены ЛОН для разных образцов Nb/CuMn. Значения c_L варьируются от 0,1–0,2 [7].

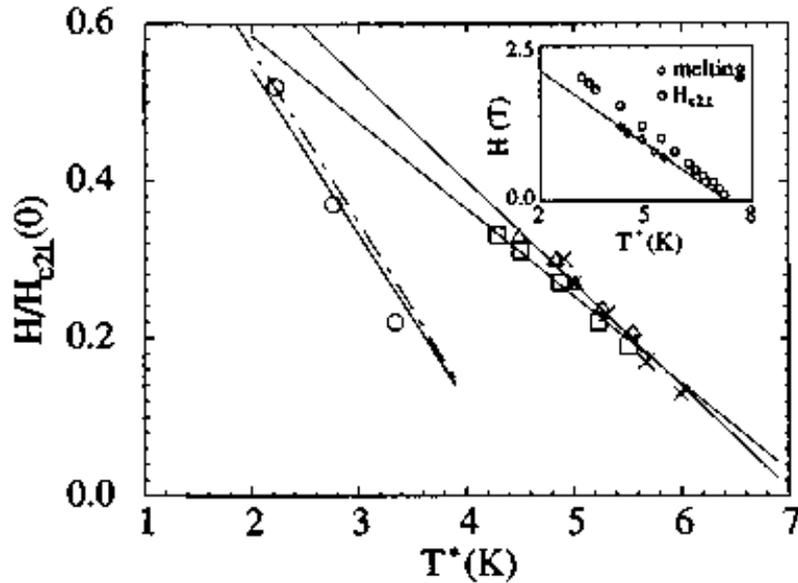


Рис. 6. ЛОН для разных образцов Nb/CuMn. Сплошные линии получены из теории квантового плавления вихревой решетки. На вставке изображена фазовая диаграмма для одного из образцов

Таким образом, исследование транспортных свойств Nb/CuMn позволяют определить природу ЛОН для сверхрешеток с расстоянием между сверхпроводящими слоями порядка 10 Å. Основным результатом этих исследований является то, что квантовые флуктуации могут оказывать существенное влияние на положение ЛОН.

Остановимся еще на одном интересном результате, связанном со свойствами сверхрешеток Nb/CuMn. Прямым следствием наличия магнитного материала (спинового стекла) в сверхрешетке является возможность изменения фазы волновых функций в соседних слоях Nb на величину π . Такое изменение фазы определяет немонотонное, осциллирующее поведение T_c в зависимости от толщины слоев CuMn, d_{CuMn} [7, 30]. На рис.7 показана подобная зависимость $T_c(d_{CuMn})$ для серии образцов сверхрешеток Nb/CuMn, у которых изменяется лишь один параметр d_{CuMn} при неизменной толщине слоев Nb (250Å). Из рисунка отчетливо видно немонотонное поведение $T_c(d_{CuMn})$, которое может быть описано в терминах π -фазы (сплошная линия).

В ВТСП многие явления объясняются, предполагая d-симметрию волновой функции [31]. Этот тип симметрии связывают с влиянием магнитных эффектов. С другой стороны, d-симметрия волновой функции однородного сверхпроводника в чем-то схожа с разницей фаз в π для волновых функций, описывающих сверхпроводящее состояние двух соседних слоев Nb, обнаруженной нами в Nb/CuMn. Действительно, в случае π -фазы знак параметра порядка изменяется при переходе от одного слоя сверхпроводника к другому. В то же время для d-волны в ВТСП изменение знака параметра порядка происходит при переходе от одного лепестка волновой функции к соседнему в плоскости Cu-O₂ [31]. Эта схожесть открывает возможность для осуществления множества интересных экспериментов с использованием сверхрешеток Nb/CuMn, которые позволят глубже понять как природу возникновения π -фазы, так и механизмы высокотемпературной сверхпроводимости в купратных соединениях.

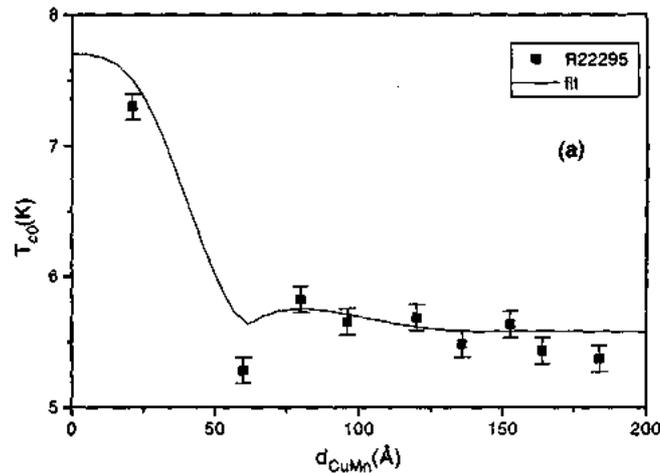


Рис. 7. Зависимость T_c от d_{CuMn} для серии образцов Nb/CuMn

Перенос заряда в искусственно синтезированных сверхрешетках на основе ВТСП

Успех в развитии вакуумных технологий осаждения эпитаксиальных слоев привел к возможности реализации сверхрешеток на основе только ВТСП [4,32]. В частности, формирование искусственных слоистых структур, в которых материал каждого слоя может быть изменен по желанию изготовителя, создает условия для изучения микроскопических явлений, важных для понимания сути механизмов в ВТСП, а также для реализации принципиально новых материалов с улучшенными эксплуатационными параметрами [33]. Можно отметить механизм переноса заряда из блоков его накопления (резервуаров) в активные плоскости, где осуществляется собственно сверхпроводимость. Данный механизм переноса заряда может быть непосредственно реализован в некоторых искусственно синтезированных сверхрешетках на основе ВТСП. В основе гипотезы о переносе заряда лежит представление о том, что во всех купратных ВТСП элементарная ячейка кристаллической решетки может быть представлена в виде двух блоков: источника заряда и активной плоскости (обычно это Cu-O₂-плоскости [2]). Электронные свойства этих блоков и их толщины (соотношение толщин) играют решающую роль в определении оптимального числа зарядов в Cu-O₂-плоскостях и, следовательно, в оптимизации критической температуры и сверхпроводящих свойств. Естественный путь изучения этого механизма – формирование сверхрешеток с изменяющимися свойствами промежуточных слоев. Так, сверхрешетки на основе ВаCuO₂/СаCuO₂ и ВаCuO₂/SrCuO₂, полученные методом лазерной абляции, проявляют сверхпроводящие свойства [33]. Критическая температура материала ВаCuO₂/СаCuO₂ с двумя ячейками ВаCuO₂ и тремя СаCuO₂ в одном периоде структуры достигает 80К [34], несмотря на то что оба образующих соединения являются диэлектриками. Зависимость критической температуры от числа ячеек СаCuO₂ в одном периоде сверхрешетки при неизменном количестве ячеек ВаCuO₂ указывает на то, что механизм переноса заряда может быть использован для объяснения экспериментальных данных, приведенных на рис.8. Действительно, для этих сверхрешеток зависимость T_c от числа ячеек СаCuO₂ имеет явно выраженный максимум, схожий с аналогичным для зависимости T_c от концентрации носителей заряда во многих ВТСП [35].

Аналогичные результаты были получены нами и для сверхрешеток Bi₂Sr₂CuO_x/СаCuO₂, сформированных с помощью метода МЛЭ [8,35]. Соединение Bi₂Sr₂CuO_x является сверхпроводником с $T_c \approx 10\text{K}$ [36], а соединение СаCuO₂ – изолятором. В этом случае роль резервуара заряда играют слои Bi₂Sr₂CuO_x. Зависимость T_c от толщины слоев СаCuO₂ воспроизводит типичные зависимости T_c от числа носителей заряда. Из рис.9 видно, что максимум T_c приходится на значение 41К, что связано с оптимальным легированием в Cu-O₂-плоскостях.

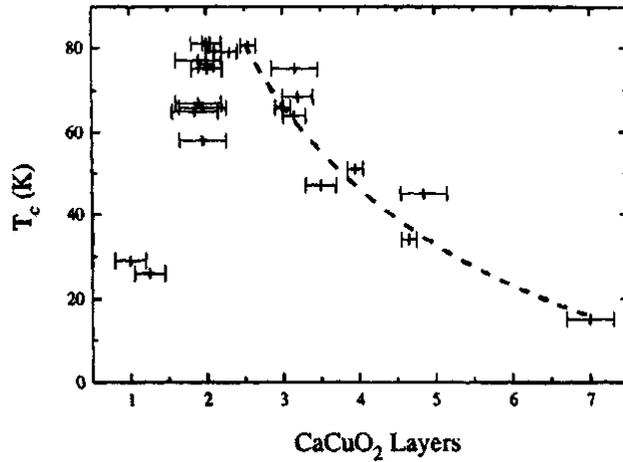


Рис. 8. Зависимость T_c от числа ячеек CaCuO_2 в сверхрешетке $\text{BaCuO}_2/\text{CaCuO}_2$ [34]

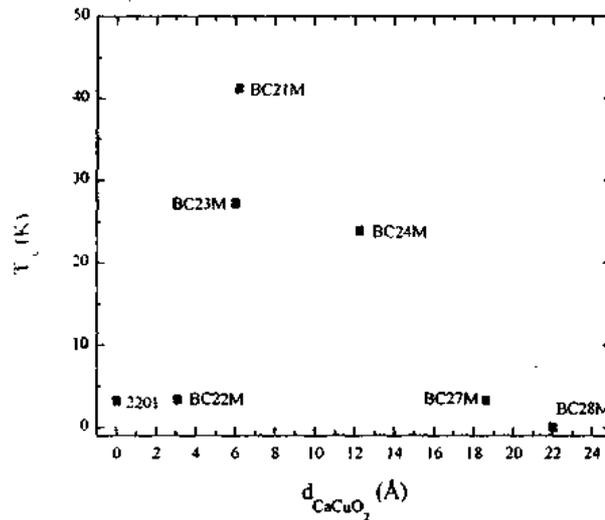


Рис. 9. Зависимость T_c от числа ячеек CaCuO_2 в сверхрешетке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x/\text{CaCuO}_2$

Результаты транспортных измерений для сверхрешеток $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x/\text{CaCuO}_2$ также указывают на то, что Cu-O_2 -плоскости являются ответственными за сверхпроводимость и находятся в блоках CaCuO_2 [9,35]. Так, ЛОН, измеренные для этих сверхрешеток для перпендикулярной и параллельной ориентации магнитного поля (рис. 10), дают значение параметра анизотропии меньше, чем для пленок $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Если бы сверхпроводимость в этих сверхрешетках осуществлялась бы в слоях $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, то расстояние между Cu-O_2 -плоскостями в сверхрешетке возрастало бы, что неизбежно привело бы к росту анизотропии. В то же время расстояние между Cu-O_2 -плоскостями в CaCuO_2 уменьшается по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (3 вместо 12 Å), что и приводит к меньшему значению анизотропии.

Еще один важный вывод следует из измерений транспортных свойств сверхрешеток $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x/(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CuO}_2$, в которых атомы Ca частично замещаются атомами Sr. Помимо изменения структурных свойств, проводимость соединения $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CuO}_2$ также претерпевает изменения, увеличиваясь с ростом доли атомов Sr. Это, в свою очередь, оказывает влияние на сверхпроводящие свойства всей системы. На рис.11 приведены кривые резистивного перехода $R(T)$ для трех образцов сверхрешеток $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x/(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CuO}_2$ с $x=1,0, 0,5$ и 0 . Из рисунка видно, что с ростом содержания Sr критическая температура снижается до 0, что свидетельствует об изменениях свойств активных плоскостей при реализации механизма переноса заряда.

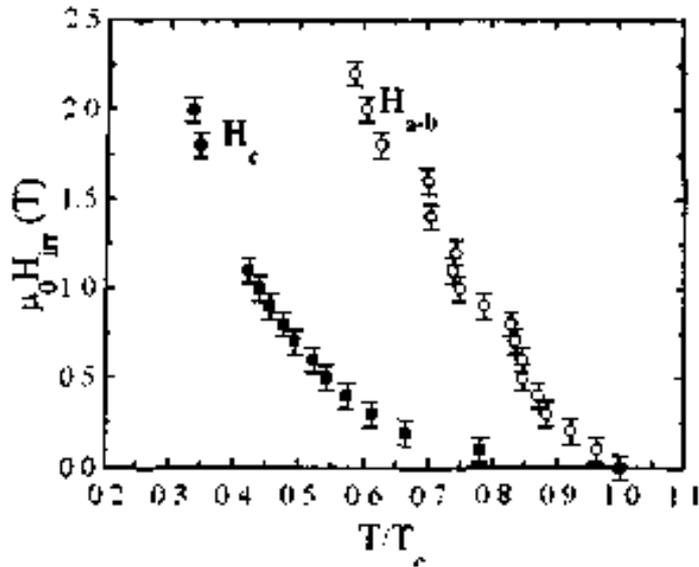


Рис. 10. ЛОН для параллельного и перпендикулярного магнитного поля сверхрешетки CaCuO_2 в сверхрешетке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y/\text{CaCuO}_2$

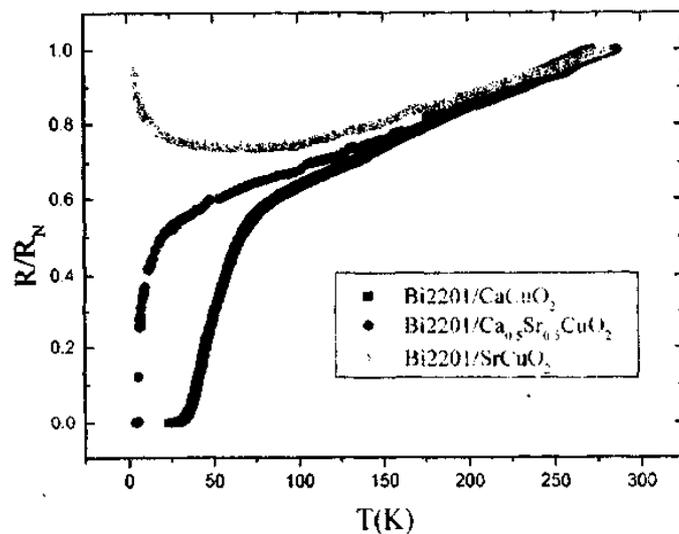


Рис. 11. Зависимости $R(T)$ для сверхрешеток $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y/(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CuO}_2$ при разных x

Заключение

С помощью исследования транспортных свойств сверхпроводящих слоистых систем можно глубже понять ряд явлений, связанных как с фундаментальными, так и прикладными аспектами. В частности, сверхрешетки на основе обычных сверхпроводников вместе с магнитными материалами могут быть использованы в качестве самостоятельного объекта для исследования механизмов квантового плавления вихревой решетки и π -фазы. Сверхрешетки на основе ВТСП позволяют детально исследовать механизм переноса заряда и формирования сверхпроводимости в оксидных структурах, осуществлять поиск принципиально новых сверхпроводящих материалов с улучшенными эксплуатационными параметрами. Исследование топологии вихревых нитей в ВТСП позволяет глубже понять природу влияния анизотропии на свойства вихревых сред.

ANISOTROPIC DIMENSIONAL EFFECTS IN MULTILAYERED SUPERCONDUCTOR-BASED THIN FILM STRUCTURES

S.L. PRISCHEPA

Abstract

The properties of different anisotropic thin film based structures have been analyzed in this brief review. We have considered such materials as Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, multilayered Nb/CuMn nanostructures and superlattices based upon the high temperature superconductors. General features which characterize the behavior of three studied systems have been shown.

Література

1. *Bednorz J.G., Muller K.A.* // *Z. Phys.* 1986. Vol.64. P.189.
2. *Cava R.J.* // *Science.* 1990. Vol.247. P.656.
3. *Blatter G., Feigelman M.V., Geshkenbein V.B. et al.* // *Rev. Mod. Phys.* 1994. Vol.66. P.1125.
4. Superlattices II: Native and Artificial, edited by I. Bozovic and D. Pavuna, Proc. SPIE. 1998. Vol.3480.
5. *Attanasio C., Coccorese C., Prischepa S.L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol.53. P.1087.
6. *Mercaldo L.V., Maritato L., Prischepa S.L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol.53. P.14040.
7. *Attanasio C., Di Luccio T., Prischepa S.L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol.62. P.14461.
8. *Salvato M., Carbone G., Prischepa S.L. et al.* // *Physica C.* 1999. Vol.316. P.215.
9. *Salvato M., Montella A., Prischepa S.L. et al.* // *Physica C.* 2000. Vol.341. P.1903.
10. *Dew-Huges D.* // *Cryogenics.* 1988. Vol.28. P.674.
11. *Anderson P.W., Kim Y.B.* // *Rev. Mod. Phys.* 1964. Vol.36. P.39.
12. *Attanasio C., Prischepa S.L., Salvato M. et al.* // *Physica C.* 1996. Vol.225. P.239.
13. *Пруцэна С.Л.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук.* 1996. №2. С.90.
14. *Тинкхам М.* Введение в сверхпроводимость. М.: Атомиздат, 1980. Глава 5.
15. *Tinkham M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol.61. P.1658.
16. *Yeshurun Y., Malozemoff A.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol.59. P.2202.
17. *Chen J., Yin D.L., Li C.Y.* // *Solid State Commun.* 1994. Vol.89. P.775.
18. *Kushnir V.N., Coccorese C., Prischepa S.L.* // *Physica C.* 1997. Vol.275. P.211.
19. *Кунур В.Н., Пепров А.Ю., Пруцэна С.Л.* // *Физика твердого тела.* 2000. Т.42. С.1553.
20. *Bardeen J., Stephen M.J.* // *Phys. Rev. A.* 1965. Vol.140. P.1197.
21. *Kes P.H., Aarts J., van den Berg J. et al.* // *Superconductor Science and Technology.* 1989. Vol.1. P.242.
22. *Glazman L.I., Koshelev A.E.* // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol.43. P.2835.
23. *Prischepa S.L., Vecchione A., Kushnir V.N. et al.* // *Superconductor Science and Technology.* 1999. Vol.12. P.533.
24. *Millis A.J., Monien H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol.70. P.2810.
25. *Attanasio C., Prischepa S.L., Maritato L. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol.77. P.2081.
26. *Attanasio C., Salvato M., Prischepa S.L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol.57. P.6056.
27. *Houghton A., Pelcovits R.A., Sudbo A.* // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol.40. P.6763.
28. *Blatter G., Ivlev B.I.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol.70. P.2621.
29. *Blatter G., Ivlev B.I.* // *J. Low Temp. Phys.* 1994. Vol.95. P.365.
30. *Attanasio C., Mercaldo L.V., Prischepa S.L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol.57. P.14411.
31. *Wollman D.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol.71. P.2134.
32. *Лыньков Л.М., Пруцэна С.Л.* Субмикронная литография. Мн.: БГУИР, 1999. 205 с.
33. *Bozovic I.* // *J. Supercond.* 1992. Vol.5. P.19.
34. *Arciprete F., Balestrino G., et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol.71. P.959.
35. *Salvato M., Carbone G., Prischepa S.L. et al.* // *IEEE Trans. Applied Superconductivity.* 1999. Vol.9. P.2006.
36. *Salvato M., Salluzzo M., Prischepa S.L. et al.* // *Thin Solid Films.* 1999. Vol.353. P.227.

УДК 535.343; 621.315

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ I-III-VI₂

И.В.БОДНАРЬ¹, А.П.МОЛОЧКО¹, Н.П.СОЛОВЕЙ¹, В.С.ГУРИН²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета

Поступила в редакцию 9 декабря 2003

Получены стекла, содержащие наночастицы тройных соединений CuInX_2 (где X – S, Se, Te) и твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_2(1-x)$, $\text{CuInS}_{2x}\text{Te}_2(1-x)$. Исследованы условия формирования наночастиц, структурное состояние, размеры и характер локализации их в матрицах. Изучены спектры поглощения в области фундаментального края. Показаны области применения стекол с наночастицами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_2(1-x)$.

Ключевые слова: силикатное стекло, нанокристаллы, халькопирит, спектры поглощения.

Введение

Развитие микро- и оптоэлектроники требует широкого комплекса исследований, включающих в себя совершенствование известных и разработку новых материалов и технологий. В связи с этим вызывают интерес композиты, созданные на основе диэлектрических матриц и сложных полупроводниковых соединений. В литературе для обозначения таких систем используют различные термины: аморфные среды, наноразмерные структуры, нульмерные системы, квантовые точки и т.д.

Необычные физические свойства таких структур, обнаруженные в последние десятилетия, обусловлены наличием в диэлектрической матрице ультрадисперсных частиц полупроводниковой фазы, которая по термодинамическим, оптическим и электронным свойствам резко отличается от массивных кристаллов [1]. Вследствие пространственного ограничения в наночастицах проявляются новые размерно-зависимые свойства (двухфотонное поглощение, эффект квантования и т. д.), определяющие их научное и прикладное значение [2, 3]. Нелинейно-оптические параметры таких материалов непосредственно зависят от природы полупроводника, его объемной доли в матрице и размеров сформированных частиц.

Подобного рода материалы разрабатываются на основе различных диэлектрических матриц. Однако из наиболее удобных типов матриц следует выделить неорганические силикатные стекла ввиду их высокой прозрачности в области 0,3–2,5 мкм, стабильности, химической устойчивости, а также разработанной технологии синтеза. В качестве легирующих добавок чаще всего используют бинарные соединения I-VII, II-VI, преимущественно халькогениды кадмия и цинка. Для них наиболее полно изучены условия формирования частиц, линейные и нелинейные оптические свойства, области применения [4-6].

Тройные соединения I-III-VI₂, являющиеся аналогами соединений II-VI, отличаются более широким спектром свойств. Ширина запрещенной зоны (E_g) для них находится в пределах

0,8-3,0 эВ. В обычном состоянии для соединений этого класса характерна тетрагональная решетка халькопирита, имеющая более низкую симметрию. Это обуславливает усложнение зонной структуры при переходе к наночастицам и увеличивает вероятность проявления размерно-зависимого изменения оптических свойств. Из указанного класса полупроводников вызывают интерес соединения CuInX_2 (где X – S, Se, Te), которые достаточно хорошо изучены [6-9]. В рассматриваемом ряду халькогенидов квантово-размерный эффект в большей степени выражен у CuInTe_2 в связи с большим боровским радиусом экситона ($r_B = 4,1$ нм для CuInS_2 , $r_B = 9,9$ нм для CuInSe_2 , $r_B \cong 10$ нм для CuInTe_2). В то же время среди халькогенидов со степенью окисления –2 восстановительные свойства для теллура выражены в большей степени по сравнению с серой и селеном. Учитывая, что формирование наночастиц в матрице представляет собой сложный окислительно-восстановительный процесс, следует ожидать нетривиального поведения теллуридов в матрице стекла.

Указанные обстоятельства обуславливают актуальность исследований стекол, содержащих наночастицы CuInX_2 (где X – S, Se, Te), и их твердых растворов.

В настоящей обзорной статье рассматриваются различные аспекты формирования вышеуказанных частиц в матрице стекла, а именно метод и условия синтеза, структурное состояние, размеры и характер локализации, влияние условий синтеза, состава матрицы и концентрации вводимых полупроводников на оптические свойства наночастиц, перспективы практического использования.

Экспериментальная часть

Для приготовления исследуемых структур использовали стекла системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. Ранее проведенные нами исследования [10] позволили установить в данной системе область составов, которые можно использовать для формирования в них частиц полупроводниковой фазы. Указанные стекла прозрачны в видимой и ИК областях спектра, край их собственного поглощения расположен вблизи длины волны ~ 300 нм, не кристаллизуются при повторной термообработке, устойчивы при длительном хранении в атмосферных условиях. Однако, несмотря на полную прозрачность указанных стекол, их состав, в частности содержание щелочных компонентов, может оказывать заметное влияние на формирование и оптические свойства наночастиц. В качестве исходных матриц выбраны два стекла указанной системы, отличающиеся содержанием щелочного компонента: 15,7 мас.% Na_2O (СМ 1) и 22,0 мас.% Na_2O (СМ 2). Так как наночастицы полупроводников концентрируются, как правило, на участках, обогащенных щелочным компонентом, то естественно предположить, что не только содержание, но и природа щелочного иона должна оказывать влияние на формирование наночастиц. В связи с этим состав матрицы (СМ 2) изменили путем одновременного введения трех щелочных компонентов Na_2O , K_2O , Li_2O в отношении 1:1:1 (СМ 21).

Следует отметить, что основным способом получения низкоразмерных структур, содержащих бинарные соединения, является высокотемпературное плавление шихт, содержащих основу стеклообразной матрицы, оксиды Cd или Zn, халькогены S, Se, Te. Формирование зародышей будущих кристаллов полупроводников в объеме матрицы происходит в результате высокотемпературного синтеза и охлаждения расплавов, рост же их до размеров, определяющих центры окраски — в результате вторичной термообработки. В случае тройных соединений I-III-VI₂ и твердых растворов использование такого способа формирования частиц затруднено вследствие сложности реализации в объеме стеклянной матрицы условий протекания химических реакций синтеза полупроводниковых соединений заданного стехиометрического состава и кристаллической модификации. Поэтому использовали метод введения готового поликристаллического прекурсора непосредственно в шихту для варки стекол. Для формирования частиц полупроводников таким способом необходима его заметная растворимость в расплаве стекла, инертность по отношению к его компонентам, собственная устойчивость при высокой температуре. Соединения CuInX_2 удовлетворяют этим условиям.

Кристаллические соединения I-III-VI₂ получали из элементарных компонентов: CuInS_2 – двухтемпературным методом в горизонтальной печи [11], CuInSe_2 , CuInTe_2 — однетемпературным методом в вертикальной печи [7] при температурах 1050-1400 К с последующим тер-

мическим отжигом в течение 150-240 ч для гомогенизации. Структура соединений CuInX_2 идентифицирована рентгенографически и соответствовала устойчивой при обычных условиях тетрагональной структуре типа халькопирита (JCHDS40-1487).

Синтез стекол осуществляли путем высокотемпературного плавления смесей, составленных из компонентов стекла и измельченных полупроводников. Минимальное вводимое количество соединений CuInX_2 составило 0,5 мас.%, максимальное – определялось предельной его растворимостью, но было достаточно для получения стекол с оптической плотностью $D > 1$ при толщине образца 2 мм. Для предотвращения окисления полупроводника при высокой температуре и частичного его разложения в расплаве в шихту дополнительно вводили активированный уголь. Варку осуществляли в печи, отапливаемой природным газом с восстановительной средой в рабочем пространстве при температуре $(1630-1720) \pm 10$ К. Для более полной гомогенизации расплавы выдерживали при максимальной температуре в течение 1 ч, затем отливали на холодную металлическую плиту, охлаждали до температуры стеклования матрицы и помещали в нагретую до 700-800 К муфельную печь. Для предотвращения возникновения термических напряжений образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

Рентгенографическое исследование структурного состояния полупроводниковых частиц выполнялись на дифрактометре YZ64A на CuK_α -излучении с Ni-фильтром.

Исследование размера частиц и характера их локализации проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе УЭМВ-100ЛМ путем просмотра "угольных реплик с извлечением", снимаемых с поверхности свежетравленных образцов стекол, на которые напыляли угольную пленку толщиной 10-20 нм. Оптические спектры записывали на полированных плоско-параллельных образцах толщиной 2 мм на спектрофотометрах Beckman UV5270 и CARY-17D.

Результаты и обсуждение

Влияние условий синтеза на формирование наночастиц. Проведенные исследования показали, что в результате введения полупроводников в исследуемых стеклах наблюдается явление характерной окраски (исходная матрица бесцветна и прозрачна) непосредственно на стадии охлаждения расплавов, что свидетельствует об образовании в матрице кристаллической фазы, которая является причиной селективного поглощения света. Реализация этого процесса в значительной степени зависит от условий синтеза, в частности содержания угля. При отсутствии или низкой концентрации угля ($\leq 0,5$ мас.%) стекла не окрашиваются. По всей вероятности, при этих условиях синтеза полупроводник не сохраняется в матрице. Увеличение концентрации угля до 1-4 мас.% приводит к появлению характерной окраски.

Спектры пропускания (рис. 1) показывают, что при концентрации угля 0,5 мас.% имеет место минимум в области 0,8-1,0 мкм, который может быть связан с окислением полупроводника и появлением ионов Cu^{2+} , поглощающих в этой области [12]. С увеличением содержания угля край поглощения смещается в длинноволновую область, становится круче, исчезает вышеуказанный максимум. Однако при концентрации угля > 2 мас.% наблюдается изменение спектра: резко снижается максимальное пропускание; для структур с CuInSe_2 , CuInTe_2 — смещение его в коротковолновую область. При внешнем осмотре таких образцов наблюдается поверхностная кристаллизация, а в случае с CuInTe_2 – выделение из расплава металлоподобных включений.

Введение в шихту элементарной серы/селена при отсутствии восстановителя вообще не приводит к окрашиванию структур, содержащих частицы CuInS_2 , CuInSe_2 . Образцы после варки и охлаждения окрашены в голубой цвет, что свидетельствует об окислении полупроводника. Совместное введение угля и серы (угля и селена) в шихту показало, что окрашивание стекол происходит при содержании восстановителя не менее 1 мас.% и не зависит от содержания серы (селена)[13]. Однако на поверхности образцов наблюдаются неоднородности в виде разводов, в ряде случаев имеет место поверхностная кристаллизация. На спектрах пропускания наблюдается некоторая размытость края фундаментального поглощения.

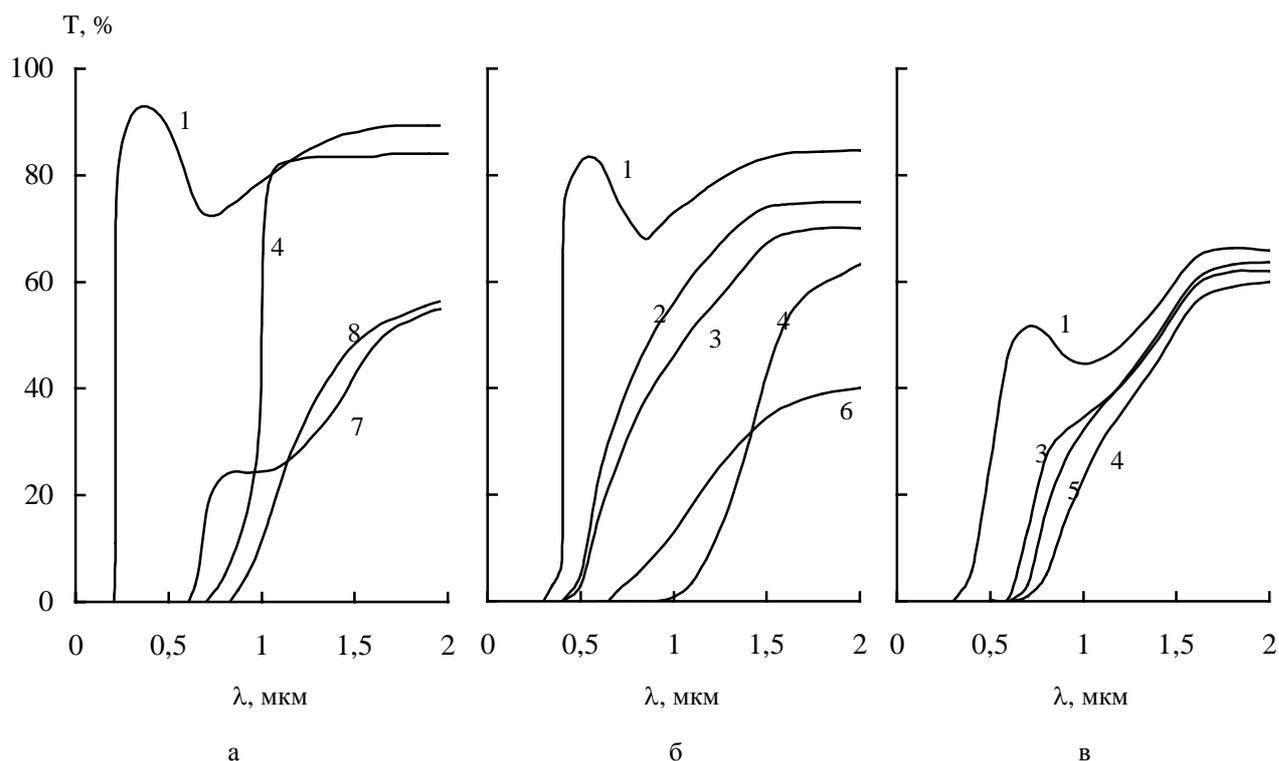


Рис. 1. Спектры пропускания стекол с частицами CuInS_2 (а), CuInSe_2 (б), CuInTe_2 (в), синтезированных при различном содержании угля (мас.%) : 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 2,0 (4); 2,5 (5); 3,0 (6); 3,5 (7); 4,0 (8). Матрица СМ 1 для (а) и (б), СМ21 (в)

Аналогичные результаты получены при введении в матрицу (СМ 1) твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, где $x = 0,5-0,9$ [14].

Изменение соотношения уголь/теллур при синтезе стекол с CuInTe_2 приводит к выделению из расплава металлоподобных включений. Спектральная кривая смещается в область коротких волн, изменяется ее форма.

Следовательно, 2 мас.% угля является оптимальным количеством для получения стекол, легированных CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2 и их твердыми растворами, и в дальнейшем синтез низкоразмерных структур проводился при таком его содержании. Роль центров окраски могут выполнять частицы вводимых полупроводников, которые имеют температуры плавления, превышающие температуры стеклования матриц, плавятся без разложения и могут выделяться из расплава при его охлаждении в виде ультрадисперсных частиц, сравнительно равномерно распределяясь по всему объему.

Электронно-микроскопическое исследование. Данные ПЭМ (рис. 2) однозначно свидетельствуют о формировании в матрице кристаллической фазы, которая отчетливо видна на фоне рельефа матрицы. Частицы имеют сферическую форму, расположены в основном изолированно, однако в ряде случаев сливаются, образуя цепочки и агрегаты. Средние размеры их колеблются от 5 до 40 нм [15, 16] в зависимости от природы полупроводника (табл. 1). Из ЭМ следует, что состав матрицы (содержание щелочного компонента) влияет на размер частиц.

Таблица 1. Средние размеры частиц CuInX_2 в стеклянных матрицах

Матрица	CuInS_2 , нм	CuInSe_2 , нм	CuInTe_2 , нм
СМ 1	5-10	30-40	–
СМ 2	10-15	20-30	20-30
СМ 21	15-20	20-30	15-25

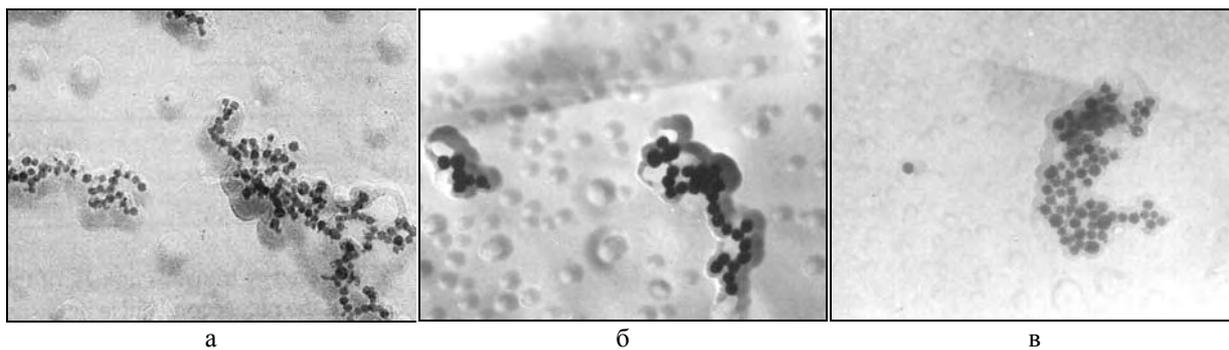


Рис. 2. Микрофотографии частиц CuInS_2 (а), CuInSe_2 (б), CuInTe_2 (в), сформированных в стекле. Матрица СМ 1 для (а) и (б), СМ21 (в). Увеличение 40 000

При обсуждении результатов исследования формирования частиц полупроводниковой фазы в стеклянной матрице следует учитывать, что подобные силикатные системы имеют в общем случае неоднородную структуру на нанометровом уровне, обусловленную ликвационными процессами в матрице, и могут быть рассмотрены как состоящие из двух фаз – одной, обогащенной SiO_2 , второй, – обогащенной щелочными оксидами [17]. Полупроводник может быть в большем контакте с одной из фаз, области его выделения неравновероятны и зависят от химической природы легирующего компонента вследствие различной растворимости и межфазного взаимодействия. Анализ снимков ПЭМ показывает, что наночастицы располагаются в фазе, занимающей меньший объем, по-видимому, обогащенной щелочными компонентами. Частицы локализованы в характерных полостях, размеры которых превышают размеры самих частиц. Образование таких полостей обусловлено тем, что при охлаждении расплавов до комнатной температуры из-за различия в температурах плавления частиц и стекла затвердевание кристаллической фазы происходит в первую очередь и уменьшение объема полости и наночастиц происходит с разной скоростью. В итоге могут возникать механические напряжения в стекле и наночастицах, что снижает устойчивость гетерофазной системы.

Наблюдаемые обстоятельства в состоянии частиц можно понять в предположении, что их формирование происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора (полупроводника в стекле) и носит перекоденсационный характер [18, 19]. При быстром охлаждении расплавов (закалке) одновременно и непрерывно происходит зародышеобразование и рост кристаллов полупроводниковой фазы, что приводит к резкому снижению пересыщения расплава, так как общая концентрация полупроводника довольно мала. Вследствие этого вокруг растущего зародыша образуется обедненная зона, где вероятность образования новых зародышей снижается и процесс роста прекращается. В результате выделившиеся частицы достигают лишь определенных размеров. Отсутствие на микрофотографиях частиц очень малых размеров (<5 нм) свидетельствует о том, что рост более крупных частиц происходит за счет растворения мелких. Таким образом, процесс формирования наночастиц CuZnX_2 в силикатной матрице можно представить как расплавление и растворение полупроводника в расплаве стекла с последующими стадиями зародышеобразования и роста частиц при охлаждении.

Следует отметить, что состав матрицы не является значимым фактором в распределении и локализации частиц.

Структурное состояние наночастиц I-III-VI₂ в матрице. Рентгенографическое исследование стекол, содержащих наночастицы I-III-VI₂, не позволило обнаружить присутствие какой-либо фазы, кроме аморфной матрицы, из-за небольшого содержания полупроводниковой фазы. Для определения фазового состава частиц проводили разрушение матриц в плавиковой кислоте с последующим вымыванием образовавшихся фторидов (кроме CaF_2). В результате рентгенографического исследования твердых остатков, полученных после разрушения стекол, не удалось получить картину рефлексов, непосредственно относящихся к наночастицам используемых полупроводников из-за присутствия фоновых рефлексов от CaF_2 , имеющих близ-

кие значения углов дифракции и высокую интенсивность [16]. Однако асимметрия пиков, принадлежащих CaF_2 в области меньших углов дифракции, указывает на присутствие в матрице дополнительной фазы. Подобная картина характерна для всех образцов, содержащих полупроводниковый компонент и других дополнительных рефлексов не наблюдается. Причем в пределах указанной точности определения они практически близки для всех стекол, активированных CuInX_2 . Сопоставляя полученные результаты с результатами для индивидуальных соединений в кристаллическом состоянии, можно заключить, что образующаяся в стекле фаза может быть отнесена к данному классу соединений. В то же время наблюдаемое смещение рефлексов, по-видимому, обусловлено отклонением кристаллической структуры наночастиц от структуры халькопирита. Сравнение полученных результатов с дифракционными рефлексами других форм соединений данного класса показывает, что сформированные в матрицах наночастицы могут иметь кубическую структуру типа сфалерита [20, 21]. По-видимому, в результате резкого охлаждения расплавов сформированные частицы сохраняют кубическую модификацию, характерную для более высоких температур и вследствие высокой скорости охлаждения не успевают перейти в тетрагональную. Подобная кристаллическая решетка необычна для макроскопических CuInS_2 , CuInTe_2 , но известна для CuInSe_2 и может быть объяснена разупорядочением атомов меди и индия в катионной подрешетке [21]. Для наночастиц различных полупроводниковых соединений хорошо известны возможности существования фаз, которые при обычных условиях в макроскопическом состоянии не являются устойчивыми. На структурное состояние наночастиц могут оказывать влияние увеличение поверхностного давления, нарушение трансляционной симметрии, дефекты и т.д. [20].

Оптические свойства. Спектры пропускания стекол, содержащих соединения I-III-VI₂ различной концентрации, непосредственно после варки показаны на рис. 3 (в шкале пропускания T для ближней ИК области спектра при толщине образца 2 мм). Они представляют собой сравнительно крутые кривые, расположенные в зависимости от полупроводника в области 0,6-1,6 мкм, с постоянным увеличением пропускания в сторону длинных волн. Выраженных максимумов на кривых не наблюдается. При небольших концентрациях CuInS_2 (0,5 мас.%) наблюдается размытость полосы поглощения со стороны коротковолнового края, а при концентрациях $\text{CuInS}_2 \geq 1$ мас.% – со стороны длинноволнового края с одновременным снижением пропускания. Максимальное пропускание и резкий край полосы поглощения в области 1,06-1,1 мкм наблюдаются при концентрации $\text{CuInS}_2 = 0,75$ мас.% [13]. Для стекол, содержащих наночастицы CuInSe_2 , оптимальная концентрация также составила 0,75 мас.%, однако наблюдаются снижение максимального пропускания и размытость полосы поглощения [13].

Следует отметить, что на формирование и спектральные свойства наночастиц CuInTe_2 сильное влияние оказывает состав матрицы, в частности содержание и природа щелочного компонента (рис. 4). При меньшем содержании Na_2O (СМ 1) наблюдается почти полное поглощение; при увеличении содержания Na_2O (СМ 2) – некоторое увеличение пропускания, а при совместном содержании трех щелочных оксидов (СМ 21) формируется четкий край полосы поглощения [22]. В пределах одной матрицы (СМ 1 и СМ 2) наблюдается резкое снижение пропускания в ряду $\text{CuInS}_2 - \text{CuInSe}_2 - \text{CuInTe}_2$, что может быть связано с более выраженными восстановительными свойствами теллура по сравнению с серой и селеном, а также с низкой растворимостью теллуридов в силикатных расплавах, приводящей к выделению из расплава металлоподобных включений. Для частиц, сформированных в матрице (СМ 21), также наблюдается понижение пропускания в вышеуказанном ряду, однако это различие не столь существенно.

Различие в спектрах пропускания может быть результатом поляризующего действия электрических полей атомов, окружающих наночастицы. Учитывая, что последние располагаются в фазе, обогащенной щелочными компонентами, можно предположить, что на их состояние оказывает влияние немостиковый кислород в матрице [23], энергетическое состояние которого зависит от величины эффективного заряда на катионе, т.е. его электроотрицательности [24, 25]. Особенно сильное влияние немостикового кислорода сказывается на формировании теллуридов. Комбинированное введение в состав матрицы (СМ 21) трех щелочных компонентов понижает энергетическое состояние немостикового кислорода и тем самым создает благоприятные условия для формирования ультрадисперсных частиц теллуридов. Изменение кон-

центрации CuInTe_2 от 0,5 до 1,0 мас.% в стеклах показало, что в случае 0,5 и 1 мас.% наблюдается смещение полосы поглощения в область коротких волн и его усложнение, появляется дополнительная структура в области 0,8 мкм, что может быть связано с усложнением их зонной структуры. Следует отметить, что в расплавах при концентрации CuInTe_2 1 мас.% наблюдается выделение металлоподобных включений. Более крутая полоса поглощения получена при концентрации CuInTe_2 0,75 мас.% (рис. 3).

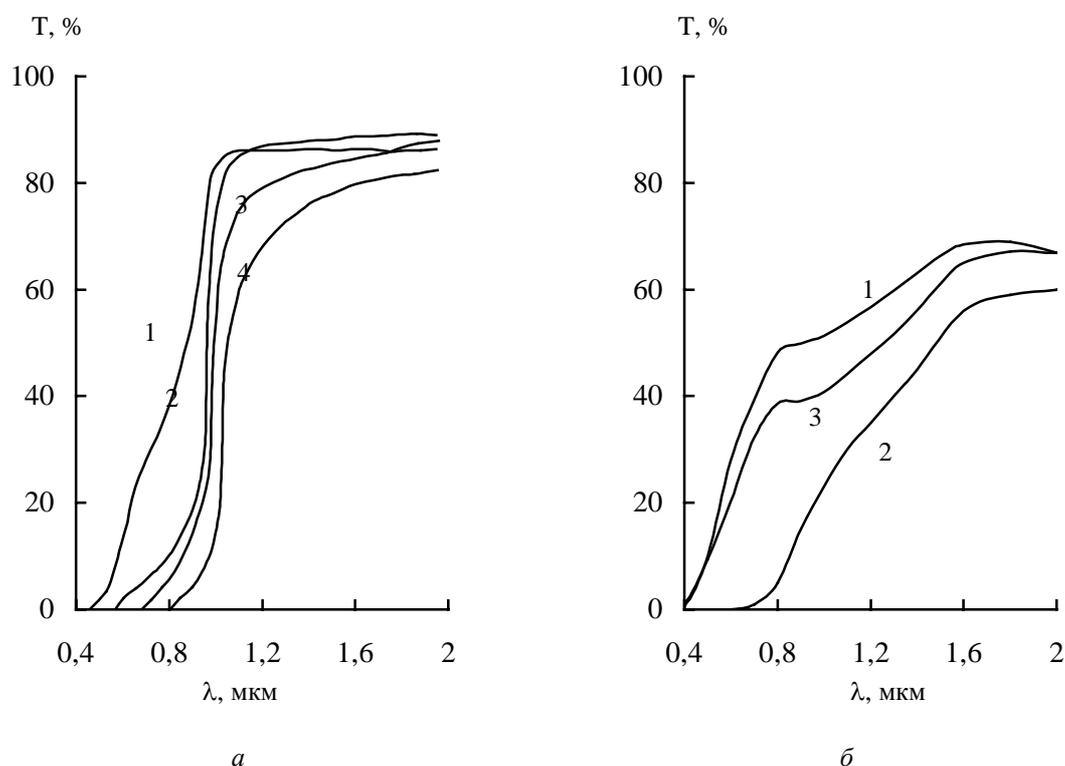


Рис. 3. Спектры пропускания стекол в зависимости от концентрации CuInS_2 (а) и CuInTe_2 (б) (мас.%): 0,5 (1); 0,75 (2); 1,0 (3); 1,5 (4)

Край поглощения стекол с наночастицами твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ и $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ занимает в основном промежуточное положение между индивидуальными соединениями. По мере увеличения в составе $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ селенида край поглощения закономерно смещается в длинноволновую область [14]. Напротив, увеличение теллурида в составе твердого раствора $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ приводит к смещению полосы поглощения в сторону коротких волн [16].

Спектры (рис. 3, 4) обнаруживают смещение полосы поглощения для наночастиц CuInS_2 в область более длинных волн по сравнению с массивным кристаллом ($E_{g \text{ CuZnS}_2} = 1,47$ эВ), для CuInTe_2 – в область коротких волн ($E_{g \text{ CuZnTe}_2} = 0,96$ эВ). Наименьшее смещение спектра наблюдается для наночастиц CuInSe_2 ($E_g = 0,99$ эВ). Оценка влияния гидростатического давления матрицы, проведенная в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, на величину энергии запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц CuInS_2 , сформированных в матрице СМ 1, показывает, что для силикатных стекол давление матрицы не превышает ~ 10 МПа и оно может увеличивать ширину запрещенной зоны не более чем на 0,24 эВ [20]. В исследуемых материалах наблюдается большее смещение полосы поглощения. Вариацию значений E_g нельзя отнести и к проявлению размерных эффектов, так как средние размеры сформированных наночастиц больше боровского радиуса экситонов, они скорее являются следствием небольших отклонений стехиометрии наночастиц, дефектности, осо-

бенностями состояния поверхности (т. е. интерфейса с матрицей), установить которые на данном этапе исследований не представляется возможным. В то же время за наблюдаемое смещение спектров может быть ответственна кристаллическая структура, которая отличается от тетрагональной. Для кубической решетки при более высокой симметрии существует вероятность вырождения ряда уровней энергии, что может привести к изменению E_g [20, 21].

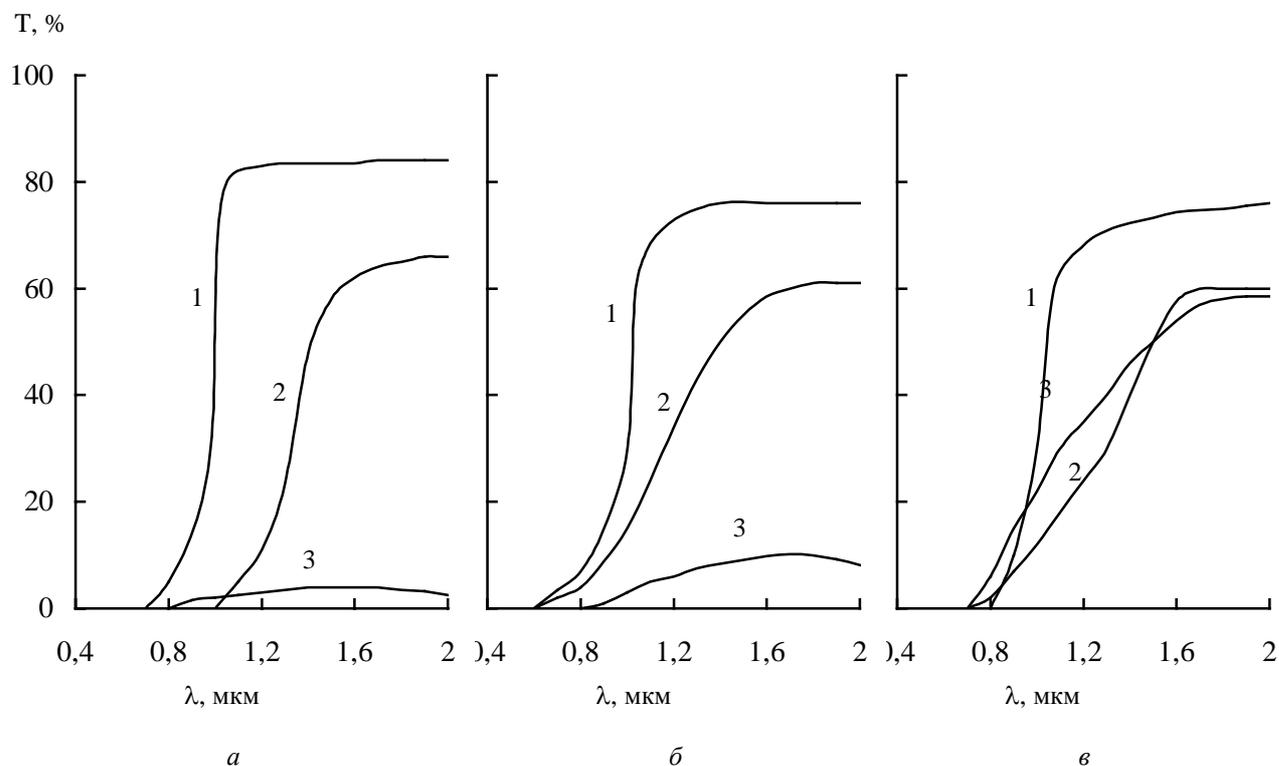


Рис. 4. Спектры пропускания матриц, легированных соединениями: CuInS_2 (1), CuInSe_2 (2), CuInTe_2 (3); а – СМ1; б – СМ2; в – СМ21

Исследование люминесцентных свойств показало, что наночастицы CuInS_2 , диспергированные в матрице СМ1, имеют сложную зонную структуру, обнаружены два канала люминесценции: с прямыми и непрямыми переходами [20, 21].

Нелинейно-оптические свойства стекол, содержащих наночастицы $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ *
Исследование нелинейно-оптических свойств стекол с наночастицами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, где $x=0; 0,5; 0,6; 1$ проводили по методике "возбуждения-зондирования" [26].

Результаты исследований показали, что в зависимости от пиковой интенсивности излучения Ir длиной волны 1,08 мкм стекла с нанокристаллами CuInSSe , $\text{CuInS}_{1,2}\text{Se}_{0,6}$ могут работать в двух режимах: просветления ($\text{Ir} < 1,2 \text{ ГВт/см}^2$) и затемнения ($\text{Ir} = 1,2\text{-}20 \text{ ГВт/см}^2$). Наблюдаемое просветление стекол, по-видимому, обусловлено процессами заселения уровней размерного квантования и рекомбинацией электронно-дырочных пар. Уменьшение пропускания и затемнение стекол связано с перенормировкой запрещенной зоны вследствие увеличения концентрации электронно-дырочных пар в результате двухфотонного поглощения возбуждающего излучения [27].

В стеклах с нанокристаллами CuInS_2 , CuInSe_2 эффекта просветления не наблюдается, имеет место лишь затемнение образцов. Установлено, что нелинейно-оптические свойства сте-

* Исследования выполнены совместно с Международным лазерным центром при БНТУ.

кол с нанокристаллами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ можно регулировать, изменяя коэффициент стехиометрии "X", концентрацию и размеры наночастиц.

Перспективы использования стекол с наночастицами I-III-VI₂*. Результаты исследования спектральных свойств стекол, легированных полупроводниковыми соединениями I-III-VI₂ и твердыми растворами, показывают перспективность их использования в различных устройствах опто- и квантовой электроники. Учитывая характер и положение края поглощения, можно сделать вывод, что низкоразмерные структуры могут проводить фильтрацию световых потоков и быть использованы в качестве абсорбционных светофильтров на ИК область. Исследования нелинейных свойств показали, что структуры с нанокристаллами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ могут быть использованы в качестве пассивных затворов для пассивной синхронизации мод неодимовых лазеров [28]. На начальной стадии генерации при небольших внутрирезонаторных интенсивностях стекла с нанокристаллами действуют аналогично насыщающимся поглотителям. С ростом интенсивности двухфотонное поглощение начинает доминировать над обесцвечиванием однофотонного поглощения и стекло с нанокристаллами обеспечивает отрицательную обратную связь. В результате характеристики твердотельных лазеров значительно улучшаются.

Стекла с нанокристаллами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ являются также перспективным материалом и для полупроводниковых внутрирезонаторных насыщающихся поглотителей для твердотельных лазеров, работающих в режиме самостарта. Такие насыщающиеся поглотители характеризуются быстрой релаксацией просветленного состояния, имеют низкие потери и высокие интенсивности насыщения [28]. Изменяя коэффициент стехиометрии "X" в твердых растворах $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, можно изменять рабочую длину волны в диапазоне 0,9-1,3 мкм.

Заключение

1. Путем высокотемпературного плавления смесей, состоящих из компонентов стекла и готовых соединений CuInX_2 (где X – S, Se, Te), их твердых растворов получены стекла, содержащие вышеуказанные частицы размером от 5-10 до 30-40 нм. Показано, что формирование их происходит непосредственно при охлаждении расплавов, установлен характер их локализации.

2. Изучены спектры пропускания в области фундаментального края. Исследовано влияние условий синтеза, природы и концентрации полупроводника состава матрицы на спектральные свойства низкоразмерных структур. Отмечается благоприятное влияние трех щелочных компонентов в составе матрицы на формирование и оптические свойства наночастиц CuInTe_2 .

3. Смещение края фундаментального поглощения низкоразмерных структур обусловлено кристаллизацией наночастиц в решетку кубической симметрии, не характерной для массивных кристаллов.

4. Стекла с наночастицами I-III-VI₂ могут быть использованы в качестве абсорбционных светофильтров на ИК область, а также в качестве пассивных затворов для твердотельных лазеров ИК диапазона.

NEW OPTICAL MATERIALS ON THE BASE OF GLASSES AND SEMICONDUCTIVE COMPOUNDS I-III-VI₂

I.V. BODNAR, A.P. MOLOCHKO, N.P. SOLOVEJ, V.S. GURIN

Abstract

The glasses are received, including the nanoparticles of triple compounds CuInX_2 (where X is S, Se, Te) and of the solid solutions $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$. The conditions of forming the nanoparticles, the state of structure, the dimensions and the character of their localization in the matrices are studied. The absorption spectrums in the region of the fundamental edge are studied. The fields of application of the glasses having the nanoparticles $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ are shown.

Литература

1. Хайрутдинов Р.Ф. // Колл. журн. 1997. Т. 59, № 5. С. 581-595.
2. Бобович Я.С. // Опт. журн. 2001. Т.68, № 1. С. 6-17.
3. Veecroft L.L., Ober Ch.K. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9, No. 6. P. 1302-1317.
4. Lirovskii A.A., Kolobkova E.A., Yakovleva J.E., et al. // J.Non. Cryst. Solid. 1997. Vol. 221, No. 1. P. 18-26.
5. Петровский Г.Т., Жилин А., Шашкин В.С., Онущенко А.А. // Опт. журн. 1998. Т.65, № 12. С. 29-38.
6. Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // Журн. техн. физ. 2002. Т.2, № 8. С. 49-53.
7. Боднарь И.В., Забелина И.А., Корзун Б.В., Чернякова А.П. // Журн. неорг. химии. 1991. Т.36, № 4. С. 1062-1066.
8. Bodnar I.V., Korzun B.V. // Mat. Res. Bull. 1983. Vol. 18, No. 5. P. 519-523.
9. Боднарь И.В., Забелина И.А. // ЖПС. 1994. № 3-4. С. 320-323.
10. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // ЖПС. 1996. Т.63, № 2. С.264-268.
11. Bodnar I.V., Vologa A.P., Korzun B.V. // Kristall and Technik. 1980. Vol.15, No.11, P.1285-1289.
12. Rayl A. // Phys. Chem. Glass. 1970. Vol.11, No.11, P. 159-167.
13. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. материалы. 1993. Т.29, № 9. С.1226-1228.
14. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. материалы. 1995. Т.31, № 8. С.1030-1032.
15. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П., Гурин В.С. // Неорг. материалы. 1997. Т.33, № 1. С. 23-26.
16. Боднарь И.В., Гурин В.С., Молочко А.П., Соловей Н.П. и др. // ЖПС. 2000. Т.67, № 3. С. 350-354.
17. Кутюлин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988. С. 194.
18. Онущенко А.А., Петровский Г.Т., Шепилов М.П. // Докл. РАН. 1995. Т.340, № 2. С. 178-180.
19. Екимов А.И., Онущенко А.А., Плюхин А.Г., Эфрос А.Л. // ЖЭТФ. 1985. Т.88, № 4. С. 1490-1501.
20. Гуринович Л.И., Гурин В.С., Иванов В.А., Молочко А.П., Соловей Н.П. // ЖПС. 1998. Т.65, № 3. С. 387-393.
21. Gurinovich L.I., Gurin V.S., Ivanov V.A., Bodnar I.V., Molochko A.P., Solovey N.P. // Phys. Stat. Sol. 1998. Vol. 208. P. 533-540.
22. Bodnar I.V., Molochko A.P., Solovey N.P. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. 2003. Minsk. Belarus. P.396-399.
23. Ковчур С.Г. Окрашивание стекла переходными и редкоземельными элементами. Мн.: Университетское, 1995. С. 105.
24. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. С. 354.
25. Арбузов В.И., Витол И.И., Грабовских В.А., Толстой М.Н. // Физика и химия стекла. 1985. Т.11, № 6. С. 666.
26. Демчук М.И., Михайлов В.П., Прокошин П.В., Юмашев К.В. // ЖПС. 1991. Т.54, № 5. С.866-869.
27. Юмашев К.В., Михайлов В.П., Боднарь И.В., Демчук М.И. и др. // Квант. Электроника. 1993. Т.20, № 9. С. 893-898.
28. Юмашев К.В., Михайлов В.П., Боднарь И.В. и др. // Квант. электроника. 1993. Т.20, № 9. С.890-892.

УДК 621.315.5.592.3

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ГЕРМАНИЕМ КАК ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСЬЮ

В.М. БОРИСЕВИЧ, А.А. КОВАЛЕВСКИЙ, В.В. НЕЛАЕВ,
В.С. МАЛЫШЕВ, В.Р. СТЕМПИЦКИЙ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Унитарное предприятие "Белмикросистемы"

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

Проведено экспериментальное исследование кинетики роста пленок поликристаллического кремния, легированных изовалентной примесью — германием. Установлены закономерности влияния основных технологических параметров процесса на скорость роста и удельное электрическое сопротивление пленок. Тонкие пленки поликристаллического кремния, легированные германием и выращенные при температуре 620⁰ С, при пониженном давлении обладают лучшими структурно-морфологическими свойствами по сравнению с нелегированными пленками. На основании экспериментальных результатов получена аппроксимационная зависимость скорости осаждения, удельного электрического сопротивления от условий разложения моногидридов и состава газовой смеси. Приведены результаты решения задачи оптимизации значимых параметров исследованного процесса.

Ключевые слова: кинетика, изовалентная примесь, скорость осаждения, удельное электрическое сопротивление, аппроксимация, оптимизация.

Введение

Осаждение пленок поликристаллического кремния в настоящее время — составная часть технологического цикла при изготовлении практически всех типов биполярных ИС, значительной части МОП и КМОП ИС, дискретных приборов, ПЗС и ППЗУ. Одной из ключевых проблем современной технологии осаждения пленок поликристаллического кремния является получение пленок с однородными свойствами. Особое значение эта проблема приобретает с ростом производительности оборудования и диаметра подложек.

Промышленные методы получения пленок поликристаллического кремния основаны на реакционной конденсации кремния из газовой фазы. В качестве исходных соединений используются SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Cl₂, SiH₄, Si₂H₆, а также транспортирующие газы — водород, гелий, аргон, азот. Процессы осаждения проводятся в реакционных камерах проточного типа преимущественно при пониженном давлении. Наиболее распространенным способом осаждения пленок поликремния является гидридный процесс, основанный на эндотермической реакции пиролиза моносилана:



В гидридном процессе пленки поликристаллического кремния с параметрами, соответствующими требованиям современной микроэлектроники, формируются, как правило, в кинетической области протекания гетерогенной реакции при температуре не выше 640 °С и пониженном давлении [1-8]. При таких условиях увеличивается значение энергии активации процесса. Макроскопическая скорость процесса определяется условиями химической реакции реагирующих веществ и продуктов реакции. Однородность параметров и качество пленок поликристаллического кремния определяются прежде всего геометрией реакционной зоны, составом газовой смеси, температурных и газодинамических условий [1-5].

Анализ кинетических характеристик основных систем парогазовых смесей [1, 3-5] свидетельствует о том, что существующие химические системы и режимы реализации процессов осаждения пленок поликристаллического кремния требуют серьезных усовершенствований составов вследствие низкой скорости осаждения и недостаточного качества осаждаемых пленок [1-8]. Решение этой задачи возможно только путем фундаментальных исследований и оптимизации процесса осаждения. Другим, не менее важным обстоятельством, стимулирующим интенсивные исследования в этой области, является широкое внедрение физического моделирования как на стадии обработки, так и на стадии использования технологического процесса.

Создание высококачественных пленок поликристаллического кремния невозможно без использования новых исходных материалов. К таким материалам относится газовая смесь моносилан-моногерман. В процессе осаждения из такой газовой фазы германий вводится в пленку поликристаллического кремния как изовалентная примесь. Примесные атомы германия принадлежат к той же группе периодической системы, что и замещаемые ими атомы кремния. Такое изовалентное легирование (замещение) представляет собой простейший вариант изовалентной ситуации в кристалле, поскольку оно является одноатомным и не изменяет координационного числа замещаемой кристаллографической позиции.

Связывание носителя на германии изовалентной примесью можно рассматривать как следствие различия электроотрицательностей замещаемых атомов кремния и германия. Известно [9], что электроотрицательность атома кремния равна 1,64, а атома германия — 1,59. Если электроотрицательность атома изовалентной примеси меньше электроотрицательности замещаемого атома, как это имеет место в случае германия с кремнием, то связываться будет дырка и германий как изовалентная примесь должен проявлять донорные свойства, что важно с точки зрения свойств легированных пленок поликремния.

В результате легирования пленки поликристаллического кремния германием как изовалентной примесью германий, концентрируясь по границам зерен, связывает оборванные связи в кремнии, не изменяя координационного числа замещаемой позиции. При этом образуется ковалентная связь между кремнием и германием, что сдерживает эффект рекристаллизации в результате образования малоподвижных границ между зернами. Немаловажное влияние дополнительное введение германия (моногермана) в газовую смесь оказывает и на кинетику процесса формирования пленки поликристаллического кремния.

Кинетика процесса осаждения пленок поликристаллического кремния

Успех реализации того или иного технологического процесса зависит главным образом от того, насколько правильно определены зависимости кинетики процесса от контролирующих параметров, таких, как концентрации (парциальные давления) и соотношения реагентов, температуры подложки, потоков газов. Все кинетические закономерности, которые обсуждаются ниже, получены при таких условиях эксперимента, когда явления массопереноса являются некритичными.

Задача исследования кинетики любой реакции, в том числе и гетерогенного взаимодействия газа с поверхностью подложки, начинается с установления аналитической зависимости скорости реакции от концентрации активного газа (газов) и температуры подложки. Снижение температуры процесса осаждения пленок поликристаллического кремния может быть достигнуто за счет создания таких условий, при которых скорость осаждения пленки не изменяется, или, напротив, увеличивается. Так, добавление примеси-катализатора к моносилану приводит к увеличению скорости осаждения, что представляет важный практический интерес к осаждению

пленок поликристаллического кремния при более низкой температуре. Однако влияние компонентов, способных играть роль инициаторов, на закономерности роста пленок поликристаллического кремния в изотермической реакционной зоне реакторов пониженного давления, как и на свойства выращенных пленок, еще не исследовано. Исследованию и оптимизации параметров процесса осаждения пленок поликристаллического кремния при разложении моносилана в присутствии моногермана и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Осаждение пленок поликристаллического кремния проводилось в изотермической зоне горизонтального реактора пониженного давления с горячими стенками "Изотрон 4-150" при температуре 560-630 °С. В качестве основной температуры была выбрана температура 620 ± 5 °С. Температурный профиль поддерживался с точностью ± 1 °С. В экспериментах использовались 100%-ный моносилан и смесь, состоящая из 3% моногермана и 97% аргона классификации ОС.Ч. Кремниевые пластины диаметром 100 мм, покрытые термическим оксидом кремния (толщиной 20-40, 100 и 800 нм), помещались в камере перпендикулярно газовому потоку. Протяженность изотермической зоны реактора ($L_{изт}$) составляла 750 мм. Пластины равномерно размещались по изотермической зоне реактора на расстоянии 5 мм друг от друга. Использовались кремниевые пластины с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 и 20 Ом·см, легированные соответственно бором и фосфором. Предварительно на пластинах выращивался термический оксид толщиной 20-40, 100 и 800 нм.

Для заполнения реактора применялся азот, очищенный с помощью установки финишной очистки газов КФОГ-3. Регуляторы расхода газа позволяли контролировать и автоматически поддерживать расход используемых газов. Регулирующий кран в вакуумной линии в совокупности с электронным блоком регулировки давления давали возможность устанавливать и поддерживать требуемое рабочее давление в реакторе в процессе осаждения пленок поликристаллического кремния. Для сведения к минимуму погрешностей в определении скорости роста пленок поликристаллического кремния из-за нелинейности в начальной стадии роста время осаждения, как правило, было более 10 мин. Небольшие добавки аргона с моногерманом вводились в газовую смесь одновременно как для легирования поликристаллических пленок, так и для инициирования разложения моносилана моногерманом. Рабочее давление изменялось в пределах 10-140 Па. Откачка реактора проводилась вакуумным агрегатом с быстротой откачки 150-300 дм³/ч. Величина потока моносилана составляла $7,0 \pm 0,5$ дм³/ч, а объемное соотношение между потоком моногермана и моносилана — 0,001-0,003. Соотношение между объемом моногермана и моносилана было принято равным $0,002 \pm 0,0005$ в качестве базового.

Толщина осаждаемых пленок поликристаллического кремния (толщиной более 150 нм) измерялась по сколам в растровом электронном микроскопе "Hitachi-860", а также с помощью интерференционного микроскопа МИИ-11. Толщина пленок менее 150 нм определялась по цветовой таблице толщины поликристаллического кремния на кремниевой подложке, покрытой диоксидом кремния толщиной 100 нм.

Удельное электрическое сопротивление пленок поликристаллического кремния оценивалось четырехзондовым методом на измерителе ИУС-3 с блоком входного сопротивления $2 \cdot 10^3$ МОм и электрометром В7-30 с погрешностью $\pm 5\%$ при доверительной вероятности 0,97.

Экспериментальные результаты и их интерпретация

Проведено исследование закономерностей изменения скорости осаждения пленок поликристаллического кремния от величины общего давления в камере при скорости потока моносилана $7,0 \pm 0,5$ дм³/ч и температуре подложки 620 °С. При изменении общего (полного) давления в камере (реакторе) от 40 до 140 Па скорость осаждения снижается по линейному закону с 110 до 20 Å/мин. Разброс толщины осажденных пленок на пластинах по всей изотермической зоне реактора и площади пластин при зазоре между ними $h=5$ мм не превышал $\pm 5\%$. Распределение толщины пленок поликристаллического кремния, осажденных при парциальном давлении моносилана 35 и 45 Па для скорости потока 7 и 10,5 дм³/ч вдоль диаметра пластин показы-

вает, что реальная неоднородность по толщине пленки снижается при уменьшении давления. Если разброс по толщине пленки, осажденной при давлении 45 Па, составляет $\pm 2,5-3\%$, то аналогичная величина для пленки, осажденной при давлении 35 Па, снижается до $\pm 1,5-2\%$.

Отмечено, что снижение давления в реакторе благоприятно сказывается на уменьшении шероховатости микрорельефа поверхности пленок. К аналогичным результатам приводит дополнительное введение в газовую смесь моногермана в количестве 0,002 об. ч. по отношению к объему чистого моносилана. При этом скорость осаждения увеличивается в 1,5-2 раза по отношению к процессу разложения только чистого моносилана (рис. 1). Изменение парциального давления моносилана в реакторе от 10 до 40 Па приводит к увеличению скорости осаждения от 50 до 110 Å/мин при прочих равных условиях (рис. 1, 1). Скорость реакции разложения моногидридов в реакторах пониженного давления в указанных условиях зависит от парциального давления и скорости потока моносилана и пропорциональна им.

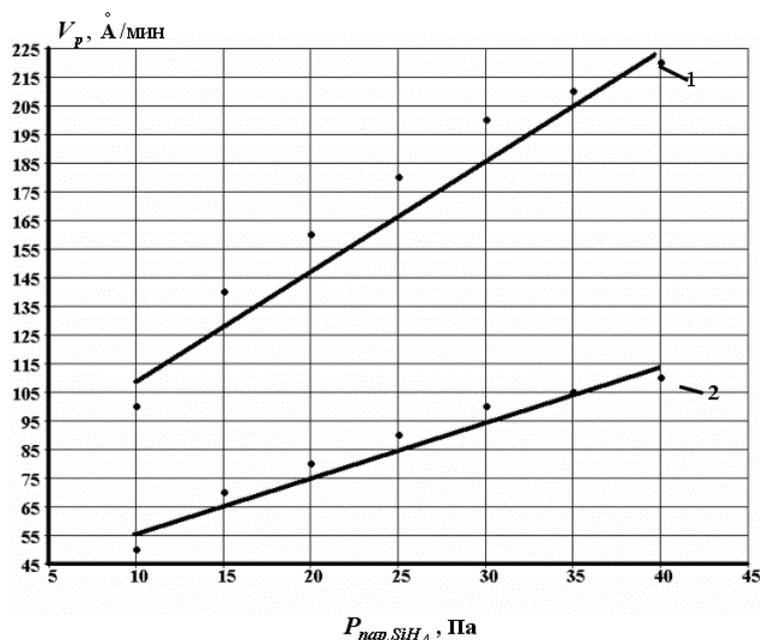


Рис. 1. Зависимость скорости (V_p) осаждения пленок поликристаллического кремния в LPCVD процессе от величины парциального давления моносилана. Полное давление в реакторе 40 Па, температура в центре изотермической зоны 620°C: 1 – осаждение без GeH_4 ; 2 – с GeH_4

При скорости потока моногидридов 7,0 и 10,5 дм³/ч процесс адсорбции моногидрида диссоциативен, т.е. при адсорбции моносилана на поверхности подложки происходит диссоциация молекулы моносилана на SiH_2 (ад) и H_2 , моногермана на GeH_2 (ад) и H_2 , каждая из которых занимает свой адсорбционный центр:



Если на растущей поверхности пленки имеются радикалы SiH_2 и GeH_2 или их аналоги типа SiH_3 , GeH_3 , SiH , GeH , то они вступают во взаимодействие между собой, например, согласно реакции:



В итоге адсорбированными частицами являются кремний и германий
 $\text{Si, Ge} \rightarrow \text{Si, Ge ад, Si, Ge ад} \rightarrow \text{Si, Ge(ТВ)}$. (6)

Таким образом, характер адсорбции не меняется при изменении скорости потока. Перевод процесса осаждения пленок поликристаллического кремния в область более низких давлений моногидрида представляет значительный практический интерес, поскольку способствует повышению стабильности процесса осаждения за счет перевода его в область, где скорость осаждения практически нечувствительна или малочувствительна к величине давления в объеме изотермической зоны.

Повышение однородности пленок поликристаллического кремния по толщине и, следовательно, по электрофизическим параметрам, с уменьшением общего давления в изотермической зоне реактора при одной и той же скорости потока газов обусловлено в первую очередь тем, что вероятность протекания реакции в гомогенном маршруте в газовой фазе становится достаточно малой и, кроме того, практически исключается полимеризация моногидридов и их производных с образованием кластеров кремния в газовой фазе, поскольку концентрация таких производных, как SiH_2 и GeH_2 , пропорциональна квадрату парциального давления SiH_4 и GeH_4 соответственно. Добавка моногермана к моносилану приводит к заметному повышению скорости осаждения (рис. 1, 2).

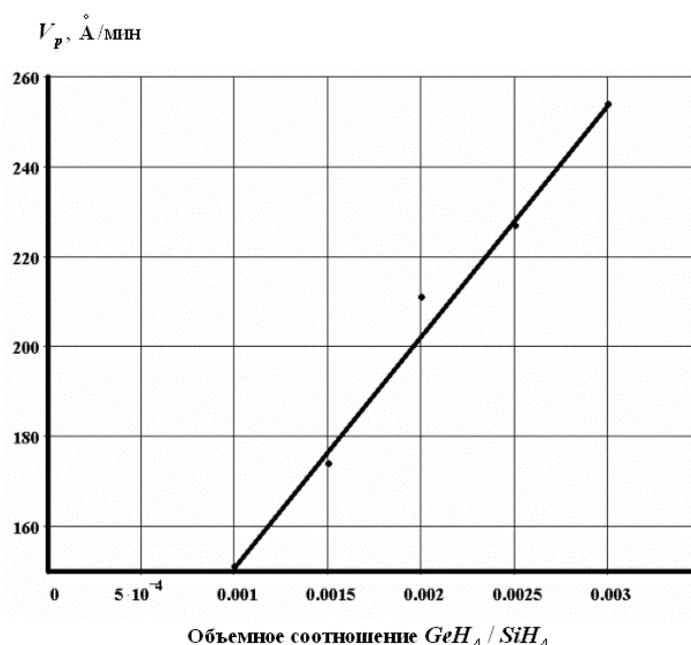


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения пленок поликристаллического кремния от объемного соотношения моногермана к моносилану. Температура в центре изотермической зоны реактора 620°C , общее давление газовой смеси 35 Па, скорость потока газов $7 \text{ дм}^3/\text{ч}$

На рис. 1, 2 показано влияние добавки моногермана на скорость осаждения пленок поликристаллического кремния. Из рисунков видно, что добавление моногермана к моносилану в количестве 0,002 об. ч. по отношению к объему моносилана при прочих равных условиях приводит к увеличению скорости осаждения практически в 2 раза в центре изотермической зоны. Эта зависимость позволила определить эффективный порядок реакции по моногерману ($n = \Delta \lg V_p / \Delta \lg C_{\text{GeH}_4}$), величина которого равна $n = 1,25 \pm 0,02$ для температуры 620°C и не изменяется по всей зоне роста пленок поликристаллического кремния. Дробный порядок характерен для сложных химических реакций, а его положительное значение указывает на увеличение скорости реакции. В исследуемом процессе — это усиление гетерогенного маршрута процесса разложения моносилана. Таким образом, при температуре 620°C преобладает гетерогенный маршрут реакций. При этом гетерогенный маршрут является более эффективным поставщиком радикалов SiH_2 , для которых моногерман служит инициатором их образования.

Диапазон температур процесса осаждения пленок поликристаллического кремния "сверху" ограничивается процессом преобразования структуры пленок в результате их рекристаллизации, а "снизу" — очень малой скоростью их осаждения.

Фундаментальные исследования процесса разложения моносилана показали, что реакции его термического разложения являются многомаршрутными и многостадийными, зависящими от условий разложения. Как уже отмечалось выше, процесс разложения гидридов может протекать по двум маршрутам – гетерогенному и гомогенному, имеющим разные кинетические временные характеристики. Эти различия позволяют разделить составляющие процесса. Величины энергии активации гетерогенного ($E_{a, get}^*$) и гомогенного ($E_{a, gom}^*$) процессов различны и зависят от условий разложения гидридов, в первую очередь, от температуры подложки. Для определения энергии активации используется зависимость скорости осаждения от температуры:

$$E_{ae}^* = -8,3 \cdot 10^{-3} \frac{2,3lg \frac{V_2}{V_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \text{ кДж/моль}, \quad (7)$$

где $E_{ак}^*$ - энергия активации процесса, кДж/моль; V_2, V_1 – скорость реакции осаждения при температуре подложки T_2 и T_1 соответственно.

В физическом смысле энергия активации – это то избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения для осуществления химического взаимодействия. В большинстве случаев увеличение температуры способствует усилению такого взаимодействия. При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается весьма значительно (рис. 3).

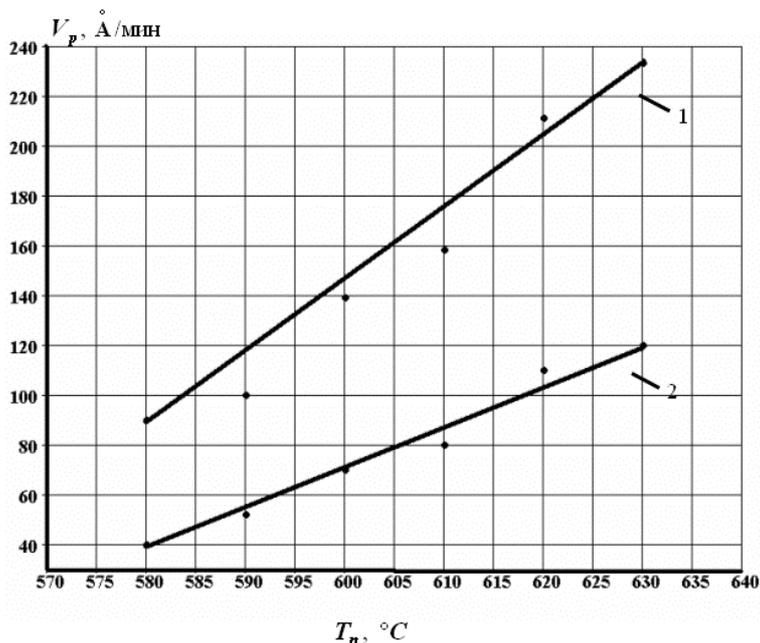


Рис. 3. Зависимость скорости (V_p) осаждения слоев поликристаллического кремния в LPCVD-процессе от температуры подложки. Полное давление в реакторе 40 Па, парциальное давление моносилана 35 Па, скорость потока газов 7 дм³/ч: 1 – осаждение с GeH_4 ; 2 – осаждение без GeH_4 .

Скорость реакции в большей степени изменяется с температурой в тех реакциях (процессах), в которых энергия активации больше. И наоборот, если в данной реакции энергия активации незначительна, то скорость этой реакции (процесса) слабо изменяется с температурой.

Эффективная энергия активации, рассчитанная согласно уравнению (7), составляет 175 кДж/моль при отсутствии моногермана в зоне реакции и 135 кДж/моль при его наличии в кинетической области, и соответственно 33,5 и 28,0 кДж/моль в диффузионной области. Параметры процесса: полное давление в реакторе 40 Па, парциальное давление моносилана 35 Па и скорость потока газов 7 дм³/ч. Снижение скорости потока газов в реакторе до 3,5 дм³/ч при прочих равных условиях приводит к увеличению энергии активации до 207 кДж/моль, а повышение ее до 10,5 дм³/ч – к снижению энергии активации до 188 кДж/моль. Таким образом, малые скорости потока газов способствуют усилению температурной зависимости скорости осаждения пленок поликристаллического кремния, и напротив, повышение скорости потока газов снижает степень этой зависимости.

Увеличение парциального давления моносилана до 40 Па при общем давлении в реакторе 50 Па и прочих равных условиях в отсутствие моногермана приводит к уменьшению энергии активации до 104 кДж/моль, а при наличии моногермана - до 133 кДж/моль в кинетической области и до 11,6 и 56 кДж/моль соответственно в диффузионной области (табл. 1). Анализируя эти результаты, можно констатировать, что при давлениях моносилана больших чем 35 Па и общем давлении в реакторе больше чем 40 Па, усиливается влияние наличия моногермана на процесс осаждения с повышением температуры в изотермической зоне реактора.

Таблица 1. Значение энергии активации процесса осаждения пленок поликристаллического кремния в LPCVD–процессе в кинетической и диффузионной областях

Параметры процесса			Энергия активации $E_{ак}^*$, кДж/моль			
$P_{об.}$, Па	$P_{пар.}$, Па	$W_{п.}$, 7,0 дм ³ /ч	в кинетической области		в диффузионной области	
			без Ge	с Ge	без Ge	с Ge
40	35	7,0	175	137	33,5	28
40	35	3,5	104	133	11,6	56
50	40	10,5	207	188	16,0	72

Оценка эффективной энергии активации процесса разложения моносилана для условий проведенных экспериментов показала, что в отсутствие моногермана в зоне реакции ее величина составляет 104-207 кДж/моль. В этом случае существенный вклад в ее величину вносят парциальное давление моносилана и скорость потока газов в изотермической зоне реактора. В связи с этим они являются важнейшими технологическими параметрами процесса осаждения пленок кремния, которые позволяют управлять как скоростью осаждения, так и структурно-морфологическими и электрофизическими свойствами пленок поликристаллического кремния. При наличии моногермана в зоне реакции и относительной величине объема моногермана к объему моносилана $GeH_4/SiH_4=0,002$ энергия активации снижается с 175 до 137 кДж/моль при условиях процесса: скорость газового потока 7 дм³/ч, парциальное давление моносилана 35 Па и общее давление газовой смеси в реакторе 40 Па. Таким образом, скорость осаждения пленок поликристаллического кремния в меньшей степени зависит от температуры в изотермической зоне реактора при указанных режимах процесса. Однако увеличение парциального давления моносилана до 40 Па и выше, а общего давления до 50 Па и выше в реакторе, напротив, в присутствии моногермана способствует увеличению эффективной энергии активации от 104 до 135 кДж/моль, т.е. приводит к увеличению зависимости процесса осаждения пленок поликристаллического кремния от температуры.

К аналогичным результатам, но только в диффузионной области, приводит увеличение скорости потока газов до 10,5 дм³/ч. Увеличение давления в реакторе выше 40 Па при температуре подложек ≥ 640 °С приводит к тому, что появляется матовость поверхности слоев поликристаллического кремния, что является критическим фактором в отношении качества пленки. Это указывает на увеличение вклада гомогенного маршрута разложения гидридов. Во всех остальных случаях имел место гетерогенный маршрут разложения моногидридов.

Таким образом, величины скорости потока газов, общего давления в реакторе, парциального давления моносилана в реакторе и величина объемного соотношения моногерман–моносилан, как и температура в изотермической зоне реактора (камеры), являются важнейшими технологическими параметрами процесса осаждения пленок поликристаллического крем-

ния, которые позволяют регулировать как скорость осаждения, так и структурно-морфологические и, следовательно, электрофизические свойства осаждаемых пленок. Эти параметры технологического процесса осаждения поликристаллического кремния, легированного германием, выбраны в качестве значимых факторов в математической процедуре исследования воспроизводимости и стабильности скорости осаждения и удельного сопротивления пленки поликремния.

Оценка технологичности процесса осаждения пленки поликремния на воспроизводимость и стабильность скорости осаждения и удельного сопротивления

Эффективным средством решения задачи оптимизации любого технологического процесса и, в частности, процесса осаждения поликремния является метод поверхности откликов, в котором взаимосвязь между входными и выходными параметрами исследуемого процесса рассматриваются как "черный ящик", а поверхность выходных характеристик аппроксимируется в виде полиномиальной зависимости от значимых факторов, т.е. тех технологических параметров процесса, которые оказывают наибольшее влияние на выходные характеристики. Методика и иллюстрации результатов ее использования изложены в работах [10, 11].

Использование аппроксимационных зависимостей позволяет заменить дорогостоящие и трудоемкие натурные эксперименты компьютерными экспериментами, посредством которых можно провести, например, анализ чувствительностей выходных характеристик от изменений всех значимых входных факторов при любых их разумных разбросах.

Проведен статистический анализ экспериментальных данных, полученных в опытном производстве УП "Белмикросистемы", по результатам измерений толщины (скорости осаждения) и удельного электрического сопротивления слоев поликристаллического кремния, легированных изовалентной примесью – германием. Для каждого выходного параметра проведено по 32 измерения (полный факторный эксперимент), в которых варьировались согласно выбранному плану эксперимента, 5 значимых факторов (табл. 2), оказывающих наибольшее влияние на скорость осаждения и удельное сопротивление поликристаллических пленок кремния:

полное давление газов в камере P_{Global} (среднее значение 35 Па, разброс ± 15 Па);

парциальное давление моносилана $P_{Monosil}$ (среднее значение 35 Па, разброс ± 5 Па);

объемное соотношение потока моногермана к потоку моносилана $V_{O_{Corr}}$ (среднее значение 0,02, разброс $\pm 0,0005$);

скорость потока газов в реакторе $Flow_{Speed}$ (среднее значение 6,96 дм³/ч, разброс $\pm 0,5$ дм³/ч);

температура подложки T_{Sub} (среднее значение 620 °С, разброс ± 5 °С).

Измеренные выходные характеристики: скорость осаждения, Å/мин, и удельное электрическое сопротивление слоев поликристаллического кремния, Ом·см, в том числе

скорость осаждения нелегированных слоев поликристаллического кремния Sp_{nleg} ;

скорость осаждения легированных германием слоев поликристаллического кремния Sp_{leg} ;

удельное электрическое сопротивление нелегированных слоев поликристаллического кремния R_{nleg} ;

удельное электрическое сопротивление легированных германием слоев поликристаллического кремния R_{leg} .

Таблица 2. Результаты "натурного" эксперимента по исследованию влияния значимых факторов процесса осаждения поликремния на скорость осаждения и удельное сопротивление пленки поликремния

Номер эксперимента	P_t	P_{SiH_4}	GeH_4/SiH_4	F	T_s	V_{Gd}	V_G	ρ_d	ρ
1	35	35	0,0020	6,96	620	103,759	199,069	9,803E+05	9,803E+03
2	30	25	0,0015	6,46	625	99,7770	191,324	1,004E+06	1,004E+04

Номер эксперимента	P_t	P_{SiH_4}	GeH_4/SiH_4	F	T_s	V_{Gd}	V_G	ρ_d	ρ
3	30	25	0,0015	7,46	615	98,3340	189,954	1,026E+06	1,026E+04
4	30	25	0,0015	7,46	625	99,7510	192,472	1,040E+06	1,040E+04
5	30	25	0,0025	6,46	615	101,782	198,125	9,560E+05	9,560E+03
6	30	25	0,0025	6,46	625	103,200	200,643	9,698E+05	9,698E+03
7	30	25	0,0025	7,46	615	101,757	199,273	9,920E+05	9,920E+03
8	30	25	0,0025	7,46	625	103,175	201,791	1,006E+06	1,006E+04
9	30	28	0,0015	6,46	615	99,3670	189,670	9,845E+06	9,845E+03
10	30	28	0,0015	6,46	625	100,785	192,188	9,984E+05	9,984E+03
11	30	28	0,0015	7,46	615	99,3420	190,818	1,021E+06	1,021E+04
12	30	28	0,0015	7,46	625	100,760	193,336	1,034E+06	1,034E+04
13	30	28	0,0025	6,46	615	102,790	198,989	9,506E+05	9,506E+03
14	30	28	0,0025	6,46	625	104,208	201,507	9,644E+05	9,644E+03
15	30	28	0,0025	7,46	615	102,765	200,137	9,866E+05	9,866E+03
16	30	28	0,0025	7,46	625	104,183	202,654	1,000E+06	1,000E+04
17	50	25	0,0015	6,46	615	96,8830	192,369	9,911E+05	9,911E+03
18	50	25	0,0015	6,46	625	98,3010	194,886	1,005E+06	1,005E+04
19	50	25	0,0015	7,46	615	96,8580	193,516	1,027E+06	1,027E+04
20	50	25	0,0015	7,46	625	98,2750	196,034	1,041E+06	1,041E+04
21	50	25	0,0025	6,46	615	100,306	201,687	9,571E+05	9,571E+03
22	50	25	0,0025	6,46	625	101,724	204,205	9,710E+05	9,710E+03
23	50	25	0,0025	7,46	615	100,281	202,835	9,931E+05	9,931E+03
24	50	25	0,0025	7,46	625	101,699	205,353	1,007E+06	1,007E+04
25	50	40	0,0015	6,46	615	101,924	196,688	9,643E+05	9,643E+03
26	50	40	0,0015	6,46	625	103,342	199,205	9,781E+05	9,781E+03
27	50	40	0,0015	7,46	615	101,899	197,836	1,000E+06	1,000E+04
28	50	40	0,0015	7,46	625	103,317	200,353	1,014E+06	1,014E+04
29	50	40	0,0025	6,46	615	105,348	206,007	9,304E+05	9,304E+03
30	50	40	0,0025	6,46	625	106,765	208,524	9,442E+05	9,442E+03
31	50	40	0,0025	7,46	615	105,322	207,154	9,664E+05	9,664E+03
32	50	40	0,0025	7,46	625	106,740	209,672	9,802E+05	9,802E+03

Аппроксимация зависимости выходных характеристик от входных параметров осуществлялась в виде полинома первой степени:

$$Y = b_0 + X_1 b_1 + X_2 b_2 + X_3 b_3 + X_4 b_4 + X_5 b_5, \quad (8)$$

где X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 — значимые факторы эксперимента $P_{Global}, P_{Monosil}, Vol_{Corr}, Flow_{Speed}$ и T_{Sub} ; b_i — коэффициенты полинома; Y — измеренные в серии натуральных экспериментов выходные характеристики $Sp_{nleg}, Sp_{leg}, R_{nleg}$ и R_{leg} .

Справедливость линейной формы аппроксимационного полинома подтверждается корреляционными зависимостями (рис. 4, а-з) между результатами натурального эксперимента и расчетами согласно выражению (8), а также рассчитанными статистическими критериями (табл. 3).

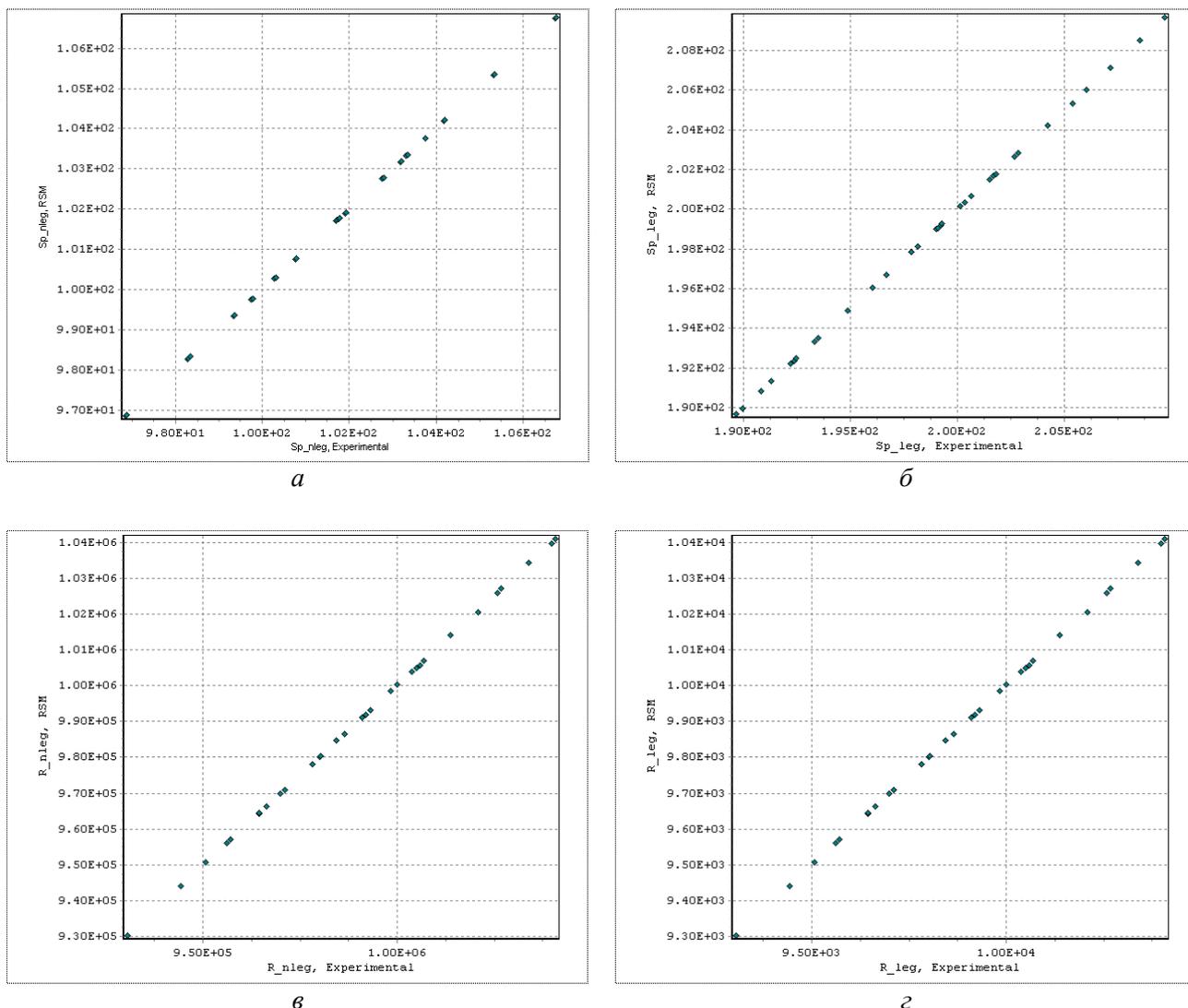


Рис. 4. Корреляционная зависимость для Sp_{nleg} (а), Sp_{leg} (б), R_{nleg} (в), R_{leg} (г)

Таблица 3. Основные статистические характеристики полученных аппроксимационных зависимостей

Характеристика	Sp_{nleg}	Sp_{leg}	R_{nleg}	R_{leg}
Среднеквадратическая ошибка	0,00027357	0,00029820	176,17101396	1,76171014
Коэффициент детерминации	0,99999999	1,0	0,99996765	0,99996765
Приведенный коэффициент детерминации	0,99999999	1,0	0,99996143	0,99996143
Средняя ошибка, %	0,00018831	0,00011373	0,01075124	0,01075124
Максимальная ошибка, %	0,00060494	0,00026173	0,04210727	0,04210727

Решена задача аппроксимации зависимости скорости осаждения, удельного электрического сопротивления от условий разложения моногидридов и состава газовой смеси на основании результатов эксперимента и определения диапазона изменения каждого из выходных параметров технологического процесса осаждения слоев поликристаллического кремния, обеспечивающих получение скорости осаждения, удельного электрического сопротивления, температурного коэффициента сопротивления в заданном интервале от разбросов.

Типичные поверхности откликов для полученных аппроксимационных зависимостей параметров Sp_{nleg} , Sp_{leg} , R_{nleg} и R_{leg} приведены на рис. 5, а-г.

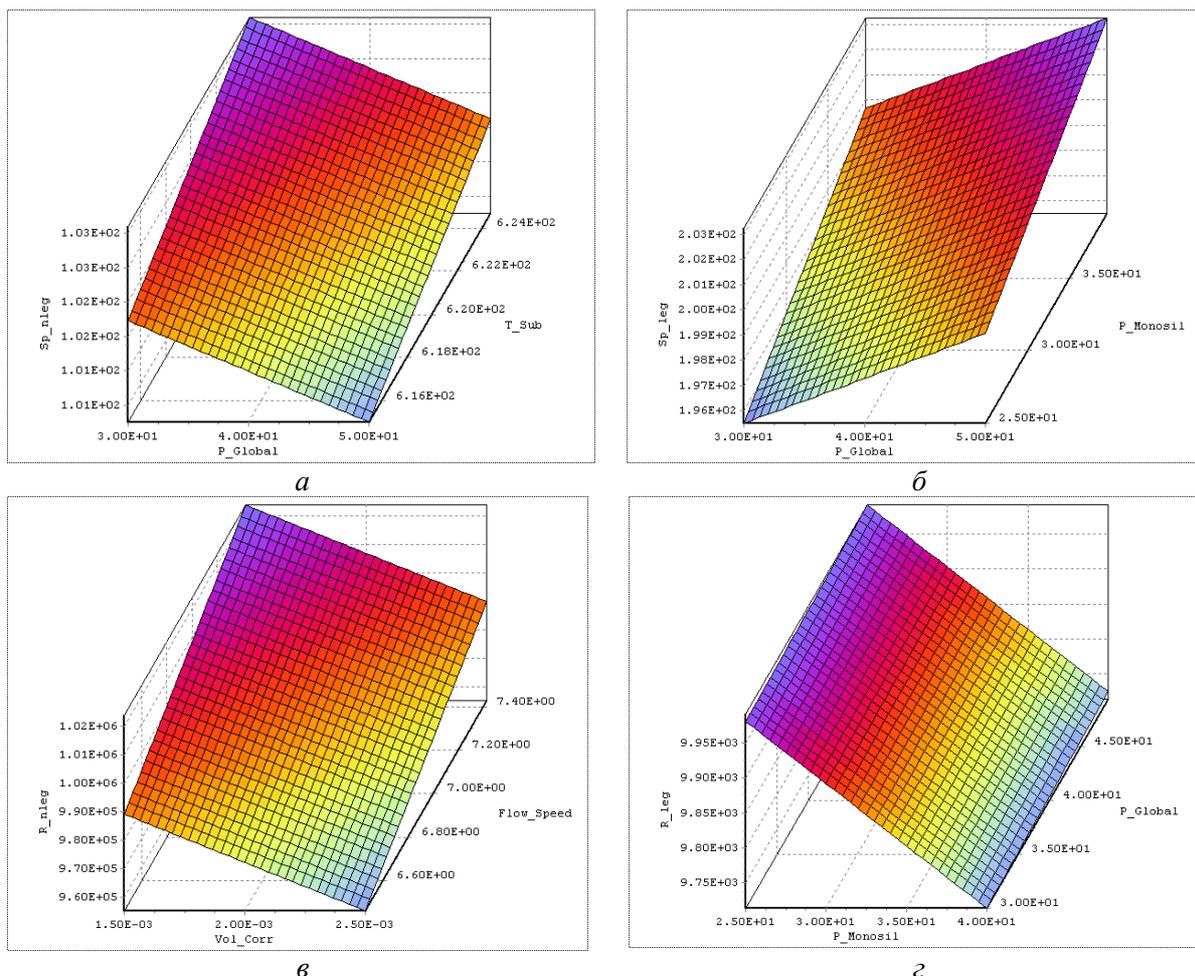


Рис. 5. Зависимость Sp_{nleg} от T_{Sub} и P_{Global} (а), Sp_{leg} от $P_{Monoisil}$ и P_{Global} (б), R_{nleg} от Vol_{Corr} и $Flow_{Speed}$ (в), R_{leg} от $P_{Monoisil}$ и P_{Global} (г)

Анализ результатов построения аппроксимационной зависимости показал ее линейность. Следует отметить строгое соответствие экспериментальных данным значениям, полученным с использованием аппроксимирующего полинома (ошибка не превышает величины 0,1 %). Это также подтверждают рассчитанные значения коэффициентов детерминации. Таким образом, можно сделать вывод о правильности выбора полного факторного эксперимента (ПФЭ) $2^n = 32$, который обычно используется для линейных моделей и нецелесообразности проведения ПФЭ $3^5 = 243$, наиболее адекватного в случае исследования квадратичной зависимости.

Полученные выражения для аппроксимирующих полиномов могут эффективно использоваться в процессе оптимизации параметров процесса осаждения пленок поликристаллического кремния, легированного германием как изовалентной примесью для определения диапазонов входных параметров, обеспечивающих изменение выходных характеристик в заданном исследователем интервале. Методика и результаты аналогичных расчетов подробно описаны в [10,11]. В качестве условий для проведения процедуры оптимизации были выбраны следующие допустимые диапазоны выходных характеристик (табл. 4).

Таблица 4. Допустимые диапазоны выходных характеристик

Выходная характеристика	Минимальное допустимое значение	Максимальное допустимое значение
Скорость осаждения нелегированных пленок, А/мин	99,0	101,0

Скорость осаждения легированных пленок, А/мин	199,0	201,0
Удельное сопротивление нелегированных пленок, Ом·см	$0,99 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
Удельное сопротивление легированных пленок, Ом·см	$0,99 \cdot 10^4$	$0,99 \cdot 10^4$

В табл. 5-7 приведены результаты оптимизации параметров для выбранных диапазонов изменения входных параметров.

Таблица 5. Результаты оптимизации для скорости осаждения нелегированных пленок

Входной параметр	Минимальное допустимое значение	Максимальное допустимое значение
P_{Global}	39,4	33,4
$P_{Monosil}$	28,6	28,9
VO_{Corr}	0,00154	0,0015
$Flow_{Speed}$	7,04	7,24
T_{Sub}	615,2	621,7

Таблица 6. Результаты оптимизации для скорости осаждения легированных пленок

Входной параметр	Минимальное допустимое значение	Максимальное допустимое значение
P_{Global}	40,4	33,3
$P_{Monosil}$	33,06	28,1
VO_{Corr}	0,00197	0,0024
$Flow_{Speed}$	6,94	6,71
T_{Sub}	620,1	625,0

Таблица 7. Результаты оптимизации для удельного сопротивления нелегированных пленок

Входной параметр	Минимальное допустимое значение	Максимальное допустимое значение
P_{Global}	37,5	47,9
$P_{Monosil}$	28,1	25,5
VO_{Corr}	0,0025	0,0016
$Flow_{Speed}$	7,21	6,77
T_{Sub}	623,3	624,1

Таблица 7. Результаты оптимизации для удельного сопротивления легированных изовалентной примесью пленок

Входной параметр	Минимальное допустимое значение	Максимальное допустимое значение
P_{Global}	37,5	47,9
$P_{Monosil}$	28,1	25,5
VO_{Corr}	0,0025	0,0016
$Flow_{Speed}$	7,21	6,77
T_{Sub}	623,3	624,1

INVESTIGATION AND OPTIMIZATION OF THE DEPOSITION PROCESS OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS DOPED BY GERMANIUM AS AN ISOVALENT IMPURITY

V.M. BORISEVICH, A.A. KOVALEVSKY, V.V. NELAYEV, V.S. MALYSHEV,
V.R. STEMPITSKY

Abstract

Experimental study of the growth kinetics of polycrystalline silicon films doped by germanium as an isovalent impurity is performed. The regularities of the influence of main technological parameters of process on the growth rate and resistivity of films are stated. Thin films of polycrystalline silicon films doped by germanium and grew at the temperature 620⁰C under low pressure process are characterized by flying structural and morphological properties in comparison with undoped films. Approximation dependency of deposition rate and resistivity on conditions of the monohydrids decomposition and composition gas mixture is obtained on the base of experimental results. Results of the problem solution of the significant parameters optimization of investigated process are presented.

Литература

1. *Колешко В.М., Ковалевский А.А.* Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. Мн.: Наука и техника, 1978. 344с.
2. *Ковалевский А.А., Колешко В.М.* Исследование процесса получения поликристаллических пленок кремния, легированных кислородом // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1981. Т.17, №1. С.5-9.
3. *Ковалевский А.А., Колешко В.М., Ланицкий Е.И.* Влияние добавок редкоземельных элементов на свойства поликристаллических пленок кремния, легированных кислородом в процессе разложения моносилана // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника. 1984. Вып. 5. С.78-83.
4. *Ковалевский А.А.* Интенсификация реакции разложения моногермана германием // Техника средств связи. Сер. Микроэлектронная аппаратура. 1987. Вып 1(8). С. 96-100.
5. *Ковалевский А.А.* Кинетика совместного разложения моносилана и метана при пониженном давлении // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1988. Вып. 7. С. 33-37.
6. *Ковалевский А.А.* Подавление рекристаллизационных процессов в поликристаллических пленках кремния тонкими слоями аморфного кремния//Микроэлектроника. 1998. Т.27, №4. С.16-21.
7. *Kovalevsky A.A.* Structure and Morphology of Si Films Grown on porous Silicon by Reduction of Dichlorosilane // Inorganic Materials. 1999. Vol.15, №2. P.102-105.
8. *Ковалевский А.А.* Легирование поликристаллического кремния при газотранспортном осаждении изовалентной примесью // Сб. тр. Междунар. научн.-техн. конф. "Новые технологии изготовления многокристалльных модулей". 30 сентября – 4 октября 2002г. Минск, Нарочь. С. 48-52.
9. *Chelikowsky J.R., Philips J.C.* // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 17, №8. P. 2453 – 2447.
10. *Kuzmicz W.B., Malyshev V.S., Nelayev V.V., Stempitsky V.R.* Optimization of the integrated circuit technology // Proc. of SPIE. 2001. Vol. 4348. P. 431-434.
11. *Кулешов А.А., Малышев В.С., Нелаяев В.В., Стемпницкий В.Р.* Статистическое проектирование и оптимизация технологии производства интегральных микросхем // Микроэлектроника. 2003. Т. 32, № 1. С. 47-61.

УДК 620.2

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКРАНОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Л.М. ЛЫНЬКОВ, В.А. БОГУШ, Т.В. БОРБОТЬКО, Е.А. УКРАИНЕЦ, Н.В. КОЛБУН

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники**П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 15 ноября 2003*

Рассмотрены основные материалы для экранов электромагнитного излучения и методы их изготовления. Особое внимание уделено синтезу композитных металлоорганических волокон и применению машинно-вязальной (трикотажной) технологии для изготовления экранов и поглотителей электромагнитного излучения. Описывается методика изготовления и приводятся свойства материалов, полученных на основе синтетических и натуральных волокон, содержащих наноразмерные включения металлов и сплавов. Проведен анализ радиопоглощающих конструкций, разработаны широкополосные модульные экраны и поглотители электромагнитного излучения и исследованы их частотные характеристики. Обуждены возможности применения новых материалов и конструкций для экранирования побочных электромагнитных излучений информационных устройств и изделий электронной техники, подавления негативного влияния электромагнитного поля.

Ключевые слова: электромагнитное излучение, композиционные радиопоглощающие материалы, эффективность экранирования.

Введение

Естественный электромагнитный фон, обусловленный влиянием в первую очередь электромагнитного поля Земли и излучениями космических объектов, наиболее значимым из которых является Солнце, присутствовал на протяжении долгих лет развития человека. В результате человеческий организм, являющийся сложной адаптивной системой, выработал собственные механизмы защиты, которые, однако, зачастую недостаточны при одновременном воздействии естественного и искусственного фона и сложной экологической обстановки [1]. Несмотря на то что излучение космических объектов в значительной степени ослабляется атмосферой, наблюдается негативное воздействие интенсивного солнечного излучения, например, в ультрафиолетовой области длин волн при больших углах падения, отмечается повышенная чувствительность некоторых групп людей к возмущениям электромагнитного поля Земли и солнечным бурям.

Активное использование электромагнитного ресурса, связанное с развитием радиосвязи и различных систем передачи и дистанционной обработки информации, телевидения, мобильной связи, радиолокации и радионавигации, приводит к появлению дополнительного электромагнитного фона. Электромагнитные поля (ЭМП) различной частоты используются в качестве приемо-передающего, управляющего или энергетического канала, разделенного во времени и по частоте с помощью радиотехнических устройств, и локализованного в пространстве с помощью антенных устройств и экранов.

Электромагнитное излучение радиочастотного диапазона, формируемое радиоэлектронными средствами, отличается от естественного фона по своим частотным и мощностным характеристикам и вносит дополнительный вклад в реакцию биологических объектов. Зачастую реакции биообъектов трудно предсказуемы и носят комплексный характер [2,3].

При этом особо актуальной проблемой является подавление нежелательных (паразитных) электромагнитных излучений, возникающих из-за несовершенства конструкций излучающих блоков, оказывающих наиболее сильное влияние на человеческий организм вследствие незначительного удаления от источников излучения и образующих дополнительный электромагнитный канал утечки информации [2]. Актуальность разработки высокоэффективных, широкополосных, технологичных и удобных в эксплуатации экранирующих и радиопоглощающих материалов обуславливается не только проблемами биологического воздействия электромагнитных излучений (ЭМИ) [4], а также и высокой потребностью в таких материалах при разработке и усовершенствовании конструкций изделий радиоэлектроники, устройств защиты информации и военной техники.

Современные экранирующие и радиопоглощающие материалы

При разработке конструкций экранов или поглотителей электромагнитных волн используются различные материалы, обладающие способностью отражать или поглощать электромагнитные излучения в определенном диапазоне частот. Следует отметить, что в природе не существует ни идеально отражающих, ни идеально поглощающих электромагнитную энергию материалов, поэтому подавление ЭМИ чаще всего обеспечивается за счет обоих процессов [5].

Способность среды поглощать электромагнитное излучение определяется ее электрическими и магнитными свойствами, к которым относятся удельная электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемости. Эти характеристики используются при описании процесса распространения электромагнитной волны и в общем случае являются нелинейными, тензорными, комплексными величинами. Поглощение электромагнитной энергии происходит за счет диэлектрических, магнитных потерь и потерь на проводимость, которые пытаются максимизировать для достижения максимума эффективности экранирования [5,6]. Отражение электромагнитных волн происходит на любых неоднородностях в материале, а при конструировании экранов определяется различием волновых сопротивлений среды распространения волны и экрана [6]. Довольно часто используют рассеивание плоского фронта ЭМВ на различных неоднородностях структуры радиопоглощающего материала или конструкции для достижения более полного поглощения электромагнитной энергии и уменьшения уровня отраженного сигнала.

Сложный механизм распространения электромагнитных волн и поглощения ЭМИ, а также технологические сложности синтеза материалов с заранее заданными электромагнитными свойствами в широком диапазоне частот обуславливают большое разнообразие существующих экранирующих материалов и покрытий (рис. 1), основное деление которых можно провести по их элементному составу и микроструктуре. По фазовому составу материалы можно разделить на гомогенные и гетерогенные, т.е. состоящие из одной или двух фаз и более [7]. Гомогенные материалы отличаются изотропностью свойств вследствие однородности структуры и в соответствии с электромагнитными свойствами подразделяются на проводящие, магнитные и диэлектрические. Наиболее яркими представителями гомогенных экранирующих материалов являются металлы, обладающие высокой проводимостью, а некоторые из них (такие, как металлы подгруппы железа) — еще и магнитными свойствами. Эксплуатационные свойства металлических материалов могут изменяться путем использования различных сплавов, представляющих собой твердые растворы.



Рис. 1. Классификация экранирующих материалов

Металлические экраны известны уже давно и широко используются. Они отличаются высокой эффективностью на радиочастотах, которая увеличивается при повышении частоты падающего ЭМИ, и технологически выполняются в виде сплошных и перфорированных листов, сеток и могут быть нанесены в виде тонкопленочных покрытий. Однако металлические экраны обладают одним существенным недостатком, связанным с их высокой электропроводностью: высоким коэффициентом отражения, обусловленным большим различием волнового сопротивления свободного пространства и экрана. Кроме того, эффективность таких экранов очень сильно зависит от качества и надежности монтажа электрических контактов, при нарушении которых появляются области переизлучения электромагнитной волны. В свою очередь, эффективность перфорированных и сетчатых экранов падает с повышением частоты, что также ограничивает область их применения (табл. 1) [5].

Таблица 1. Сравнительные характеристики эффективности экранирования, в дБ, сетчатых и металлических экранов с различными параметрами

Вид экрана	Материал экрана	Частота, кГц				
		10	100	1000	10000	100000
Металлические листы толщиной 0,5 мм	Сталь	64	87	120	120	120
	Медь	67	70	88	120	120
	Алюминий	65	66	80	120	120
Металлические сетки	Медь, проволока диаметром 0,1мм ячейки размером 1×1 мм	65	55	50	42	32
	Сталь, проволока диаметром 0,1мм ячейки размером 1×1 мм	48	47	42	36	29,5

Для экранирования электромагнитного поля за счет отражения ЭМВ могут применяться и другие проводящие электрический ток материалы, такие, как углеродные волокна, проводящие полимеры и т.д. Недостатки таких экранов аналогичны недостаткам экранов, изготовленных из металлов и сплавов [5].

Явление отражения ЭМИ при использовании проводящих экранов довольно часто оказывает отрицательное влияние, связанное с формированием переотраженной волны, которая воздействует на экранируемый объект, вызывая изменение его параметров. Это обуславливает необходимость учитывать параметры экрана при разработке радиоэлектронных устройств, а также принимать специальные меры по защите биологических объектов [8]. Поэтому особое внимание уделяется разработке экранов и покрытий, эффективность которых достигается за счет поглощения электромагнитных излучений.

В конструкциях поглощающих ЭМИ экранов и покрытий используются явления рассеивания ЭМВ потери на проводимость при использовании проводящих материалов, а также магнитные и диэлектрические потери в среде, прямо пропорциональные значениям относительной диэлектрической (ϵ) и магнитной (μ) проницаемости материала. В идеальном случае величины ϵ и μ должны быть максимизированы и равны между собой, чтобы уменьшить уро-

вень отраженной волны. Для получения поглотителей ЭМВ используются ферриты, ферромагнитные материалы и диэлектрики [9]. Также ведутся разработки новых радиопоглощающих покрытий на основе сегнетоэлектриков, однако их эффективность еще невысокая, и они далеки от практического использования [10].

В связи с развитием технологии получения композиционных материалов, свойства которых могут варьироваться в широких пределах путем подбора материала связующего и наполнителя, особое внимание уделяется гетерогенным радиопоглощающим средам. Материалы для поглотителей ЭМИ получают методами порошковой металлургии и с использованием технологии композиционных материалов. В качестве исходного сырья применяются неорганические порошки и волокна, закрепленные в связующем на основе неорганических (оксидов алюминия, титана и др.) или органических (смолы, полимеры, пластмассы, парафины) материалов [5,6]. Такие материалы обладают как высокой эффективностью экранирования, так и большим значением коэффициента поглощения ЭМВ, однако часто их применение ограничено узким частотным диапазоном. Последние исследования в области разработки композиционных материалов направлены на расширение частотного диапазона электромагнитных экранов и получение многофункциональных конструкций [11]. Использование дисперсных растворов с управляемыми магнитными свойствами также представляется перспективным, однако еще далеко от практического применения из-за сложности синтеза, низкой технологичности, относительно невысокой стабильности или токсичности существующих магнитных жидкостей.

Одним из способов повышения эффективности поглощения ЭМВ является использование многослойных материалов, представляющих собой либо симметричные структуры, полученные чередованием слоев с одинаковыми электромагнитными характеристиками, либо градиентные материалы, в которых слои располагаются с увеличением электрических и магнитных потерь по мере удаления от границы раздела экран – свободное пространство, что позволяет улучшить согласование волнового сопротивления экрана с волновым сопротивлением среды распространения ЭМИ. В симметричных многослойных материалах подавление волны происходит за счет многократного переотражения ЭМИ внутри экрана. Градиентные материалы могут быть выполнены в виде или многослойных структур, или с непрерывным изменением параметров материала по глубине, причем параметры обращенной к источнику ЭМИ поверхности экрана подбираются таким образом, чтобы обеспечить необходимые отражающие характеристики, а общая эффективность определяется в основном свойствами материала внутри экрана.

Существующее многообразие материалов используется в различных сочетаниях в конструкциях экранов и поглотителей ЭМИ [5], число и функциональное назначение которых весьма велико. Следует отметить, что в большинстве случаев для обеспечения необходимых коэффициентов отражения и подавления ЭМВ требуется жесткая фиксация конструкции экрана, причем его параметры критически зависят от формоустойчивости конструкции и способа монтажа. Отдельным классом выделяются гибкие конструкции электромагнитных экранов, для изготовления которых должны использоваться материалы, обладающие, кроме заданных электромагнитных свойств, еще и определенными механическими характеристиками. Гибкость конструкции чаще всего обеспечивается за счет использования гибкой основы или связующего в композиционных материалах, в то время как подавление ЭМИ происходит за счет взаимодействия излучения с материалом наполнителя. Особый интерес представляет использование волокнистых материалов, отличающихся, с одной стороны, улучшенными механическими характеристиками и гибкостью, а с другой — позволяющих реализовать более высокую эффективность поглощения за счет использования особенностей распространения ЭМВ в волокнистых средах. Последние разработки в области конструирования гибких электромагнитных экранов и поглотителей ЭМИ, основанные на использовании оборудования легкой промышленности, показали их перспективность и высокую эффективность в СВЧ диапазоне [12-15].

Применение трикотажной технологии для изготовления электромагнитных экранов

При конструировании и изготовлении экранов из волокнистых материалов несомненным преимуществом является высокая технологичность таких изделий, которая совместно с высокой производительностью современного вязального оборудования и относительно невы-

сокой стоимостью как исходного сырья, так и процесса производства, обуславливает перспективность использования технологии машинного вязания полотен (трикотажа) для создания гибких конструкций экранов и поглотителей ЭМИ. Особенности трикотажной технологии позволяют создавать конструкции с повышенной прочностью, износостойкостью, воздухопроницаемостью и другими технологическими и эксплуатационными преимуществами.

Готовое полотно образуется соединением петель, полученных из нитей. Вид переплетения трикотажа определяется формой, размерами, расположением петель и связями между ними и является одним из наиболее существенных факторов, характеризующих структуру трикотажа и его свойства. От вида переплетения зависят прочность, растяжимость, упругость, толщина, вес полотна и ряд других механических и физических его свойств. Переплетения разделяются на две большие группы по распределению нити в полотне: основовязанный, когда нить прокладывается вдоль петельного столбика, и кругловязанный (кулирный), когда нить прокладывается вдоль петельного ряда (рис. 2). Каждый из способов создания полотна имеет свои недостатки и преимущества и подбирается в зависимости от требований, предъявляемых к готовому изделию.

Трикотажная технология характеризуется большим разнообразием возможных переплетений, позволяющих создавать полотна с объемными и пространственно-распределенными рисунками в широком интервале размеров и толщин. Преимущества технологии машинного вязания заключается в возможности формирования определенной пространственной структуры в едином технологическом цикле, в то время когда для тканых или нетканых полотен необходимо введение дополнительных технологических операций.

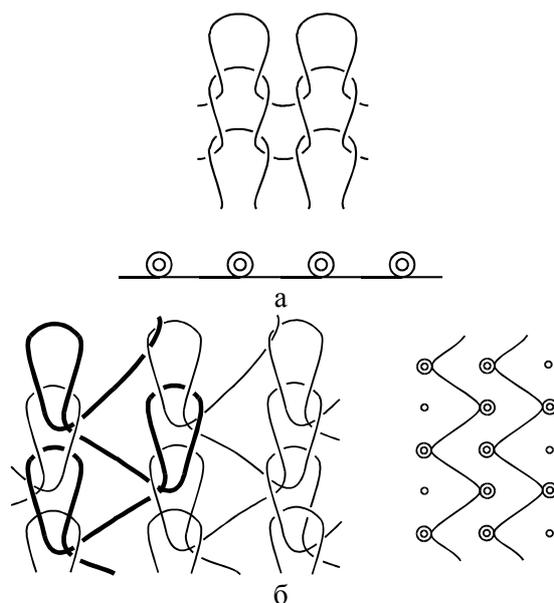


Рис. 2. Особенности строения основовязаного (а) и кругловязаного (б) трикотажных полотен

Использование металлических нитей для создания проводящих структур

Одним из наиболее широко распространенных технологических решений создания гибких электромагнитных экранов и защитной одежды является использование в структуре полотен материалов, обладающих высокой проводимостью и эффективностью экранирования: металлов. Металлические рисунки могут формироваться различными способами, такими, как использование металлических порошков, дисперсных металлосодержащих паст, красок и т.д., однако наиболее простой метод изготовления экранирующих материалов — формирование проводящих структур с помощью металлических проводников в виде комплексных нитей (рис.3) или микропровода.

Пространственная конфигурация проводящего материала в полотне формируется прокладыванием его вместо одной или нескольких нитей, заправленных в нитеводы трикотажной

вязальной машины. Этот способ используется для изготовления полностью металлических сеток, которые применяются в качестве отражающих элементов конструкций экранов, а также антенной техники [16], однако такие конструкции недолговечны при многократном изгибании.

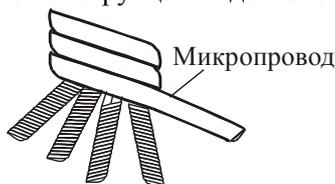


Рис. 3. Получение комплексной нити введением микропровода

Исследования экранов связаны с измерением эффективности экранирования (\mathcal{E}), т. е. с измерением напряженности электрической и магнитной составляющей электромагнитного поля в одной и той же точке экранируемого пространства до и после установки экрана. При этом для выяснения механизма подавления ЭМИ часто необходимо проводить измерения коэффициента отражения ЭМВ. Методика измерений и используемое оборудование в различных диапазонах частот имеют отличия, связанные с особенностями распространения радиоволн. Если в диапазоне частот до 1 ГГц измерения эффективности экрана проводятся по электрической и магнитной составляющей ЭМИ, то в СВЧ диапазоне частот удобно использовать измерители S-параметров четырехполюсников, позволяющие получать необходимую информацию об эффективности экрана, его отражающих и поглощающих свойствах.

Допущения, связанные с пренебрежением незначительным затуханием электромагнитного излучения в свободном пространстве (воздухе) по сравнению с ослаблением излучения материалом экрана, позволили использовать упрощенную методику измерения эффективности, при которой модуль коэффициента прямой передачи пассивного четырехполюсника $|S_{21}|$ принимается в качестве оценки эффективности экрана.

Для определения электромагнитных характеристик гибких полотен из различных материалов проводили измерения общей эффективности экранирования, а также коэффициентов отражения и поглощения электромагнитного излучения. Образцы материалов помещали между излучателем и приемником и измеряли напряженность электромагнитного поля или плотность потока энергии до и после установки экрана на пути ЭМИ в плоскости, перпендикулярной направлению распространения ЭМВ, учитывая преобразование фронта волны из сферического в плоский. Результаты измерений носят усредненный по всей поверхности полотна характер и сглаживались для исключения шумовых выбросов, обусловленных особенностями измерительного оборудования. Кроме того, производилась оценка коэффициентов отражения и поглощения электрической и магнитной составляющих поля в диапазоне частот от 0,1 до 1000 МГц.

Установлено, что трикотажные полотна с микропроводом подавляют ЭМИ радиочастотного диапазона в основном за счет отражения электрической составляющей электромагнитного поля, что соответствует теоретическим представлениям о принципе действия сетчатых металлических экранов.

Максимальное значение эффективности экранирования в радиочастотном диапазоне не превышает 30 дБ (рис. 4) вне зависимости от материала используемого микропровода, а применение таких материалов ограничено достаточно узкой полосой рабочих частот, в которой характеристики достаточно стабильны.

Немонотонная зависимость эффективности сетчатых экранов от частоты обуславливается в первую очередь влиянием индуктивности проводов и емкостными взаимосвязями между ними, что увеличивает реактивную составляющую сопротивления проводников. При повышении частоты вклад реактивного индуктивного сопротивления в общее сопротивление провода оказывается значительно больше активной части. Однако на эффективность экрана дополнительно оказывают влияние уменьшение переходных емкостных сопротивлений между проводами и поверхностный эффект.

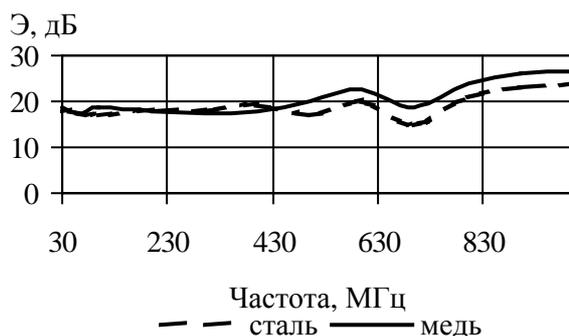


Рис. 4. Эффективность экранов на основе полотен из металлического провода

На СВЧ значительное влияние начинают оказывать геометрические размеры ячеек в сетке и заполненность ее металлическим материалом. При приближении длины волны к размерам отверстий в экране каждое из них становится излучателем, а эффективность сетки стремится к нулю. При этом повышение плотности сеток (уменьшение размеров промежутков между проводниками) позволяет увеличить эффективность экранирования, однако приводит к повышенной материалоемкости и ухудшает механические характеристики экранов.

Наиболее критичным параметром, определяющим экранирующие характеристики полотен с микропроводом, является технология формирования металлического рисунка [17]. При формировании рисунка из металлической нити или микропровода путем провязывания их совместно с ассистирующей нитью из синтетического волокна износостойкость и гибкость трикотажных полотен значительно увеличиваются, однако это негативно сказывается на эффективности таких экранов (рис. 5). При увеличении частоты эффективность таких полотен снижается и применение трикотажных экранов с сетчатой проводящей структурой ограничено.

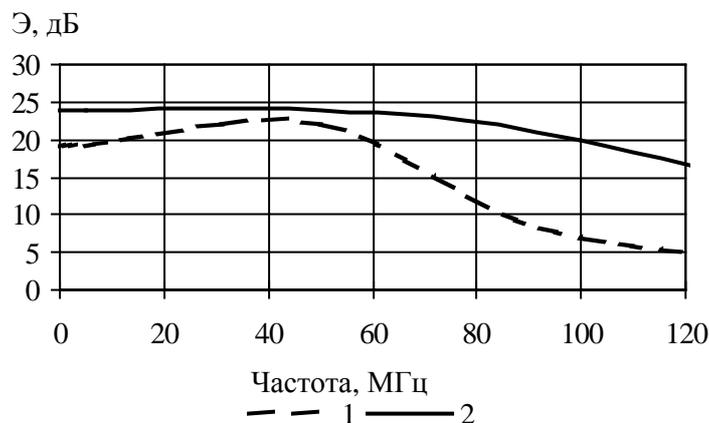


Рис. 5. Зависимость амплитудно-частотной характеристики эффективности экранов от строения полотна: 1 – микропровод провязан совместно с нитью; 2 - микропровод без ассистирующей нити

Синтез композиционных волокон химическим осаждением металлов из водных растворов

Для повышения эффективности и расширения рабочего диапазона частот в конструкциях экранов применяются различные композиционные материалы, обладающие преимуществами металлов с одной стороны и механическими характеристиками синтетических волокон с другой. Одним из перспективных способов создания эффективных радиопоглощающих материалов является использование ультрадисперсных материалов (УДМ) и создание нанокристаллических структур в полимерной матрице, свойства которых зависят еще и от размера морфологических элементов – малых частиц или кристаллитов [18]. Наиболее простыми и технологичными методами синтеза дисперсных частиц служат химические методы, позволяющие путем последовательных реакций получать материалы, проводимость, диэлектрическая и магнит-

ная проницаемость которых зависят от технологии синтеза. При этом обработка материалов может быть осуществлена как на уровне нитей, так и готового полотна в целом.

При выборе осаждаемых материалов необходимо учитывать химические и физические свойства их малоразмерных кристаллов (коррозионную стойкость, стабильность структуры и электрических и магнитных характеристик). С точки зрения обеспечения комплекса необходимых свойств и простоты технологии осаждения предпочтительным является осаждение ферромагнитных металлов подгруппы железа. Из них выбраны никель и кобальт из-за высокой стабильности и коррозионной стойкости, а также радиопоглощающих свойств композиционных волокон на их основе.

Синтез частиц никеля или кобальта происходит по практически одинаковым схемам, так как эти элементы обладают сходной кристаллической структурой, физическими и химическими свойствами. Восстановление протекает путем присоединения недостающих электронов от восстановителя, затем за короткое время атомы металла трансформируются в простейшие кластеры. При формировании кластеров из огромного количества формально возможных и различающихся числом и соотношением ионов и атомов в них образуется несколько комбинаций, соответствующих числу атомов, равному 1, 2, 3, 4, 8 и т.д., что обуславливается наиболее энергетически выгодными параметрами структуры. Особенностью формирования кластеров металлов с незаполненной d-оболочкой, к которым относятся никель и кобальт, является склонность этих металлов образовывать промежуточные и относительно устойчивые металлоорганические соединения.

В настоящее время известно и широко используется несколько технологий химической металлизации диэлектриков, основанных на осаждении металла из водных растворов солей [19]. При химическом осаждении металлов поверхность диэлектрической подложки должна быть подготовлена и каталитически активна, чтобы обеспечить протекание реакций разложения восстановителя и восстановления металла из комплекса. В качестве основы предложено использовать полиакрилонитрильные (ПАН) и целлюлозные волокна, отличающиеся доступностью, невысокой стоимостью и способностью подвергаться модифицированию [20]. Ультрадисперсные частицы в матрице волокон формируются путем химического восстановления металла из раствора с использованием в качестве катализатора палладия или центров металлизации, состоящих из кластеров самого осаждаемого металла.

В результате обработки волокно изменяет окраску и электрическую проводимость, которая возрастает с увеличением количества осаждаемого металла, волокно разрыхляется, имеет развитую поверхность. Электрические свойства материалов обычно характеризуются удельной электрической проводимостью или удельным электрическим сопротивлением. Удельное электрическое сопротивление материалов при содержании никеля 15 мг/см^2 полотна (17 мас.%) достигает величины $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, но затем увеличивается по логарифмическому закону, что обуславливается взаимодействием кластеров с кислородом окружающей среды (рис. 6). Начальное сопротивление кобальтсодержащих материалов не превышает величины $50 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Наблюдаемое различие в начальных уровнях электропроводности для материалов, содержащих одинаковое количество никеля или кобальта, объясняется различной степенью дисперсности осаждаемых металлов, что подтверждается результатами электронной микроскопии. Показано, что при осаждении кобальта образуются более мелкокристаллические осадки, обладающие большим электрическим сопротивлением по сравнению с никелем (рис. 7).

Для предотвращения окисления металлических кластеров предложено использовать изоляцию поверхностно-активным веществом (ПАВ), образующим оболочку вокруг защищаемого объекта. Основная идея разработанного метода стабилизации характеристик заключается в замещении кислорода на часть молекулы поверхностно-активного вещества и изоляции зоны реакции окисления от внешнего кислорода. Методика стабилизации кластерной структуры синтезированных материалов включает в себя сушку с последующей обработкой материала водными и неводными растворами высокомолекулярных ПАВ. Проведенные исследования позволили установить, что наиболее эффективной является стабилизация бутиловым спиртом. Герметизация высокомолекулярным маслом также достаточно эффективна, однако полученные образцы имеют более длительный период стабилизации.

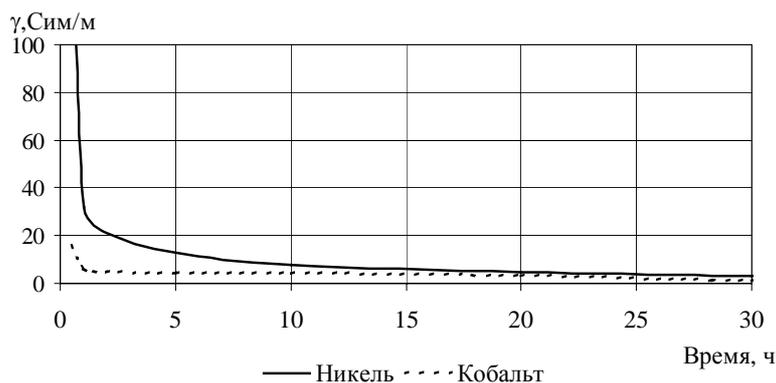


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности синтезированных металлов содержащих материалов от времени

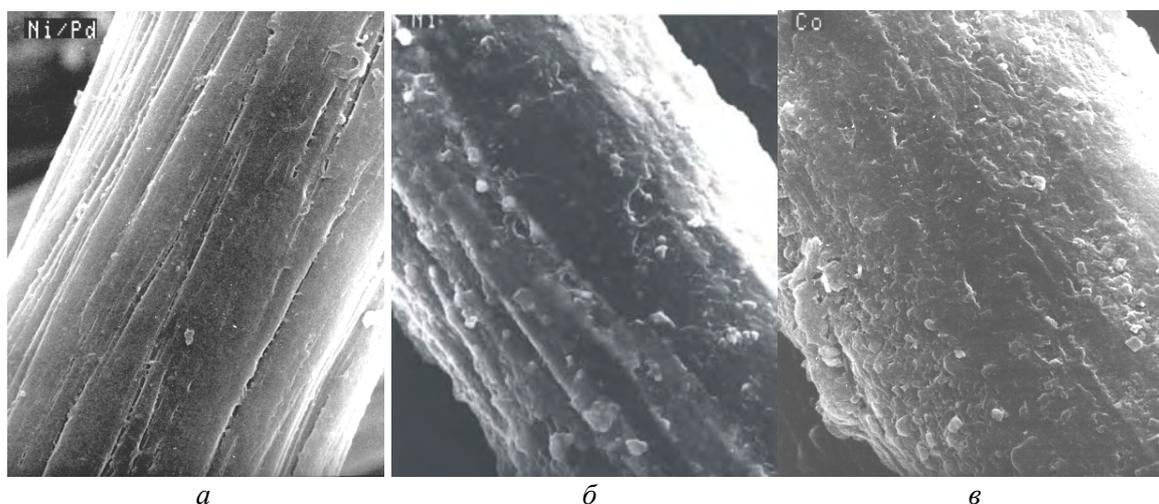


Рис. 7. Внешний вид ПАН волокон с покрытием из никеля, полученным с помощью палладиевой активации поверхности (а), а также с никель- (б) и кобальтсодержащим (в) покрытием, полученным путем сорбции ионов с восстановлением

Экранирующие свойства материалов исследовали в частотном диапазоне от сотен килогерц до сотен гигагерц. Трикотажные полотна из полиакрилонитрила сформированы комбинированным переплетением ластик-производная гладь, а из хлопка – простой гладью. В результате проведенных экспериментов было показано, что никельсодержащие материалы обладают экранирующими свойствами, причем эффективность экранирования повышается с увеличением частоты ЭМИ (рис.8). Эффективность подавления магнитной составляющей ЭМП оказалась не превышающей нескольких децибел, что обусловлено малой толщиной полотна по сравнению с рабочими длинами волн ЭМИ и слабыми магнитными свойствами материалов. В этом случае происходит подавление в основном электрической составляющей ЭМИ, обусловленное большой разницы волновых сопротивлений открытого пространства и материала образцов. При увеличении частоты происходит уменьшение глубины проникновения поля в материал, поэтому проводящие свойства материала определяются сопротивлением поверхностного слоя, но увеличиваются диэлектрические потери, что обуславливает повышение эффективности экранирования. Кроме того, сокращается радиус ближней зоны, что позволяет проводить измерения напряженности ЭМП и в дальней зоне.

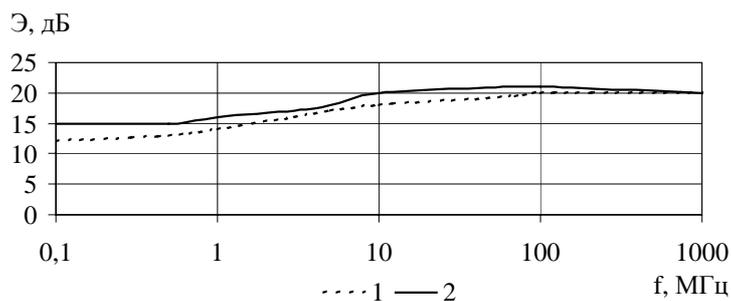


Рис. 8 Эффективность подавления ЭМИ никельсодержащими материалами, синтезированными: по палладиевой методике (1); по сорбционной методике (2)

В диапазоне свыше 1 ГГц для измерений использовали линейку векторных анализаторов цепей. При сравнении характеристик материалов, синтезированных по различным методикам, обнаружена разница в эффективности подавления ЭМИ (рис. 9). Материалы, полученные с использованием палладирования, имеют более высокий коэффициент отражения ЭМИ, обусловленный преимущественной локализацией осажденного металла на поверхности волокон. При этом толщина поверхностного слоя на частоте 1 ГГц не превышает 0,01 мм, а свойства экрана определяются характеристиками границы раздела "воздух-материал экрана".

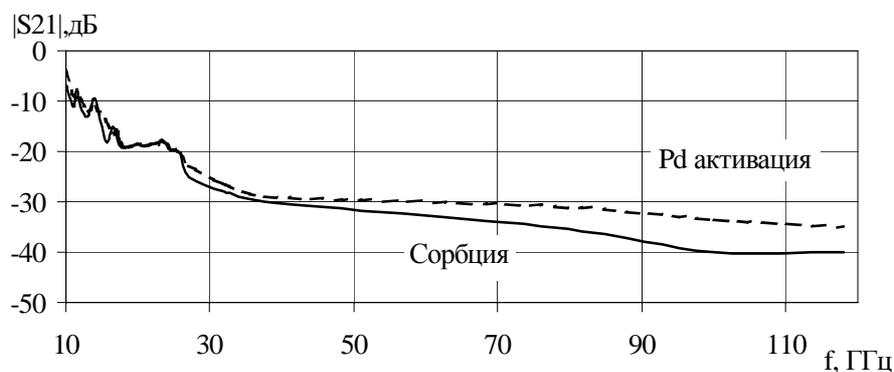


Рис. 9. Коэффициент передачи никельсодержащих полотен

Для кобальтсодержащих материалов эффективность экранирования гораздо ниже и не превышает уровня 20 дБ в диапазоне частот 20-100 ГГц, однако даже гладкие полотна из таких материалов достаточно хорошо согласованы со свободным пространством. Коэффициент отражения кобальтсодержащих материалов не превышает -10 дБ, амплитудно-частотные зависимости модулей коэффициентов отражения и передачи покрытий из кобальтсодержащих волокон в диапазоне 1-118 ГГц носят нерезонансный характер. Показано, что использование кобальтсодержащих материалов для изготовления согласующего слоя многослойного радиопоглопителя позволяет получать покрытия, эффективность которых достигает 70 дБ.

Вакуумное осаждение металлов на поверхность пористых органических материалов

Получить структуры и покрытия на поверхности волокнистых материалов можно также с помощью технологии вакуумного распыления материалов [21]. Процессы ионно-лучевого и ионно-стимулированного магнетронного распыления являются наиболее перспективными, так как позволяют получать покрытия из металлов, сплавов и диэлектриков с высокой адгезией покрытия к подложке при малых температурных нагрузках. Высокая плотность точечных дефектов и активных центров зародышеобразования приводит к тому, что структура покрытий, полученных методами ионно-лучевого распыления, характеризуется малым размером зерен при повышенной плотности упаковки. Кроме того, технология ионно-лучевого распыления отличается высокой производительностью.

Нанесение покрытия осуществлялось на вакуумной установке ВУ-2Мп, оборудованной двумя двухлучевыми ионными источниками. Перед напылением рабочая камера откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па и затем проводилась ионная очистка поверхности подложки (трикотажного полотна). Пленку Ni получали распылением Ni мишени ионно-лучевым источником при параметрах разряда $U_p=5$ кВ, $I_p=200$ мА, рабочее давление в камере $P=2 \cdot 10^{-2}$ Па. Толщина слоя никеля составляла 0,1 мкм. Полученные покрытия обладают хорошей адгезией к подложке, отличаются стабильностью электрофизических свойств, не деградируют с течением времени.

Трикотажная основа – подложка, на которую наносился никель, производилась на кулрном трикотажном оборудовании по технологической схеме, обеспечивающей формирование полотен с гладкими поверхностными лобовыми слоями и объемной структурой.

Установлено, что электромагнитные свойства гибких экранов на трикотажной основе зависят от толщины и материала нанесенного покрытия, материала, из которого изготовлена трикотажная основа, и технологии нанесения покрытия. Проведенные измерения показали, что электрическое сопротивление нанесенной пленки повышается при увеличении толщины осажденного материала, при толщине покрытия 0,1 мкм поверхностное сопротивление полотен весьма велико и составляет десятки МОм.

При исследовании экранирующих свойств трикотажных полотен комбинированного переплетения ластик-гладь, на лицевую сторону которых было нанесено покрытие, содержащее тонкие слои никеля, было обнаружено уменьшение коэффициента отражения материалов при падении ЭМИ с ненапыленной стороны полотна. Установлено, что при использовании такой конструкции экран отражает в среднем в 1,4 раза меньше электромагнитной энергии, чем в случае установки трикотажного полотна напыленной стороной к источнику (рис.10). При этом отмечено, что эффективность такого экрана повышается незначительно по сравнению с падением электромагнитной волны на лицевую сторону полотна. В диапазоне нижних частот такие экраны имеют низкую эффективность, связанную с тем, что толщина нанесенного покрытия гораздо меньше поверхностного слоя, поэтому сплошные тонкие пленки только частично отражают электрическую составляющую ЭМИ. В этом случае сопротивление покрытий велико, они не проявляют магнитных свойств, благодаря чему не создается большой разницы характеристических сопротивлений свободного пространства и материала экрана, но соответственно уменьшается эффективность. Такие экраны оказываются эффективными в СВЧ диапазоне на частотах, превышающих несколько ГГц.

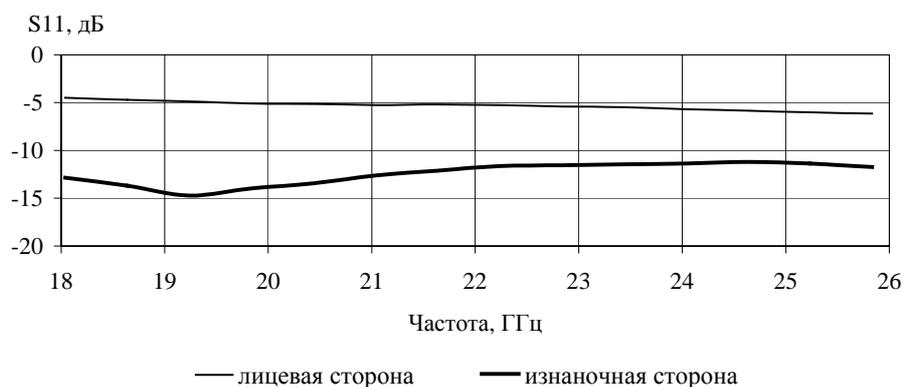


Рис. 10. Коэффициент отражения машинно-вязаных полотен с никелевым покрытием, полученным методом вакуумного распыления

При нанесении металлических покрытий на пористую волокнистую матрицу методом распыления возможно создание градиентной проводящей структуры, позволяющей уменьшить отражение ЭМИ за счет плавного перехода от волнового сопротивления среды распространения ЭМВ к характеристикам металлизированного слоя. Формирование геометрически неоднородной поверхности полотна, на которую наносится покрытие, позволяет дополнительно создавать пространственно-распределенные структуры, содержащие рассеивающие элементы. Применение волокнистых материалов в конструкциях электромагнитных экранов позволяет

получать гибкие модульные покрытия пониженной толщины и массы с анизотропией электрических и магнитных свойств по толщине.

Формирование пористых матриц для фиксации жидких радиопоглощающих материалов

Особым классом радиопоглощающих материалов являются жидкие среды с потерями. Такие среды могут быть реализованы на основе водных или неводных растворов, содержащих добавки для увеличения магнитных и диэлектрических потерь, проводимости, а также улучшения эксплуатационных характеристик готовых изделий. Использование в качестве основы такого вещества, как вода, имеет перспективы, обусловленные ее высокой диэлектрической проницаемостью (около 80) и соответственно диэлектрическими потерями, возможностью введения различных добавок и синтеза частиц из растворимых солей. Кроме того, при эксплуатации экранов необходимо иметь информацию о влиянии факторов окружающей среды, одним из которых является влажность, на их экранирующие и радиопоглощающие характеристики.

Основной проблемой использования жидких сред является пространственная фиксация и стабилизация жидкости, сохранение ее свойств на весь период эксплуатации. Она может быть решена, например, с использованием капиллярного эффекта, фиксирующего жидкость в мало-размерных порах. Пористые волокнистые материалы представляют собой относительно недорогую и технологичную основу для фиксации жидких сред методом пропитки. Они обладают высокой влагоемкостью, которая зависит от материала волокон и конструкции полотна и может варьироваться в широких пределах.

Были разработаны специальные конструкции трикотажных полотен и составы жидких растворов для формирования гетерогенных элементов электромагнитных экранов. Исследования влияния толщины и структуры волокнистой матрицы показали, что рабочий диапазон частот, в котором обеспечивается эффективное подавление ЭМВ, расширяется за счет формирования на поверхности полотен рассеивающих неоднородностей пирамидальной формы (рис. 11).

Изучено взаимодействие электромагнитных волн с машинно-вязаными полотнами комбинированных видов переплетений, пропитанными жидкими средами. В качестве измерительной аппаратуры в диапазоне частот 27-36 ГГц использовался измеритель КСВН панорамный Р2-65 (ГКЧ), а в диапазоне частот 80-115 ГГц - генератор РГ4-14. В обоих частотных диапазонах были задействованы блок индикаторный Я2Р-70 и волноводная измерительная линия с двумя рупорными антеннами.

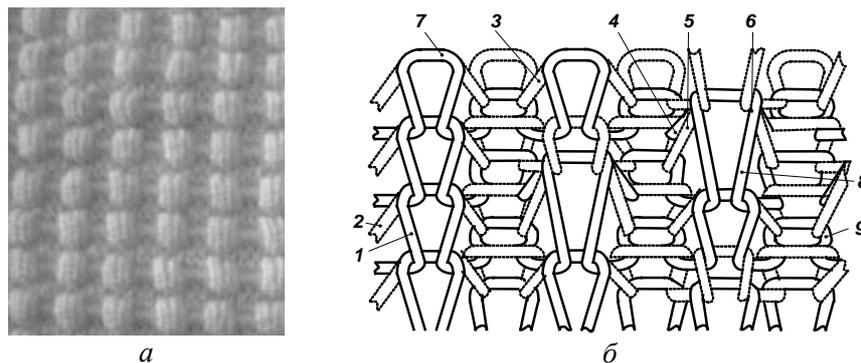


Рис. 11. Структура (а) и внешний вид (б) полотна с псевдопирамидальными неоднородностями на лицевой поверхности

Результаты измерений показывают перспективность использования пропитанных в жидких средах волокнистых пористых материалов для поглощения ЭМИ СВЧ диапазона. Использование пропитки волокон трикотажного экрана водой увеличивает количество поглощаемой в материале энергии ЭМИ и практически не влияет на его отражающие свойства. Машинно-вязанные полотна, пропитанные водой, обеспечивают затухание ЭМИ до 25 дБ, причем поглощающие свойства дистиллированной воды лучше по сравнению с водопроводной, отраже-

ние от которой обусловлено ее проводимостью. Увеличить коэффициент ослабления (более 35 дБ) возможно путем применения растворного наполнителя на основе водных растворов солей с добавками. Использование составного наполнителя для таких материалов позволяет повысить эффективность до 40–45 дБ. Амплитудно-частотные характеристики таких экранов представлены на рис. 12.

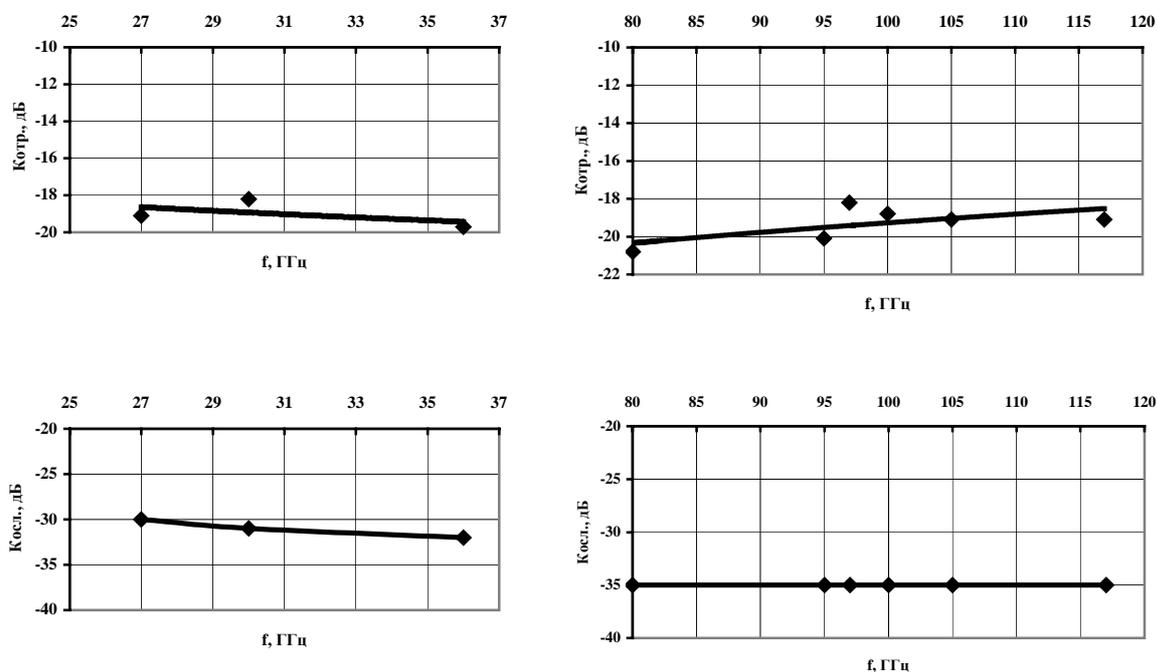


Рис. 12. Коэффициенты отражения и ослабления электромагнитных экранов на основе машинно-вязаных полотен с жидкими средами

Использование различных составов растворных наполнителей позволяет регулировать значение коэффициента отражения для конструкций с геометрическими неоднородностями в пределах 10–26 дБ, а для конструкций с гладкой поверхностью — в диапазоне 8–16 дБ.

Разработка широкополосных поглотителей электромагнитного излучения

Расширение рабочего диапазона частот поглотителей ЭМИ достигают как за счет использования специальных материалов, так и путем применения конструктивных решений. Среди возможных конструкций поглотителей наиболее эффективными и оптимальными с точки зрения массогабаритных характеристик являются многослойные системы. Перспективной является многослойная конструкция с градиентом электрических и магнитных свойств по толщине, каждый последующий слой которой имеет больший коэффициент отражения и более высокую эффективность экранирования ЭМИ. Обычно эффективность таких систем увеличивается с повышением частоты и особое внимание уделяется подавлению низких частот, которое обеспечивается за счет увеличения эффективной толщины покрытия и формирования рассеивающих ЭМВ геометрических неоднородностей на поверхности поглотителя, обращенной к источнику излучения.

Многослойные радиопоглощающие конструкции градиентного типа на основе металлоорганических волокон

Исследовались многослойные трикотажные конструкции, сформированные сшиванием отдельных слоев в виде полотен из композиционных никель- и кобальтсодержащих волокон, полученных на основе полиакрилонитрила или целлюлозы. Конструкция представляла собой два сопряженных полотна, где для сравнения изменялся порядок следования слоев. Сравнение

характеристик конструкций приведено на рис. 13. Полученный вид характеристик связан с особенностями свойств слоев: при падении ЭМИ на границу раздела сред в случае, если в качестве первого слоя выступает полотно из никельсодержащего материала, имеющее высокий коэффициент отражения, происходит значительное отражение электромагнитной энергии от первого слоя. Когда в качестве первого слоя выступает кобальтсодержащий материал с низким коэффициентом отражения, то отражение от границы раздела Co-Ni меньше, чем от границы воздух-Ni, а отраженное излучение дополнительно поглощается кобальтсодержащим слоем. Отмечено, что эффективность многослойной градиентной конструкции выше, чем суммарная эффективность отдельных слоев.

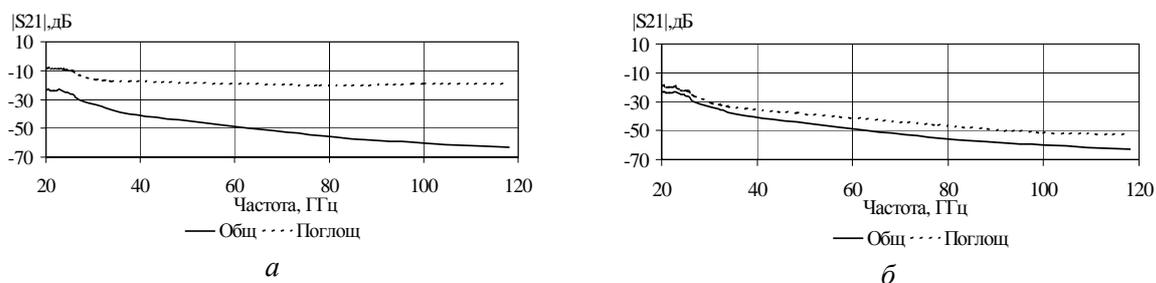


Рис. 13. Характеристики экранов в зависимости от их конструкции: *а* — конструкция с кобальтсодержащим согласующим слоем; *б* — конструкция с никельсодержащим согласующим слоем

На основе полученных данных разработаны многослойные конструкции радиопоглощающих покрытий, где в качестве согласующего слоя выступает трикотажное полотно, обладающее наиболее низким коэффициентом отражения и лучше согласованное со средой распространения ЭМИ. Рабочим слоем является полотно с высокой электропроводностью и эффективностью подавления ЭМИ. Для повышения общей эффективности конструкции дополнительно может вводиться отражающий слой, который возвращает прошедшее через экран излучение. При этом отраженная от последнего слоя энергия дополнительно поглощается в рабочем и согласующем слоях.

Конструкции с рассеивающими неоднородностями на поверхности

Исследование различных конструкций позволило получить поглотитель следующего типа: согласующий слой – кобальтсодержащий ПАН, сопротивление которого 150 Ом·м, коэффициент отражения не хуже –10 дБ в диапазоне частот 18-118 ГГц; рабочий слой – полотно на основе волокон с наноразмерными кластерами никеля или жидкими растворами; в качестве третьего слоя использовано напыление пленки никеля в вакууме. Сопряжение слоев производится путем сшивания их между собой, что позволяет облегчить конструкцию и сохранить ее воздухопроницаемость и гибкость, которая обуславливается гибкостью каждого из слоев. В результате комбинации полотен различной структуры, использования металлоорганических волокон и формирования разноразмерных псевдопирамидальных поверхностных неоднородностей (рис.14) реализованы покрытия общей толщиной несколько сантиметров с эффективностью экранирования ЭМИ до 70 дБ в частотном диапазоне от десятков МГц до сотен ГГц. Линейные размеры, форма и расположение неоднородностей на рассеивающей поверхности зависят от конкретной области применения экранов, используемых материалов и диапазона частот.

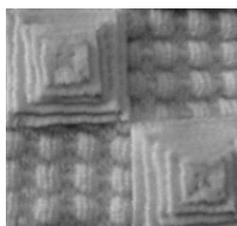


Рис. 14. Фрагмент гибкой модульной конструкции

Разработанные поглотители могут выпускаться в виде отдельных гибких модулей, легко стыкующихся один с другим, а также могут быть реализованы в виде конструкций однократного применения на основе легко утилизируемых волокнистых материалов.

Применение гибких электромагнитных экранов и радиопоглотителей

Гибкие электромагнитные экраны находят широкое применение не только для "классических" целей подавления нежелательных излучений электронной техники, а также актуальны и в других областях, таких, как экологическая защита живых организмов от вредного воздействия электромагнитного излучения, создание одежды и накидок специального назначения, подавление электромагнитного канала утечки информации и защита устройств обработки информации от электромагнитного воздействия. Отдельным направлением является использование таких материалов в военном деле при конструировании и модернизации изделий электроники, а также для снижения заметности объектов и повышения их помехозащищенности. Особое внимание уделяется использованию радиопоглотителей в конструкциях авиационной техники, надводных и подводных кораблей, где большое количество электронной аппаратуры сконцентрировано на ограниченной площади судна. Актуальной проблемой в настоящее время является электромагнитная маскировка наземных объектов с помощью материалов, способных снизить дальность обнаружения подвижных и неподвижных радиолокационных целей в широком диапазоне частот, включая оптический, инфракрасный и радиочастотный. Использование волокнистых материалов позволяет реализовать новые оригинальные устройства и конструкции, не имеющие аналогов в мировой практике.

Заключение

Проблема разработки новых материалов и технологий создания гибких и мобильных электромагнитных экранов с повышенной эффективностью и широкополосностью весьма актуальна, особенно в настоящее время, когда электромагнитные ресурсы широко используются, число действующих радиоэлектронных средств постоянно увеличивается, разрабатываются новые виды электромагнитного оружия, что приводит к обострению проблем экологической защиты живых организмов, электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств, обеспечения защиты информации, скрытности объектов и др.

Современные электромагнитные экраны и радиопоглотители изготавливаются на основе композиционных высокоэффективных материалов. Рассмотрены перспективные методы изготовления гибких электромагнитных экранов и радиопоглощающих покрытий на основе машинно-вязаных полотен. В качестве сырья для таких полотен предложено использовать волокнистые материалы. Показана возможность использования трикотажной технологии для создания наборных элементов гибких конструкций экранов электромагнитного излучения. Разработана технология формирования упорядоченных геометрических неоднородностей в едином технологическом цикле на поверхности машинно-вязаных полотен с использованием прессовых и комбинированных переплетений.

Описаны методики синтеза волокнистых композиционных никель- и кобальтсодержащих материалов путем химического восстановления ионов металлов из водных растворов с последующей стабилизацией электрофизических свойств синтезированных материалов поверхностно-активными веществами. Рассмотрены их структурные, электрические и микроволновые характеристики.

Разработаны объемные конструкции экранов электромагнитного излучения, содержащие в качестве наборных слоев машинно-вязаные полотна из волокнистых материалов. На основе таких конструкций получены радиопоглотители с коэффициентом отражения до -25 дБ и эффективностью 10-70 дБ в диапазоне частот от десятков МГц до сотен ГГц.

NOVEL MATERIALS FOR ELECTROMAGNETIC SHIELDS

L.M. LYNKOV, V.A. BOGUSH, T.V. BORBOTKO, E.A. UKRAINETS, T.V. KOLBUN

Abstract

New materials and technologies for electromagnetic shields fabrication were presented. Special attention was given to synthesis of composite metalloorganic fibers and application of knitting technology for manufacture of electromagnetic wave absorbers and shields. This paper describes a method of fabrication and properties of the materials on the base of synthetic fibers with nanosize metals and alloys incorporation. We present analysis of radioabsorbers design. The modular broadband electromagnetic absorbers and shields were developed and tested. Possible applications of new materials and structures for shielding of harmful electromagnetic radiation effects and unwanted radiation of electronic devices were discussed.

Литература

1. Асаенок И.С., Валенко В.С., Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Колбун Н.В. // Междунар. науч.-техн. конф. "Медэлектроника-2002". М., 2002. С. 68-70.
2. Лыньков Л.М., Прищепа С.Л., Богуш В.А., Соловьев В.В. Охрана труда и промышленная экология. Методы и средства экранирования электромагнитного излучения. Мн., 2000. 106 с.
3. Лыньков Л.М., Соловьев В.В., Борботько Т.В. Безопасность эксплуатации источников электромагнитных полей. Мн., 2002. 74 с.
4. Особая роль системы "миллиметровые волны – водная среда" в природе / Н.И. Синицин, В.И. Петросян, В.А. Елкин и др. // Биомедицинская радиоэлектроника. 1998. № 1. С. 47-51.
5. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Глыбин В.П. и др. Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения / Под ред. Л.М. Лынькова. Мн., 2000. 284 с.
6. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. М., 1982.
7. Дроздов Н.Г., Никулин Н.В. Электроматериаловедение. М.:Высш. шк., 1973.
8. Богуш В.А., Борботько Т.В., Гусинский А.В. и др. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты / Под ред. Л.М. Лынькова. Мн., 2003. 398 с.
9. ГОСТ 30381-95 ССБТ. Поглотители электромагнитных волн для экранированных камер. Общие технические требования. Мн., 2000. 24 с.
10. Пирумов В.С., Алексеев А.Г., Айзикович Б.В. // Зарубежная радиоэлектроника. 1994. №6. С.2-8.
11. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Борботько Т.В., Колбун Н.В. // Докл. БГУИР. 2003. Т. 1, № 2/1. С.92-101.
12. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богуш В.А. // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 6. С. 106-107.
13. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богуш В.А., Борботько Т.В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 3. С. 120-122.
14. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богуш В.А., Прокопович Д.Н. // Радиотехника и электроника. 1999. Вып. 24. С. 102-105.
15. Glybin V., Lynkov L., Bogush V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructure: Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1999. С. 251-254.
16. Боровков В.В., Тимашев А.В. // Теория и практика ресурсосберегающей технологии трикотажного производства и компьютерные методы его технологической подготовки: Тез. докл. конф. М., 1993. С. 21.
17. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Титович Н.А., Петрова В.А. // Изв. Бел. инж. акад. 1997. № 1(3)/3. С. 253-255
18. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Глыбин В.П., Селиверстова Т.С. // Материалы, технологии, инструмент. 1998. Т.3, № 2. С. 61.
19. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова; Под ред. В.В. Свиридова. Мн.: Университетское. 1987. 270 с.
20. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Глыбин В.П., Селиверстова Т.С. Патент РБ № 6118.
21. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Завадский С.М., Сеньковец Е.А. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 15. С. 55-60.
22. Лыньков Л.М., Богуш В.А., Прокопович Д.Н., Петрова В.А. // Изв. Бел. инж. акад. 1999. № 1(7)/2. С. 195-196
23. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Гусинский А.В., Колбун Н.В. // Докл. БГУИР. 2003. Т. 1, № 2. С. 139-141.

УДК 537.311.322

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИЛИЦИДЫ: СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.Б. ФИЛОНОВ, Л.И. ИВАНЕНКО, Д.Б. МИГАС, В.Л. ШАПОШНИКОВ,
А.В. КРИВОШЕЕВА, А.Е. КРИВОШЕЕВ, В.Е. БОРИСЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*INFN and Dipartimento di Scienza dei Materiali, Universita di Milano-Bicocca
via Cozzi 53, 20125 Milano, Italy*

*Leibniz-Institute of Solid State and Materials Research
POB 27 01 16, D 01171 Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 19 ноября 2003

В обзоре обобщены результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований электронных, оптических и транспортных свойств полупроводниковых силицидов за последние годы. Представлены новые сведения о свойствах систем β -FeSi₂, ReSi_{1,75}, Ru₂Si₃, а также обнаруженной недавно фазы RuSi₂. Даны рекомендации по практическому использованию полупроводниковых силицидов в современной электронике.

Ключевые слова: полупроводниковые силициды, зонная структура, оптические и транспортные свойства.

Полупроводниковые силициды вот уже более десяти лет являются объектом исследования в Центре нанoeлектроники и новых материалов нашего университета. Интерес к этим материалам стимулируется их хорошей технологической совместимостью с кремнием и возможностью выбора среди них полупроводников с шириной запрещенной зоны от 0,07 до ~ 2 эВ, что делает их перспективными для изготовления практически всех полупроводниковых приборов. Вместе с этим использование полупроводниковых силицидов в электронике пока ограничено экспериментами по их применению в фотоэлектрических и термоэлектрических преобразователях, светоизлучающих структурах. Сдерживающим фактором является недостаточная изученность их свойств. В связи с этим целью наших научных изысканий стало исследование фундаментальных электронных и оптических свойств полупроводниковых силицидов. Данный обзор обобщает проведенные нами теоретические расчеты и эксперименты с акцентом на результаты, полученные после публикации нашей монографии [1].

Электронные и оптические свойства полупроводниковых силицидов

Основные расчеты зонной структуры и оптических свойств проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием современных квантово-механических методов: метода линейной комбинации маффин-тин орбиталей (ЛМТО) и метода присоединенных плоских волн (ППВ). Детали расчетов приведены в оригинальных работах [2-14]. К основным результатам расчетов, представленных ниже, можно отнести: определение общего характера зонной структуры и характеристику основных переходов в районе уровня

Ферми; анализ волновых функций соответствующих экстремальных (минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны) энергетических состояний в некоторых точках высокой симметрии зоны Бриллюэна; общий характер зависимости от энергии мнимой (ε_2) и действительной (ε_1) части диэлектрической функции; определение других важных оптических характеристик соединений. Для силицидов некоторых металлов также будут приведены данные по изоструктурным им германидам с последующим обсуждением свойств новых перспективных тройных и четверных соединений на базе данных материалов.

Дисилициды хрома ($CrSi_2$), молибдена ($MoSi_2$), вольфрама (WSi_2). $CrSi_2$ и изоструктурные метастабильные фазы $MoSi_2$ и WSi_2 принадлежат к пространственной группе D_6 гексагональной структуры с параметрами решетки a и c , равными 0,4431, 0,6364; 0,4642, 0,6529; и 0,4610, 0,6415 нм для силицидов хрома, молибдена и вольфрама соответственно. Максимум валентной зоны расположен в точке L , в то время как минимум зоны проводимости находится в точке M зоны Бриллюэна. Величины прямого перехода в точке L для всех трех соединений имеют один порядок и составляют 0,41, 0,36 и 0,43 эВ для $CrSi_2$, $MoSi_2$ и WSi_2 соответственно. В то же время величина непрямого перехода существенно ниже для дисилицидов молибдена и вольфрама по сравнению с дисилицидом хрома. Соответствующие значения равны 0,29 эВ для $CrSi_2$ и 0,07 эВ для $MoSi_2$ и WSi_2 . Таким образом, все исследуемые материалы относятся к классу узкозонных полупроводников. Анализ плотности электронных состояний показал, что вблизи уровня Ферми преобладают d -компоненты металла, в то время как вблизи дна валентной зоны — s - и p -орбитали кремния. Из этого можно заключить, что прямой переход в точке L , образованный в основном d -электронами металла, будет обладать низкой интенсивностью [2-4].

Расчитанные оптические свойства дисилицида хрома хорошо коррелируют с результатами других теоретических и экспериментальных работ. Значение статической диэлектрической проницаемости для дисилицида хрома равно 26,6. Малая величина ε_2 и, как следствие, осцилляторная сила межзонных переходов вблизи запрещенной зоны не позволяют говорить о применимости данного материала в качестве излучающего элемента. Однако, поскольку ширина запрещенной зоны $CrSi_2$ соответствует длине волны излучения в 4,3 мкм, он может применяться в качестве фотодетекторов ИК излучения с длиной волны, большей этого значения.

Силицид рения ($ReSi_{1,75}$). Устойчивая фаза полупроводникового силицида рения имеет стехиометрический состав $ReSi_{1,75}$ и обладает триклинной решеткой с пространственной группой $P1$ со следующими параметрами: $a = 0,3138$, $b = 0,312$, $c = 0,767$ нм и $\alpha = 89,90^\circ$. Данное соединение характеризуется непрямым переходом 0,16 эВ, где максимум валентной зоны находится в точке Γ , а минимум зоны проводимости — в точке S (рис. 1).

Первый прямой переход, равный 0,30 эВ, расположен в точке S . Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными оптических и электрофизических измерений.

Минимум зоны проводимости в точке S в основном характеризуется d -электронами рения (60 %) с добавкой p - (27 %) и d - (11 %) электронов кремния. Максимум валентной зоны в точке Γ практически полностью определяется d -электронами рения (90 %). В противовес этому максимум валентной зоны в точке S лишь на 25 % состоит из d -электронов рения с добавкой 14 % p -электронов рения с основным вкладом (41 %) p -состояний кремния. На основании этого сделан вывод о том, что оптический переход в точке S не будет запрещен в дипольном приближении [5-7].

Расчет оптических свойств силицида рения $ReSi_{1,75}$ показал анизотропию оптических функций по оси поляризации света c по сравнению с осями a и b . Соединение обладает крайне низким значением ε_2 (менее 10 % от максимального значения) в области переходов между экстремумами зон, которое начинает возрастать после 1 эВ и имеет максимум лишь на уровне 4 эВ, что соответствует переходам между более удаленными состояниями с низким значением осцилляторной силы. Однако, обладая непрямым переходом в 0,16 эВ, $ReSi_{1,75}$ может быть использован для проектирования детекторов излучения ИК диапазона с длиной волны, большей 8 мкм, что подтверждено на практике.

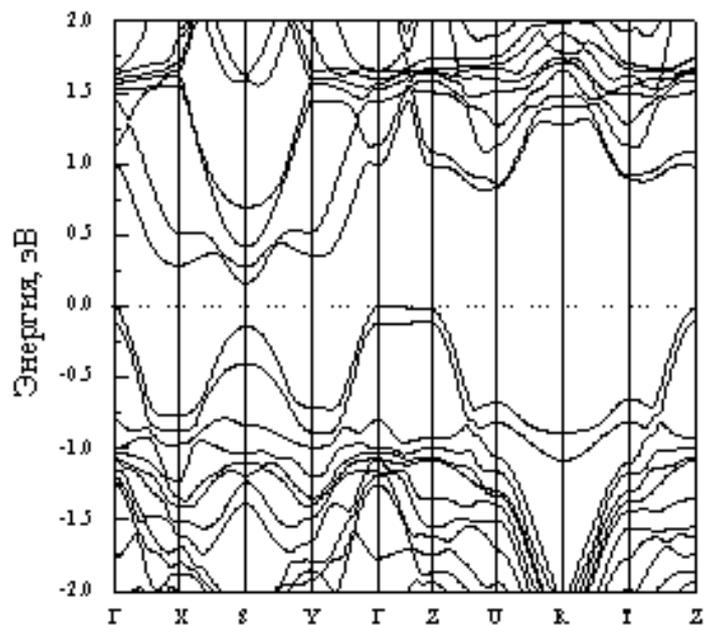


Рис. 1. Зонная структура силицида рения $\text{ReSi}_{1.75}$

Дисилициды железа ($\beta\text{-FeSi}_2$) и осмия (OsSi_2). Полупроводниковая фаза $\beta\text{-FeSi}_2$ принадлежит к пространственной группе $Cmca$ орторомбической кристаллической структуры с постоянными решетки $a = 0,9863$, $b = 0,7791$, $c = 0,7833$ нм. Расчеты проводились для ее базоцентрированной модификации [8-10]. Полученный энергетический спектр дисилицида железа вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна представлен на рис. 2.

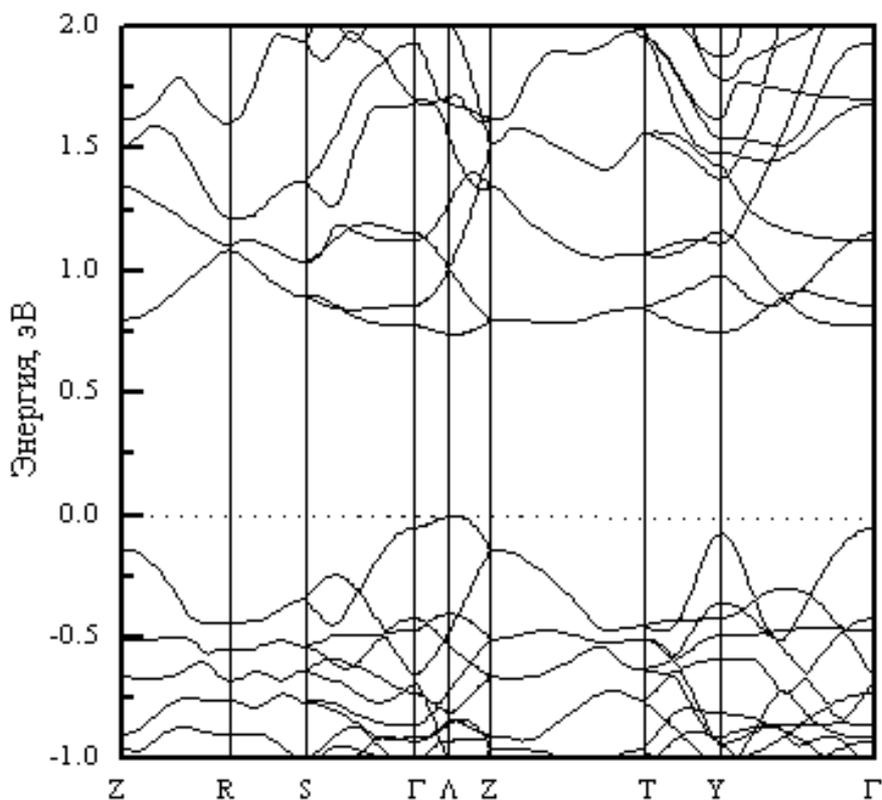


Рис. 2. Зонная структура $\beta\text{-FeSi}_2$

Как видно из зонной диаграммы, дисилицид железа характеризуется прямым переходом, равным 0,74 эВ, который находится в Λ точке, что является серединой отрезка Γ -Z. К особенностям данного энергетического спектра можно отнести второй прямой переход в точке Y , величина которого составила 0,83 эВ.

Более детальный анализ экстремумов зон показал, что минимум зоны проводимости смещен из Λ точки. Энергетическая разница (между точкой Λ и глобальным минимумом) составила всего лишь несколько мэВ. Такая разница уже сравнима с погрешностью, даваемой самим методом, поэтому в данном случае можно констатировать лишь то, что в окрестности Λ точки дисперсия первой зоны проводимости очень мала. Еще одной особенностью полученного энергетического спектра дисилицида железа можно назвать двухдолинную структуру как валентной зоны, так и зоны проводимости.

Анализ орбитального состава волновых функций в экстремумах зон показал, что собственные состояния в минимумах зоны проводимости практически полностью характеризуются d -электронами атомов железа. Максимум валентной зоны в точке Λ также определен Fe- d -состояниями. Таким образом, прямой переход в точке Λ , равный 0,74 эВ, запрещен в дипольном приближении, а особенности, наблюдаемые при исследовании оптических характеристик в районе 0,73-0,76 эВ, можно интерпретировать как область, где перекрываются прямые и непрямые переходы с малой интенсивностью в окрестности точки Λ . Характер волновых функций в точке Y для валентной зоны (по отношению к Λ точке) существенно изменился, так как вес p -состояний атомов железа и кремния значительно возрос. В данном случае вероятность оптического перехода достаточно высока и можно сделать вывод, что данный прямой переход 0,83 эВ, находящийся в Y точке, идентифицировался в экспериментальных работах как прямой.

На рис. 3 представлены ε_2 и ε_1 в сравнении с экспериментальными данными для эпитаксиальной пленки с ориентацией [100].

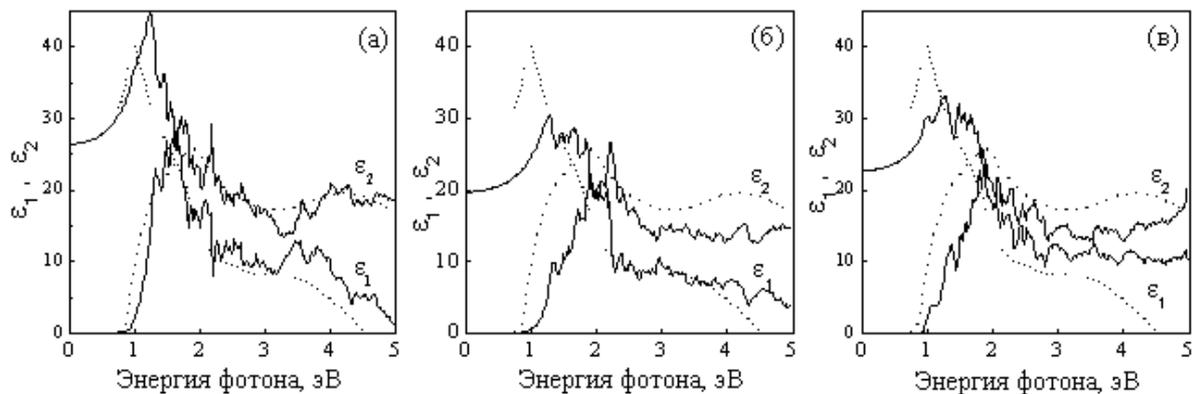


Рис. 3. Реальная и мнимая части диэлектрической функции (ε_1 и ε_2) для β -FeSi₂

Полученные результаты свидетельствуют о наличии двух областей межзонных переходов с высокой интенсивностью, обусловленных главным образом p - d -переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости как в атомах железа, так и кремния. Первая область находится в районе 1,7 эВ, а вторая, соответствующая диапазону энергий около 4,1 эВ, является следствием эффекта анизотропии оптических свойств дисилицида железа и наблюдается только для [100] ориентированных эпитаксиальных пленок и монокристаллов.

Проведено моделирование электронных свойств дисилицида осмия изоструктурного β -FeSi₂ (постоянные решетки $a = 1,014$, $b = 0,811$, $c = 0,822$ нм) [11, 12]. Обнаружено, что данное соединение характеризуется непрямым переходом 0,95 эВ между максимумом валентной зоны в точке Λ и минимумом зоны проводимости в точке Y . В отличие от дисилицида железа, где наблюдались два прямых перехода в точках Λ и Y , причем первый из них был закрыт в дипольном приближении, в OsSi₂ существует только один прямой переход в точке Y , равный 1,14 эВ, который разрешен в дипольном приближении.

Теоретически полученное значение 0,95 эВ несколько меньше экспериментального – $1,4 \pm 0,1$ эВ. Это можно объяснить влиянием так называемых корреляционных эффектов. Хорошо известно, что методы функционала электронной плотности производят недооценку энергетических зазоров. Однако в случае с дисилицидом железа было достигнуто довольно хорошее соответствие (по крайней мере, разница оказалась около 40 мэВ) между экспериментально полученными и теоретически вычисленными значениями. Данный эффект объясняется тем, что соответствующие волновые функции в точках экстремумов зон были в основном определены *d*-электронными состояниями атомов железа и подвержены практически одинаковому корреляционному сдвигу. Для дисилицида осмия существенен вклад и других электронных состояний (*Si-p*, *Si-d*, *Os-p*) в характер волновых функций в энергетическом диапазоне возле запрещенной зоны (главным образом первой зоны проводимости).

Таким образом, на базе представленных результатов можно сделать вывод, что характер перехода тройных соединений $(\text{Fe}_x\text{Os}_{1-x})\text{Si}_2$ будет изменяться от квазипрямозонного ($\beta\text{-FeSi}_2$) к непрямозонному (OsSi_2) с варьруемой шириной запрещенной зоны от 0,73 до 0,95 эВ. Первый разрешенный оптический переход со значительной осцилляторной силой существует в точке *Y* в диапазоне от 0,87 до 1,14 эВ.

Силициды рутения (Ru_2Si_3) и осмия (Os_2Si_3). Силицид рутения Ru_2Si_3 , а также изоструктурный ему германид рутения Ru_2Ge_3 принадлежат к орторомбической структуре *Pbcn* с постоянными решетки $a = 1,1057$, $b = 0,8934$, $c = 0,5533$ нм для Ru_2Si_3 и $a = 1,1436$, $b = 0,9238$, $c = 0,5716$ нм для Ru_2Ge_3 [13]. Зонный спектр Ru_2Si_3 вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна представлен на рис. 4.

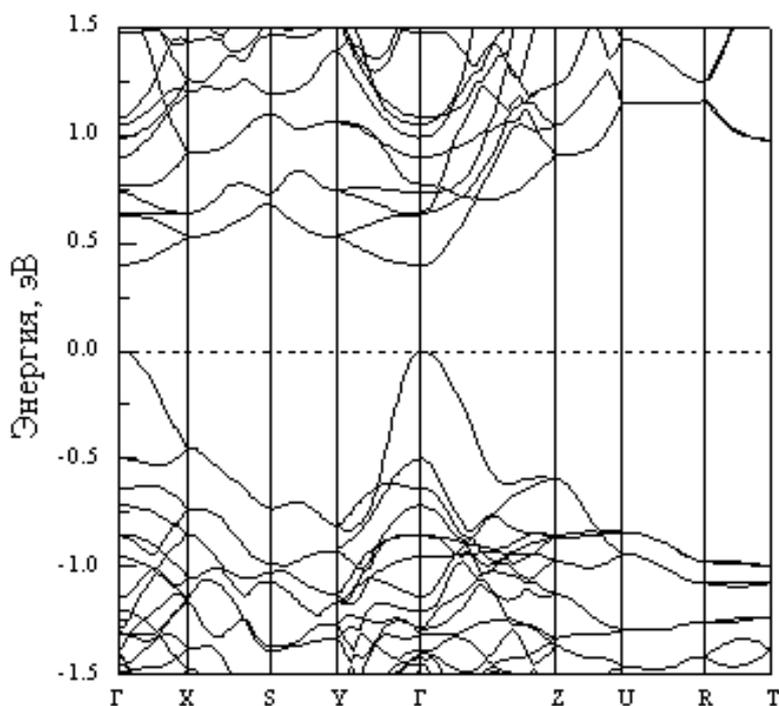


Рис. 4. Зонная структура силицида рутения Ru_2Si_3

Силицид рутения характеризуется прямым переходом в точке Γ с величиной 0,41 эВ, что хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов других авторов. Качественно представленная зонная структура практически совпадает с аналогичными, полученными в рамках методов ЛППВ и ЛМТО. Анализ орбитального состава экстремумов зон в точке Γ показал, что собственные состояния минимума зоны проводимости в основном определяются *d*-электронами рутения. Особенностью также является то, что максимум валентной зоны характеризуется заметным вкладом *p*-электронов кремния, который достигает 51 %. В отличие от гексагональных дисилицидов металлов шестой группы, где экстремумы зон практически полностью определяются *d*-электронами металла, в Ru_2Si_3 , как и в $\text{ReSi}_{1,75}$, существенную роль иг-

рают p -электроны кремния. Это говорит о возможности влияния обменно-корреляционных эффектов и, как следствие, некоторой недооценке ширины запрещенной зоны методом ЛМТО по сравнению с экспериментальными данными.

В области переходов между экстремумами зон значение мнимой части диэлектрической функции остается очень малым и начинает возрастать после 1 эВ с максимумами на уровне 2,0 и 4,2 эВ и минимумом на уровне 3,3 эВ. Эти данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами. На основании спектра действительной части диэлектрической функции определено значение статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 , которое составило 16,5.

Германид рутения Ru_2Ge_3 характеризуется непрямым переходом с величиной 0,31 эВ. Максимум валентной зоны расположен в точке Γ , в то время как минимум зоны проводимости по сравнению с изоструктурным силицидом сместился в точку Y . Величина первого прямого перехода в этом соединении в точке Γ составила 0,33 эВ. Первая зона проводимости в точке Y практически плоская в направлениях Γ - Y и Γ - X . Поскольку разница между собственными значениями прямого и непрямого перехода в Ru_2Ge_3 составляет всего 0,02 эВ, что сравнимо с погрешностью метода, то нельзя однозначно определить характер этого соединения и можно говорить о квазипрямозонном полупроводнике.

Качественно результаты, полученные для двух изоструктурных соединений осмия Os_2Si_3 и Os_2Ge_3 , подобны приведенным выше с соответственно значительно большими величинами ширины запрещенной зоны [14].

Таким образом, показано, что изоструктурные силициды (германиды) рутения и осмия являются прямозонными (квазипрямозонными) полупроводниками соответственно с шириной запрещенной зоны 0,41 (0,3) и 0,95 (0,9) эВ. Приведенные данные отвечают общей тенденции, обозначая, что германиды имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с изоструктурными им силицидами для одного и того же металла. Кроме того, необходимо отметить, что на базе тройных и четверных соединений указанных металлов возможно получение новых полупроводниковых материалов с широко варьируемой шириной запрещенной зоны.

Новое бинарное соединение в системе рутений-кремний: RuSi_2

До сих пор считалось, что в системе рутений-кремний среди фаз, обогащенных кремнием, существует только одно соединение, а именно Ru_2Si_3 [15]. Сравнение фазовых диаграмм систем Ru-Si и Os-Si показало, что моносилицидная MeSi и обогащенная кремнием Me_2Si_3 фазы существуют для обоих соединений, в то время как дисилицид MeSi_2 ($\text{Me}=\text{Ru}, \text{Os}$) отсутствует в случае с рутением. Это несколько необычно, если принять во внимание, что ковалентные радиусы атомов рутения и осмия практически равны и эти соединения показывают 100%-ную растворимость. Приемлемое объяснение этого факта состоит в том, что RuSi_2 является метастабильной фазой и его синтез представляет определенную сложность. Недавно нами были обнаружены однофазные включения дисилицида рутения RuSi_2 размером около 500 нм в монокристаллах Ru_2Si_3 , выращенных посредством зонной плавки [16].

Поскольку вследствие малого размера преципитатов их структурные характеристики не анализировались, было проведено компьютерное моделирование их свойств с использованием методов псевдопотенциала и присоединенных плоских волн. Были проанализированы три структурных типа по аналогии с FeSi_2 : тетрагональная ($P4/mmm$) α -фаза, орторомбическая ($Cmca$) β -фаза и кубическая ($Fm3m$) γ -фаза с 3, 24 и 3 атомами в ячейке соответственно [17].

Рассчитанные плотности электронных состояний (ПЭС) представлены на рис.5.

Очевидно, что α - и γ -фазы должны демонстрировать металлический характер подобно аналогичной FeSi_2 -фазе [18]. Отличительной особенностью ПЭС является то, что в случае α - RuSi_2 уровень Ферми соответствует минимуму состояний, в то время как для γ - RuSi_2 он расположен в локальном максимуме. Полные ПЭС β -фазы говорят о том, что это должен быть полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 0,5 эВ.

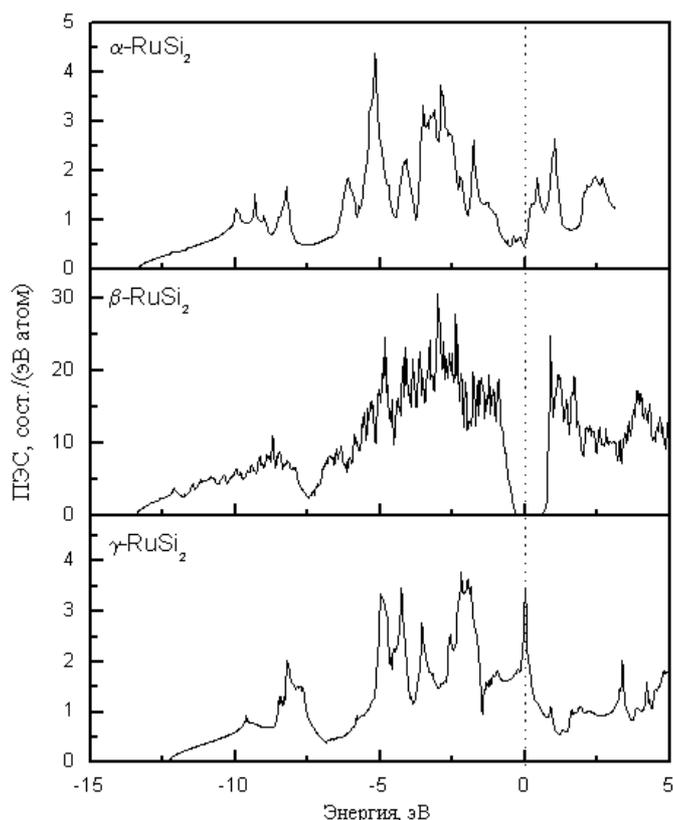


Рис. 5. Полные плотности электронных состояний дисилицида рутения

Транспортные свойства

Не менее важным как для расширения знаний о явлениях переноса заряда и энергии в полупроводнике, так и с точки зрения практического применения полупроводниковых силицидов в микроэлектронике является исследование транспортных свойств носителей заряда. Основные закономерности поведения носителей заряда в полупроводниковых силицидах могут быть сформулированы следующим образом.

Основными носителями заряда в полупроводниковых силицидах являются дырки [1]. Природа дефектов, ответственных за *p*-тип проводимости, остается неизвестной. Переход к *n*-типу проводимости возможен при легировании материала элементом с большим числом *d*-электронов у примесного металла. При этом *энергия активации* большинства примесей *n*- и *p*-типа варьируется в пределах 0,05-0,14 эВ.

Зависимость *электропроводности* полупроводниковых силицидов от температуры можно разделить на три интервала, типичных для примесных полупроводников: низкотемпературную область примесной проводимости, возникающей вследствие ионизации примесных атомов; область истощения примесей, в которой все примесные атомы ионизированы, но еще не происходит заметного возбуждения собственных носителей; высокотемпературную область собственной проводимости.

Все электрические параметры полупроводниковых силицидов, в том числе температура перехода к собственной проводимости, существенно зависят от их кристаллической структуры. Значение *электросопротивления* при комнатной температуре для поликристаллических пленок на порядок выше, чем значение этого параметра для монокристаллов. К примеру, сопротивление поликристаллических слоев дисилицида железа β -FeSi₂ составляет 0,5-1,0 Ом·см, а монокристаллов, выращенных методом химического транспорта, — 0,1 Ом·см [19, 20]. *Концентрации носителей заряда* относительно велики и лежат в области 10^{18} - 10^{20} см⁻³ для поликристалли-

ческих пленок, будучи на порядок меньше для монокристаллических образцов. Следует отметить, что речь идет о так называемых "комнатных" величинах. Концентрация носителей заряда при низких температурах значительно ниже и составляет для $\beta\text{-FeSi}_2$ 10^{15} см^{-3} при 70 К [19].

Эффект анизотропии транспортных свойств между a и c направлениями кристаллической решетки зафиксирован нами экспериментально для полупроводникового силицида рения [21]. Объяснение данному феномену было получено в результате расчета зонной структуры данного силицида, когда было показано, что значение эффективной массы электрона в направлении a в несколько раз превышает ее значение в направлении c [22].

Одним из важнейших параметров, определяющих транспортные свойства полупроводниковых материалов, является *подвижность носителей заряда*. Экспериментально ее можно получить с помощью измерений Холл-эффекта, кроме того, рассчитать теоретически, если известны основные *механизмы рассеяния*. До сих пор нам не удалось получить образцы с подвижностью, превышающей $40 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ($\beta\text{-FeSi}_2$), хотя в литературе можно встретить гораздо большие значения данного параметра, вплоть до $370 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ($\text{ReSi}_{1.75}$) [18]. Температурная зависимость подвижности, исследованная нами экспериментально и рассчитанная теоретически, приведена на рис.6 для монокристаллов полупроводниковых силицидов железа, рения и рутения [19, 22-25].

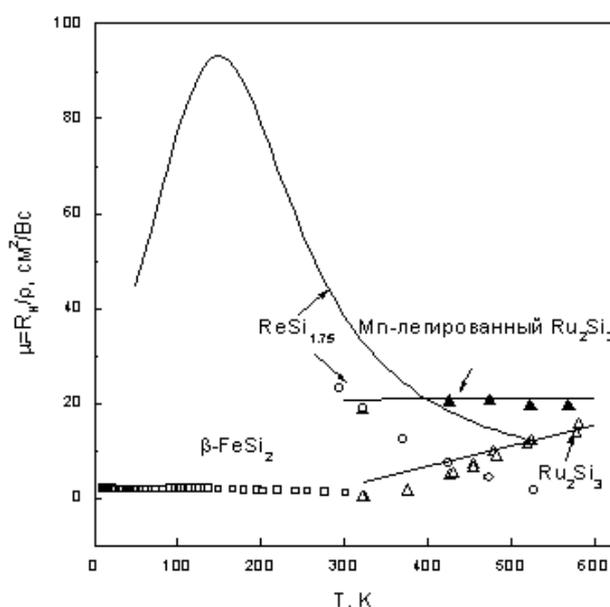


Рис.6. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в полупроводниковых силицидах (на вставке – данные в логарифмическом масштабе)

Экспериментальные образцы монокристаллов дисилицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$ были получены в процессе химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортного агента [26]. В качестве исходного материала использовался порошок кремния и железа с чистотой 99,9999 и 99,998% соответственно. Полученные кристаллы имели игольчатую форму, их размеры достигали 20 мм в длину и 1-2 мм в диаметре. Монокристаллы полупроводникового силицида рения и рутения Ru_2Si_3 были синтезированы методом зонной плавки с применением оптического нагрева из исходных материалов: рений — 99,9, рутений — 99,98 и кремний — 99,9999%. Полученные образцы имели форму стержня диаметром 6-8 мм и длиной 4-6 см. Для экспериментальных исследований были подготовлены образцы в виде параллелепипедов размером 2x5x10 мм.

Характер изменения подвижности с температурой зависит от того, какие процессы определяют рассеяние. Эти процессы включают в себя рассеяние акустическими фононами, оптическими фононами, нейтральными и ионизированными центрами и дислокациями. Когда несколько механизмов рассеяния имеют сравнимые скорости, результирующая подвижность

равна $\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}$, где μ_i определяется конкретным механизмом рассеяния. Сравнение экспериментально наблюдаемых зависимостей с теорией дает возможность оценить вклад различных механизмов рассеяния носителей заряда в электропроводность.

На рис.6 показана температурная зависимость подвижности для кристаллов дисилицида железа различной степени чистоты. Подвижность носителей заряда имеет максимум в районе 50К. Из рисунка видно, что значение подвижности сильно зависит от качества образцов. В области 200К подвижность подчиняется зависимости T^{-n} . Для образцов, приготовленных из наиболее чистых материалов, значение $n = 3,6$, т. е. подвижность в этой области определяется не только рассеянием на акустических фононах, следовательно, в рассмотрение должны быть включены более сложные механизмы. Для всех кривых при низких температурах подвижность дырок в монокристаллах β -FeSi₂, определяется рассеянием на ионизированной примеси. Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что температурная зависимость подвижности дырок в β -FeSi₂ может быть объяснена влиянием акустических и неполярных оптических фононов как основных механизмов рассеяния при температурах начиная со 100 К [27].

Значение холловской подвижности носителей заряда для монокристаллов силицида рения ReSi_{1.75} при комнатной температуре не превышает 30 см²/(В·с), что значительно ниже тех оценок, которые приводятся в печати. Выше 300 К подвижность пропорциональна температуре с коэффициентом пропорциональности $-3/2$, т. е. рассеяние на акустических фононах является основным механизмом рассеяния носителей заряда в данной области.

Для нелегированного силицида рутения Ru₂Si₃ определяющим механизмом рассеяния в исследованном температурном диапазоне является рассеяние на ионизированных примесях, легирование марганцем приводит к увеличению подвижности в 2 раза, подвижность при этом пропорциональна T^0 , что соответствует рассеянию на нейтральных примесях.

Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что при низких температурах в полупроводниковых силицидах определяющим является рассеяние на ионизированных или нейтральных примесях, характеризующееся зависимостью $\mu \sim T^{3/2}$ либо $\mu \sim T^0$ соответственно. Рассеяние на акустических колебаниях решетки ($\mu \sim T^{-3/2}$) преобладает при более высоких температурах, как правило, выше комнатной. Ниже 100 К имеет место "вымораживание" свободных носителей, которое может быть описано в рамках статистики Ферми.

Благодаря высокой термической стабильности и стойкости к химическим обработкам *практическое использование* транспортных свойств полупроводниковых силицидов лежит в области термоэлектричества. Основные усилия при этом сфокусированы на поиске материала с высокой термоэлектрической эффективностью $Z=S^2/\rho\lambda$, где S – коэффициент Зеебека (термо-э.д.с.), ρ – электрическое сопротивление материала; λ – теплопроводность. В то время как величина ZT для большинства термоэлектрических материалов, используемых в настоящее время, не превышает единицы, существуют теоретические расчеты, в которых ZT для силицидов рутения и рения может превышать этот предел [18].

Для того чтобы оценить перспективы применения полупроводниковых силицидов в термоэлектричестве, мы исследовали экспериментально и рассчитали теоретически коэффициент Зеебека для нескольких соединений. На рис. 7 приведены характерные температурные зависимости S для силицидов железа и рутения [28-30].

Легированные хромом монокристаллы дисилицида железа β -FeSi₂ были получены методом химического транспорта, а чистые и легированные марганцем монокристаллы силицида рутения Ru₂Si₃ – методом зонной плавки. Практически во всем исследованном температурном диапазоне основными носителями заряда в β -FeSi₂ являются дырки, что подтверждает данные холловских измерений. При низких температурах коэффициент Зеебека у дисилицида железа характеризуется сильно выраженным фонон-драг эффектом, который становится более заметным в образцах, выращенных из более чистых материалов. Абсолютное значение S превышает 500 мкВ/К в широком температурном интервале. Нелегированные образцы Ru₂Si₃ показывают два типа проводимости. Коэффициент Зеебека для монокристаллов Ru_{1-x}Mn_xSi_{1.5} является по-

ложительным во всем исследованном температурном интервале, достигая максимального значения 450 мкВ/К при 500 К. Величина $ZT_{(800\text{ К})}$ составляет соответственно 0,20 и 0,27 для чистых и легированных марганцем кристаллов Ru_2Si_3 . И хотя по сравнению с наиболее популярными в настоящее время материалами, используемыми в термоэлектричестве PbTe и Si-Ge , нам не удалось достигнуть заметного прогресса, высокие значения коэффициента Зеебека силицидов железа и рутения открывают определенные перспективы для использования данных материалов в новых, альтернативных источниках энергии – термогенераторах [31].

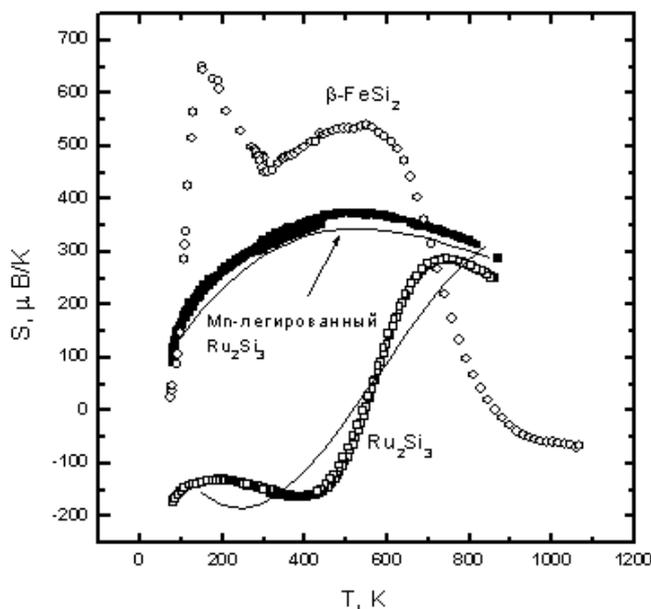


Рис.7. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для $\beta\text{-FeSi}_2$ и Ru_2Si_3

Заключение

Результаты последних теоретических и экспериментальных исследований фундаментальных электронных, оптических и транспортных свойств полупроводниковых силицидов показали, что подобные полупроводники имеют неплохие перспективы использования в современной электронике. В то же время выяснилось и наличие ряда ограничений. К настоящему моменту, например, не найдено эффективных излучателей среди прямозонных (Ru_2Si_3 и соответствующие тройные соединения) и почти прямозонных ($\beta\text{-FeSi}_2$, $\beta\text{-RuSi}_2$) силицидов. Это является существенным ограничением в случае объемных силицидов, обусловленное неподходящим орбитальным составом состояний вблизи зазора. Возможность радикального изменения свойств в наноразмерных структурах вследствие поверхностных эффектов и эффектов квантового ограничения остается привлекательной, но до сих пор непроверенной идеей. В то же время большинство узкозонных полупроводниковых силицидов имеют свойства, указывающие на возможность их использования в детекторах излучения. Благодаря хорошей совместимости силицидов с кремниевой технологией они представляют собой перспективные материалы для использования в термоэлектрических приборах, являющихся компонентами интегральных схем. В настоящее время материалы, базирующиеся на $\beta\text{-FeSi}_2$ и Ru_2Si_3 , кажутся подходящими для использования в термоэлектричестве. Соответственно их энергетическому зазору, а также термической стабильности и стойкостью к коррозии они могут использоваться в генераторах, работающих в температурном диапазоне 500–900 К.

Среди других перспектив использования полупроводниковых силицидов следует отметить спинтронику и квантовые компьютеры. Магнитные свойства силицидов остаются пока практически неисследованными, однако в благоприятном случае совмещение кремниевых и силицидных устройств может привести к прорыву в технологии электронной обработки информации.

Авторы выражают благодарность профессорам С. Мантлу, Л. Миглио, Е. Аружанову, а также доктору Х. Ланге и доктору Г. Беру за их интерес к нашей работе и за полезные замечания и обсуждения. Авторы признательны Министерству образования и Фонду фундаментальных исследований Республики Беларусь за финансовую поддержку проведенных исследований в рамках грантов 1996-2004 гг.

SEMICONDUCTING SILICIDES: PROPERTIES AND ASPECTS OF APPLICATION

A.B. FILONOV, L.I. IVANENKO, D.B. MIGAS, V.L. SHAPOSHNIKOV,
A.V. KRIVOSHEEVA, A.E. KRIVOSHEEV, V.E. BORISENKO

Abstract

The review summarizes results of theoretical simulation and experimental investigation of electronic, optical and transport properties that have been performed in the past years for semiconducting silicides. New information about properties of β -FeSi₂, ReSi_{1.75}, Ru₂Si₃ systems as well as recently found RuSi₂ phase is presented. Prospects for practical applications of semiconducting silicides are discussed.

Литература

1. *Borisenko V. E.* (ed.). *Semiconducting Silicides*. Berlin.: Springer, 2000.
2. *Filonov A. B., Tralle I. E., Dorozhkin N. N. et al.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. Vol.186. P.209-215.
3. *Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A.V., Krivosheev A.E., Filonov A.B., Borisenko V.E.* // *Microelectronic Engineering*. 2002. Vol.64. P.219-223.
4. *Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошеев А.Е., Филонов А.Б., Борисенко В.Е.* // *ФТП*. 2003. Т.37. С.402-407.
5. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N., Borisenko V.E., Lange H., Heinrich A.* // *Europhysics Letters*. 1999. Vol.46. P.376-381.
6. *Мигас Д. Б., Шапошников В. Л., Филонов А. Б., Дорожкин Н. Н., Борисенко В.Е.* // *Докл. НАН Беларуси*. 2000. Vol.44. P.54-56.
7. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E., Heinrich A.* // *Microelectronic Engineering*. 2000. Vol.50. P.249-255.
8. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N., Petrov G.V., Borisenko V.E., Henrion W., Lange H.* // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol.79. P.7708-7712.
9. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V. E., Henrion W., Rebien M., Stauss P., Lange H., Behr G.* // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. P. 4410-4414.
10. *Filonov A.B., Borisenko V.E., Henrion W., Lange H.* // *Journal of Luminescence*. 1999. Vol.80. P.479-484.
11. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol.70. P.976-977.
12. *Migas D.B., Miglio L., Henrion W., Rebien M. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol.64. P.75208.
13. *Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L. et al.* // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol.60. P.16494-16498.
14. *Migas D.B., Miglio L., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 2002. Vol.231. P.171-180.
15. *Th. B. Massalski (ed.)* *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, OH. 1990. P.3254.
16. *Ivanenko L., Behr G., Spinella C.R., Borisenko V. E.* // *J. of Crystal Growth, Letter to the Editor*. 2002. Vol.236. P.572.
17. *Samsonov G.V., Vinitskii I.M.* *Handbook of Refractory Compounds*. New York:IFI/Plenum, 1980.
18. *Moroni E.G., Wolf W., Hafner J., Podloucky R.* // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol.59. P.12860.
19. *Brehme S., Ivanenko L., Tomm Y., Reinsperger G.-U. et al.* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. Vol.402. PP.355-360.
20. *Tomm Y., Ivanenko L., Irmischer K., Brehme St. et al.* // *Materials Science & Engineering B*. 1996. Vol.37. PP.215-218.
21. *Ivanenko L., Shaposhnikov V., Filonov A., Behr G. et al.* // *Book of Abstracts of the European workshop "Materials for Advanced Metallization" MAM 2002*. Vaals, the Netherlands. 3-6 March 2002. PP.121-122.

22. *Ivanenko L., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al. // Microelectronic Engineering. 2002. Vol.64, N.1-4. PP.225-232.*
23. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. // Microelectronic Engineering. 2003. Vol.70/2-4. PP.209-214.*
24. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V. et al. // Book of Abstracts of the European workshop "Materials for Advanced Metallization". MAM, 2003. La Londe les Maures, France. 9-12 March 2003. P.21.*
25. *Souptel D., Behr G., Ivanenko L., Vinzelberg H., Schumann J. // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol.244. PP.296-304.*
26. *Behr G., Ivanenko L., Vinzelberg H., Heinrich A. // Thin Solid Films. 2001. Vol.381, No2. PP.276-281.*
27. *Filonov A.B., Tralle I.E., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. // Phys. Stat. Sol B. 1997. Vol.203. PP.183-187.*
28. *Heinrich A., Griessmann H., Behr G., Ivanenko K., Schumann J., Vinzelberg H. // Thin Solid Films. 2001. Vol.381, No.2. PP.287-295.*
29. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V., Krivosheev A. et al. / to be published in IEEE Trans-CPMT-A (2003).*
30. *Ivanenko L., Filonov A., Shaposhnikov V., Krivosheev A. et al. // Book of Abstracts of The 22nd International Conference on Thermoelectrics ICT 2003. La Grande Motte, France. August 17-24. Vol. B6.*
31. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Krivosheeva A., Filonov A.B. et al. // Abstracts of the International Union of Materials Research Societies: International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003). October 8-13 2003. Yokohama, Japan. Vol.C-7.*