



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники

Учебная программа дисциплины

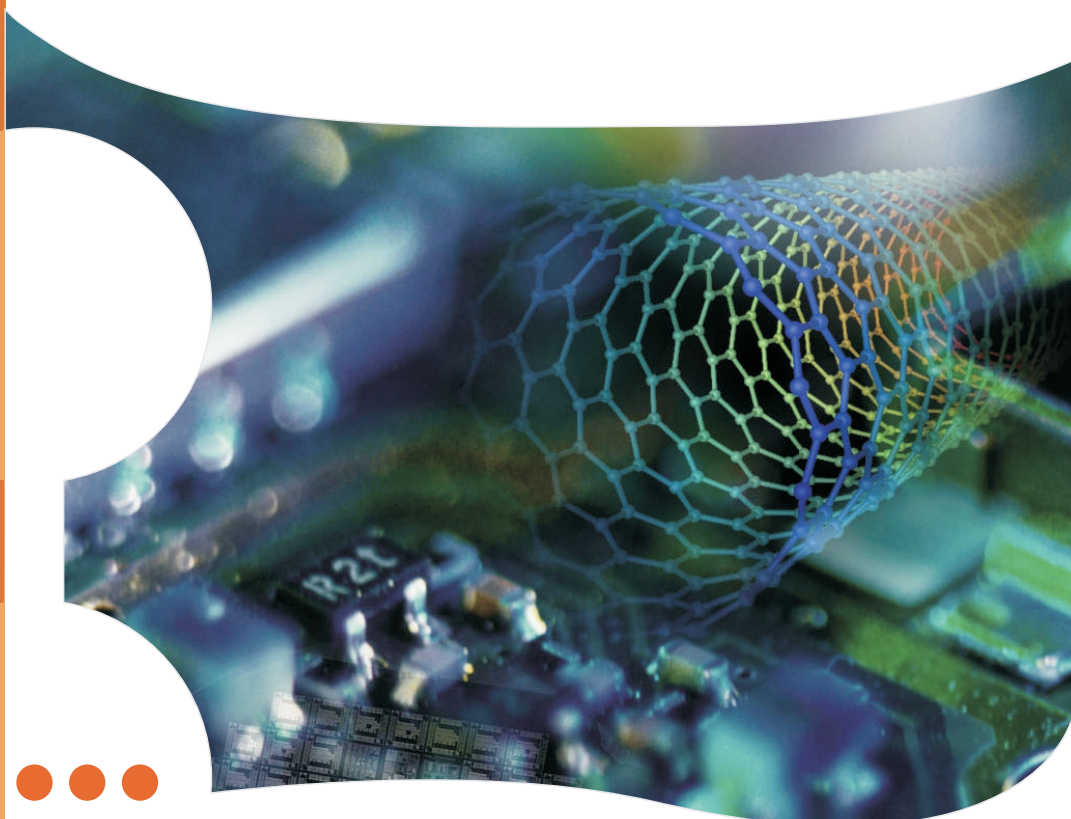
Курс лекций

● Лабораторный практикум

Пособие по курсовой работе

Методические указания по самостоятельной работе

Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск
ИПК СФУ
2009

УДК 621.38(075)
ББК 32.85я73
Ю20

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;

Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Юзова, В. А.

Ю20 Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники [Электронный ресурс]: лаб. практикум / В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Электрон. дан. (4 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : УМКД № 1524/1092–2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *DVD* ; операционная система *Microsoft Windows XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1686-0 (комплекса)

ISBN 978-5-7638-1755-3 (лабораторного практикума)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320902505 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники», включающего учебную программу дисциплины, курс лекций, пособие по курсовой работе, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники. Банк тестовых заданий», наглядное пособие «Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники. Презентационные материалы».

В лабораторном практикуме в соответствии с учебной программой дисциплины приведены четыре лабораторные работы, изложены краткие теоретические сведения, необходимые для подготовки и выполнения работ, даны описание технологического и измерительного оборудования, задания и порядок их выполнения, контрольные вопросы.

Предназначен для студентов направления подготовки магистров 210100.68 «Электроника и микроэлектроника» укрупненной группы 210000 «Электроника, радиотехника и связь», а также может быть использован всеми интересующимися электроникой и нанoeлектроникой.

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Л. И. Вейсова

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 30.11.2009

Объем 4 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Введение | 6 |
| 1. Лабораторная работа № 1. | 10 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НИЗКОРАЗМЕРНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ..... | 10 |
| 1.1. Цель работы | 10 |
| 1.2. Задачи лабораторной работы..... | 10 |
| 1.3. Теоретические сведения | 11 |
| 1.3.1. Актуальность использования низкоразмерного кремния в производстве изделий микро- и нанoeлектроники | 11 |
| 1.3.2. Физические принципы создания низкоразмерного кремния..... | 14 |
| 1.3.3. Вольтамперные характеристики при формировании низкоразмерного кремния..... | 18 |
| 1.3.4. Структурные модификации пористого кремния..... | 20 |
| 1.3.5. Электрохимические реакции в системе «кремний – электролит»..... | 23 |
| 1.3.6. Электрохимические ячейки для формирования низкоразмерного кремния..... | 24 |
| 1.3.7. Электролиты для процесса анодирования кремния..... | 26 |
| 1.4. Описание технологического и измерительного оборудования.. | 27 |
| 1.5. Задание на выполнение лабораторной работы | 29 |
| 1.6. Порядок выполнения лабораторной работы | 30 |
| 1.6.1. Изучение физической сущности получения пористого кремния | 30 |
| 1.6.2. Подготовка образцов кремния..... | 31 |
| 1.6.3. Приготовление электролита для процесса анодирования | 31 |
| 1.6.4. Подготовка электрохимической ячейки и ее подключение | 32 |
| 1.6.5. Анодирование кремниевого образца..... | 35 |
| 1.6.6. Исследование структурных характеристик низкоразмерного кремния..... | 36 |
| 1.7. Требования к отчету по лабораторной работе | 38 |
| 1.8. Контрольные вопросы | 39 |
| 2. Лабораторная работа № 2. | 40 |
| Исследование технологии создания гетеролазерной структуры методом жидкостной эпитаксии | 40 |
| 2.1. Цель работы | 40 |
| 2.2. Задачи лабораторной работы..... | 40 |



| | |
|---|-----------|
| 2.3. Теоретические сведения | 41 |
| 2.3.1. Гетеролазеры..... | 41 |
| 2.3.2. Процесс жидкостной эпитаксии | 45 |
| 2.3.3. Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ | 51 |
| 2.4. Описание установки и измерительного оборудования..... | 54 |
| 2.5. Задание на выполнение лабораторной работы | 58 |
| 2.6. Порядок выполнения лабораторной работы | 59 |
| 2.7. Требования к отчету по лабораторной работе..... | 64 |
| 2.8. Контрольные вопросы | 64 |
| 3. Лабораторная работа № 3. | 65 |
| Исследование электрических и структурных | |
| дефектов поверхности полупроводниковых | |
| подложек | 65 |
| 3.1. Цель работы | 65 |
| 3.2. Задачи лабораторной работы..... | 65 |
| 3.3. Теоретические сведения | 66 |
| 3.3.1. Структурные дефекты поверхности..... | 66 |
| 3.3.2. Электрические дефекты поверхности..... | 70 |
| 3.3.3. Структура жидких кристаллов | 72 |
| 3.4. Описание установки и измерительного оборудования..... | 74 |
| 3.5. Задание на выполнение лабораторной работы | 79 |
| 3.6. Порядок выполнения лабораторной работы | 80 |
| 3.7. Требования к отчету по лабораторной работе..... | 81 |
| 3.8. Контрольные вопросы | 81 |
| 4. Лабораторная работа № 4. | 82 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА | |
| ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ | |
| НАНОАЛМАЗА НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ | |
| РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ | |
| ЭЛЕКТРОНИКИ | 82 |
| 4.1. Цель работы | 82 |
| 4.2. Задачи лабораторной работы..... | 82 |
| 4.3. Теоретические сведения | 83 |
| 4.3.1. Перспективы использования наномалмазов в микро- и наноэлектронике | 83 |
| 4.3.2. Структура модификаций углерода | 84 |
| 4.3.3. Классификация алмазов | 85 |
| 4.3.4. Термодинамические характеристики | 87 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.5. Механические свойства алмаза | 88 |
| 4.3.6. Электрофизические свойства алмаза | 88 |
| 4.3.7. Оптические свойства алмаза | 89 |
| 4.3.8. Химические свойства алмаза | 89 |
| 4.3.9. Метод получения наноалмазов детонационным синтезом | 89 |
| 4.3.10. Свойства очищенного наноалмаза | 93 |
| 4.3.11. Понятие суспензий и зольей | 95 |
| 4.3.12. Физические основы электрофореза | 96 |
| 4.3.13. Электрокинетический потенциал | 98 |
| 4.3.14. Особенности электрофореза в неводных средах | 103 |
| 4.3.15. Электрофоретические свойства наноалмазов детонационного синтеза | 106 |
| 4.3.16. Режимы электрофоретического осаждения | 108 |
| 4.3.17. Модифицированный наноалмаз детонационного синтеза | 109 |
| 4.4. Технологическое и измерительное оборудование | 110 |
| 4.5. Задание на выполнение лабораторной работы | 111 |
| 4.6. Порядок выполнения работы | 112 |
| 4.6.1. Изучение методов получения и свойств наноалмазов детонационного синтеза и модифицированных наноалмазов | 112 |
| 4.6.2. Подготовка образцов кремния | 112 |
| 4.6.3. Приготовление суспензии наноалмаза | 113 |
| 4.6.4. Подготовка электрохимической ячейки и ее подключение | 115 |
| 4.6.5. Электрофоретическое осаждение МНА на кремниевый образец | 116 |
| 4.6.6. Исследование структурных характеристик осажденных слоев | 116 |
| 4.7. Требования к отчету по лабораторной работе | 117 |
| 4.8. Контрольные вопросы | 118 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 119 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 120 |
| Основная | 120 |
| Дополнительная | 120 |

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники» в соответствии с учебными планами направления подготовки магистров 210100.68 «Электроника и наноэлектроника» относится к дисциплинам профессионального цикла подготовки (М.3). Ее методы и средства имеют как самостоятельное значение, так и используются в других изучаемых дисциплинах: «Материалы дисплейных устройств», «Нанокompозиты», «Оптоэлектроника», «Квантовая и оптическая электроника», «Микроволновая электроника» а также в дисциплинах профессиональной специализации, предусмотренных вариантной частью учебных планов.

Целью преподавания дисциплины является формирование современной точки зрения на приоритетные направления развития электроники и средства реализации идей микро- и наноэлектроники.

К **задачам изучения** дисциплины относится получение **знаний** по основным направлениям развития электроники и наноэлектроники, **умений** применять данные знания для создания новых твердотельных, в том числе низкоразмерных сред при производстве электронных устройств нового поколения, **овладение** методами экспериментального исследования, сведениями о современных технологиях изготовления устройств наноэлектроники.

В лабораторном практикуме решаются задачи, вытекающие из основных задач профессиональной деятельности магистра (см. п.1.2.1 [1]). Решение этих задач требует знаний и умений:

- по описанию технологических процессов изготовления материалов и изделий электронной техники с обоснованием принятых технических решений;
- выбору методов и средств контроля качества материалов и изделий электронной техники;
- разработке методики проведения исследований и измерений параметров и характеристик изделий электронной техники, анализу их результатов;
- подготовке научно-технических отчетов, обзоров, публикаций, по организации работы коллектива исполнителей, принятию исполнительских решений на основе проанализированных источников литературы, определению порядка выполнения работ.

Содержание лабораторных работ направлено на формирование способности освоения работы на современном измерительном, диагностическом и технологическом оборудовании, используемом для решения различных научно-технических, технологических и производственных задач в области электроники и наноэлектроники способности и готовности к подготовке и редактированию текстов профессионального содержания. Для этого необходимо знать и уметь использовать технологии, способствующие повышению эффективности научной и производственной сфер деятельности, правильно формулировать цели и задачи работы, предлагать эффективные методы их решения, обеспечивать работу необходимыми ресурсами и оцени-

вать результаты работы на соответствие сформулированным целям. По этой причине в лабораторном практикуме даны подробные теоретические сведения.

Современная электроника и нанoeлектроника в основном базируется на полупроводниковых материалах, поэтому в качестве исследуемых объектов в лабораторных работах рекомендуется выбирать именно полупроводники и структуры на их основе, использовать широко распространенные элементарные полупроводниковые материалы кремний и германий, а также сложный полупроводник арсенид галлия.

Лабораторный практикум может быть использован при изучении других дисциплин технологического цикла.

Общая трудоемкость лабораторных работ составляет 0,70 (25 часов), из них **аудиторные занятия – 0,45 (16 часов) [1].**

Наименование и трудоемкость лабораторных занятий представлены в [табл. 1.1](#). В этой же таблице приведен объем самостоятельной работы в часах.

Четыре четырехчасовые лабораторные работы выполняются по графику, приведенному в [табл.1.2](#).

В таблице введены обозначения: ВЛР – выполнение лабораторной работы, ЗЛР – защита лабораторной работы.

Таблица 1.1

Наименование и объем лабораторных работ

| № п/п | № темы дисциплины | Наименование лабораторных работ, объем в зачетных единицах/часах (з. е./ч) |
|-------|-------------------|---|
| 1 | 1.1–1.2 | Исследование процесса формирования полупроводниковой низкоразмерной среды для создания устройств нанoeлектроники (0,11 з. е./4 ч) |
| 2 | 1.3–2.1, 2.3 | Исследование технологии создания гетеролазерной структуры методом жидкостной эпитаксии (0,12 з. е./4 ч) |
| 3 | 2.2 | Исследование электрических и структурных дефектов поверхности полупроводниковых подложек (0,11 з. е./4 ч) |
| 4 | 2.4 | Исследование процесса электрофоретического осаждения наноалмаза на кремниевые подложки для решения задач экстремальной электроники (0,16 з. е./6 ч) |
| | Итого: | (0,5 з. е./18 ч) |

Таблица 1.2

График выполнения и защиты лабораторных работ

| Неделя учебного процесса семестра | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|------|---|------|---|------|---|------|----|------|----|------|----|------|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| ВЛР | | ЗЛР1 | | ВЛР2 | | ЗЛР2 | | ВЛР3 | | ЗЛР3 | | ВЛР4 | | ЗЛР4 | |

В начале лабораторных занятий преподаватель, ведущий лабораторные занятия, выдает студенту описание лабораторных работ и приборов, с которыми студент будет работать, сообщает краткие сведения по технике безопасности. Инструктаж по технике безопасности фиксируют в специальном

журнале, в котором студенты расписываются, подтверждая подписью, что они ознакомлены с правилами.

Допуск к лабораторной работе студент получает после представления преподавателю последовательности выполнения лабораторной работы, проверки правильности подключения всех схем в работу используемых приборов, а также знания всех применяемых в работе химических реактивов.

После получения допуска к работе студенту выдают исследуемые объекты или материалы для их получения, необходимые химические реактивы, задают технологические режимы.

Полученные в ходе проведения лабораторных работ компьютерные микрофотографии студенты заносят на свои съемные носители (флэш-память) и распечатывают на компьютере для отчета.

Отчет по лабораторным работам оформляют на компьютере на листах бумаги формата А4. Текст набирают на одной стороне в соответствии с требованиями [8] (СТО 4.2-07–2008 «Общие требования к построению, изложению и оформлению документов учебной и научной деятельности (текст)»). Использовать рекомендуется шрифт Times New Roman размером 14 кб. Междустрочный интервал принимают одинарным либо полуторным. Абзацный отступ – 1,25 см.

Объем отчета не ограничен, но не может быть меньше трех страниц. Содержание отчета к каждой лабораторной работе представлено в описании к каждой лабораторной работе. Структурными элементами отчета в соответствии с требованиями [8] (СТО 4.2-07–2008) являются:

- титульный лист, на котором проставляются название института и кафедры, список исполнителей, ф.и.о. преподавателя, принявшего лабораторную работу, название работы, год выполнения работы;
- задание, которое состоит из цели и задач работы;
- основная часть, в которую должны войти описание оборудования, краткий порядок выполнения работы, описание технологических режимов, экспериментальные данные, необходимые расчеты;
- заключение, в котором представляют выводы по работе;
- список использованных источников;
- приложения (при необходимости).

Заголовки структурных элементов текстового документа располагают симметрично тексту, печатают прописными буквами, не подчеркивая и не нумеруя. Текст основной части документа разбивают на разделы. Заголовки разделов начинают с абзацного отступа, печатают с прописной буквы, без точки в конце, не подчеркивая. Если заголовок состоит из двух предложений, их отделяют точкой. Разделы нумеруют арабскими цифрами, номер проставляют перед заголовком раздела.

Оформление формул, графиков таблиц, списка использованных источников рекомендуется выполнять по [8] (СТО 4.2-07–2008).

Информация для подготовки к сдаче лабораторной работы изложена в литературных источниках, приведенных в описании к каждой лабораторной работе настоящего практикума и конспекте лекций по данной дисциплине.

не [3]. Подготовка к допуску и защита лабораторных работ осуществляется студентом в рамках самостоятельной работы по методике, описанной в [8].

После выполнения и защиты лабораторных работ студент должен владеть следующими компетенциями:

- ОНК-2 – способность анализировать, критически осмысливать и систематизировать передовой отечественный и зарубежный научный опыт в профессиональной сфере деятельности;
- ИК-1 – знание и умение использовать современные информационные и компьютерные технологии, средства коммуникаций, способствующие повышению эффективности научной и образовательной сфер деятельности;
- ИК-2 – способность организовывать и руководить работой малых коллективов исполнителей, уметь формулировать цели и задачи работы, предлагать эффективные методы их решения, обеспечивать работу необходимыми ресурсами и оценивать результаты работы на соответствие сформулированным целям;
- СЛК-1 – способность к постоянному самообучению и самосовершенствованию в профессиональной и социально-общественных сферах деятельности;
- ПТД-1 – способность разрабатывать технические задания;
- ПТД-2 – знание и владение методами контроля соответствия эксплуатационных характеристик объекта производства требованиям технического задания;
- НИД-1 – готовность формулировать цели и задачи научных исследований;
- НИД-3 – знание и владение принципами планирования и автоматизации эксперимента на основе информационно-измерительных комплексов как средства повышения точности и снижения затрат на его проведение, владение навыками измерений в реальном времени.

Лабораторные работы № 1, 4 написаны В. А. Юзовой, лабораторные работы № 2, 3 – Г. Н. Шеловановой.

1. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НИЗКОРАЗМЕРНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

1.1. Цель работы

Под низкоразмерной средой принято понимать среду для формирования на ее основе элементов микро- и нанoeлектроники, у которой структурные элементы хотя бы в одном из геометрических направлений имеют нанометровые размеры. Современная оптоэлектроника связывает большие перспективы с созданием оптических элементов и приборов на основе пористого кремния. Пористый кремний представляет собой систему нанокристаллов, разделенных пустотами. В зависимости от размеров пустот (пор) пористый кремний делят на макропористый, мезопористый и микропористый. При этом величина пор может варьироваться от единиц до сотен нанометров, т. е. такая структура является типичной низкоразмерной средой.

Цель работы – приобретение навыков создания полупроводниковой низкоразмерной среды и исследования ее структурных характеристик в зависимости от технологии формирования.

1.2. Задачи лабораторной работы

В данной лабораторной работе магистранты решают следующие задачи:

- изучают физическую сущность получения одной из низкоразмерных полупроводниковых сред, используемых для создания оптоэлектронных устройств;
- планируют согласно порядку проведения работы свои исследования и готовят таблицы экспериментальных данных;
- получают низкоразмерную пористую среду на пластинах кремния, осваивают навыки работы с электрохимическим оборудованием и способы приготовления электролитов;
- исследуют полученную пористую низкоразмерную среду, определяют ее структурные характеристики: толщину пористого слоя, диаметр пор, расстояния между порами, форму пор;
- производят анализ структурных характеристик низкоразмерной среды на их зависимость от технологических режимов;
- оформляют отчет по лабораторной работе.

1.3. Теоретические сведения

1.3.1. Актуальность использования низкоразмерного кремния в производстве изделий микро- и нанoeлектроники

Ведущее положение кремния связано с широким набором положительных свойств, которых нет у других полупроводниковых материалов. Кремний технологичен, инертен в обычных условиях, выдерживает высокие температуры, сопровождающие процесс изготовления приборов и интегральных схем. Для создания диэлектрических слоев нет необходимости специально искать диэлектрические материалы – собственный окисел SiO_2 , формируемый на кремнии, выполняет изолирующие и маскирующие функции. В кристаллической решетке атомы кремния занимают только 25 % объема, в результате чего материал имеет малую плотность ($2,32 \text{ г/см}^3$, для германия – $5,35 \text{ г/см}^3$) и допускает сильное легирование элементами III и V групп. Каждый введенный в кристалл кремния атом III или V группы добавляет один носитель заряда с положительным знаком (дырку) или один электрон соответственно. Концентрация носителей заряда в результате этого может изменяться в широких пределах – от 10^{10} до 10^{21} см^{-3} . Высокие значения коэффициентов диффузии легирующих элементов в кремнии позволяют формировать локальные области микронных и субмикронных размеров с дырочным (*p*-Si) или электронным (*n*-Si) типом проводимости, совокупность которых и составляет основу любой интегральной схемы или полупроводникового прибора. Производство кремниевых монокристаллов превышает 3000 т в год.

Однако монокристаллический кремний имеет и недостатки. Один из них связан с относительно невысокой подвижностью носителей заряда (для электронов – $1500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, дырок – $600 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), что ограничивает быстродействие приборов. Для этих целей применяют другой полупроводник – арсенид галлия (GaAs), у которого подвижность электронов при комнатной температуре составляет $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а при температуре кипения жидкого азота (77 К) – $250000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Результатом этого стало появление нового технологического направления, получившего название арсенид-галлиевой микроэлектроники. Другой недостаток монокристаллического кремния заключается в том, что его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Светоизлучающие структуры широкого спектрального диапазона изготавливают на основе других полупроводников (GaAs, GaP, GaN, ZnS, ZnSe и др.), однако решение этой задачи в перспективе все же возможно в рамках кремниевой технологии. Существуют два подхода в решении данной проблемы. Один из них состоит в легировании кремния редкоземельными элементами (Er, Eu, Gd), в результате чего такой модифицированный кремний обладает излучающими свойствами в инфракрасном диапазоне. Другой подход заключается в формировании на поверхности или в объеме диэлектрических материалов (например, SiO_2) кремниевых кристаллов нано-

метровых размеров ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$). Среди подобных технологических приемов наиболее доступным и дешевым является создание нано-кристаллов посредством вытравливания в монокристаллах кремния мельчайших пустот, в результате чего оставшиеся области кремния могут иметь размеры в несколько нанометров. Монокристаллический кремний, пронизанный сетью пор (пустот), получил название пористого кремния (ПК). Пористый кремний является низкоразмерным. В пористом кремнии в ходе электрохимического травления можно получать квантовые точки, квантовые нити, элементы с различной фрактальной размерностью, поэтому пористый кремний с пористостью (П) $> 50 \%$ следует рассматривать как один из материалов нано-электроники. Более того, перспективным может оказаться заполнение пор другими химическими соединениями, что даст возможность формировать дополнительные низкоразмерные элементы в объеме пористого кремния.

Характерной особенностью пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, для мезопористого – от 100 до $300 \text{ м}^2/\text{см}^3$ и для микропористого – от 300 до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

Низкоразмерный кремний в зависимости от условий травления обладает широким интервалом величин удельного сопротивления $10^{-2} - 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. С электрической точки зрения материал с пористостью более 50% полностью обеднен носителями заряда. Убедительное объяснение такой трансформации полупроводника практически в диэлектрик в литературе отсутствует. Выдвигаются различные гипотезы, в том числе о селективном вымывании легирующих примесей при электрохимическом процессе или о проявлении квантоворазмерного эффекта в увеличении энергии ионизации примесных центров.

Теплопроводность высокопористого кремния более чем на порядок ниже, чем монокристаллического. Это необходимо учитывать в экспериментах с использованием высокоэнергетичного воздействия, например, мощных лазерных или электронных пучков. Возникающий при этом сильный нагрев образца может существенно повлиять на его свойства.

Оптические свойства низкоразмерного кремния также существенно отличаются от таковых для объемного материала. В частности, край спектра поглощения пористого слоя, отделенного от подложки, в зависимости от пористости, смещен в сторону больших $h\nu$ относительно E_{g0} на $100 - 500 \text{ мэВ}$.

Наиболее удивительным свойством пористого кремния является его способность эффективно люминесцировать в видимой области спектра.

Уже в первых опытах выяснилось, что эффективно люминесцируют образцы пористого кремния, в которых пористость превышает 50% . Эффективность фотолюминесценции может достигать десятков процентов. Длиной волны излучения можно управлять, изменяя условия анодирования. Оказалось возможным получать красный, зеленый и синий цвета, необходимые для изготовления цветных дисплеев. Существуют данные электронной микро-

скопии и комбинационного рассеяния, свидетельствующие о наличии корреляции между голубым сдвигом спектра фотолюминесценции (ФЛ) и уменьшением сечения наноструктур пористого кремния.

Параметры ФЛ пористого слоя оказались весьма чувствительными к термовакуумным обработкам и изменению свойств среды, в которой находится образец. Так, интенсивность ФЛ падает более чем на порядок, если свежевывращенный образец прогревается в вакууме при 400 °С. При этом данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об уходе атомов водорода с поверхности пористого кремния, а методом электронного парамагнитного резонанса регистрируется появление в пористом кремнии большого числа дефектов, представляющих оборванные связи кремния на поверхности наноструктур.

К заметному (5–10 раз) гашению ФЛ приводит также заполнение пор жидкостями с высоким значением статической диэлектрической проницаемости ϵ (этанол, метанол и др.).

Предполагается, что излучение в свежеприготовленных образцах пористого кремния формируется в наноструктурах (нитях и кластерах) кремния, электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта.

Электролюминесценция в пористом кремнии изучена в меньшей степени, чем фотолюминесценция. В то же время именно с электролюминесценцией связаны перспективы практического использования пористого кремния как материала для создания светоизлучающих устройств (светодиодов, плоских цветных дисплеев). Предполагается, что светодиоды из пористого кремния будут значительно дешевле, чем производимые на базе полупроводниковых соединений. Электролюминесцентный излучатель из пористого кремния может быть доведен до микронных размеров и совмещен с другими полупроводниковыми элементами на одном кремниевом кристалле. Это позволит осуществлять быстродействующую оптическую обработку информации, т. е. сделать следующий шаг в развитии информационных и компьютерных технологий. Однако существует ряд трудностей при практическом использовании этого свойства. К ним относятся невысокая эффективность электролюминесценции и быстрая деградация структур.

Эффективность первых электролюминесцентных приборов была невелика (10^{-5} %), однако со временем удалось выяснить причины старения светоизлучающего пористого кремния и наметить пути создания стабильных во времени структур. Явление фотолюминесценции эффективно поддерживается при введении в объем атомов углерода или железа, а современные электролюминесцентные приборы имеют срок службы несколько лет при квантовой эффективности порядка 10^{-1} %.

1.3.2. Физические принципы создания низкоразмерного кремния

Низкоразмерный кремний, как указывалось выше, представляет собой монокристаллический кремний, пронизанный сетью каналов с размерами от единиц микрометров до единиц нанометров. Формирование таких каналов в кремнии осуществляют анодной обработкой пластины монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты.

При анализе анодных процессов на кремниевом электроде интерес представляют следующие аспекты:

- электрохимические реакции, протекающие в системе «кремний – электролит»;
- условия и особенности формирования наноканалов в кремнии на монокристаллах с дырочным и электронным типом проводимости;
- влияние условий анодной обработки на параметры низкоразмерного кремния.

На [рис. 1.1](#) представлена упрощенная схема процесса анодизации.

Анализ реакций, протекающих при анодной обработке кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты, показывает, что процесс образования наноканалов в матрице кремния определяется главным образом двумя факторами:

- процессом доставки ионов фтора в зону реакции и образованием би-фторида кремния (фактор, связанный с электролитом и режимом анодной обработки);
- наличием подвижных носителей заряда положительного знака в приповерхностном слое кремниевого анода (фактор, связанный с электрофизическими свойствами кремния).

В связи с этим процессы анодной обработки кремния дырочного и электронного типов проводимости из-за различий в концентрации подвижных носителей положительного заряда, представленных дырками, будут существенно отличаться.

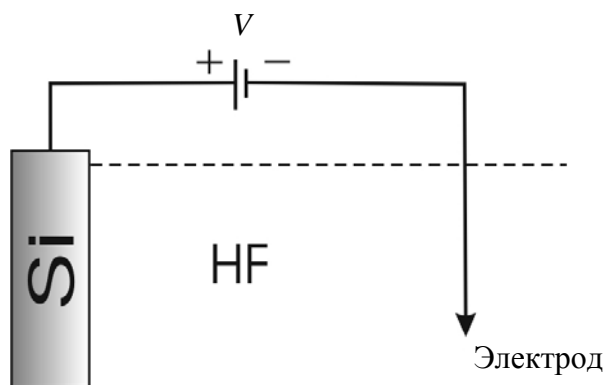


Рис. 1.1. Упрощенная схема процесса анодизации

В кремнии, легированном донорными примесями, дырки являются основными носителями и их концентрация мала, поэтому для протекания анодной электрохимической реакции необходимы не только ионы фтора, но и внешний фактор, стимулирующий генерацию дырок.

На [рис. 1.2](#) показано распределение зарядов на кремниевом аноде *n*-типа проводимости, помещенном в электролит, содержащий плавиковую кислоту. В приповерхностном слое кремния образуется обедненная область с положительным объемным зарядом, а в электролите на границе раздела – тонкий слой из отрицательно заряженных ионов. Толщина обедненного слоя в полупроводнике и соответствующий потенциальный барьер определяются степенью легирования кремния. Без дополнительной генерации или инжекции дырок анодная реакция происходить не будет. Концентрацию дырок в приповерхностном слое кремния с электронным типом проводимости можно увеличить несколькими способами:

- нагреванием;
- воздействием электромагнитного излучения;
- ударной ионизацией при электрическом пробое приповерхностной области пространственного заряда в кремнии.

Генерация дырок путем нагревания в допустимых пределах для кремния малоэффективна из-за широкой запрещенной зоны. По этой причине данный метод увеличения концентрации носителей нет смысла рассматривать. Концентрацию носителей увеличивают чаще всего за счет фотогенерации или ударной ионизации. Рассмотрим более подробно последний способ.

Для того чтобы оценить возможность электрического пробоя потенциального барьера в кремнии *n*-типа проводимости (при анодной обработке в темноте, т. е. без воздействия электромагнитного излучения), необходимо сравнить максимальное поле ($E_{\text{макс}}$), возникающее при положительном смещении кремниевого электрода и определяемое напряжением формовки ($U_{\text{ф}}$), с критическим полем ($E_{\text{крит}}$), характеризующим потенциальный барьер. При этом граница «электролит – кремний» обычно представляется как контакт «металл – кремний» или как резкий p^+-n -переход при обратном смещении. На [рис. 1.3](#) приведены расчетные теоретические зависимости $E_{\text{макс}}$ и $E_{\text{крит}}$ от степени легирования кремния *n*-типа проводимости при напряжении формовки 10 В. В расчете сделаны следующие допущения:

- граница «кремний – электролит» является планарной и вытянутой (ширина границы много больше толщины обедненного слоя);
- кремний легирован однородно, и в нем нет дефектов;
- система «кремний – электролит» имеет распределение зарядов, показанное на [рис. 1.2](#), т. е. максимальное электрическое поле имеет место на границе раздела.

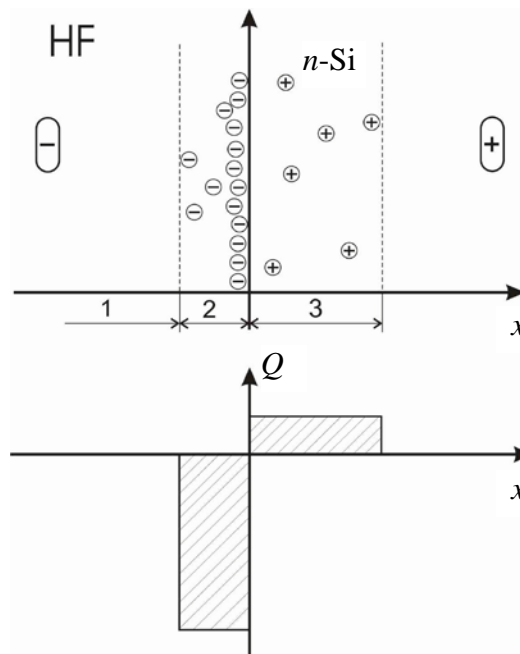


Рис. 1.2. Распределение зарядов на границе монокристалла кремния и электролита:
1 – электролит; 2 – слой Гуи – Гельмгольца; 3 – кремний n -типа проводимости

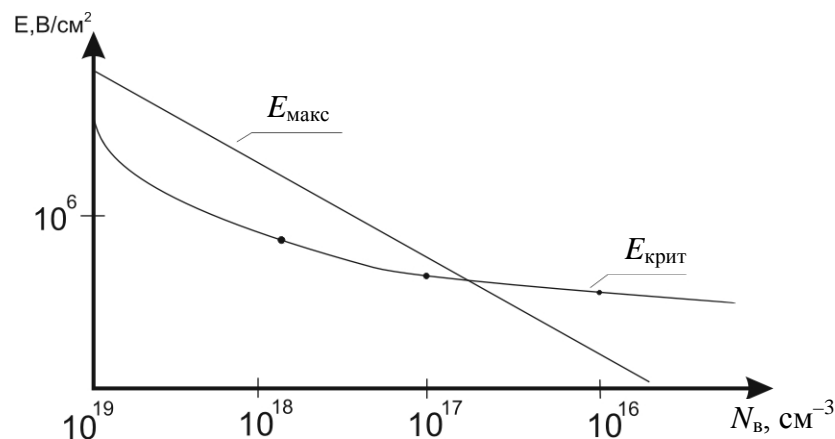


Рис. 1.3. Расчетные зависимости $E_{\text{макс}}$ и $E_{\text{крит}}$ от степени легирования донорной примесью

Как видно из рис.1.3, величина $E_{\text{макс}}$ превышает $E_{\text{крит}}$ при концентрации доноров $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и, следовательно, в этом случае должен идти анодный процесс вследствие электрического пробоя области пространственного заряда. При концентрациях выше 10^{18} см^{-3} наиболее вероятный механизм пробоя – туннельный. Для концентрации менее 10^{17} см^{-3} $E_{\text{макс}}$ меньше $E_{\text{крит}}$ и генерации дырок не происходит.

При других напряжениях формовки и условиях эксперимента результаты численно изменяются, однако качественно картина выглядит аналогично. При увеличении степени легирования кремния донорными примесями облегчаются условия для осуществления анодной реакции.

Необходимо отметить, что в реальных условиях на процесс анодной обработки кремния *n*-типа проводимости заметное стимулирующее действие оказывают структурные дефекты.

Рассмотрим общие для дырочного и электронного кремния условия протекания анодного электрохимического процесса – наличие ионов фтора в зоне реакции. Концентрация ионов фтора определяется скоростью их подвода из объема электролита в зону реакции и связана с процессами диффузии, конвекции и миграции. Дать точное количественное описание этих процессов практически невозможно, поскольку на кремнии образуется анодный слой бифторида кремния, затрудняющий процесс подвода и отвода реагентов. Кроме того, эти процессы усложняются эффектами перемешивания, вызываемыми газовыделением и термическими градиентами в системе «кремний – электролит».

Для характеристики электрохимических анодных процессов на кремнии в электролитах на основе плавиковой кислоты используется понятие критической плотности анодного тока ($i_{\text{крит}}$). Этот параметр является границей, разделяющей электрополировку и процесс образования наноканалов.

Экспериментально установлено, что $i_{\text{крит}}$ зависит от скорости доставки ионов фтора из объема электролита к поверхности кремния. При плотности тока, меньшей $i_{\text{крит}}$, концентрация ионов фтора в зоне реакции высока и растворение кремния происходит в двухвалентной форме с образованием анодной пленки SiF_2 . Одновременно протекает реакция, в ходе которой образуются наноканалы в кремнии. При плотности тока, большей критической, в зоне анодной реакции недостаточно ионов фтора для протекания реакции и равновесие смещается в область преимущественного протекания реакции, которая включает растворение кремния в четырехвалентной форме. Анодный продукт, сформированный в этих условиях, образует пленку двуокиси кремния, которая легко растворяется в плавиковой кислоте, т. е. происходит электрополировка. Более подробно химические реакции будут представлены ниже. Для оценки величины $i_{\text{крит}}$ можно использовать соотношение, которое учитывает зависимость критической плотности тока от концентрации и вязкости электролита при допущении, что концентрация реагирующих частиц определяется в основном их направленной диффузией:

$$j_{\text{крит}} = A \cdot C^{3/4} \cdot \eta^{-1/4},$$

где A – коэффициент, зависящий от геометрии анода и некоторых физических характеристик границы «кремний – электролит»; C – концентрация электролита; η – вязкость электролита.

Известные экспериментальные данные свидетельствуют о пригодности этой формулы для оценки критической плотности тока в практически важных условиях.

Анализ условий образования слоя наноканалов в кремнии при анодной обработке монокристаллического кремния в электролите, содержащем плавиковую кислоту, позволил выявить основные закономерности этого процесса. Образование наноканалов в кремнии имеет место только в том случае, когда плотность анодного тока меньше критической. Характерной особенностью анодной обработки кремния с электронным типом проводимости является необходимость генерирования дырок в приповерхностном слое полупроводника, стимулированной электрическим пробоем приповерхностной области пространственного заряда в кремнии или воздействием электромагнитного излучения достаточной энергии и мощности (например, светом).

В кремнии, легированном акцепторными примесями, дырки являются основными носителями и их концентрация в практически важных случаях оказывается достаточной для протекания реакции. Поэтому для кремния *p*-типа проводимости основное влияние на протекание анодных реакций будет оказывать процесс доставки ионов фтора.

Процесс формирования каналов в кремнии *p*-типа может идти и без внешних воздействий (нагревание, воздействие электромагнитного излучения, ударная ионизация при электрическом пробое приповерхностной области пространственного заряда).

В кремнии указанного типа проводимости достаточно собственных носителей заряда (так как процесс идет с участием дырок) для осуществления процесса анодизации кремния и дополнительной их генерации не требуется.

Фактически все изучения формирования наноканалов в кремнии были ограничены исключительно его электрохимической вольтамперной характеристикой (ВАХ) в сравнении с моделью диода Шоттки полупроводника/электролита, свойства которого играли преобладающую роль. Использование дополнительных методов изучения низкоразмерного кремния подтвердило, что формирование наноканалов все еще основывается на ВАХ и элементарных знаниях кремниевой электрохимии.

1.3.3. Вольтамперные характеристики при формировании низкоразмерного кремния

При электрохимическом травлении кремния в растворах плавиковой кислоты можно получить ВАХ, вид которых обусловлен типом проводимости.

На [рис. 1.4, а](#), [рис. 1.4, б](#) представлены типичные ВАХ. Отличительной особенностью ВАХ для *p*-кремния является быстрый рост тока при малых напряжениях, если образец кремния является анодом. Если же образец кремния является катодом, то ток начинает течь через систему «кремний – электролит» при значительно больших напряжениях ([рис. 1.4, а](#)). Для кремния

электронного типа проводимости вид ВАХ иной ([рис. 1.4, б](#)). В этом случае прямая ветвь вольтамперной характеристики будет похожа на прямую ветвь [рис. 1.4, а](#) только при принудительной подсветке образца кремния.

На прямых ветвях ВАХ имеются два разных по величине скачка тока. Первый (маленький) скачок тока соответствует формированию анодного оксида. Второй (большой) скачок тока характеризует формирование низкоразмерного кремния. В целом же на прямых ветвях ВАХ можно выделить три зоны ([рис. 1.5](#)). В области *A* происходит формирование низкоразмерного кремния. В зоне *C* кремний электрополируется. В переходной области напряжений *B* существует формирование каналов и электрополирование кремния, которые отвечают за управление поверхностной морфологией. Результирующая структура в пределах этой области является в общем пористой по своей природе, но диаметр каналов быстро увеличивается, поскольку электрополировка берет верх над морфологией поверхности.

Область *C* связана с отрицательным сопротивлением, соответствующим формированию поверхностного анодного оксида, необходимого для электрополирования. Хотя точный состав поверхностного оксида не определен, механизм его формирования подобен анодному пассивированию и отрицательному сопротивлению, т. е. так называемому металлическому «клапану». На ВАХ в области *C* может отсутствовать падение тока. В этом случае наблюдается горизонтальный участок («полочка»), как показано на [рис. 1.6](#) (кривая 4).

Если же процесс анодирования осуществляется в темноте, то подъем прямой ветви начинается с больших напряжений. Обратная ветвь, наоборот, начинает резко возрастать при маленьких напряжениях. Следовательно, снижая прямые и обратные ветви ВАХ без принудительной подсветки образцов кремния при его электрохимическом травлении в растворах плавиковой кислоты, можно судить о типе электропроводимости кремния.

Таким образом, в электрохимическом поведении кремния *n*- и *p*-типа при формировании наноканалов имеются существенные отличия, обусловленные как типом проводимости, так и различием кинетики формирования, его структуры, состава и толщины. Несмотря на большие объемы теоретических и практических данных процессы формирования наноканалов в кремнии при его электрохимической обработке до конца не изучены.

Внешний вид ВАХ определяется значениями следующих параметров: легированием образца, составом и концентрацией электролита, режимами освещения, температурой. Образование структур с заданной морфологией возможно проводить следующим образом.

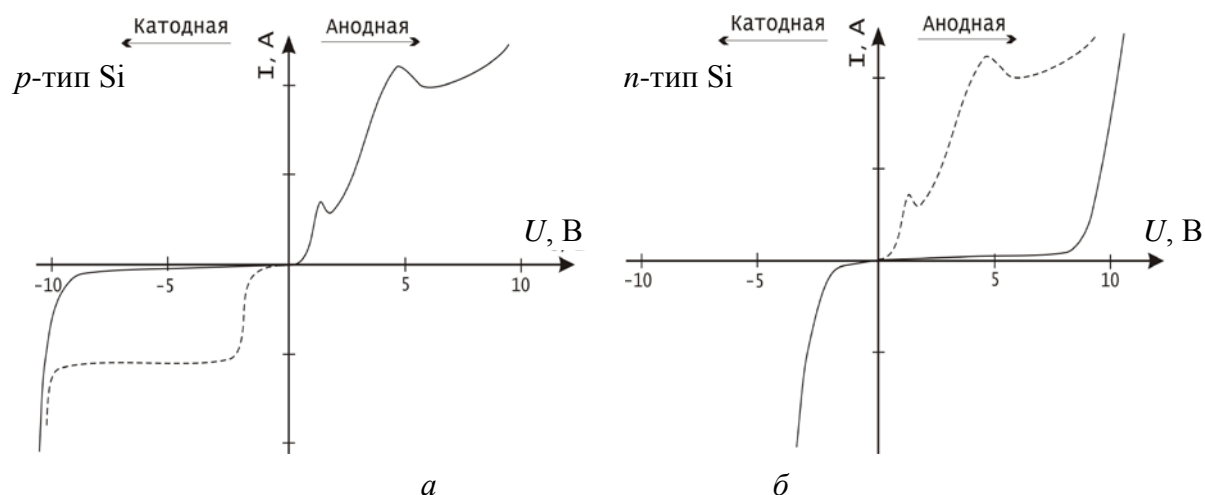


Рис. 1.4. Типичные вольтамперные характеристики для кремния, электрохимически протравленного в растворе плавиковой кислоты: *а* – для *p*-типа проводимости; *б* – для *n*-типа проводимости

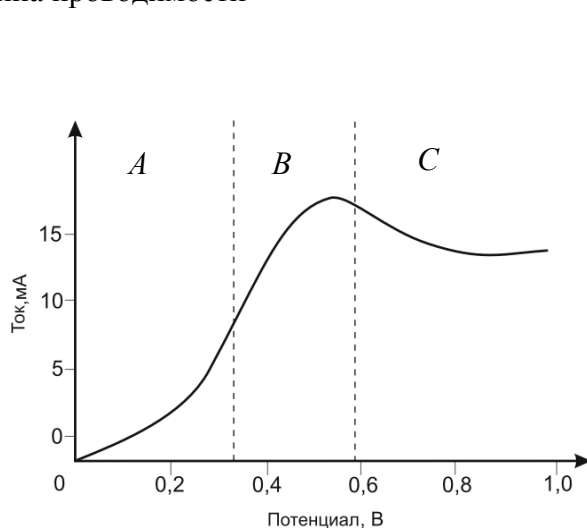


Рис. 1.5. Вольтамперная характеристика формирования наноканалов в матрице кремния

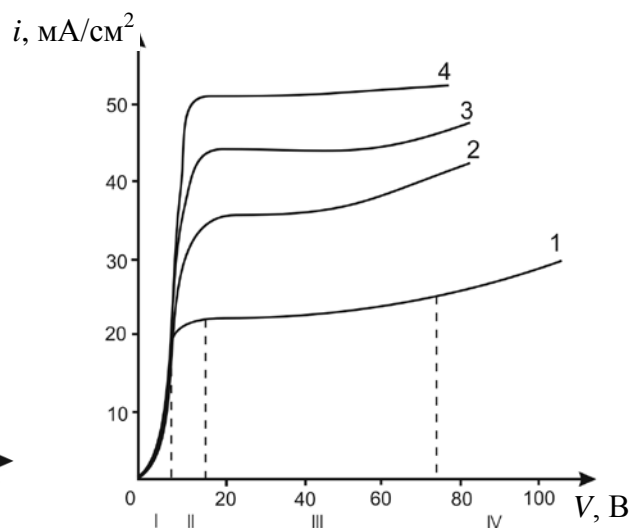


Рис. 1.6. Вольтамперная характеристика формирования наноканалов в матрице кремния

Путем снятия ВАХ можно выбрать рабочие точки по току и напряжению в указанных выше трех областях ВАХ и сформировать любую из основных морфологических структур либо любую их комбинацию, перемещаясь по ВАХ в ходе анодирования.

1.3.4. Структурные модификации пористого кремния

Изменяя условия анодирования, можно получать пористый кремний с различной морфологией (геометрией) пор или, иными словами, – пористый кремний различных структурных модификаций. На поперечный размер R пор влияют плотность тока анодирования, время процесса, дополнительное освещение образца в электрохимической ячейке, состав электролита, уровень и вид легирования кремния и т. д. В результате этот размер может изменяться

от 10 мкм до 1 нм. По существующей в литературных источниках классификации пористый кремний подразделяется на микропористый ($R < 2$ нм), мезопористый ($2 \text{ нм} < R < 50 \text{ нм}$) и макропористый ($R > 50 \text{ нм}$).

На [рис. 1.7](#), [рис. 1.8](#) в качестве примера представлены микрофотографии низкоразмерного кремния, полученного в различных технологических режимах авторами данной лабораторной работы на образцах монокристаллического кремния (100) n -типа электропроводности с использованием той самой ячейки, которая применяется в описываемой лабораторной работе. Здесь изображены соответственно фронтальные поверхности и поверхности сколов низкоразмерного кремния.

На [рис. 1.7](#) изображены поверхности низкоразмерного кремния одного образца, снятые с противоположных сторон. Низкоразмерный кремний получен за один технологический цикл. На [рис. 1.8](#) можно видеть поверхности сколов двух образцов, анодированных в разных технологических условиях. Верхние слои получены на поверхности, ближней к катоду.

Демонстрируемые рисунки показывают зависимость структуры низкоразмерного кремния как от технологических режимов, так и от удаленности формируемого слоя от катода.

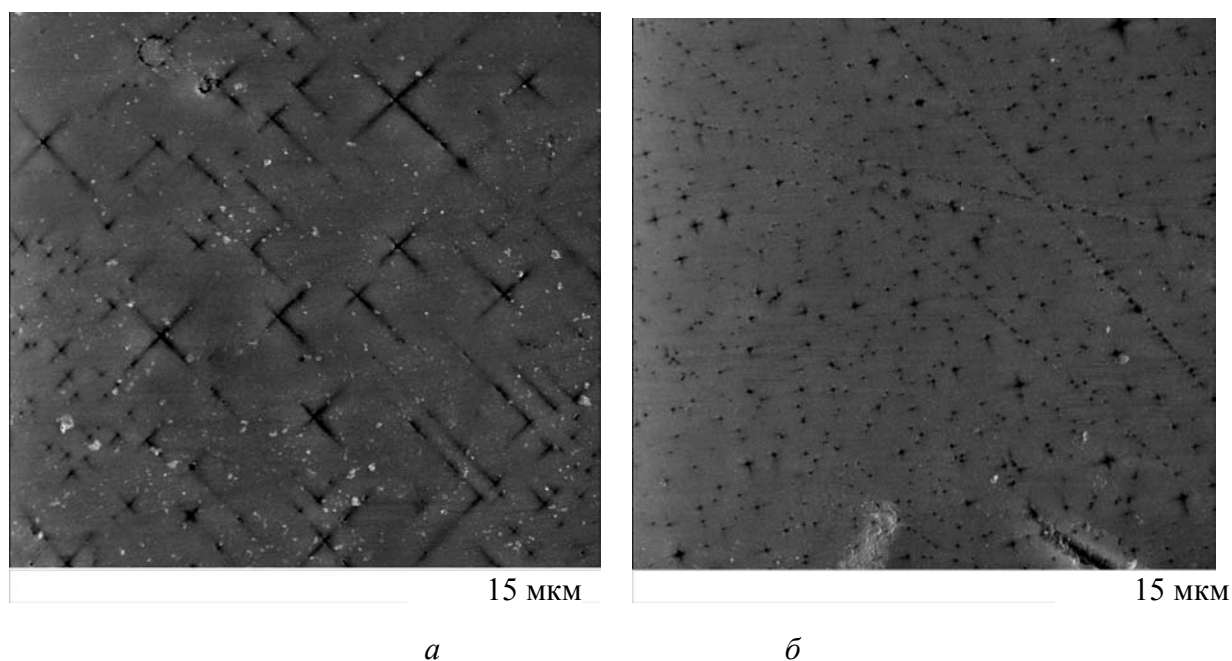


Рис. 1.7. Микрофотографии низкоразмерного кремния, полученные с помощью электронного микроскопа: *а* – ближней к катоду поверхности; *б* – дальней от катода поверхности

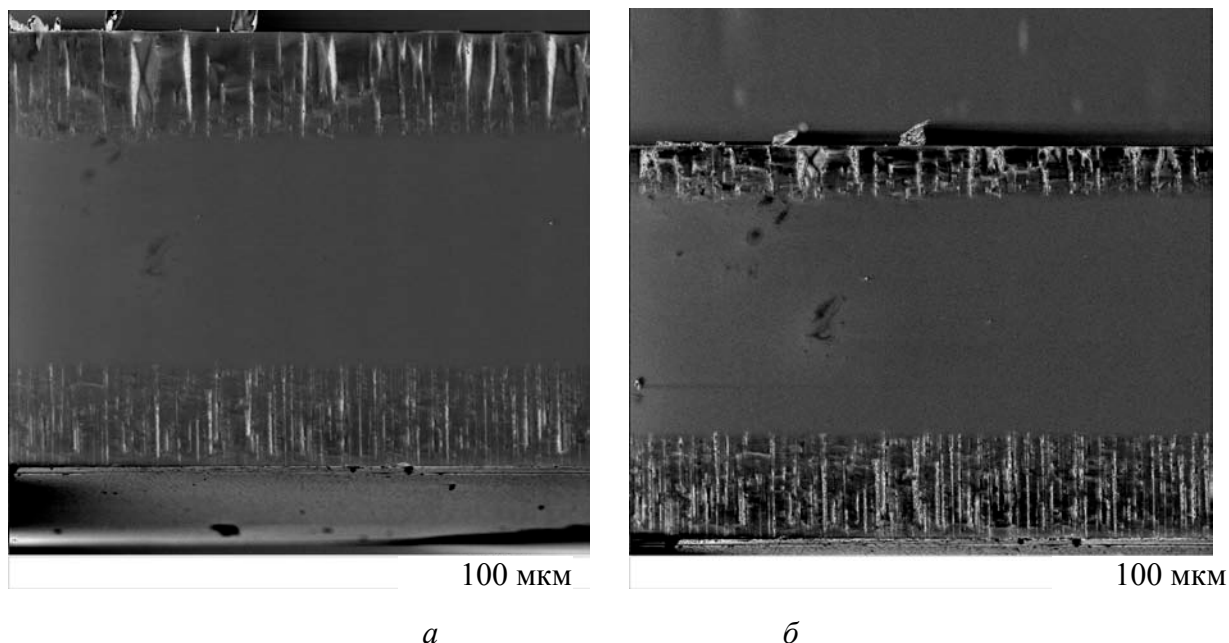


Рис. 1.8. Микрофотографии сколов образцов с низкоразмерным кремнием, полученные с помощью электронного микроскопа: *a* – при меньшей плотности тока; *б* – при большей плотности тока

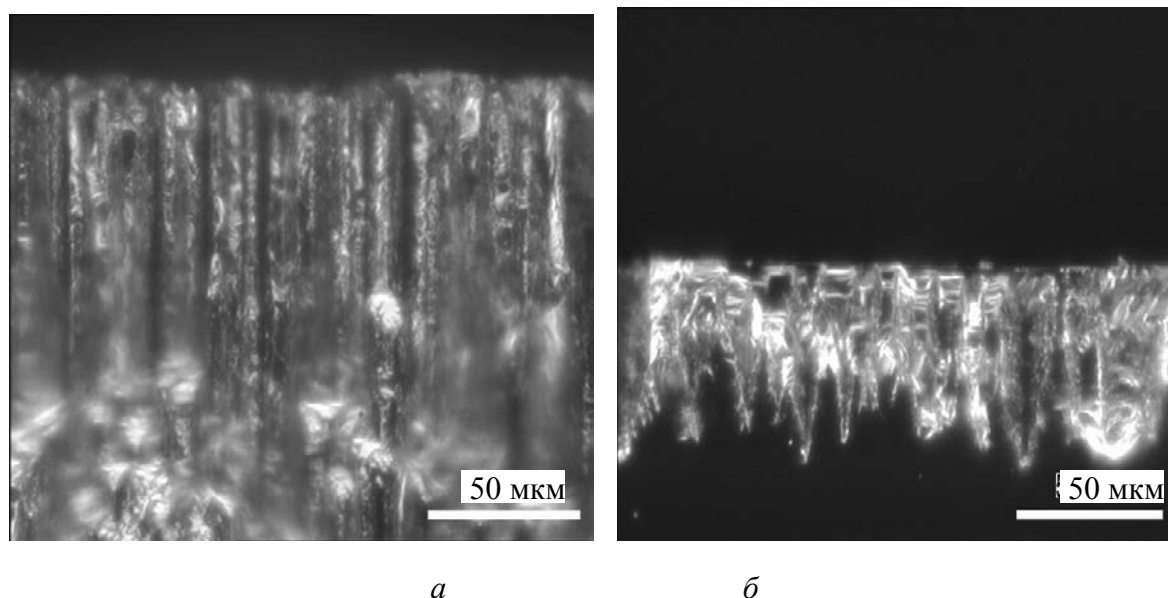


Рис. 1.9. Микрофотографии сколов образцов с низкоразмерным кремнием, полученные с помощью оптического микроскопа: *a* – при гальваностатическом режиме; *б* – при потенциостатическом режиме

Основным параметром любого пористого материала является показатель пористости P . Этот показатель определяет долю объема материала, занятую порами. Для пористого кремния значения пористости могут находиться в необычайно широком интервале: от 5 до 95 %. Когда объем, занимаемый порами, невелик (5 %), свойства такого материала близки к свойствам кристаллического кремния. При высоких показателях пористости картина су-

щественно меняется и такой пористый кремний проявляет новые свойства, многие из которых являются уникальными.

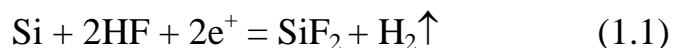
Как уже сообщалось, суммарная площадь внутренней поверхности низкоразмерного кремния велика. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять для макропористого кремния от 10 до 100 м²/см³, для мезопористого от 100 до 300 м²/см³ и для микропористого от 300 до 800 м²/см³. Для сравнения следует отметить, что удельная поверхность монокристаллического кремния составляет всего 0,1–0,3 м²/см³.

Электрические свойства пористого кремния также зависят от его структуры.

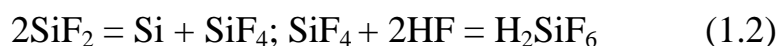
1.3.5. Электрохимические реакции в системе «кремний – электролит»

При помещении монокристаллического кремния в электролит, представляющий собой раствор плавиковой кислоты, под действием положительного потенциала на его поверхности могут протекать многоступенчатые электрохимические реакции:

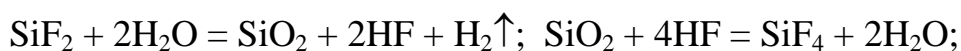
1. Образование бифторида (гипофторида) кремния:



2. Химическое восстановление кремния из бифторида кремния:

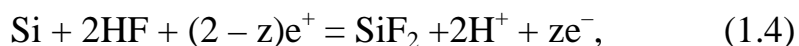


3. Химическое окисление бифторида кремния до двуокиси кремния и ее растворение в плавиковой кислоте



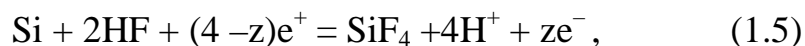
Если идут реакции (1.1) и (1.2), то формируется пористый кремний, а если протекают реакции (1.1) и (1.3), то происходит процесс электрополирования и пористого слоя не образуется.

Реакцию (1.1) можно записать в более общем виде:

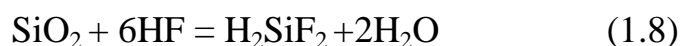


где z – эффективная валентность кремния.

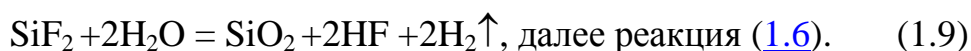
При этом процесс полировки выражается реакциями



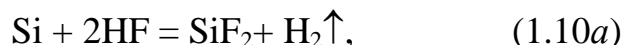
Преобразование гипохлорида в реакции (1.4) описывается следующими реакциями:



Другой канал – окисление гипохлорида водой:



Анализируя приведенные выше реакции (1.5), (1.6), (1.7), (1.8), (1.9), можно выделить циклическую группу реакций, которые могут длительно протекать с притоком единственного реагента – воды. Так доказывается возможность водного травления пористого кремния, о которой упоминалось уже в 1958 г.:



При этом в двухступенчатом процессе расходуется кремний и вода, а продуктами являются оксид кремния и водород, выделение которого описано практически во всех работах, рассматривающих образование пористого кремния. Таким образом, реакции (1.10a) и (1.10б) дают формальное понимание того, как процесс получения пористого кремния может протекать при бестоковом травлении водой. Экспериментальное травление водой образцов, прошедших предварительно 15-минутное анодирование при токах порядка 50 мА/см², получено многими исследователями. За время, равное примерно суткам, бестоковым травлением получали слои люминесцирующего кремния толщиной до 500 мкм.

1.3.6. Электрохимические ячейки для формирования низкоразмерного кремния

Для процесса анодирования кремния используются электрохимические ячейки различных конструкций. На [рис.1.10](#), [рис. 1.11](#), [рис. 1.12](#), [рис. 1.13](#) приведены схематические изображения наиболее часто применяемых ячеек.

На [рис. 1.10](#) представлена электрохимическая ячейка с вертикально расположенным окном для освещения кремниевой пластины. Ванна из тефлона объемом 400 см³ имеет сбоку окно площадью 2 см², на котором в контакте с электролитом установлена пластина кремния. Металлическое кольцо обеспечивает электрический контакт с кремниевой пластиной. Для равномерного распределения тока по кремниевой пластине используется металлическая сетка, которая к пластине прижимается контактным кольцом. Сетка позволяет принудительному освещению от галогеновой лампы попадать на поверхность кремния. Величина фототока регулируется удаленностью галогеновой лампы. Электролит получают добавлением до нужной концентрации 50 % HF в смесь вода/этиловый спирт (3:1).

На [рис. 1.11](#) представлена схема электрохимической ячейки с применением напыляемого контакта «электрод – образец» и горизонтально расположенным окном для освещения кремния.

Корпус ячейки также выполнен из тефлона. В нижней части имеется световое окно, по периметру которого на кремниевой подложке расположен напыляемый металлический контакт, подключаемый к положительному электроду источника постоянного тока или напряжения. Отрицательный электрод из платины располагается в растворе HF. Для создания более однородного электрического поля катод может быть выполнен в виде сетки, а механическое перемешивание раствора обеспечит доставку компонентов раствора к поверхности кремниевой пластины.

Приведенные конструкции ячеек имеют существенные недостатки. В них приходится решать задачу равномерного распределения тока по поверхности кремниевого образца и электрического контакта анода к кремниевой пластине.

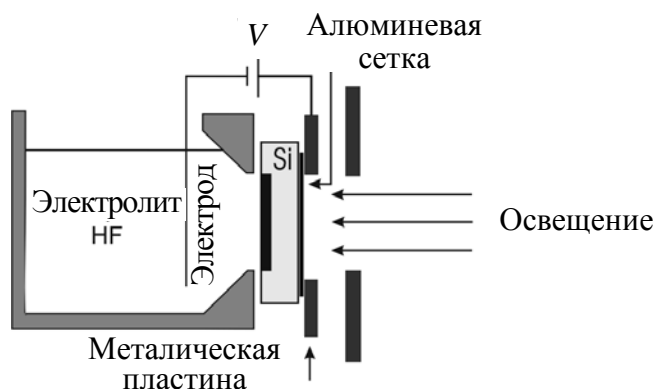


Рис. 1.10. Схематическое изображение электрохимической ячейки с вертикально расположенным окном для освещения кремния

Ячейки с жидким контактом к кремнию лишены этих недостатков. На [рис. 1.12](#) приведена конструкция такой ячейки. В ячейке с жидким контактом низкоразмерный слой формируется на поверхности кремниевой пластины со стороны катода (на катодной стороне).

В приведенных на [рис. 1.10](#), [рис. 1.11](#) конструкциях ячеек можно получить пористые слои только с одной стороны пластины – образца. Для форми-

рования слоев пористого кремния с обеих сторон пластины используют конструкцию ячейки, показанную на [рис. 1.13](#).

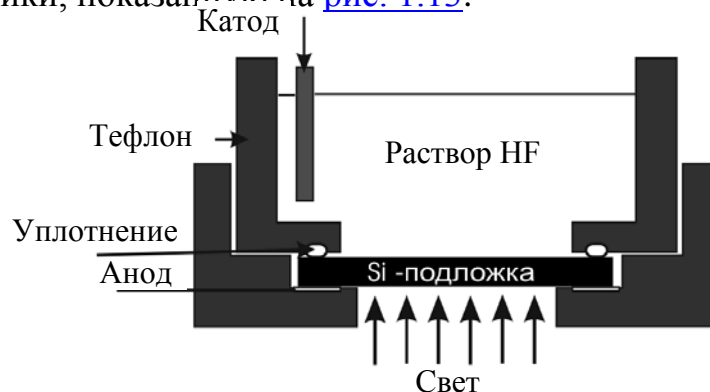


Рис. 1.11. Электрохимическая ячейка с напыляемым контактом и горизонтально расположенным окном для принудительного освещения кремния

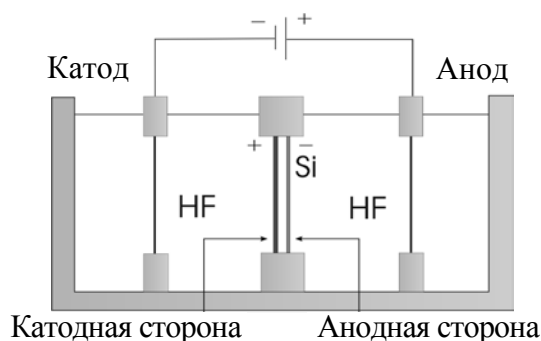


Рис. 1.12. Электрохимическая ячейка с жидким контактом

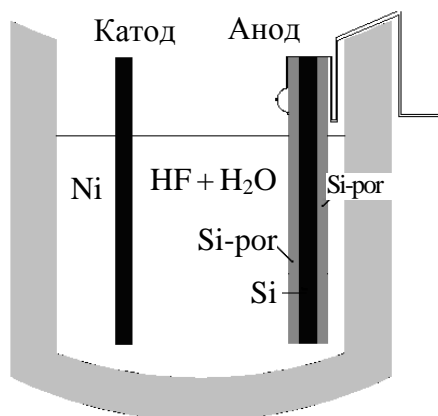


Рис. 1.13. Схематическое изображение электрохимической ячейки для получения двухслойных пористых образцов

Пористые слои на пластине – аноде – будут иметь различные структурные характеристики на сторонах, близлежащей и удаленной от катода. Это объясняется не одинаковыми электрическими параметрами сторон пластины – анода.

1.3.7. Электролиты для процесса анодирования кремния

Как сообщалось в разделе [1.3.5](#), для формирования пористых слоев на поверхности кремния необходимо присутствие в растворах ионов фтора. По этой причине все электролиты содержат плавиковую кислоту (HF). Чаще все-

го применяются водные, спиртовые или водно-спиртовые растворы плавиковой кислоты. В качестве спиртов используют этиловый или изопропиловый спирты. Иногда добавляют в малых количествах борную кислоту. Экспериментальные работы многих исследователей показывают, что использование водных растворов плавиковой кислоты позволяет получить на поверхности кремниевых пластин *n*-типа цилиндрические поры диаметром в единицы микрометров. При применении спиртовых или водно-спиртовых растворов плавиковой кислоты поры формируются значительно меньших размеров. Структурные характеристики пористых слоев также зависят от процентного содержания компонентов электролита.

1.4. Описание технологического и измерительного оборудования

1.4.1. В данной работе кремниевую низкоразмерную пористую среду получают в электрохимической ячейке, общий вид которой представлен на [рис. 1.14](#).

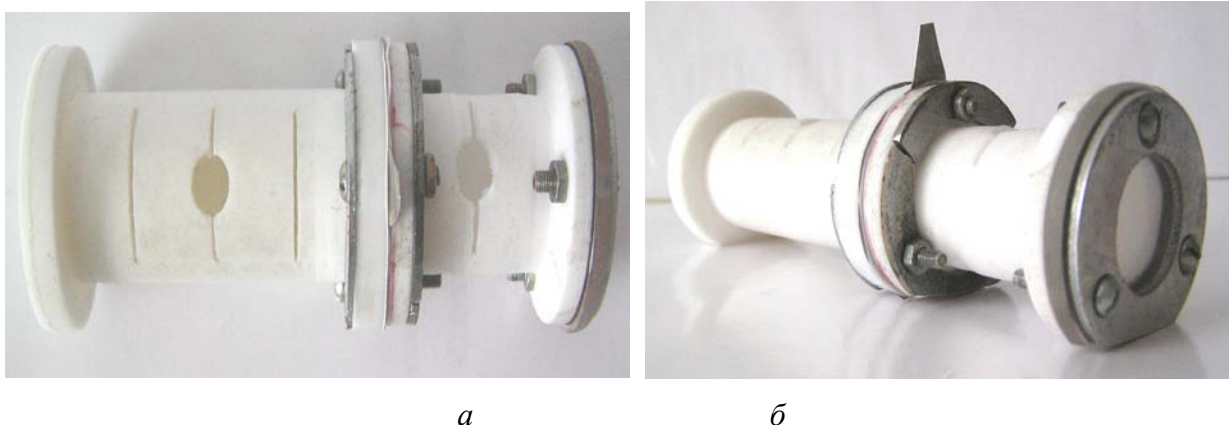


Рис. 1.14. Общий вид ячейки с жидкостным контактом: *а* – вид сверху; *б* – вид сбоку

Ячейка состоит из двух фторопластовых камер. Между камерами устанавливается образец. Герметизация камер осуществляется прокладками из специальной резины. В торце одной из камер имеется прозрачное окно для освещения образца. В левой камере ([рис. 1.14, а](#)) имеется три прорези для установки в них электродов. Это позволяет регулировать напряженность электрического поля в камере. Правая камера ([рис. 1.14, а](#)) имеет одну прорезь для установки электрода. В отверстия камер заливается электролит. К электродам механически подводится потенциал от блока питания.

1.4.2. Блоком питания является прибор марки ТЕС-5060, который имеет выходную характеристику с автоматическим расширением диапазонов.

Основные данные прибора:

Выходное напряжение (0,01–100) В.

Выходной ток (0,01–4) А

Автоматическое расширение диапазонов выходных величин при максимальной выходной мощности:

100 В / 2 А; 50 В / 2,5 А; 50 В / 4 А.

Максимальная выходная мощность 200 Вт.

Нестабильность выходного напряжения при изменении входного напряжения $\pm(0,01 \% + 4 \text{ мВ})$.

Нестабильность выходного тока при изменении входного напряжения $\pm(0,01 \% + 6 \text{ мА})$.

Пульсации выходного напряжения в режиме постоянного напряжения 1 мВ.

Пульсации выходного тока в режиме постоянного тока 5 мА.

1.4.3. Структурные и морфологические особенности низкоразмерной среды исследуются с помощью оптического интерференционного микроскопа МИИ-4 и растрового электронного микроскопа НІТАСНІ. Внешний вид микроскопов приведен на [рис.1.15](#) и [рис. 1.16](#) соответственно.



Рис. 1.15. Внешний вид оптического микроскопа МИИ-4

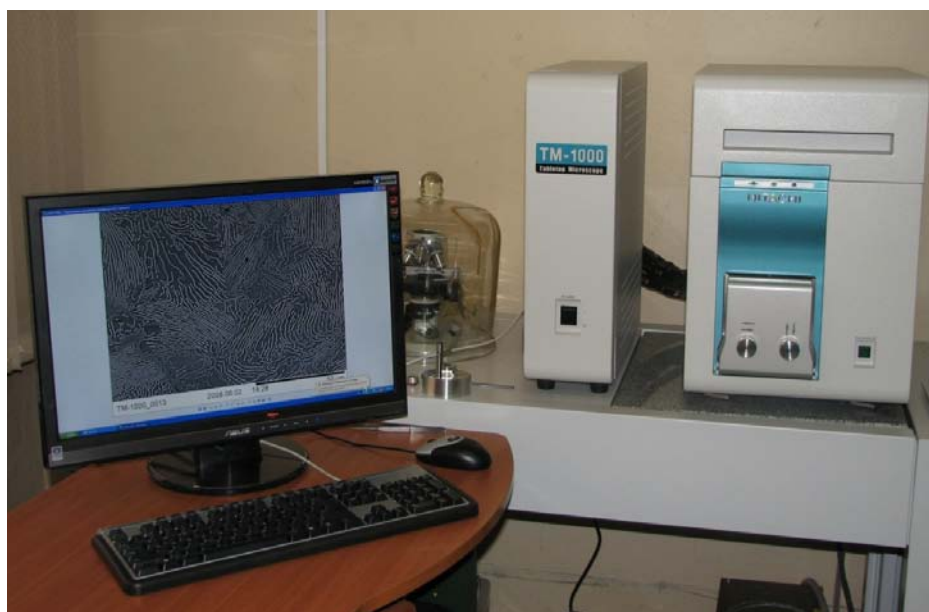


Рис. 1.16. Общий вид РЭМ НІТАСНІ TM1000

Максимальное увеличение данного микроскопа составляет 500 крат. Поэтому он используется для предварительных исследований структуры низкоразмерной среды.

1.4.4. На [рис. 1.16](#) приведен внешний вид растрового электронного микроскопа HITACHI TM1000.

Он состоит из 3 блоков – собственно микроскопа с вакуумной системой, состоящей из насоса с диафрагмой, обеспечивающего низкий вакуум, и турбомолекулярного насоса, используемого для получения высокого вакуума, блока питания и управляющего компьютера. Высоковакуумный турбомолекулярный насос поддерживает высокий вакуум ($\sim 10^{-5}$ Па) в верхней части колонны микроскопа – пушке, в которой расположен вольфрамовый катод. Причем достижение рабочего вакуума при использовании такого насоса происходит за короткое время – 1–2 мин.

Технические характеристики: увеличение 20–10000 крат, разрешение – 30 нм, глубина резкости $\sim 0,5$ мм, ускоряющее напряжение – 15 кВ. Камера объектов позволяет размещать образцы довольно больших размеров: диаметром до 70 и высотой до 20 мм. В этом РЭМ образец перемещается только по осям x и y . Простота управления и визуализации являются преимуществом данного РЭМ.

1.4.5. Для приготовления электролитов используется химическая посуда в ассортименте.

1.5. Задание на выполнение лабораторной работы

В работе необходимо выполнить следующее:

1.5.1. Изучить физическую сущность получения пористого кремния.

1.5.2. Ознакомиться с работой измерительного оборудования по описаниям к соответствующим приборам.

1.5.3. Получить у преподавателя кремниевый образец, состав электролита и технологические режимы.

1.5.4. Подключить электрохимическую ячейку к блоку питания. Показать преподавателю.

1.5.6. Получить низкоразмерную полупроводниковую среду в заданных технологических режимах.

1.5.7. Исследовать с помощью оптического микроскопа МИИ-4 и растрового электронного микроскопа HITACHI TM1000 полученную пористую низкоразмерную среду, определяя ее структурные характеристики: толщину пористого слоя, диаметр пор, расстояния между порами, форму пор;

1.5.8. Провести анализ структурных характеристик низкоразмерной среды на их зависимость от технологических режимов;

1.5.9. Оформить отчет по лабораторной работе.

1.6. Порядок выполнения лабораторной работы

1.6.1. Изучение физической сущности получения пористого кремния

Для выполнения работы требуется изучить следующие теоретические вопросы:

- физические принципы, заложенные в технологию получения низкоразмерной кремниевой среды (пористого кремния);
- структурные модификации пористого кремния;
- используемые электролиты;
- электрохимические ячейки, применяемые в технологии получения пористого кремния;
- области использования низкоразмерного кремния.

С перспективами применения низкоразмерного (пористого) кремния можно ознакомиться в [подразделе 1.3.1](#) теоретических сведений настоящего практикума, в [6], а также в [2, см. 7.1].

При изучении физических принципов получения пористого кремния надо обратить внимание на условия получения каналов в кремнии *n*-типа проводимости ([подраздел 1.3.2](#) данного практикума и [2, см. 7.3]), *p*-типа электропроводности ([подраздел 1.3.2](#) данного издания и [2, см. 7.4]), на форму ВАХ и местонахождение рабочей точки на ВАХ ([подраздел 1.3.3](#) данного практикума, [2, см. 7.5], а также [2, с. 101–107]).

Структурные модификации пористого кремния рассмотрены в [подразделе 1.3.4](#) настоящего пособия, [2, см. 7.6] и [10].

Электрохимические реакции в системе «кремний – электролит» изложены в [подразделе 1.3.5](#) данного практикума и [2, см. 7.7].

С основными свойствами и применением низкоразмерного кремния можно ознакомиться в [2, см. 7.8] и в [6, 9, 14].

Описание электрохимических ячеек для получения низкоразмерного кремния дано только в [подразделе 1.3.6](#) настоящего практикума.

Составы, назначение и свойства электролитов приведены в [подразделе 1.3.7](#) настоящей работы и в [6, с. 101–107; 10, с. 359–363].

Литературные источники приведены по библиографическому списку данного лабораторного практикума.

Последовательность использования источников теоретического материала следующая. Вначале осуществляется беглое знакомство с изучаемым вопросом по библиографическому списку, который подобран таким образом, чтобы в него вошли самые необходимые сведения. Далее используется конспект лекций. Самое подробное изложение представлено в теоретических сведениях к лабораторной работе. Такая последовательность изучения теоретического материала обусловлена отсутствием подробной учебной литературы, посвященной получению и исследованию низкоразмерного кремния.

1.6.2. Подготовка образцов кремния

В работе используются пластины кремния ([рис. 1.17](#)) *n*-типа, полированные с одной стороны, с удельным сопротивлением 10 Ом·см, вырезанные перпендикулярно кристаллографическому направлению [100]. Диаметр и толщина пластины соответственно равны 100 мм и 500 мкм.

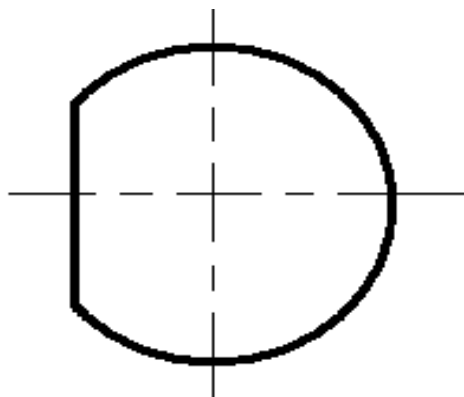


Рис. 1.17. Пластина кремния

Кремниевые пластины разрезают полосами, параллельными базовому срезу. Ширина полос составляет 15 мм. Для этого исходную пластину скрайбируют с неполированной стороны, т. е. на нее наносят царапины параллельно базовому срезу, по которым осуществляют ломку пластин. Затем полосы аналогичным образом разрезают на образцы длиной 25 мм.

Образцы промывают в проточной воде для удаления кремниевой крошки после скрайбирования и ломки исходных пластин. Ополаскивают в дистиллированной воде и помещают в химический раствор для снятия окисла на 1–3 минуты. Состав раствора: аммиак (NH_4OH): перекись водорода (H_2O_2): дистиллированная вода (H_2O) = 1 : 1 : 7. Раствор подогревается до 50–60 °С. После химической обработки кремниевые образцы промывают в дистиллированной воде и высушивают на воздухе. Подготовленные образцы помещают в плотно закрывающуюся чистую и сухую тару.

1.6.3. Приготовление электролита для процесса анодирования

Следует получить у преподавателя состав электролита.

Объем электролита рассчитывают опытным путем, исходя из размеров участка образца кремния, на котором необходимо сформировать пористый слой, и размеров электрохимической ячейки. Для того чтобы рассчитать нужное количество электролита, образец необходимого размера закрепляют в ячейке, затем наливают воду до такого уровня, чтобы заданная часть образца погрузилась в воду. Затем воду из ячейки выливают в мерный стакан и измеряют объем. Для указанных размеров образцов и используемой в работе ячейки объем электролита не превышает 50 мл.

Порядок приготовления электролита:

1. Надеть халат и резиновые перчатки.
 2. Включить вытяжной шкаф.
 3. При помощи фторопластовой мензурки отмерить необходимое количество жидкостей.
 4. Смешать жидкости. Кислоту влить в последнюю очередь.
- Нужно помнить, что плавиковая кислота растворяет стекло, поэтому нужно использовать только фторопластовую химическую посуду.
- Электролит заливают в электрохимическую ячейку после того, как в ней уже закреплены катод и анод.

1.6.4. Подготовка электрохимической ячейки и ее подключение

В качестве электрохимической ячейки используется конструкция, схематическое изображение которой представлено на [рис.1.14](#). В этой ячейке применены никелевые электроды, расстояние между которыми может изменяться. Форма электродов может быть различной. Однако чаще всего электроды выполняются в виде пластин размером не менее размера образца. Поскольку в ячейке применены прижимные контакты к образцу и электродам, то требуется тщательная зачистка всех металлических частей контактов перед заливкой электролита. После зачистки контакты необходимо промыть в этиловом спирте и просушить.

Ячейку промыть в дистиллированной воде и также просушить. Закрепить электроды и кремниевый образец в ячейке. Залить электролит в ячейку.

При получении низкоразмерной среды на кремниевом образце с двух сторон в электрохимической ячейке используют два электрода, которые располагают по обе стороны от образца. От источника питания подать положительный потенциал на кремниевый образец, а отрицательный – на никелевые электроды ([рис.1.18](#)).

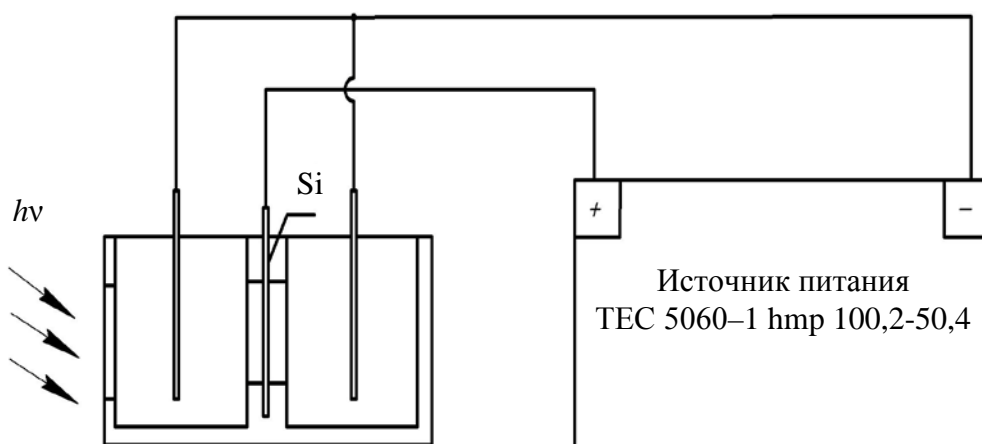


Рис. 1.18. Схема подключения ячейки для получения низкоразмерной среды с двух сторон пластины образца

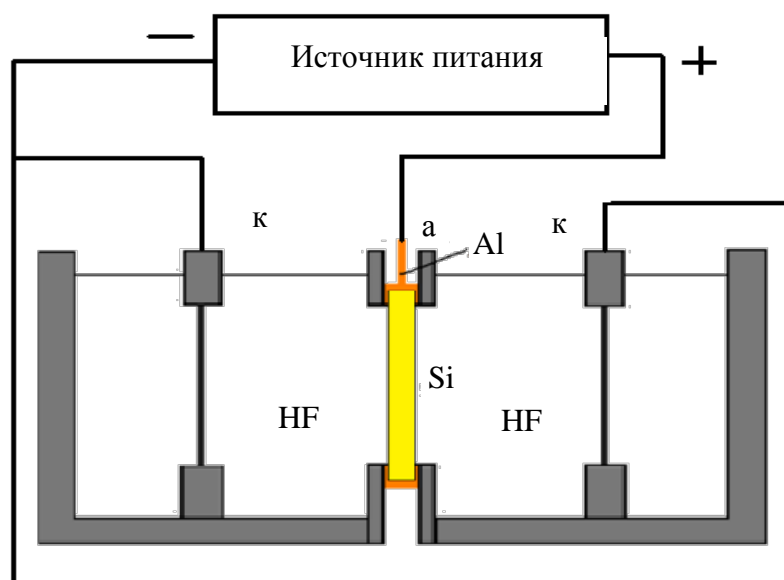


Рис 1.19. Схема подключения (а – анод, к – катод)

При этом для обеспечения равномерности подвода положительного потенциала к кремниевому образцу под резиновые прокладки помещают алюминиевую фольгу, как показано на [рис. 1.19](#).

При получении низкоразмерной среды на кремниевом образце с одной стороны в электрохимической ячейке используют также два электрода, который располагают по обе стороны от образца: от источника питания положительный потенциал подают на один электрод, а отрицательный – на другой электрод ([рис. 1.20](#)).

При этом низкоразмерная среда будет формироваться со стороны отрицательного потенциала, т.е. в камере с катодом ([рис. 1.21](#)).

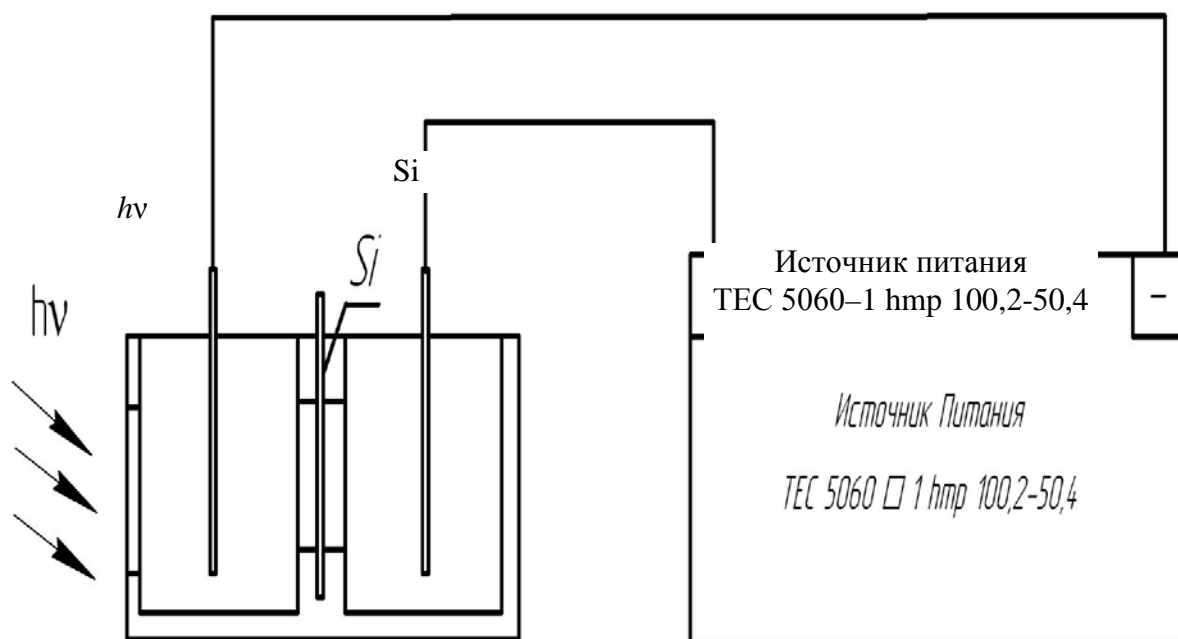


Рис. 1.20. Схема подключения ячейки для получения низкоразмерной среды с одной стороны пластины образца

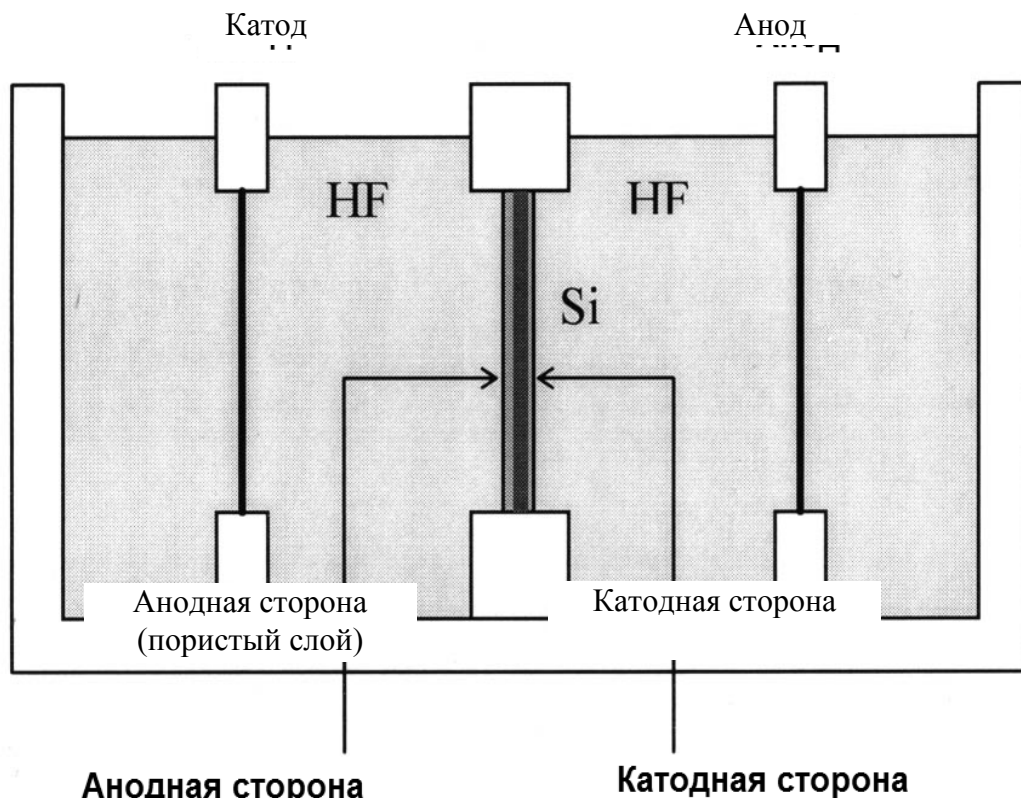


Рис. 1.21. Схема ячейки с указанием стороны формирования низкоразмерной среды

В качестве блока питания, как указывалось в п.1.4.2 данного практикума, используют прибор марки ТЕС 5060–1 с диапазоном подаваемого напряжения от 0 до 100 В и ограничением по току до 5 А. Данный источник питания позволяет работать в двух режимах: гальваностатическом и потенциостатическом.

Для реализации гальваностатического режима устанавливают по шкале прибора источника питания необходимый ток I , рассчитываемый по заданной преподавателем плотности тока j по формуле $I = jS$, где S – площадь образца, погруженного в электролит. Напряжение поднимают до величины, пока не погаснет индикатор напряжения. Гаснущий индикатор напряжения является свидетельством выхода источника питания на работу в гальваностатическом режиме (стабилизатора тока).

Для реализации потенциостатического режима по шкале вольтметра источника питания устанавливают заданное преподавателем значение напряжения. Значение тока при этом выводится на 1–1,5 А. В этом режиме ток будет изменяться, а напряжение на ячейке оставаться стабильным. Выбор режима работы источника питания скажется на структурных характеристиках формируемых пористых слоев.

При работе в потенциостатическом режиме к источнику питания подключен шунт, позволяющий измерять величину тока. Схема подключения электрохимической ячейки для этого случая приведена на [рис. 1.22](#).

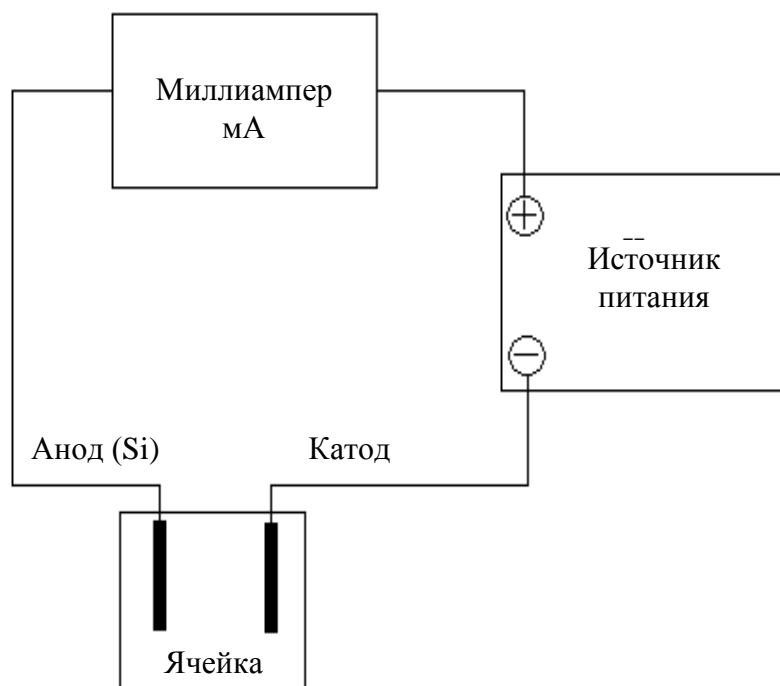


Рис. 1.22. Схема подключения электрохимической ячейки

Шунт рассчитан на измерение тока до 600 мА. Вся шкала миллиамперметра на пределе 60 мА содержит 150 делений, т. е. 600 мА – 150 делений, а $x - 1$ деление. Значит 1 деление равно 4 мА.

1.6.5. Анодирование кремниевого образца

Производится в следующем порядке.

Получить низкоразмерную среду на кремнии при заданных преподавателем одним или нескольких технологических режимах. Технологические режимы могут варьироваться изменением напряжения или тока, сменой режима работы источника питания, изменением времени анодирования, включением дополнительного освещения образца во время анодирования.

При необходимости использования дополнительного освещения установить лампу накаливания, как показано на [рис.1.18](#) и [рис. 1.20](#), на заданном расстоянии, определяемом в сантиметрах. Закрепить ее на кронштейне. Ввернуть лампу накаливания необходимой мощности и цвета (синий, красный, белый). Отсутствие или наличие дополнительного освещения, а также параметры ламп накаливания задает преподаватель.

Установить на источнике питания заданные режимы тока или напряжения.

Включить тумблер источника питания и проводить процесс анодирования в течение заданного преподавателем времени. Все технологические режимы и динамику процесса анодирования представить в виде [табл. 1.3](#). Ток

или напряжение (в зависимости от режима работы источника питания) измерять через 0,5 минуты.

Смену режимов отделять в таблице свободной строкой. Наличие или отсутствие дополнительного освещения ячейки фиксировать записью в соответствующей строке.

Таблица 1.3

Результаты измерений и данные технологических режимов

| Режим работы источника питания | Текущее время, ч, мин, с | Время анодирования, мин | Ток, мА | Напряжение, В |
|--|--------------------------|-------------------------|---------|---------------|
| Гальваностатический или потенциостатический (нужное подчеркнуть) | | | | |
| Световой режим (описать режим) | | | | |
| Расстояние между электродами, мм | | | | |
| Получение низкоразмерной среды с одной или двух сторон | | | | |

Отключить источник питания. Вылить электролит во фторопластовую емкость для последующей утилизации. Вынуть образец из электрохимической ячейки, промыть в дистиллированной воде и просушить. Освободить образец из контактного соединения, еще раз промыть в дистиллированной воде и просушить на воздухе.

Построить зависимость тока или напряжения от времени. Пояснить ход кривой.

1.6.6. Исследование структурных характеристик низкоразмерного кремния

Считается, что студент освоил микроскопические методы исследования в дисциплинах, читаемых на более ранних стадиях обучения, например в дисциплине «Материалы и элементы электронной техники». На этом основании здесь не рассматриваем физические принципы, положенные в основу этих методов. Однако пополнить свои знания можно, используя литературные источники [11, 15].

Последовательность операций при исследовании структурных характеристик низкоразмерного кремния следующая.

1.6.6.1. Визуально осмотреть образец. Описать цвет образца, равномерность цветовой окраски на обеих сторонах.

1.6.6.2. Просмотреть обе поверхности образца в оптическом микроскопе, сделав микрофотографии не менее трех характерных участков. За характерные участки принять участки с различной цветовой окраской. Для этого использовать микроскоп МИИ-4 с видеозахватом в виде миниатюрной камеры вместо окуляра и размещением видеоизображения на экране персонального компьютера. На изображения нанести масштабную метку. Изображения

вывести на печать и приложить к отчету по лабораторной работе. По микрофотографиям сделать выводы о плотности расположения пор по поверхности, конфигурации пор, величине их диаметра.

1.6.6.3. По середине вдоль бóльшей стороны расколоть образец. Для этого на непротравленном участке образца сделать царапину. Заложить образец по царапине между двумя жесткими пластинами с ровными краями. Легким постукиванием по царапине расколоть образец на две половины.

1.6.6.4. Измерить толщину образца в непротравленном месте. Использовать микроскоп МИИ-4 с окулярной насадкой с перекрестием. Для этого вынуть камеру из окуляра микроскопа, вставить окулярную насадку с перекрестием. Образец установить на предметном столике так, чтобы пучок лучей из объектива падал на скол образца с одной стороны. Центр перекрестия окуляра перемещением микрометрического винта совместить с краем поверхности скола (краем образца). Окуляр поворачивать так, чтобы одна из сторон перекрестия была направлена по поверхности скола. После фокусировки микрометрический винт поворачивать так, чтобы нить перекрестия совпала с поверхностью скола с противоположной стороны образца. Величина толщины образца выражается числом делений, отсчитываемых по шкале барабана микрометрической головки микроскопа. Цена одного деления равна 0,005 мм. Толщину образца получают перемножением количества делений на цену одного деления. Полученный результат выразить в мкм.

1.6.6.5. Измерить толщину слоев низкоразмерного кремния, сформированных на одной или обеих сторонах образца, в трех разных точках. Определить среднее значение толщины низкоразмерного кремния.

1.6.6.6. Заменить окулярную насадку видеокамерой и сделать на сколе микрофотографии слоев низкоразмерного кремния, сформированных на одной или на обеих сторонах образца в трех разных точках. Нанести на микрофотографии масштабную метку. С помощью масштабной метки оценить толщины слоев низкоразмерного кремния. Сравнить полученные результаты с толщиной слоев, измеренных микрометрической головкой.

1.6.6.7. Морфологические особенности низкоразмерной среды исследовать с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) HITACHI. Познакомиться с принципом действия микроскопа. Совместно с сотрудником, обслуживающим данный микроскоп, получить микрофотографии низкоразмерной кремниевой среды при разных увеличениях. Следует сделать микрофотографии обеих поверхностей образца при увеличении, которое позволит четко разглядеть форму пор и их диаметр.

Микрофотографии со скола сделать при нескольких увеличениях. При увеличениях от 100 до 300 крат выполнить обзорный снимок, который содержит изображение всей толщины кремниевой пластины, включающей слой (или оба слоя) низкоразмерного кремния и средний слой монокристаллического кремния.

При больших увеличениях получить снимки при настройке последовательно на оба края кремниевой пластины. Увеличение должно быть таким, чтобы четко можно было рассмотреть поверхность пор по всей их глубине.

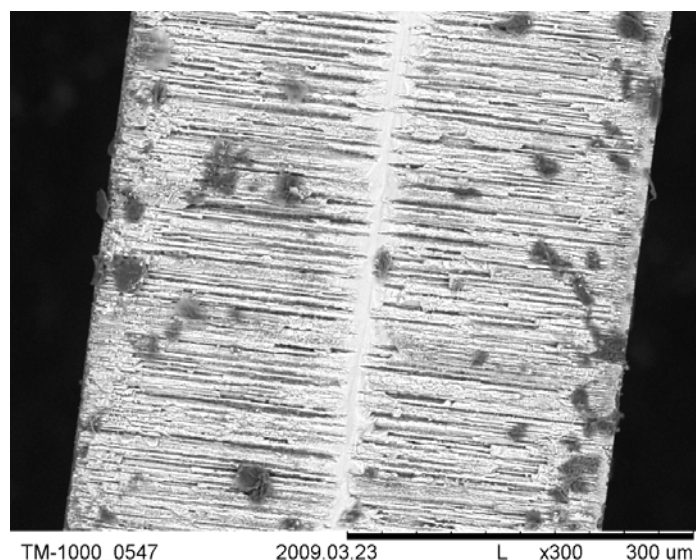


Рис. 1.23. Изображение скола образца с пористым слоем на микроскопе HITACHI TM1000

1.6.6.8. По микрофотографиям, сделанным с помощью РЭМ, определить все необходимые структурные параметры полученной низкоразмерной среды. Сравнить эти параметры с параметрами, полученными с помощью оптического микроскопа. Сделать выводы.

Пример обзорной микрофотографии представлен на [рис. 1.23](#).

Внизу на микрофотографии [рис. 1.23](#) фиксируются кратность увеличения и размерная метка в микрометрах. По размерной метке оценить величину структурных элементов низкоразмерной среды.

1.6.6.9. Оформить один отчет на подгруппу из двух человек

1.7. Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе выполняют на компьютере один на подгруппу из двух человек. На титульном листе указывают список исполнителей.

В содержание отчета включают цель и задачи лабораторной работы, описание оборудования, объекта исследования, заданные технологические режимы, порядок выполнения работы, таблицу экспериментальных исследований по форме [табл.1.3](#), расчеты, микрофотографии, схемы подключения.

Микрофотографии можно оформить как приложение. При этом отдельно поместить микрофотографии поверхности и скола образца. Микрофотографии вставить в таблицы, состоящие из одного столбца и двух строк. В верхней строке таблицы расположить изображение, а в нижней – номер рисунка и подписанную подпись.

Рекомендуется все необходимые расчеты, таблицы, рисунки и графики приводить в разделе «Порядок выполнения работы» в соответствующем пункте.

Общие требования к оформлению отчета изложены в разделе «Общие сведения» настоящего практикума.

Оформление формул, графиков таблиц, списка использованных источников выполнять по [8] (СТО 4.2-07–2008).

1.8. Контрольные вопросы

1.8.1. Перечислите параметры исходной пластины кремния, на которой формируются низкоразмерные структуры.

1.8.2. Почему кремний является основным материалом современной микро- и нанoeлектроники?

1.8.3. Какие причины сдерживают использование монокристаллического кремния в оптоэлектронике?

1.8.4. Сравните электрические сопротивления монокристаллического и пористого кремния.

1.8.5. Сравните теплопроводности монокристаллического и пористого кремния.

1.8.6. Какие составы электролитов используются при формировании низкоразмерного кремния?

1.8.7. Присутствие носителей заряда какого знака необходимо для получения низкоразмерного кремния?

1.8.8. Какой потенциал подается на кремниевый образец при анодировании?

1.8.9. Что произойдет, если плотность тока на кремниевом образце превысит критическую?

1.8.10. Как влияет вязкость электролита на процесс формирования низкоразмерного кремния при анодировании?

1.8.11. Изобразите ВАХ при получении пористого кремния на образцах *n*- и *p*-типа.

1.8.12. На каком участке ВАХ можно получить поры большого диаметра при прочих равных условиях?

1.8.13. Как классифицируется пористый кремний по размеру пор?

1.8.14. В какой таре хранят плавиковую кислоту и ее растворы?

1.8.15. Как измерить толщину пористого слоя?

1.8.16. В каких режимах может работать источник питания марки ТЕС 5060–1?

1.8.17. Какой кристаллографической ориентации можно получить поры, перпендикулярные поверхности образца в монокристаллическом кремнии?

2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОЛАЗЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ

2.1. Цель работы

Электронные устройства на основе гетероструктур широко используются во многих областях человеческой деятельности. Сегодня, в XXI в., невозможно представить нашу жизнь без телекоммуникационных систем, основанных на лазерах с двойной гетероструктурой (ДГС). Лазер с ДГС присутствует фактически в каждом доме в проигрывателе компакт-дисков. Солнечные элементы с гетероструктурами используются и для земных, и для космических программ. Лазеры на основе двойных гетероструктур стали предшественниками структур с квантовыми ямами, в которых вследствие эффекта размерного квантования возникают новые свойства и возможности для создания устройств наноэлектроники. Однако лишь с развитием новых методов выращивания гетероструктур стала возможной реализация высококачественных двойных гетероструктур со сверхтонкими слоями. Основными современными методами эпитаксиального роста с прецизионным контролем толщины, планарности, состава слоев, входящих в гетеролазерную структуру, являются два метода – метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС ГФЭ). Самой совершенной ДГС является структура в системе «галлий – алюминий – мышьяк». Исторически первым методом, который позволил реализовать двойную гетероструктуру в этой системе, был метод жидкостной эпитаксии.

Цель лабораторной работы – изучение свойств двойной гетероструктуры для создания инжекционного лазера и процесса жидкостной эпитаксии как способа формирования гетеролазерной структуры.

2.2. Задачи лабораторной работы

В лабораторной работе магистранты решают следующие задачи:

- изучают закономерности и факторы, оказывающие влияние на процесс формирования гетерогенной системы и механизм зарождения новой фазы в условиях направленной кристаллизации и ориентированного нарастания;
- изучают геометрические и структурные характеристики эпитаксиальных слоев, входящих в гетеролазерную структуру;
- выявляют границы слоев с помощью селективного химического травления в реальной гетеролазерной структуре, предложенной преподавателем, и на оптическом микроскопе определяют толщины слоев;
- рассчитывают температуру эпитаксии и весовые соотношения между компонентами в шихте, требуемыми для выращивания на подложке арсенида



галлия всех слоев гетеролазерной структуры, на основании известных диаграмм состояния и данных о растворимости компонентов твердого раствора в жидкой фазе;

- строят температурный профиль выращивания гетероструктуры;
- оформляют отчет к лабораторной работе.

2.3. Теоретические сведения

2.3.1. Гетеролазеры

Лазер – прибор для генерации монохроматического узконаправленного светового излучения.

Инжекционный лазер – это полупроводниковый диод, работающий в режиме прямого смещения. В наиболее простом варианте инжекционный лазер представляет собой кристаллическую структуру с *p-n*-переходом объемом в несколько тысячных долей кубического сантиметра, потребляющий энергию батарейки карманного фонаря.

Инжекционные лазеры незаменимы в волоконно-оптических системах связи, рассчитанных на передачу информации с большой скоростью и на большое расстояние. Как оптический прибор лазер легко согласуется с волоконными световодами, причем выполняет одновременно две функции: генератора несущей частоты и модулятора.

Инжекционные лазеры также применяют в спектроскопии, системах оптической автоматики и памяти, в устройствах вычислительной техники и т. д.

Первым инжекционным лазером был лазерный диод на основе арсенида галлия.

Основными преимуществами инжекционных лазеров ([рис. 2.1](#)) являются:

1. *Высокая эффективность.* В некоторых полупроводниках с «прямой» структурой зон, например в GaAs, внутренний квантовый выход близок к 100 %. В инжекционных лазерах удастся значительно снизить потери при выводе излучения из кристалла по сравнению с источниками спонтанного излучения и за счет этого увеличить внешний квантовый выход при комнатной температуре до 70 % (инжекционные гетеролазеры).

2. *Малые размеры активной области и самого прибора.* В полупроводниковых лазерах используются переходы между полосами разрешенных состояний с высокой плотностью состояний, обеспечивающих значительный коэффициент усиления, достаточный для компенсации потерь на длине в несколько микрон. Это обеспечивает исключительную компактность полупроводниковых лазеров по сравнению с лазерами других типов – газовыми, твердотельными.

3. *Механическая прочность.* Зеркала, образующие резонатор типа Фабри – Перо, являются составной частью лазера (получают их обычно скалыванием кристалла по плоскостям наименьшей спайности).

4. *Гибкость в эксплуатации.* Накачка лазера может осуществляться постоянным током. При этом возможна эффективная модуляция когерентного

излучения по амплитуде, частоте и спектральному положению полосы излучения.

Несмотря на существенное улучшение параметров инжекционных лазеров на основе гомопереходов по сравнению с первыми образцами пороговые плотности тока ($j_{\text{пор}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$) слишком велики для получения режима непрерывной генерации при комнатной температуре. Кроме арсенида галлия для изготовления инжекционных лазеров наибольшее распространение получили полупроводниковые соединения A^3B^5 : InP (длина волны когерентного излучения 0,89 и 0,91 мкм; GaSb – 1,6 мкм; InAs – 3,0–3,2 мкм; InSb – 4,8–5,2 мкм, а также твердые растворы между этими соединениями.

На основе p - n -переходов в твердых растворах $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ были изготовлены источники когерентного излучения в видимой (красной) области спектра.

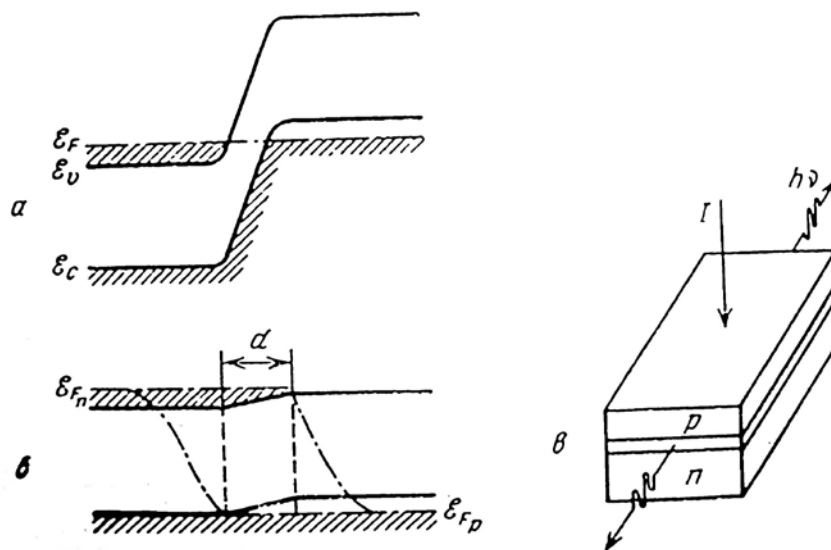


Рис. 2.1. Инжекционный лазер на основе гомо- p - n -перехода: a – энергетическая диаграмма при отсутствии смещения; b – то же в режиме генерации с приложенным в пропускном направлении напряжением (d – область с инверсной заселенностью); c – схематическое изображение лазера

На основе твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ изготовлены инжекционные лазеры в зеленой области спектра.

В инфракрасную область спектра удалось продвинуться при использовании в качестве материалов для инжекционных лазеров соединений свинца (PbS, PbSe, PbTe).

Вслед за созданием полупроводниковых квантовых генераторов на основе гомо- p - n -переходов в GaAs был реализован новый тип лазеров – на основе гетеропереходов в полупроводниках.

В отличие от обычных лазеров с вырожденными p - и n -областями гетеролазер выполнен на основе структуры, в которой активный слой имеет меньшую ширину запрещенной зоны, чем прилегающие к нему n - и p -эмиттеры (рис. 2.2). Такая структура обеспечивает полное совпадение с узкозонным слоем областей рекомбинации, светового излучения и инверсной на-

галлия всех слоев гетеролазерной структуры, на основании известных диаграмм состояния и данных о растворимости компонентов твердого раствора в жидкой фазе;

- строят температурный профиль выращивания гетероструктуры;
- оформляют отчет к лабораторной работе.

2.3. Теоретические сведения

2.3.1. Гетеролазеры

Лазер – прибор для генерации монохроматического узконаправленного светового излучения.

Инжекционный лазер – это полупроводниковый диод, работающий в режиме прямого смещения. В наиболее простом варианте инжекционный лазер представляет собой кристаллическую структуру с *p-n*-переходом объемом в несколько тысячных долей кубического сантиметра, потребляющий энергию батарейки карманного фонаря.

Инжекционные лазеры незаменимы в волоконно-оптических системах связи, рассчитанных на передачу информации с большой скоростью и на большое расстояние. Как оптический прибор лазер легко согласуется с волоконными световодами, причем выполняет одновременно две функции: генератора несущей частоты и модулятора.

Инжекционные лазеры также применяют в спектроскопии, системах оптической автоматики и памяти, в устройствах вычислительной техники и т. д.

Первым инжекционным лазером был лазерный диод на основе арсенида галлия.

Основными преимуществами инжекционных лазеров ([рис. 2.1](#)) являются:

1. *Высокая эффективность.* В некоторых полупроводниках с «прямой» структурой зон, например в GaAs, внутренний квантовый выход близок к 100 %. В инжекционных лазерах удастся значительно снизить потери при выводе излучения из кристалла по сравнению с источниками спонтанного излучения и за счет этого увеличить внешний квантовый выход при комнатной температуре до 70 % (инжекционные гетеролазеры).

2. *Малые размеры активной области и самого прибора.* В полупроводниковых лазерах используются переходы между полосами разрешенных состояний с высокой плотностью состояний, обеспечивающих значительный коэффициент усиления, достаточный для компенсации потерь на длине в несколько микрон. Это обеспечивает исключительную компактность полупроводниковых лазеров по сравнению с лазерами других типов – газовыми, твердотельными.

3. *Механическая прочность.* Зеркала, образующие резонатор типа Фабри – Перо, являются составной частью лазера (получают их обычно скалыванием кристалла по плоскостям наименьшей спайности).

4. *Гибкость в эксплуатации.* Накачка лазера может осуществляться постоянным током. При этом возможна эффективная модуляция когерентного

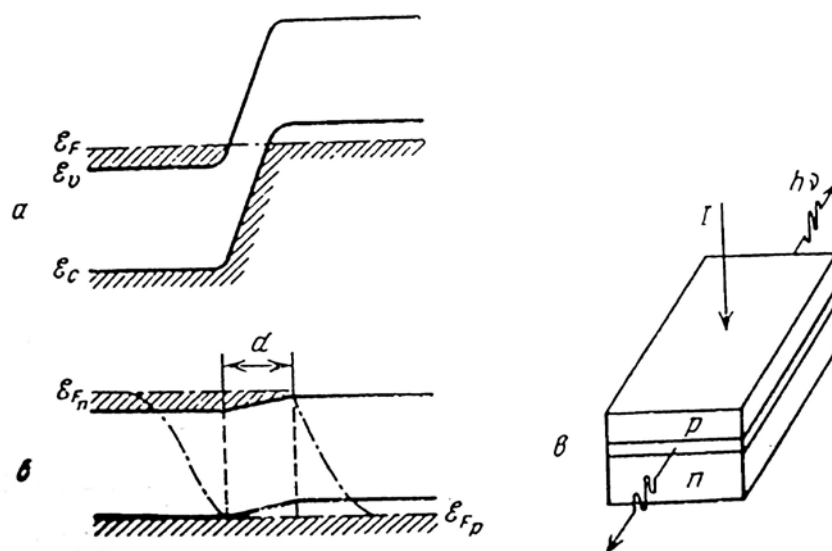


Рис. 2.1. Инжекционный лазер на основе гомо- p - n -перехода: a – энергетическая диаграмма при отсутствии смещения; b – то же в режиме генерации с приложенным в пропускном направлении напряжением (d – область с инверсной заселенностью); c – схематическое изображение лазера

На основе твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ изготовлены инжекционные лазеры в зеленой области спектра.

В инфракрасную область спектра удалось продвинуться при использовании в качестве материалов для инжекционных лазеров соединений свинца (PbS , PbSe , PbTe).

Вслед за созданием полупроводниковых квантовых генераторов на основе гомо- p - n -переходов в GaAs был реализован новый тип лазеров – на основе гетеропереходов в полупроводниках.

В отличие от обычных лазеров с вырожденными p - и n -областями гетеролазер выполнен на основе структуры, в которой активный слой имеет меньшую ширину запрещенной зоны, чем прилегающие к нему n - и p -эмиттеры (рис. 2.2). Такая структура обеспечивает полное совпадение с узкозонным слоем областей рекомбинации, светового излучения и инверсной на-

селенности. Благодаря потенциальным барьерам на границах гетеропереходов отсутствуют рекомбинационные потери в пассивных областях, и электронно-дырочная плазма заключена в «потенциальном ящике» среднего слоя. Вследствие заметной разницы в диэлектрических постоянных средний слой играет роль высококачественного волновода, и потери светового излучения в пассивных областях пренебрежимо малы. Инверсия населенности получается инжекционным способом (двойная инжекция) и для ее достижения не требуется высокого уровня легирования эмиттеров и тем более их вырождения. Уровень же легирования активной области может быть произвольным и определяется только условиями получения максимального квантового выхода и минимального порогового тока. Все это приводит к резкому снижению потерь и уменьшению пороговой плотности тока в инжекционных лазерах. В такой структуре внешний и внутренний квантовые выходы практически совпадают, и имеется принципиальная возможность получения квантового выхода, близкого к 100 %.

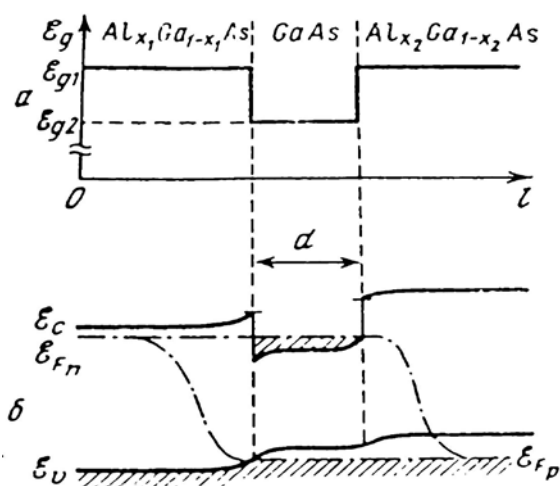


Рис. 2.2. Схематическое изображение ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) гетеролазера с узкозонным полупроводником (GaAs), заключенными между двумя широкозонными ($Al_xGa_{1-x}As$)

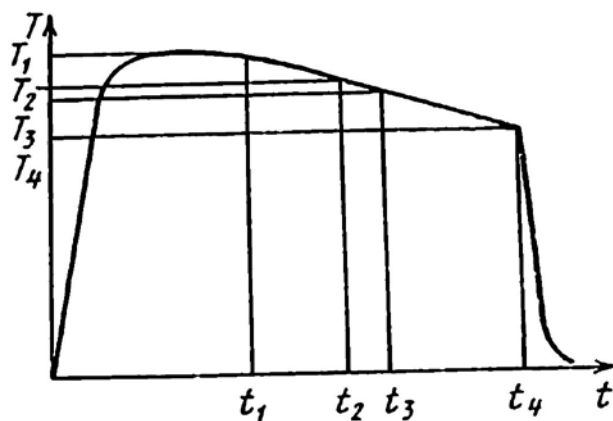


Рис. 2.3. Температурный режим процесса изготовления гетеролазерной структуры с двумя гетеропереходами

Все три слоя гетероструктуры получают методом жидкостной эпитаксии. Процесс выращивания производится в открытой системе в среде водорода. В графитовом контейнере последовательно перемещают три расплава с различным содержанием алюминия и легирующих примесей. В исходном положении подложку (n -GaAs), ориентированную в плоскости (111) или (100), помещают отдельно с расплавами. Систему нагревают до температуры T_1 (рис. 2.3), выдерживают при этой температуре до установления равновесия в расплаве Al-Ga-As и охлаждают со скоростью $0,5\text{--}2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. По мере охлаждения подложку поочередно (в моменты времени t_1, t_2, t_3) приводят в контакт с каждым из трех расплавов. Толщины слоев в получаемой таким образом структуре определяют температурой кристаллизации, интервалом охлаждения и скоростью охлаждения. Оптимальные толщины слоев: эмиттеры n - и p -типа – $2\text{--}5\text{ мкм}$, активная область – $0,3\text{--}2\text{ мкм}$.

На рис. 2.4 приведено распределение концентрации алюминия и галлия по толщине гетеролазерной структуры. Распределение получено на рентгеновском микронзондовом анализаторе JXA-5A с диаметром электронного зонда 1 мкм . В данной структуре для уменьшения последовательного сопротивления и получения низкоомных омических контактов на слой твердого раствора p -типа наращен слой $p^+ - \text{GaAs}$. Обычно кристаллизацию этого слоя осуществляют в одном процессе при изготовлении гетеролазерной структуры. Для этого в графитовый контейнер помещают четвертый расплав Ga-As-акцепторная примесь (Zn, Ge).

Низкие значения пороговой плотности тока и высокий квантовый выход в лазерах с двумя гетеропереходами позволили осуществить непрерывный режим генерации при комнатной температуре, что было невозможно в гомолазере. Схематическое изображение лазерного диода с «полосковым» контактом приведено на рис. 2.5.

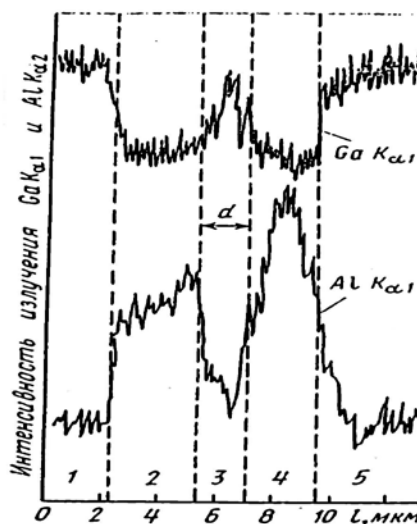


Рис. 2.4. Распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения $\text{GaK}_{\alpha 1}$ и $\text{AlK}_{\alpha 1}$ по толщине гетеролазерной структуры: 1 – слой $p^+ - \text{GaAs}$; 2 – область $p - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 – $p - \text{GaAs}$ (активная область); 4 – $n - \text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 5 – $n - \text{GaAs}$ (подложка)

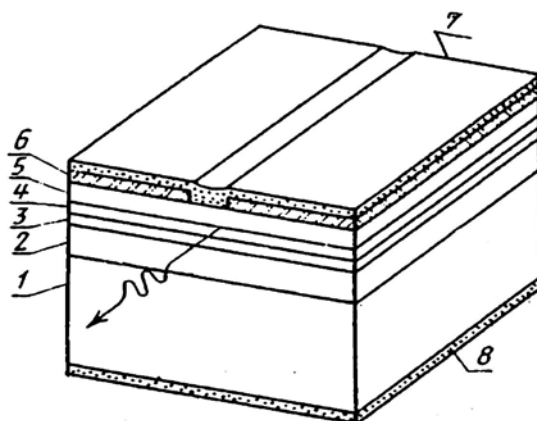


Рис. 2.5. Схематическое изображение лазерного диода с «полосковым» контактом:

1 – подложка n -GaAs; 2 – n - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 – p -GaAs; 4 – p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$;

5 – p^+ -GaAs; 6 – SiO_2 ; 7 и 8 – омические контакты

Инжекционные лазеры на основе гетеропереходов в системе «AlAs – GaAs», обладая высоким внешним квантовым выходом и низким порогом генерации, находят широкое применение в системах оптической локации, связи, голографии, телевидении.

2.3.2. Процесс жидкостной эпитаксии

Эпитаксией называется процесс осаждения монокристаллических полупроводниковых пленок на монокристаллические полупроводниковые пластины.

Ориентированное нарастание материалов на собственной подложке называется *гетероэпитаксией*. Гетероэпитаксия переходит в автоэпитаксию, когда пленка утолщается настолько, что первоначальная подложка уже не оказывает ориентирующего влияния.

Решающую роль в ориентированном нарастании пленок играет монокристаллическая подложка, ее температура, скорость осаждения пленки, а также концентрация и вид примесей.

Эпитаксиальные пленки обладают очень высокими электрофизическими свойствами и вследствие этого находят широкое применение в микроэлектронике. Основным направлением в технологии изготовления полупроводниковых приборов и микросхем является получение эпитаксиальных слоев из паровой фазы, однако процесс эпитаксиального роста из жидкой фазы в ряде случаев обладает некоторыми преимуществами, например, при получении сильно легированных эпитаксиальных слоев или p - n -переходов высокого качества для оптоэлектроники.

Жидкостная эпитаксия отличается от других вариантов способа кристаллизации из раствора-расплава наличием монокристаллической подложки.

ки, на которой кристаллизуется часть вещества, находящегося в растворителе. Поэтому процесс жидкостной эпитаксии и свойства эпитаксиального слоя в значительной степени определяются свойствами подложки.

В первый момент после начала кристаллизации процесс жидкостной эпитаксии определяется характером фазового равновесия на границе раздела «подложка – раствор» и кинетикой поверхностной реакции осаждения атомов кристаллизующегося материала. Дальнейший рост происходит в эпитаксиальном слое, однако часть параметров подложки определяет свойства всего эпитаксиального слоя (например, ориентация подложки, поскольку она обычно сохраняется и у растущего слоя).

Основными требованиями к материалу подложки являются: однотипность кристаллохимической структуры подложки и эпитаксиального слоя и максимальная близость их параметров решетки. Невыполнение этих требований затрудняет получение высококачественных эпитаксиальных слоев. Для получения идеальных гетеропереходов следует также учитывать требование изовалентности атомов эпитаксиального слоя и подложки. Если атомы, образующие слой, гетеровалентны по отношению к атомам, входящим в состав подложки, то в большинстве случаев они являются электрически активными примесями в материале подложки, а материал подложки, в свою очередь, является легирующей примесью в кристаллизуемом слое. Наличие на эпитаксиальной границе сильно легированных слоев разных типов проводимости затрудняет изготовление структур с совпадающими границами гомо- и гетероперехода.

При кристаллизации полупроводниковых материалов из раствора-расплава в качестве растворителя используют легкоплавкие металлы, при этом концентрация растворенного вещества обычно не превышает нескольких процентов. Использование разбавленных растворов позволяет снизить температуру кристаллизации, уменьшить вероятность смещения p - n -перехода относительно эпитаксиальной границы и уменьшить испарение из жидкой фазы летучих компонентов.

Основные требования к металлу, используемому в качестве растворителя при кристаллизации полупроводниковых материалов:

- нейтральность в полупроводнике или возможность обеспечивать легирование эпитаксиального слоя до заданной концентрации;
- возможность обеспечивать относительно высокую растворимость кристаллизующегося материала, что позволяет получать эпитаксиальные слои необходимой толщины при предельно низких температурах кристаллизации;
- меньшая температура плавления, чем у полупроводника, и низкое давление паров при температуре плавления.

Последний фактор особенно важен при «открытом» варианте метода жидкостной эпитаксии. При использовании в качестве растворителей легко-

плавких металлов (Ga, In, Pb, Sn и др.) нижний предел температур выращивания определяется не температурой затвердевания растворителя, а величиной растворимости кристаллизующего материала.

Рассмотрим процесс «равновесной» кристаллизации. Под *равновесной* будет подразумеваться кристаллизация в условиях, когда изменение состояния системы под воздействием внешних условий происходит настолько медленно, что газообразная, жидкая и твердая фазы на границе раздела находятся практически в состоянии равновесия. При этом будем пренебрегать диффузией в твердой фазе, которая происходит со скоростями, на несколько порядков меньшими, чем в жидкой фазе. Такое допущение позволяет использовать для описания процесса равновесные фазовые диаграммы, а также термодинамические уравнения для расчета фазовых равновесий.

В дополнение к сказанному будем считать, что кристаллизация происходит таким образом, что вся масса кристаллизующегося материала осаждается только на подложке в виде слоя равномерной толщины. Рассмотрим процесс кристаллизации в двойной системе, фазовая диаграмма которой представлена на [рис. 2.6](#).

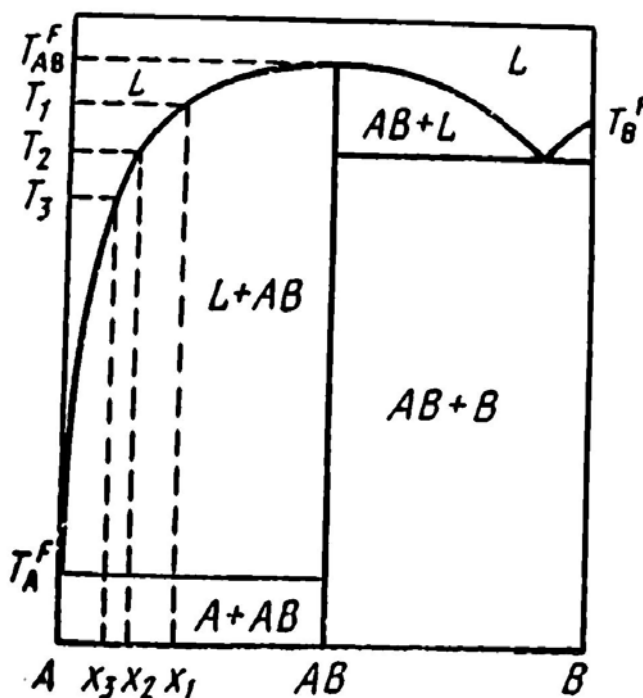


Рис. 2.6. Гипотетическая фазовая диаграмма двойной системы, в которой имеется одно соединение с узкой областью стехиометрии состава AB

Как видно из фазовой диаграммы, при охлаждении раствора в интервале температур $T_1 - T_2$ происходит уменьшение концентрации компонента B в растворе от x_1 до x_2 . Это изменение концентрации приводит к осаждению на подложке эпитаксиального слоя, толщина которого связана с изменением концентрации следующим уравнением:

$$h_{AB} = \frac{P_A M_{AB}}{S d_{AB} A_A} \left(\frac{x_1}{1 - 2x_1} - \frac{x_2}{1 - 2x_2} \right),$$

где h_{AB} – толщина слоя, см; d_{AB} – плотность слоя, г/см³; P_A – масса растворителя (компонента A), г; S – площадь подложки, см²; M_{AB} – молекулярный вес кристаллизующегося соединения; A_A – атомный вес растворителя, x – концентрация растворенного компонента B , атомные доли.

Как следует из уравнения, при «равновесной» кристаллизации толщина эпитаксиального слоя прямо пропорциональна количеству растворителя и обратно пропорциональна площади подложки. Если $P_A/S = \text{const}$, то толщина слоя определяется только величиной изменения концентрации в процессе охлаждения. Наличие в знаменателе выражении $1 - 2x$ связано с тем, что в качестве меры концентрации мы используем атомную долю компонента B , а кристаллизуется соединение AB .

Если в качестве меры концентрации используется мольная доля AB в растворе, а также когда рассматривается фазовое равновесие $A + B = B$, выражение $1 - 2x$ следует заменить на $1 - x$, где x – мольная доля AB , или атомная доля AB соответственно.

В области концентраций x порядка 0,01 $h \approx x_1 - x_2$ и зависимость толщины эпитаксиального слоя от интервала охлаждения (при заданной температуре начала охлаждения) будет зеркальным отражением ликвидуса, если диаграмму, представленную на [рис. 2.6](#), повернуть на 90 °С.

При охлаждении в интервале температур $T_2 - T_3$ ($T_2 - T_3 = T_1 - T_2$) изменение концентрации $x_2 - x_3$ меньше, следовательно, толщина эпитаксиального слоя, выращенного в постоянном температурном интервале, а также скорость его роста при постоянной скорости охлаждения, будут существенно уменьшаться по мере снижения температуры.

Диаграмма, представленная на [рис. 2.6](#), характерна для систем типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Данные системы в настоящее время широко применяются для изготовления приборных структур методом жидкостной эпитаксии.

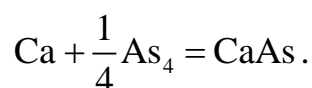
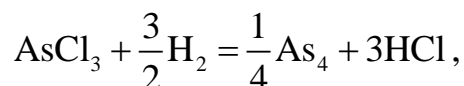
Рассмотрим более подробно систему GaAs, представляющую наибольший интерес с практической точки зрения.

В системе GaAs наиболее подходящим металлом-растворителем является галлий. Низкая температура плавления галлия (29,8 °С) и значительная растворимость GaAs при температурах, много меньших температуры плавления GaAs, делает перспективной жидкостную эпитаксию не только арсенида галлия, но и других соединений на основе галлия из растворов этих соединений с галлием.

При повышении температуры сначала идет расплавление галлия и лишь при $T > 400$ °С начинается заметное растворение арсенида галлия в галлии. При дальнейшем повышении температуры раствор все более насыщается мышьяком. При включении режима охлаждения растворимость

мышьяка в галлии уменьшается и в условиях пересыщения раствора мышьяком избыточный арсенид галлия кристаллизуется на подложке в виде слоя.

Получение нелегированных слоев GaAs обычно проводится в открытой системе с использованием в качестве металла-растворителя галлия, а в качестве источника мышьяка как нелегированного GaAs, так и соединений мышьяка AsH₃ или AsCl₃. В последнем случае расплав галлия насыщается мышьяком обычно при температурах ~800–900 °С при протекании смеси AsCl₃ - H₂. Образование GaAs происходит по реакциям:



Использование в качестве источника мышьяка указанных выше его соединений позволяет получать эпитаксиальные слои GaAs с высокой подвижностью электронов ($\mu_n^{300\text{K}} = (6-9) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_n^{77\text{K}} = (8-10) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), однако еще более высокие результаты удастся получить при жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs с использованием *d* в качестве источника мышьяка нелегированных кристаллов GaAs.

При выращивании нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs предъявляются повышенные требования к чистоте исходных и контейнерных материалов. Галлий, используемый для таких процессов, обычно содержит остаточных примесей менее 10⁻⁴ %, а GaAs имеет концентрацию носителей (1–3)·10¹⁴ см⁻³. Подготовка GaAs (источника) к эпитаксии обычно включает в себя предварительное травление перед взвешиванием и повторное травление непосредственно перед процессом. Галлий непосредственно перед процессом либо специально не обрабатывают, либо отжигают в вакууме при температуре ≈ 600 °С для удаления окисной пленки с поверхности.

Вопросы аппаратного оформления процесса жидкостной эпитаксии GaAs при выращивании нелегированных слоев решают традиционно; несколько большее внимание уделяют чистоте контейнера, который обычно изготавливают из стеклографита или кварца высокой чистоты, а также чистоте водорода (суммарное содержание примесей не более 10⁻⁵ %). Реактор перед заполнением его водородом обычно герметизируют.

Подрастворение подложки раствором-расплавом в процессе жидкостной эпитаксии при получении нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs нежелательно, так как это может привести к неконтролируемому загрязнению раствора-расплава примесями из подложки. Необходимость проведения процесса без подрастворения подложки предъявляет повышенные требования к ее подготовке. Наилучшие результаты были получены после подготовки подложек по следующей схеме: шлифовка – ультразвуковая промывка в горячем изопропиловом спирте (30 мин) – травление в смеси 3H₂SO₄ + H₂O₂ + H₂O при 50–60 °С (15 мин) – промывка в дистиллированной

воде – сушка фильтровальной бумагой. Поверхность обработанных таким образом подложек не имела пятен после просушки, а при последующей термической обработке дефектов поверхности не наблюдалось даже при увеличении $1000\times$. При необходимости минимального подрастворения подложки при эпитаксии шлифовка ее обычно заканчивается на абразивах с малым размером частиц (1–3 мкм), после чего следует оптическая полировка, а затем подложка проходит стадии обработки, аналогичные вышеописанным.

В качестве подложек для жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs используют ориентированные по определенной кристаллографической плоскости пластины легированного (n^+) или полуизолирующего GaAs.

Для выращивания легированных монокристаллов GaAs наибольшее применение находят примеси II группы периодической системы (цинк и кадмий), являющиеся в GaAs акцепторами, и примеси VI группы (теллур, сера, селен), являющиеся донорами. Применяют также элементы IV группы (кремний, германий, олово). При различных условиях кристаллизации эти примеси могут входить как в подрешетку галлия, так и в подрешетку мышьяка, давая соответственно донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне. Определенный интерес вызывает также легирование GaAs такими примесями VI группы, как кислород и хром, а также некоторыми примесями VIII группы (железо) с целью получения высокоомного полуизолирующего материала. Для решения ряда специфических задач иногда применяют комплексное легирование GaAs несколькими примесями одновременно (например, цинком и теллуром, хромом и теллуром и т. д.).

Поведение примесей в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных жидкостной эпитаксией, отличается от их поведения в кристаллах, выращенных из расплавов стехиометрического состава. Прежде всего коэффициент распределения основных легирующих примесей в GaAs отличается от его величины, установленной при температуре плавления соединения.

Во-вторых, процесс жидкостной эпитаксии проводится в режиме охлаждения раствора-расплава в некотором интервале температур, за исключением процесса жидкостной эпитаксии в температурном поле. Если этот температурный интервал достаточно велик, содержание мышьяка в насыщенном растворе-расплаве «галлий – мышьяк – легирующая примесь» на верхнем пределе этого температурного интервала будет значительно выше, чем на нижнем. В соответствии с этим замещение примесями узлов в подрешетке мышьяка при более высокой температуре затруднено. Например, при выращивании GaAs методом жидкостной эпитаксии в температурном поле было установлено, что концентрация носителей в слоях, легированных теллуром, возрастает более чем в 5 раз при изменении температуры выращивания от 850 до 700 °С. Аналогичный характер поведения примесей наблюдается и при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированных серой и селеном.

При легировании эпитаксиальных слоев GaAs примесями VI группы практически вплоть до предела растворимости примеси в GaAs не наблюдается значительного несоответствия между концентрацией атомов примеси,

определяемой химическими методами анализа, и концентрацией электронов, определяемой по результатам электрических измерений.

Перспективной является методика добавления в раствор-расплав GaAs, легированного соответствующими примесями. Так, при использовании GaAs, легированного теллуром до концентрации электронов $n = 2 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, процент теллура, перешедшего из источника в пленку, составлял 10–15 % от исходной концентрации при температуре процесса $\sim 800^\circ\text{C}$.

Другой перспективной методикой легирования GaAs примесями VI группы является введение их в исходную шихту в виде соединений этих примесей с галлием, например, в виде теллурида галлия при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированного теллуром.

Амфотерное поведение примесей IV группы в GaAs вызывает особый интерес к получению его эпитаксиальных слоев, легированных кремнием, германием и оловом.

Наиболее полно амфотерность поведения примесей IV группы в слоях GaAs, выращенных жидкостной эпитаксией, проявляется при легировании кремнием. В зависимости от температуры проведения процесса и ряда других факторов могут быть получены эпитаксиальные слои GaAs, легированные кремнием, как *p*- так и *n*-типа проводимости.

Германий в эпитаксиальных слоях GaAs является акцепторной примесью.

2.3.3. Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Основной особенностью кристаллизации твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ из растворов-расплавов, обогащенных галлием, является большая величина коэффициента распределения алюминия. Практически весь представляющий интерес диапазон составов твердых растворов кристаллизуется при содержании алюминия в жидкой фазе менее 1 ат. % (рис. 2.7). Большой коэффициент распределения алюминия приводит к получению эпитаксиальных слоев, в которых содержание AlAs убывает от границы раздела «подложка – слой» к поверхности эпитаксиальных слоев.

Получение твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с постоянным содержанием AlAs по толщине слоев возможно при жидкостной эпитаксии и температурном поле.

В условиях принудительного охлаждения раствора-расплава коэффициент распределения алюминия растет при увеличении скорости охлаждения, поэтому для получения эпитаксиальных слоев с незначительно изменяющимся по толщине составом охлаждение системы осуществляют обычно со скоростью не более $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для получения таких слоев можно осуществлять также варьирование скорости охлаждения раствора-расплава по заданной программе, учитывающей зависимость коэффициента распределения алюминия от температуры и от содержания алюминия в растворе-расплаве.

Незначительная зависимость коэффициента распределения алюминия от его концентрации в расплаве при содержании алюминия более 1 ат. % делает несложным получение эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ постоянного состава с большим содержанием AlAs ($x > 0,7$). Однако, как отмечалось выше, практическое использование таких эпитаксиальных слоев в полупроводниковых приборах довольно ограничено.

Наличие в растворе-расплаве алюминия приводит к образованию окисной пленки, не восстанавливающейся в атмосфере водорода даже при высоких температурах. Поэтому в конструкциях контейнеров для выращивания эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ необходимо предусматривать приспособления для удаления окисной пленки с поверхности расплава, приводимого в контакт с подложкой.

Другой особенностью расплава, содержащего алюминий, является его высокая реакционная способность, поэтому контейнеры для жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ изготавливаются в основном из высокочистого графита или алунда. В остальных условиях получения эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ не отличаются от условий получения эпитаксиальных слоев соединений AlP и по температурным режимам наиболее близки к режимам выращивания слоев GaAs.

Близость параметров решетки AlAs и GaAs ($\Delta a \sim 0,014\text{\AA}$) предопределяет выбор GaAs в качестве материала подложки для выращивания твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Арсенид галлия является идеальной подложкой для выращивания $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, так как незначительное различие в параметрах решетки между образующими твердый раствор соединениями уменьшается при температурах кристаллизации 800–1000 °C.

Поведение примесей в представляющих наибольший практический интерес эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с прямой структурой зон ($x < 0,37$) мало отличается от их поведения в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных жидкостной эпитаксией.

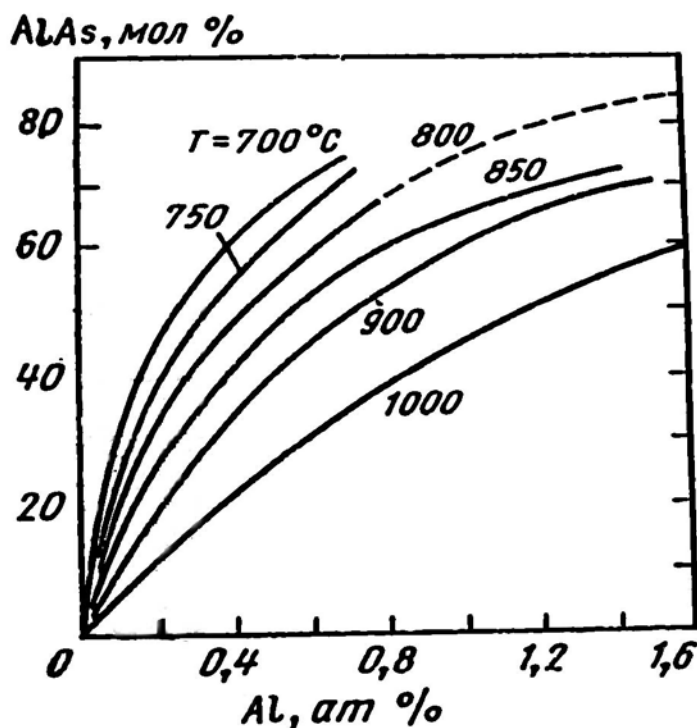


Рис. 2.7. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от содержания алюминия в растворе-расплаве при разных температурах

Наиболее распространено легирование эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ теллуром и оловом для получения слоев n -типа и легирование цинком и германием для получения p -типа проводимости. Как и в случае жидкостной эпитаксии GaAs, легирование эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ кремнием позволяет получить слои как n -, так и p -типа проводимости.

Жидкостная эпитаксия $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложках GaAs относится к процессам жидкостной гетероэпитаксии, однако близость параметров решетки подложки и эпитаксиального слоя в сочетании с близостью коэффициентов термического расширения этих материалов дают возможность получать структурно совершенные эпитаксиальные пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Так, плотность дислокации в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных на подложках GaAs, находится на уровне плотности дислокаций в подложке или даже ниже этого значения, как это имеет место и при жидкостной автоэпитаксии полупроводниковых соединений АІІІВV.

Изучение структурного совершенства эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных на подложках GaAs, является очень важным, так как гетеропереход $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ –GaAs может служить своеобразной моделью для изучения процесса идеальной жидкостной гетероэпитаксии.

Установлено, что эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ обогащенные AlAs, менее совершенны, чем эпитаксиальные слои с меньшим его содержанием.

2.4. Описание установки и измерительного оборудования

Жидкостная эпитаксия в открытой системе осуществляется в кварцевом реакторе в токе водорода. Реактор помещен в цилиндрическую печь. Режимы нагрева и охлаждения с требуемой скоростью поддерживают с помощью автоматизированной системы. Для выращивания многослойной гетероструктуры графитовый контейнер содержит несколько ячеек с растворами-расплавами по числу эпитаксиальных слоев. Например, гетеролазерная структура в системе «галлий – алюминий – мышьяк» состоит из четырех слоев: первый слой на подложке арсенида галлия – твердый раствор $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{As}$; второй слой – GaAs, третий слой – $\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{As}$; четвертый слой – GaAs.

Схематическое изображение системы, позволяющей вырастить все слои в едином цикле, приведено на [рис. 2.8](#).

Для выращивания планарных эпитаксиальных слоев с высокими структурными свойствами наиважнейшим фактором является оптимальное смачивание подложки раствором-расплавом.

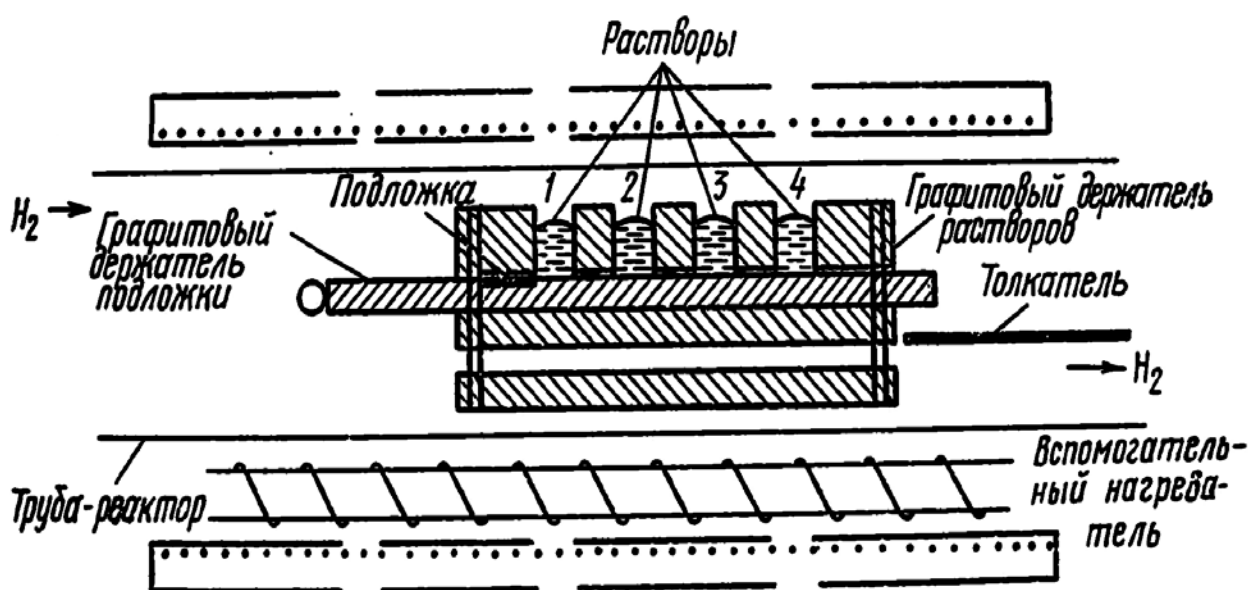


Рис. 2.8. Схематическое изображение скользящей системы, используемой для выращивания многослойных гетероэпитаксиальных структур

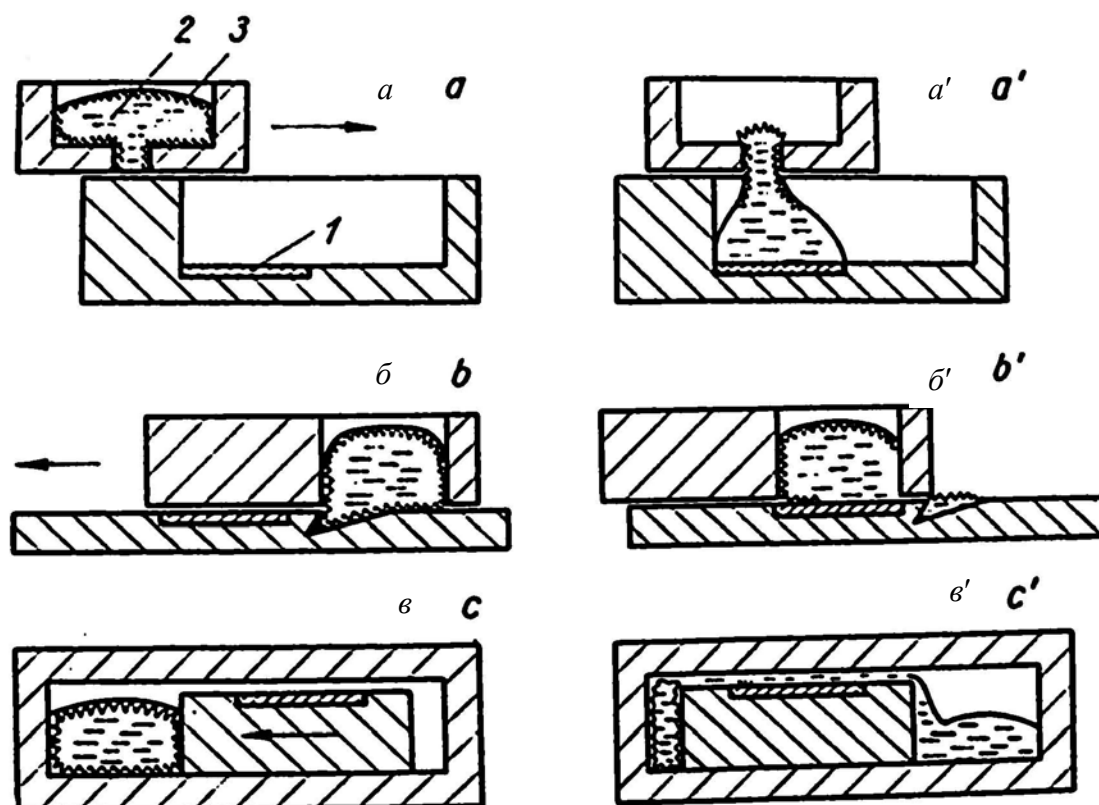


Рис. 2.9. Схемы устройств для удаления окисной пленки:
1 – подложка; 2 – жидкая фаза; 3 – окисная пленка

Задачу удаления окисной пленки перед соприкосновением подложки с жидкой фазой решают различными способами. В качестве примера рассмотрим варианты устройств для удаления окисной пленки (рис. 2.9).

В схеме рис. 2.9, а, а' окисная пленка сдергивается в процессе прохождения жидкой фазы через отверстие в графитовом держателе растворов. В схеме рис. 2.9, б, б' пленка срывается при поступательном движении графитового держателя. Самый оптимальный способ приведен на рис. 2.9, в, в': здесь поршень проталкивает жидкую фазу через зазор между стенкой контейнера и подложкой. Кроме получения зеркальности поверхности слоев, такая конструкция позволяет уменьшить скорость кристаллизации слоев, так как выращивание идет из ограниченного объема раствора. Это важно для получения тонких слоев.

Толщины эпитаксиальных слоев после селективного химического травления измеряют на микроскопе ММР-4 (микроскоп металлографический рабочий).

Комплект оптики микроскопа обеспечивает получение стандартных увеличений при визуальном наблюдении в бинокулярную насадку (систему), рассмотрении изображения объекта на демонстрационном экране, а также при фотографировании объекта на фотопластинку 9×12 см или фотопленку

с изображением кадра 24×36 мм. Для смены кратности увеличения используется панкратическая система.

Микроскоп изготовлен для работ в условиях УХЛ 4.2 по ГОСТ 15150-69, т. е. для работ в микроклиматических районах с умеренным климатом и в лабораторных помещениях при температуре воздуха от $+10$ до $+35$ °С.

Технические данные микроскопа приведены в [табл. 2.1](#).

Таблица 2.1

Технические данные микроскопа

| | |
|-----------------------------------|-----------------|
| Увеличение микроскопа | От 50 до 1600 |
| Увеличение объективов | 8; 37,7; 50; 80 |
| Увеличение окуляра | 10 |
| Устройство фокусировки объективов | |
| Диапазон перемещения, мм | 2 |
| Цена деления шкалы, мкм | 2 |

Источник света – лампа накаливания с йодным циклом КГМ9-70. Питание лампы осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В, частотой 50–60 Гц через источник питания.

Полная мощность, потребляемая микроскопом – 95 В·А, габаритные размеры – $550 \times 410 \times 270$ мм, масса – 30 кг.

Объективы, входящие в комплект микроскопа, рассчитаны на длину тубуса «бесконечность». Характеристики объективов указаны в [табл. 2.2](#).

Таблица 2.2

Характеристики объективов

| Шифр объектива | Фокусное расстояние, F , мм | Числовая апертура, A | Увеличение с телеобъективом $F = 200$ мм | Рабочее расстояние, мм | Глубина резкости, мкм | Разрешающая сила, мкм |
|--------------------|-------------------------------|------------------------|--|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Планохромат ОПХ–21 | 25 | 0,25 | 8,0 | 6,6 | 9,0 | 1,2 |
| Планохромат 02–5 | 6,3 | 0,60 | 31,7 | 0,8 | 1,5 | 0,5 |
| Планохромат ОПА–11 | 4,0 | 0,85 | 50,0 | 0,4 | 0,8 | 0,3 |
| Планохромат ОПХ–12 | 2,5 | 1,25 | 80,0 | 0,3 | 0,4 | 0,2 |

Каждый объектив устанавливается в соответствующее гнездо револьвера через переходную втулку. Объективы с втулками ориентированы в револьвере относительно друг друга.

Объектив $F = 6,3$, $A = 0,60$ применяется для работы методами светлого поля, поляризованного света и темного поля. Объективы $F = 4,0$, $A = 0,85$ и $F = 2,5$, $A = 1,25$ снабжены пружинящими оправками, предохраняющими от повреждения фронтальные линзы при фокусировании на объект.

В комплект микроскопа входят компенсационные окуляры 10^x . Окуляр АКШ-3 имеет шкалу 10 мм, цена деления которой 0,1 мм. Линейное поле окуляра 10^x –15 мм.

Общее увеличение микроскопа Γ_m определяют по следующей формуле:

$$\Gamma_m = \beta_{об} \cdot \beta_{пс} \cdot \beta_{ос} \cdot \beta_{ок},$$

где $\beta_{об}$ – общее увеличение объектива; $\beta_{пс}$ – увеличение панкратической системы (0,55–1,17); $\beta_{ос}$ – увеличение оборачивающей системы (1,15); $\beta_{ок}$ – увеличение окуляра (10).

Увеличение объектива определяют по формуле

$$\beta_{об} = \frac{F_{тоб}}{F_{об}},$$

где $F_{тоб}$ – фокусное расстояние телеобъектива (200); $F_{об}$ – фокусное расстояние объектива.

Возможности увеличения микроскопа указаны в [табл. 2.3](#).

Таблица 2.3

Возможности увеличения микроскопа

| Объектив | Линейное поле в плоскости объектива, мм | Увеличение панкратической системы | Обозначение на шкале рукоятки панкратической системы | Увеличение при визуальном наблюдении и фотографировании на фотопластинку | Увеличение при фотографировании на пленку |
|-------------------------|---|-----------------------------------|--|--|---|
| $F = 25$ $A = 0,25$ | 2,9 0,9 | 0,55 1,09 | 5/20 10/40 | 50 100 | 19 38 |
| $F = 6,3$ $A = 0,60$ | 0,7 0,2 | 0,55 0,82 1,09 1,37 | 5/20 30 10/40 50 | 200 300 400 500 | 77 114 152 191 |
| $F = 4$ $A = 0,85$ | 0,15 | 1,71 | 100/160 | 1 000 | 376 |
| $F = 2,5$ $A = 1,25$ | 0,9 | 1,71 | 100/160 | 1 600 | 602 |

В поле зрения окуляра 10^x установлена шкала для измерений. Перед наблюдением и измерением объекта необходимо определить цену деления шкалы окуляра для каждого объектива. Для этого следует:

- положить на предметный стол микроскопа объект-микрометр 100 шкалой вниз;
- вставить в один из тубусов бинокулярной насадки окуляр 10^x со шкалой и, наблюдая в окуляр, перемещением глазной линзы окуляра добиться резкого изображения его шкалы;
- сфокусировать микроскоп на резкое изображение шкалы объект-микрометра в плоскости шкалы окуляра и повернуть окуляр параллельно штрихам объект-микрометра;
- определить, сколько делений объект-микрометра укладывается в шкале окуляра (при объективах среднего и большого увеличения) или сколько делений шкалы окуляра занимает весь объект-микрометр (при объективах малого увеличения);
- вычислить цену деления по формуле

$$E = \frac{L \cdot T}{A},$$

где L – число делений объект-микрометра; T – цена деления объект-микрометра, равная 0,01 мм; A – число делений шкалы окуляра ([табл. 2.3](#)).

Пользуясь этими данными, при определении истинной линейной величины объектива достаточно подсчитать число делений шкалы окуляра, накладываемых на измеряемый участок объекта, и умножить это число на величину, полученную при расчете в соответствии с увеличением применяемого объектива и положением панкратической системы.

Таблица 2.4

Цена деления оптического микроскопа

| Положение барабана | Цена деления шкалы окуляра | |
|--------------------|----------------------------|---------------------|
| | $F = 25; A = 0,25$ | $F = 6,3; A = 0,60$ |
| 5/20 | 20 | 5 |
| 30 | 14,4 | 3,6 |
| 10/40 | 11 | 2,7 |
| 50 | 8,5 | 2,1 |
| 100/160 | 6,7 | 1,7 |

2.5. Задание на выполнение лабораторной работы

В лабораторной работе необходимо выполнить следующее:

2.5.1. Изучить свойства двойной гетероструктуры, ее преимущества по сравнению со структурой на гомопереходе.

2.5.2. Изучить сущность процесса жидкостной эпитаксии, влияние температуры на растворимость арсенида галлия в расплаве галлия, связь температуры эпитаксии и толщины выращиваемого слоя, условие пересыщения раствора мышьяком, условие кристаллизации на подложке твердой фазы.

2.5.3. Ознакомиться с работой микроскопа ММР-4 по его описанию в данной работе.

2.5.4. Получить у преподавателя готовую гетеролазерную структуру.

2.5.5. Провести химическое травление структуры в травителе для выявления границ эпитаксиальных слоев следующего состава: серная кислота: вода = 1:10.

2.5.6. С помощью микроскопа ММР-4 идентифицировать эпитаксиальные слои и измерить их толщину.

2.5.7. Используя диаграмму состояния «галлий – мышьяк» и температурную зависимость растворимости арсенида галлия в галлии и в галлии с алюминием, рассчитать весовые соотношения компонентов твердого раствора «галлий – алюминий – мышьяк» в шихте.

2.5.8. По зависимости скорости роста слоя от температуры определить время кристаллизации каждого слоя.

2.5.9. Оформить отчет по лабораторной работе.

2.6. Порядок выполнения лабораторной работы

Лабораторную работу рекомендуется выполнять в следующем порядке:

2.6.1. Для изучения свойств гетеролазерной структуры и ее преимуществ по сравнению со структурой гомолазера следует обратиться к [подразделу 2.3.1](#) теоретических сведений настоящего практикума. В качестве дополнительных источников информации рекомендуется привлечь следующие: [2 (лекции 6 и 14), 5, 17].

2.6.2. Сущность процесса жидкостной эпитаксии, влияние температуры на растворимость арсенида галлия в расплаве галлия, связь температуры эпитаксии и толщины выращиваемого слоя, условие пересыщения раствора мышьяком, условие кристаллизации на подложке твердой фазы рекомендуется осваивать по следующим источникам: [подраздел 2.3.2](#) настоящего практикума, а также [5 и 12].

2.6.3. Получить у преподавателя готовую гетеролазерную структуру, содержащую на подложке GaAs четыре эпитаксиальных слоя.

2.6.4. Сфотографировать скол структуры под микроскопом, на котором с помощью селективного травления выявлены границы эпитаксиальных слоев.

2.6.5. Измерить толщины эпитаксиальных слоев (микроскоп ММР-4).

2.6.6. Рассчитать массы всех слоев, исходя из следующих рассуждений. Массу эпитаксиального слоя можно определить из соотношения $m_{\text{эпит}} = \rho \cdot V = \rho \cdot h \cdot S$, где ρ – плотность GaAs; V – объем эпитаксиального слоя; h – толщина слоя; S – площадь подложки GaAs.

Масса GaAs, требуемого для выращивания слоя, должна быть не меньше массы GaAs в эпитаксиальном слое, т. е. $m_{\text{насыщ}} \geq m_{\text{эпит}}$.

Массу металла-растворителя (Ga) определить из соотношения $m_{\text{эпит}} = m_{\text{Ga}} \gamma$, где $m_{\text{эпит}}$ – масса арсенида галлия в слое; m_{Ga} – масса металла-растворителя (Ga); γ – растворимость GaAs в Ga при температуре роста слоя.

Растворимость арсенида галлия (γ) найти по кривой растворимости GaAs в Ga (рис. 2.10).

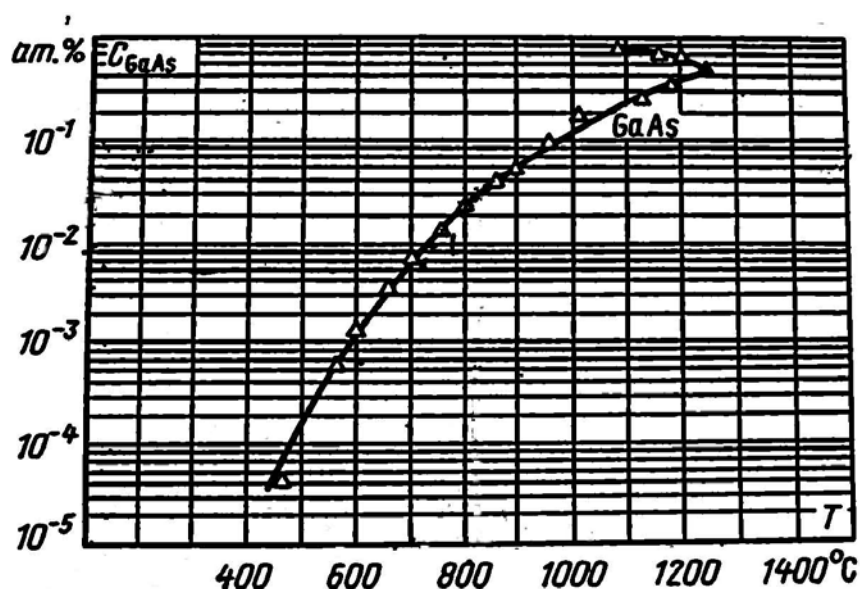


Рис. 2.10. Растворимость GaAs в Ga

2.6.7. Температуру эпитаксии определить в соответствии с диаграммой фазовых равновесий в системе Ga – As (рис. 2.11).

Чем выше температура, тем больше растворимость GaAs в Ga. Чем выше растворимость GaAs в Ga, тем больше толщина эпитаксиального слоя. Толщина эпитаксиального слоя зависит также от интервала охлаждения (рис. 2.12).

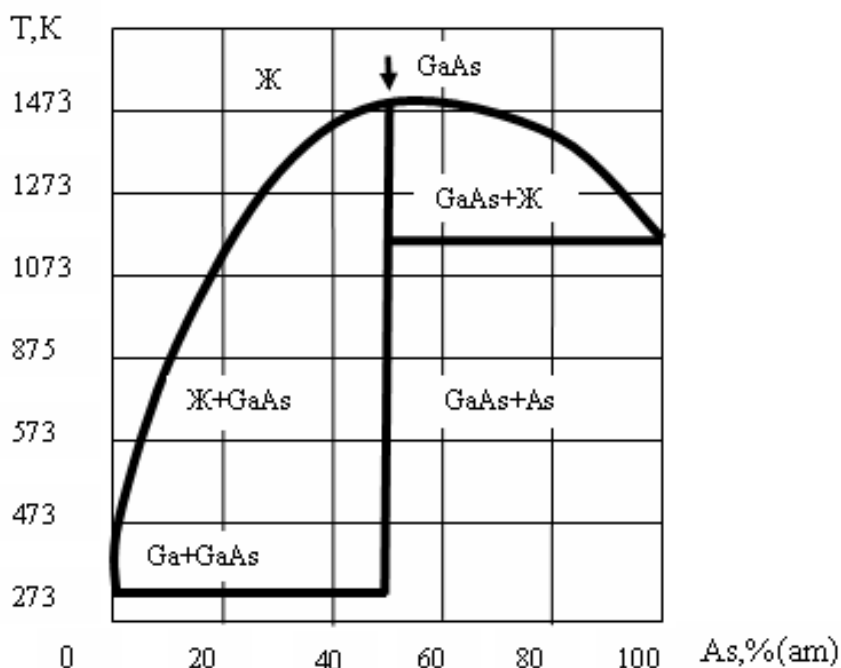


Рис. 2.11. Диаграмма фазовых равновесий системы Ga – As

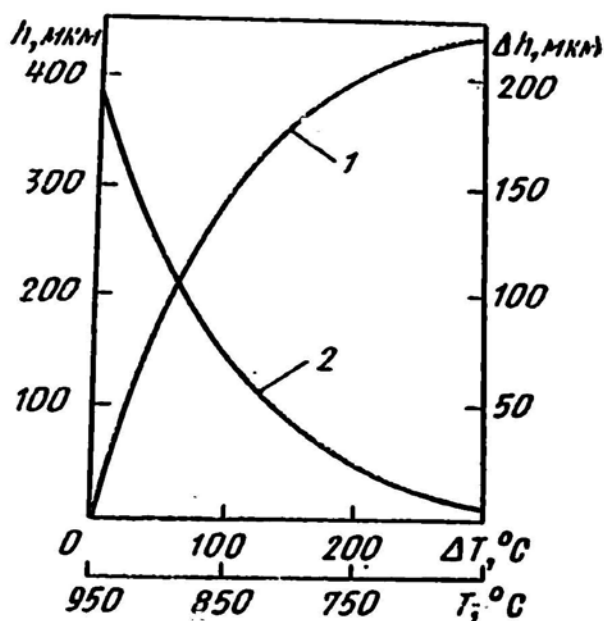


Рис. 2.12. Зависимость толщины эпитаксиального слоя GaAs (h) от интервала температуры (ΔT) в диапазоне температур 950–650 $^{\circ}\text{C}$ (1) и зависимость толщины эпитаксиального слоя GaAs (Δh), выращенного в интервале охлаждения $\Delta T = 50$ $^{\circ}\text{C}$, от температуры (T) начала кристаллизации (2)

От температуры начала кристаллизации зависит скорость роста слоя (рис. 2.13).

2.6.8. При расчете слоев твердых растворов $\text{Al}_{\delta}\text{Ga}_{1-\delta}\text{As}$ следует учитывать тот факт, что растворимость мышьяка в галлии с алюминием ниже, чем растворимость мышьяка в галлии. Это учтено зависимостью на рис. 2.14.

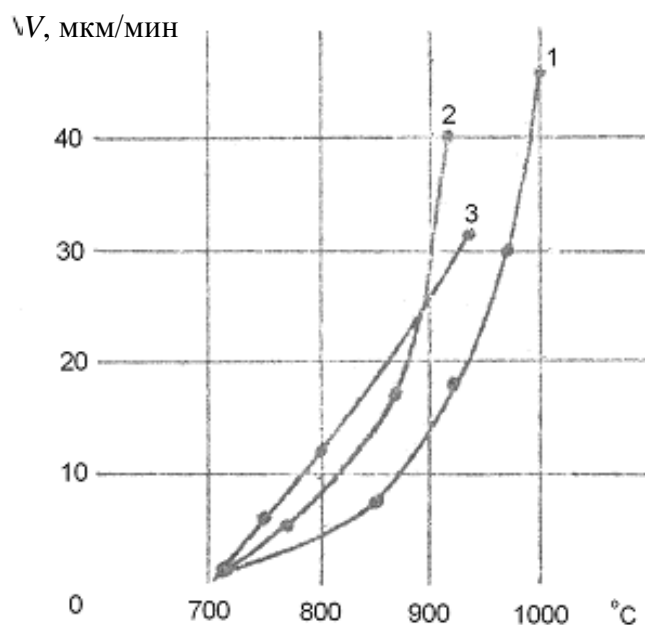


Рис. 2.13. Зависимость скорости роста эпитаксиального слоя GaAs от температуры:
1 – ориентация подложки (100); 2 – ориентация подложки (111)В;
3 – ориентация подложки (111)А.

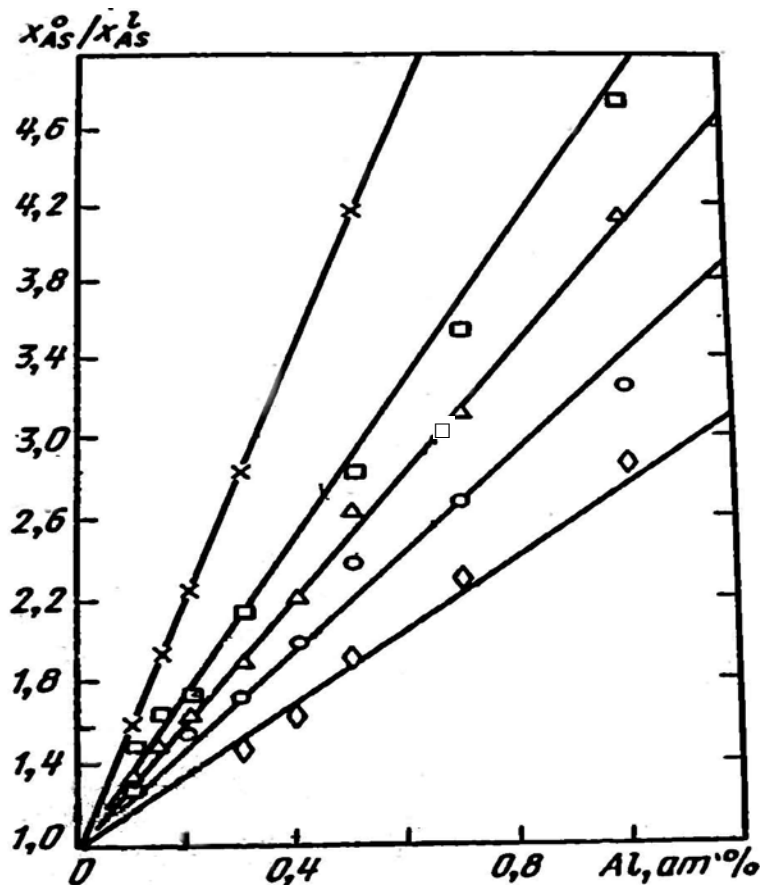


Рис. 2.14. Зависимость отношения между растворимостью мышьяка в галлии (x_{As}^0) и в галлии с алюминием (x_{As}^1) от концентрации алюминия в жидкой фазе при температурах: x – 650 °C; \square – 700 °C; Δ – 750 °C; \circ – 800 °C; \diamond – 850 °C

Концентрацию алюминия в жидкой фазе можно определить, зная молекулярную долю AlAs в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ (рис. 2.15).

Чем толще слой $Al_xGa_{1-x}As$, тем выше исходное значение молекулярной доли AlAs в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$, так как по мере роста слоя происходит обеднение раствора алюминием. Обычно для гетеролазерной структуры применяют молекулярную долю AlAs в диапазоне 20–30 %, где большее значение соответствует толщинам слоев твердого раствора в диапазоне 7–10 мкм.

2.6.9. Построить температурный профиль выращивания лазерной гетероструктуры. По оси абсцисс отложить интервалы времени выращивания каждого слоя. По оси ординат следует представить температурные интервалы кристаллизации всех слоев. Сама двойная гетероструктура содержит 3 слоя. Четвертый от подложки слой выращивают из GaAs с высоким уровнем легирования для улучшения условий формирования омического контакта.

Если скорость охлаждения имеет постоянную величину при кристаллизации всех слоев, температурный профиль может иметь вид, приведенный на рис. 2.16.

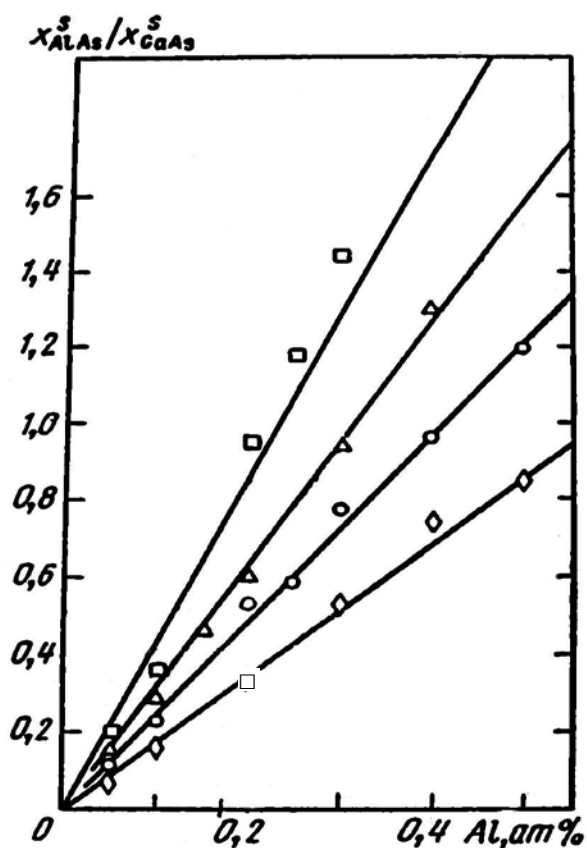


Рис. 2.15. Зависимость соотношения между компонентами твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от концентрации алюминия в жидкой фазе при температурах:
 \square – 700 °C; Δ – 750 °C; \circ – 800 °C; \diamond – 850 °C

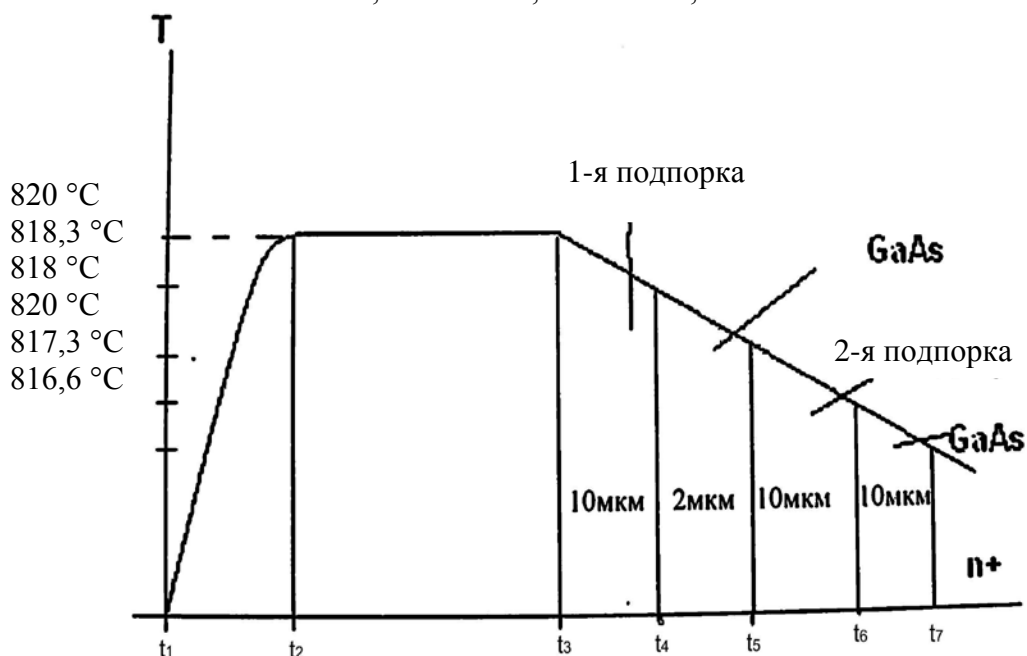


Рис. 2.16. Температурный профиль выращивания лазерной гетероструктуры

2.6.10. Оформить отчет, содержащий расчеты состава шихты по всем эпитаксиальным слоям (массы арсенида галлия, галлия, алюминия); фотографию скола гетеролазерной структуры; температурный профиль выращивания структуры.

2.7. Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе представляет собой твердую копию электронной версии, подготовленной каждым магистрантом для своего варианта, выдаваемого преподавателем. Отчет выполняют в соответствии с требованиями, предъявляемыми к текстовым документам [8] (СТО 4.2-07–2008). В отчете необходимо отразить следующее:

- цель работы;
- содержание варианта задания, выданного преподавателем;
- фотографию скола гетеролазерной структуры с указанием толщин эпитаксиальных слоев;
- расчет состава шихты для выращивания каждого эпитаксиального слоя (массы арсенида галлия, галлия, алюминия);
- расчет температурных интервалов выращивания каждого слоя;
- расчет времени выращивания каждого слоя;
- температурный профиль процесса эпитаксии.

Выводы по работе представляют собой анализ влияния факторов процесса эпитаксии (температуры, кристаллографической ориентации подложки, массы металла-растворителя на толщину эпитаксиального слоя и время его формирования).

2.8. Контрольные вопросы

- 2.8.1. Что общего и в чем разница между излучающим диодом и инжекционным лазером?
- 2.8.2. Каковы преимущества двойной гетероструктуры по сравнению с гомоструктурой лазерного диода?
- 2.8.3. Каковы области применения инжекционных лазеров в системе GaAs – AlAs?
- 2.8.4. Чем определяется длина волны излучения гетеролазера?
- 2.8.5. Каковы условия генерации инжекционного лазера в непрерывном режиме при комнатной температуре?
- 2.8.6. Что общего и какова разница между автоэпитаксией и гетероэпитаксией?
- 2.8.7. Как получают эпитаксиальные слои арсенида галлия методом жидкостной эпитаксии?
- 2.8.8. Каково аппаратное оформление процесса жидкостной эпитаксии?
- 2 8 9. Каковы требования к металлу-растворителю в жидкостной эпитаксии?
- 2.8.10. Что представляет собой температурный профиль выращивания гетероструктуры?

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖЕК

3.1. Цель работы

Прогресс в области твердотельной электроники в первую очередь определяется развитием технологии полупроводниковых материалов и структур, на основе которых производят дискретные приборы и интегральные схемы (ИС). По этой причине данной проблеме на протяжении всего периода развития электроники придается первостепенное значение. Именно в электронной промышленности используются материалы с уникальными параметрами, такие, как кремний, арсенид галлия, германий, структуры на их основе. Основным базовым материалом электроники является кремний. С использованием кремниевых подложек производится около 95 % всех полупроводниковых приборов. Уровень качества именно этого материала в значительной степени определяет развитие отрасли в целом. В связи с повышением степени элементной и технологической интеграции существенно возрастают требования к качеству полупроводниковых подложек. Подложкой может служить полированная полупроводниковая монокристаллическая пластина и пластина с эпитаксиальным слоем.

Цель работы – ознакомление с экспресс-методами контроля структурных и электрических дефектов поверхности полупроводниковых пластин или пластин с эпитаксиальным слоем

3.2. Задачи лабораторной работы

В данной работе магистранты решают следующие задачи:

- знакомятся с видами дефектов, которые возникают при получении исходных подложек и эпитаксиальных структур;
- изучают методы визуализации дефектов с помощью химического травления и метода нематического жидкого кристалла (НЖК);
- выявляют структурные дефекты поверхности химическим травлением в селективном травителе;
- рассчитывают плотность дислокаций и определяют максимальный и минимальный размер дислокаций;
- выявляют электрические дефекты (неравномерность распределения поверхностных потенциалов и мерцающие электрически активные дефекты) методом НЖК;
- оформляют отчет по работе, в котором описывают технологию подготовки подложек для измерения плотности дислокаций, приводят

микрофотографии поверхности с картиной распределения поверхностных потенциалов и наличием мерцающих дефектов, результаты расчета плотности дислокаций и их размеров.

3.3. Теоретические сведения

3.3.1. Структурные дефекты поверхности

После кристаллизации в одном слитке может оказаться один, несколько и даже множество кристаллов, ориентированных беспорядочным образом относительно друг друга. Для определения строения слитка часть его или весь слиток подвергают травлению. Составы травителей для разных веществ различны, и их подбирают экспериментально. Если слиток полупроводника представляет собой монокристалл, то после травления вся его поверхность будет выглядеть совершенно однородной, без какого-либо видимого различия участков. Аналогичный вид может иметь и поверхность слитка, состоящего из множества мелких кристалликов или зерен. Различие в строении этих двух слитков обнаруживается лишь при микроскопическом исследовании.

В большинстве случаев обязательным этапом подготовки поверхности образца к травлению и исследованию ее под микроскопом является полировка, которая производится или химическим способом, или на специальном полировальном круге. Обработанная поверхность образца называется шлифом. На поверхности шлифа поликристалла после травления четко вырисовываются границы зерен, которые травятся значительно быстрее, чем сами зерна. Границы зерен имеют вид темной сетки или линий (под микроскопом). У отдельных зерен при этом видны неодинаковые световые оттенки. Это результат того, что при неодинаковой ориентации зерна выходят на поверхность шлифа различными кристаллографическими плоскостями, характер и скорость травления которых также различны.

В отличие от аморфных тел почти все свойства кристаллических веществ по разным направлениям различны. В частности, при химическом взаимодействии кристаллов с травителями растворение их граней по разным кристаллографическим направлениям, как правило, происходит с различными скоростями.

Когда травление производится в слабом травителе и продолжительное время, на гранях кристалла образуются правильные фигуры, которые получили название фигур травления. Они легко наблюдаются под микроскопом. Установлено, что фигуры травления на различных кристаллографических плоскостях различны.

По геометрии фигур травления можно судить об ориентации кристалла, а также о его монокристалличности. Если образец не представляет собой монокристалла, в различных местах одной и той же грани фигуры травления будут различными. Точность определения ориентации кристалла методом

фигур травления составляет 2–3 °С. Точнее определяется ориентация монокристалла рентгеновским методом.

Для изучения строения твердых тел широко используется электронная микроскопия, электронография, рентгеноструктурный анализ. Однако не теряет практической ценности и метод металлографии, не требующий дорогостоящего оборудования и длительной обработки результатов. С его помощью определяют фазовый состав слитка, степень его однородности, ориентировку отдельных кристаллов, кристаллографическую структуру слитка и ее дефектность.

Структурными дефектами называют нарушения правильности расположения атомов кристаллической решетки: замена атомов основного вещества чужеродными атомами, отсутствие атомов в узлах решетки (вакансии), наличие атомов основного вещества или чужеродных атомов не в узлах решетки, а в ее междоузлиях. Еще один распространенный вид дефекта – дислокации. Они оказывают воздействие на кристаллическую решетку на расстояниях больших, чем несколько межатомных расстояний. Дислокации образуются в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, наличии больших температурных градиентов и т. д. Незаполненные связи на линиях дислокаций создают глубокие локальные уровни в запрещенной зоне полупроводника. От плотности дислокаций в значительной степени зависят электрические, фотоэлектрические и механические свойства кристалла. Наличие дислокаций в полупроводнике существенно сказывается на качестве изготовленных из него приборов.

Различают два основных типа дислокаций – краевую и винтовую. Однако существуют и промежуточные случаи, которые можно считать комбинацией двух основных типов. Краевая, или, как ее еще называют, линейная, дислокация есть результат появления в кристалле дополнительной атомной полуплоскости. Причем линия дислокации является краем этой полуплоскости (рис. 3.1, а). Винтовая дислокация, или дислокация Бургерса, появляется в том случае, когда скольжение происходит в основном параллельно линии дислокации, а не перпендикулярно к ней, как это наблюдается в случае краевой дислокации (рис. 3.1, б).

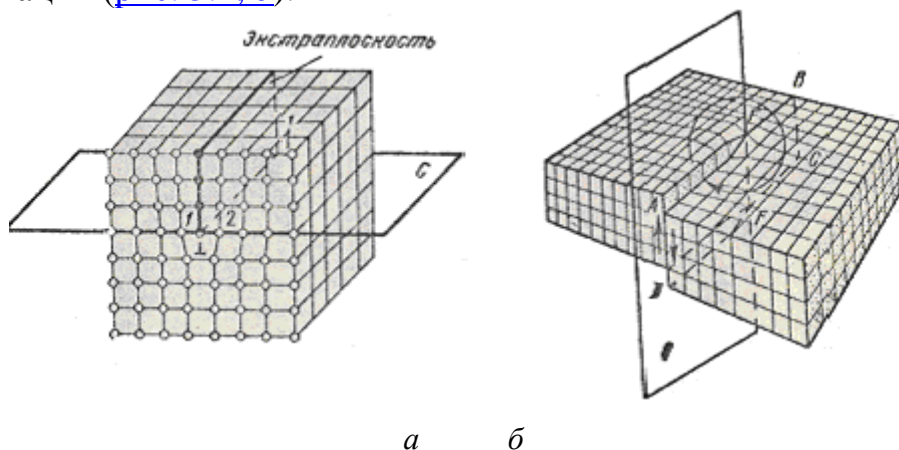


Рис. 3.1. Дислокации: а – краевая, б – винтовая

На практике для выявления дислокаций в кристаллах пользуются рентгеновским, металлографическим методами и методом декорирования. Наиболее простым из этих методов, хотя и менее точным, является металлографический метод. Сущность его – в химическом воздействии на поверхность кристалла специально подобранными травителями. Скорость травления в местах выхода дислокаций гораздо больше, чем в других точках кристалла. В результате этого в месте выхода дислокации на шлифе после травления образуется ямка ([рис. 3.2](#)). Форма основания ямки травления зависит от ориентации плоскости, где идет травление. Сама ямка всегда представляет собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину шлифа. В отличие от фигур травления ямки травления покрывают не всю поверхность шлифа, а только места выхода дислокаций.

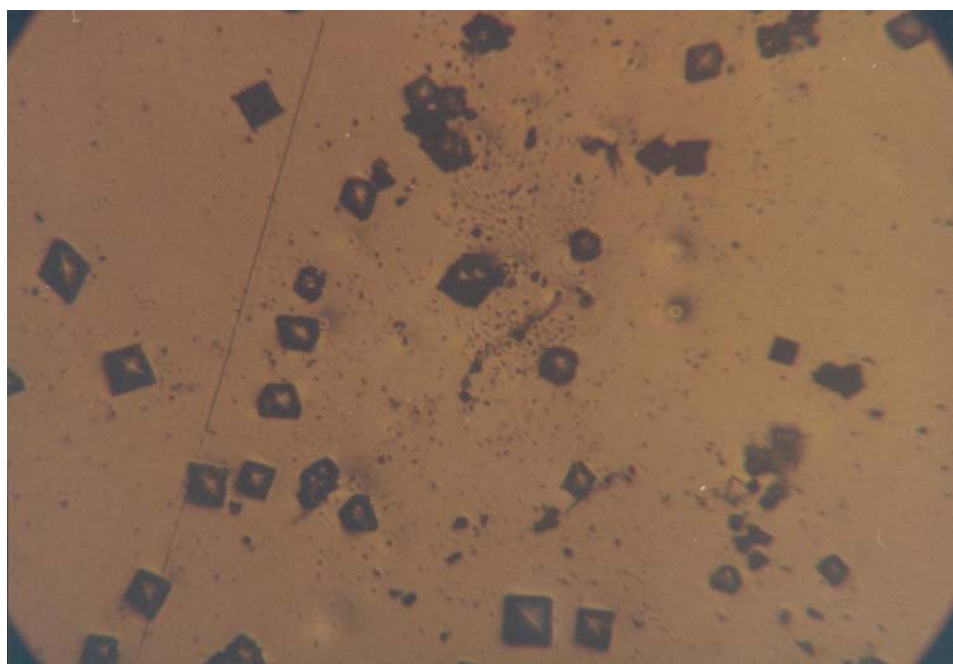


Рис. 3.2. Выход дислокаций на плоскость (100) образца арсенида галлия при увеличении в 300 раз

Количество ямок травления на шлифе не зависит от времени травления, но при очень большой продолжительности процесса травления основания ямок настолько расплываются по шлифу, что могут перекрывать друг друга. В этом случае расчет плотности дислокаций значительно затрудняется. Подсчитав число ямок травления под микроскопом, можно приблизительно определить число дислокаций, приходящихся на один квадратный сантиметр травленной поверхности шлифа. Расчет средней плотности ямок травления производится по формуле

$$N_d = \frac{n}{S},$$

где n – среднее количество дислокационных ямок в поле зрения микроскопа; S – площадь поля зрения, которую определяют по данным из инструкции к микроскопу.

Для получения картины распределения дислокаций по поверхности полупроводниковой пластины используют селективные травители. Кроме того, селективные травители, избирательно воздействуя на поверхность конкретного полупроводника, помогают выявить монокристалличность или поликристалличность слитка. С помощью селективных травителей можно идентифицировать материал полупроводниковой пластины (германий, кремний или арсенид галлия). Если объектом исследования является шлифованная подложка, необходимо провести химическое полирование в травителях по данным [табл. 3.1](#).

Таблица 3.1

Полирующие травители для полупроводников

| Материал | Травитель | | Применение |
|----------------|---|-----------|---|
| | Состав | Пропорции | |
| Германий | $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH}$ | 4 : 5 : 1 | Полирование после шлифовки |
| | $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ | 4 : 4 : 1 | Полирование после шлифовки в течение 15–20 с в нагретом травителе |
| Кремний | 30%-ный NaOH или KOH | | Полирование после шлифовки |
| | $\text{HNO}_3 : \text{HF}$ | 1 : 4,5 | |
| Арсенид галлия | $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 2 : 2 | Полированию после шлифовки, скорость 40 мкм/мин Полирование после шлифовки, удаляет со скоростью 5 мкм/мин |
| | $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ | 1 : 1 | |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 3 : 1 | |

Выявление монокристалличности, поликристалличности или дислокаций можно провести по данным [табл. 3.2](#).

Таблица 3.2

Селективные травители для полупроводников

| Материал | Травитель | | Применение |
|----------------|--|-----------------|---|
| | Состав | Пропорции | |
| Германий | $\text{HNO}_3 : \text{HF}$ | 1 : 1 | Выявление границ зерен. Определение монокристалличности и поликристалличности слитков |
| Германий | $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 1 : 4 | Выявление фигур травления при комнатной температуре в течение 3–5 мин |
| Германий | $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{Br}_2$ | 5 : 3 : 3 : 0,6 | Выявление дислокации в течение 3–5 мин при комн. температуре |
| | $\text{KOH} : \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4] : \text{H}_2\text{O}$ | 3 : 2 : 2,5 | Выявление дислокации на плоскостях (111) и (110) в течение 5–6 мин при кипячении |
| Арсенид галлия | $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 1 | Выявление дислокаций в течение 2–4 мин |
| | $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 2 : 2 | Выявление дислокаций в течение 10 мин |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 1 : 8 | Выявление границы зерен в течение 5 мин |
| | $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaOH}$ | 1 : 5 | Выявление дислокаций на А и В сторонах |
| Кремний | $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}$ | 1 : 1 | Выявление фигур травления в кипящем растворе в течение 10–15 мин |

3.3.2. Электрические дефекты поверхности

Метод химического селективного травления выявляет все дефекты поверхности, однако наибольшую опасность для дискретных приборов и микросхем представляют электрически активные дефекты. Примером таких микродефектов являются скопления электрически активных дислокаций, декорированных такими примесями, как Ni, Cu, Fe, Na, Co из газов и других химических реактивов и локальные неоднородности проводимости, появляющиеся в процессе легирования.

Поскольку качество и надежность изделий микроэлектронной технологии обусловлены в первую очередь электрическими свойствами используемых слоев, более перспективными являются методы контроля и анализа дефектов, основанные на исследовании электрофизических свойств дефектных пленок. Эти методы должны удовлетворять требованиям промышленности, определяющих их пригодность к применению в производственных условиях: неразрушающий характер, воспроизводимость, высокая чувствительность и разрешение, простота расшифровки и обработки данных, дешевизна метода, его оперативность и технологичность.

Этим требованиям удовлетворяет метод дефектоскопии, основанный на использовании электрооптических эффектов в нематических жидких кри-

сталлах. Метод НЖК обеспечивает непосредственную визуализацию дефекта в виде электрооптического отклика, позволяет получать изображения дефектов на всей области образца, локализовать каждый дефект и оценить его природу, обладает широким диапазоном возможностей контроля различных параметров изделий тонкопленочной технологии, является экспрессным, не требует дорогостоящего оборудования.

Метод НЖК основан на визуализации неоднородных электрических полей над изделием с использованием электрооптических эффектов. На поверхность контролируемой пленки наносят тонкий (порядка 20 мкм) слой НЖК и полученную структуру исследуют в электрическом поле. Неоднородности контролируемой пленки вызывают неоднородности электрического поля, которые, в свою очередь, вызывают деформацию слоя НЖК. Они оказались идеальной регистрирующей средой для визуализации неоднородных электрических полей. Локальные области повышенной проводимости диэлектрика (в том числе сквозные поры), любая электрическая или геометрическая неоднородность диэлектрического слоя являются лишь первопричиной образования пространственно-неоднородного электрического поля в НЖК над этим элементом. НЖК своей зарядовой подсистемой «усиливает» потенциальный рельеф над исследуемой поверхностью вследствие различных электрофизических процессов, протекающих под действием электрического поля (инжекция, проводимость, объемные заряды, поляризация) и визуализирует в поляризованном свете установившийся потенциальный рельеф подсистемой анизотропных молекул в виде электрооптического отклика.

Размеры области пространственно-неоднородного электрического поля, определяемые зарядовой подсистемой жидкого кристалла, во много раз превышают собственные размеры дефекта, поэтому метод НЖК позволяет выявлять дефекты (за счет геометрического увеличения оптического следа), не различаемые традиционными оптическими методами.

Поскольку геометрия пространственно-неоднородного электрического поля над дефектом, вызывающего деформацию НЖК-слоя, определяется в первую очередь электрической проводимостью локальных участков и распределением объемных зарядов над ними, то метод НЖК обладает высокой информативностью и позволяет отличать сквозные и скрытые поры в диэлектрическом слое, локальное повышение проводимости, связанное со скоплением примесей, нарушением стехиометрии, присутствием инородных включений, выявлять локальные места скопления зарядов, размытость границ «полупроводник – окисел».

В зависимости от типа контролируемой пленки и вида контролируемого объекта пленки выбирается тип НЖК и характер подаваемого напряжения.

Метод НЖК характеризуется:
простотой и доступностью;

большой информативностью и экспрессностью;
значительной чувствительностью и разрешением;
не требует сложного и дорогостоящего оборудования.

3.3.3. Структура жидких кристаллов

Рассмотрим особенности структуры жидких кристаллов, определяющие возможности их применения для диагностики электрически активных дефектов.

Жидкие кристаллы – это жидкости с упорядоченной молекулярной структурой. Вследствие упорядочения молекул они занимают промежуточное положение между кристаллами и обычными жидкостями с беспорядочным расположением молекул. Жидкие кристаллы текучи, как обычные жидкости, но в то же время обладают анизотропией свойств, как кристаллы.

Жидкие кристаллы образуются органическими веществами, молекулы которых имеют удлинённую форму и проявляют определённую жесткость вдоль продольной оси. Повышению жесткости способствуют плоские сегменты в самих молекулах, например, бензольные кольца. Наличие полярных групп на концах молекул (или легко поляризуемых групп атомов) также способствует появлению жидкокристаллического состояния.

Упорядоченная молекулярная структура возникает при достаточной подвижности молекул вещества, образующего жидкие кристаллы. Это необходимое условие достигается при плавлении или растворении вещества. В первом случае *жидкие кристаллы* называют *термотропными*, во втором – *лиомотропными*.

Для получения жидких кристаллов наряду с отдельными веществами используют смеси веществ. Для смесей характерно понижение точки плавления и расширение интервала температур, в котором существуют жидкие кристаллы.

По структуре жидкие кристаллы разделяют на три класса: нематические, смектические и холестерические.

В нематических кристаллах ([рис. 3.3, а](#)) молекулы выстроены в цепочки, направление преимущественной ориентации молекул является оптической осью жидкого кристалла.

В смектических кристаллах ([рис. 3.3, б](#)) молекулы образуют параллельные слои, которые легко смещаются один относительно другого.

В холестерических кристаллах ([рис. 3.3, в](#)) структура наиболее сложная: молекулы размещаются по пространственной спирали. Длинные молекулы образуют параллельные слои, в каждом слое имеется структура жидкого кристалла первого класса. Направление преимущественной ориентации плавно меняется при переходе от слоя к слою, образуя спираль с определённым шагом.

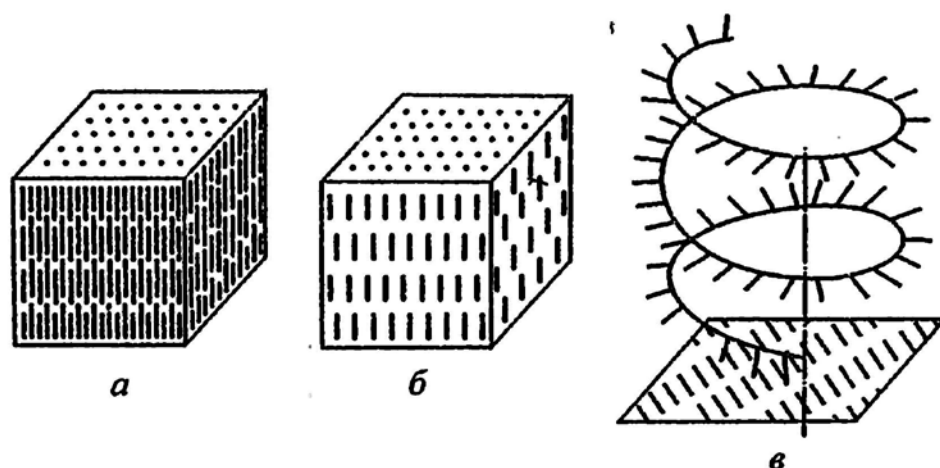


Рис. 3.3. Типы структур жидких кристаллов:
 а – нематические; б – смектические; в – холестерические

Ориентационный порядок в расположении молекул создает анизотропию. Так, показатель преломления света, диэлектрическая проницаемость, удельное сопротивление, вязкость и многие другие свойства зависят от направления, вдоль которого измеряют их значения (например, параллельно или перпендикулярно осям молекул).

Ориентация молекул в жидком кристалле зависит от состояния поверхности той емкости, в которой находится жидкий кристалл. В зависимости от обработки поверхности молекулы могут быть ориентированы параллельно или перпендикулярно этой поверхности.

Структура жидких кристаллов легко изменяется под действием давления, механических нагрузок, электрических или магнитных полей, нагрева. Критические значения воздействий на жидкие кристаллы на несколько порядков меньше воздействий на изотропную жидкость, необходимых для создания в ней упорядоченной структуры. Эта особенность жидких кристаллов позволяет изменять исходную структуру и управлять свойствами путем слабых воздействий, что делает жидкие кристаллы незаменимым материалом для изготовления особо чувствительных индикаторов.

Изменение структуры жидких кристаллов при внешних воздействиях сопровождается перемещениями молекул. Причем на такие перемещения требуется 1–10 мс, а на возврат к исходному состоянию после прекращения воздействия большее время – 20–200 мс. Такая особенность жидких кристаллов ограничивает их применение областью низких частот (не выше 2–5 кГц).

В жидких кристаллах первого класса наблюдается электрооптический эффект динамического рассеяния света. Сущность эффекта заключается в нарушении исходной упорядоченности молекул под действием электрического поля достаточной напряженности, появлением турбулентного перемешивания молекул и увеличением прозрачности. Жидкие кристаллы используют в цветных индикаторах и других цветовых устройствах. Для цветных изображений применяют смеси жидких кристаллов с красителями, также

имеющими продолговатые молекулы. При низкой напряженности поля молекулы жидкого кристалла размещаются перпендикулярно электродам ячейки и увлекают за собой молекулы красителя. В таком положении окраска не видна. При вращении молекул под влиянием поля более высокой напряженности молекулы красителя окрашивают изображение в определенный цвет. В жидких кристаллах третьего класса при нагреве шаг спирали увеличивается, что меняет условия интерференции света на кристаллах и сопровождается изменением окраски отраженного света.

Оптические характеристики кристаллов весьма разнообразны, в среднем длина волны отраженного света при нагреве на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшается на $1\text{--}2\text{ нм}$. Эту особенность используют для регистрации и измерения стационарных и медленно меняющихся температурных полей. При этом учитывают как увеличение прозрачности при переходе жидкого кристалла в изотропную жидкость, так и изменение цвета отраженного потока света.

По изменению окраски можно различать разницу температур $0,1\text{--}0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ на площадках диаметром около 1 мкм . Температурные датчики на холестерических жидких кристаллах используют при неразрушающем контроле, в частности, при испытаниях на усталость, когда местная пластическая деформация сопровождается повышением температуры.

На основе жидких кристаллов изготавливают медицинские термометры, датчики температуры для контроля перегрева узлов и деталей, преобразователи невидимого инфракрасного излучения в видимый свет. В последнем случае поглощение инфракрасного излучения нагревает жидкий кристалл так, что изменяется окраска отраженного света. Жидкие кристаллы применяют в модуляторах, системах отображения информации – калькуляторах, ручных часах, измерительных приборах автомобилей, устройствах для отклонения светового потока и др.

3.4. Описание установки и измерительного оборудования

Установка для контроля качества полупроводниковых пластин с использованием НЖК ([рис. 3.4](#)) позволяет:

- сделать контроль экспрессным и неразрушающим;
- получить одновременно визуальную картину топологии распределения дефектов по всей полупроводниковой пластине;
- выявить мерцающие дефекты, не обнаруживаемые обычными стандартными устройствами контроля.

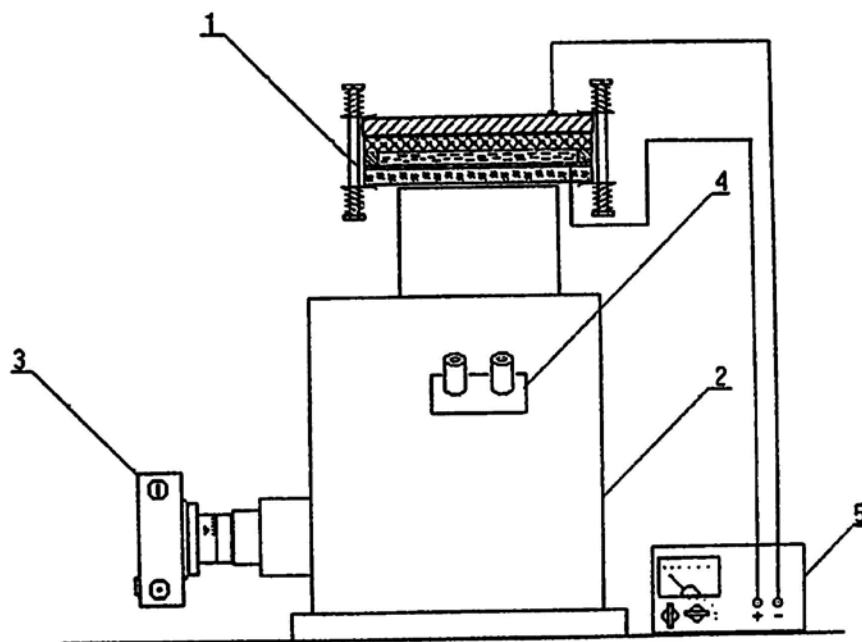


Рис. 3.4. Схема экспериментальной установки для контроля качества поверхности методом НЖК: 1 – жидкокристаллическая ячейка; 2 – микроскоп; 3 – фотоаппарат; 4 – бинокляр; 5 – блок питания

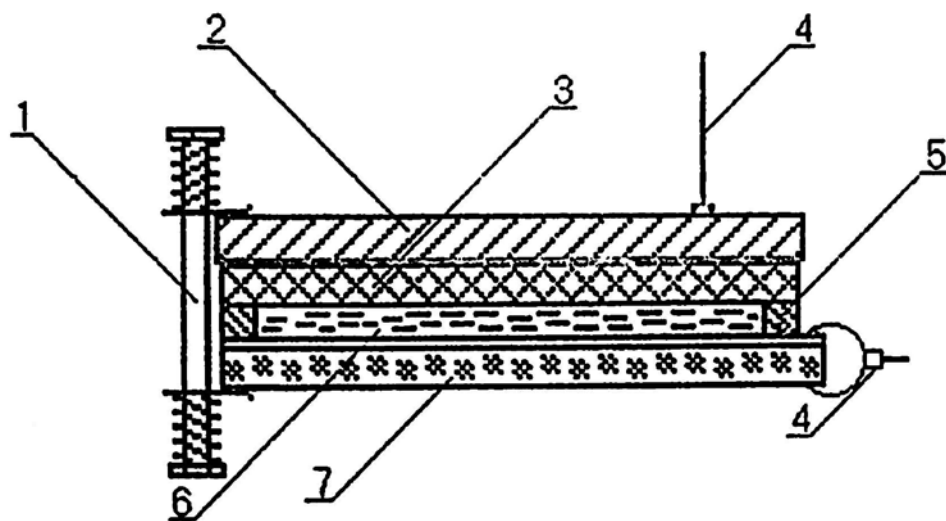


Рис. 3.5. Схема жидкокристаллической ячейки: 1 – металлическое основание; 2 – полупроводниковая пластина; 3 – слой жидкого кристалла; 4 – покровное стекло с токопроводящим прозрачным слоем; 5 – прокладка

В основу конструкции установки положена жидкокристаллическая ячейка ([рис. 3.5](#)), применяемая в качестве устройства отображения.

Она представляет собой многослойную структуру типа «полупроводник – НЖК – металл».

При приложении напряжения 8–10 В между слоем двуокиси олова и металлическим основанием в НЖК возникает турбулентность – так называемое отображение в местах протекания тока через электрически активные дефекты в полупроводниковой пластине. Жидкий кристалл в этих местах перестает быть прозрачным и приобретает молочно-белую окраску. Причем отображение в НЖК возникает лишь над теми участками, которые имеют утечку тока и к которым подведено напряжение $U > U_{\text{пор}}$, где $U_{\text{пор}}$ – пороговое напряжение срабатывания НЖК (около 0,5–1,0 В/мкм).

При малых напряжениях могут быть обнаружены только крупные дефекты. При увеличении напряжения становятся видимыми менее крупные, а также мерцающие дефекты. При использовании НЖК типа МББА при толщине слоя НЖК около 10 мкм возможны дефекты, находящиеся друг от друга на расстоянии 5–6 мкм; при этом предельно обнаруживаемый размер дефекта составляет 1–2 мкм. Кроме обнаружения электрически активных дефектов поверхности полупроводниковых пластин, метод НЖК позволяет следующее:

- выполнять визуализацию и анализ дефектов диэлектрических пленок;
- контролировать качество металлизации и фоторезистивных слоев;
- обнаруживать места скопления зарядов в неоднородных структурах и предпробойные состояния в диэлектрических пленках;
- проводить анализ тонкопленочных *p-n*-переходов;
- контролировать состояние поверхности пленки;
- регистрировать распределение поверхностных потенциалов изделий тонкопленочной технологии;
- проводить избирательный анализ многослойных структур;
- контролировать отдельные этапы тонкопленочной технологии;
- выявлять причины отказов готовых изделий.

Неоднократное нанесение и снятие слоя НЖК в процессе прохождения полупроводниковой пластиной всех стадий технологического цикла изготовления микросхем не оказывает заметного влияния на качество микросхем.

Оптическая микроскопия поверхности. Для наблюдения и фотографирования картины дислокаций после селективного травления и электрически активных дефектов, выявляемых с помощью НЖК, в данной работе используют микроскоп ММР-4 (микроскоп металлографический рабочий).

Комплект оптики микроскопа обеспечивает получение стандартных увеличений при визуальном наблюдении в бинокулярную насадку (систему), рассмотрении изображения объекта на демонстрационном экране, а также при фотографировании объекта на фотопластинку 9×12 см или фотопленку с изображением кадра 24×36 мм. Для смены кратности увеличения используется панкратическая система.

Микроскоп изготовлен для работы в условиях УХЛ 4.2 по ГОСТ 15150-69, т. е. для работ в макроклиматических районах с умеренным климатом в лабораторных помещениях при температуре воздуха от 10 до 35 °С.

Технические данные микроскопа приведены в [табл. 3.3](#).

Таблица 3.3

Технические данные микроскопа

| | |
|-----------------------------------|-----------------|
| Увеличение микроскопа | От 50 до 1600 |
| Увеличение объективов | 8; 37,7; 50; 80 |
| Увеличение окуляра | 10 |
| Устройство фокусировки объективов | |
| Диапазон перемещения, мм | 2 |
| Цена деления шкалы, мкм | 2 |

Источник света – лампа накаливания с йодным циклом КГМ9-70. Питание лампы осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В, частотой 50–60 Гц через источник питания.

Полная мощность, потребляемая микроскопом – 95 В·А, габаритные размеры – 550×410×270 мм, масса – 30 кг.

Объективы, входящие в комплект микроскопа, рассчитаны на длину тубуса «бесконечность». Характеристики объективов указаны в [табл. 3.4](#).

Таблица 3.4

Характеристики объективов

| Шифр объектива | Фокусное расстояние, F , мм | Числовая апертура, A | Увеличение с телеобъективом $F = 200$ мм | Рабочее расстояние, мм | Глубина резкости, мкм | Разрешающая сила, мкм |
|--------------------|-------------------------------|------------------------|--|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Планохромат ОПХ–21 | 25 | 0,25 | 8,0 | 6,6 | 9,0 | 1,2 |
| Планохромат 02–5 | 6,3 | 0,60 | 31,7 | 0,8 | 1,5 | 0,5 |
| Планохромат ОПА–11 | 4,0 | 0,85 | 50,0 | 0,4 | 0,8 | 0,3 |
| Планохромат ОПХ–12 | 2,5 | 1,25 | 80,0 | 0,3 | 0,4 | 0,2 |

Каждый объектив устанавливается в соответствующее гнездо револьвера через переходную втулку. Объективы с втулками ориентированы в револьвере относительно друг друга.

Объектив $F = 6,3$, $A = 0,60$ применяется для работы методами светлого поля, поляризованного света и темного поля. Объективы $F = 4,0$, $A = 0,85$ и $F = 2,5$, $A = 1,25$ снабжены пружинящими оправами, предохраняющими от повреждения фронтальные линзы при фокусировании на объект.

В комплект микроскопа входят компенсационные окуляры 10^x . Окуляр АКШ-3 имеет шкалу 10 мм, цена деления которой 0,1 мм. Линейное поле окуляра 10^x – 15 мм.

Общее увеличение микроскопа Γ_m определяется по следующей формуле

$$\Gamma_m = \beta_{об} \cdot \beta_{пс} \cdot \beta_{ос} \cdot \beta_{ок},$$

где $\beta_{об}$ – общее увеличение объектива; $\beta_{пс}$ – увеличение панкратической системы (0,55–1,17); $\beta_{ос}$ – увеличение оборачивающей системы (1,15); $\beta_{ок}$ – увеличение окуляра (10).

Увеличение объектива определяется по формуле

$$\beta_{об} = \frac{F_{тоб}}{F_{об}},$$

где $F_{тоб}$ – фокусное расстояние телеобъектива (200); $F_{об}$ – фокусное расстояние объектива.

Возможности увеличения микроскопа указаны в [табл. 3.5](#).

Таблица 3.5

Возможности увеличения микроскопа

| Объектив | Линейное поле в плоскости объектива, мм | Увеличение панкратической системы | Обозначение на шкале рукоятки панкратической системы | Увеличение при визуальном наблюдении и фотографировании на фотопластинку | Увеличение при фотографировании на пленку |
|-------------------------|---|-----------------------------------|--|--|---|
| $F = 25$ $A = 0,25$ | 2,9 0,9 | 0,55 1,09 | 5/20 10/40 | 50 100 | 19 38 |
| $F = 6,3$ $A = 0,60$ | 0,7 0,2 | 0,55 0,82 1,09 1,37 | 5/20 30 10/40 50 | 200 300 400 500 | 77 114 152 191 |
| $F = 4$ $A = 0,85$ | 0,15 | 1,71 | 100/160 | 1000 | 376 |
| $F = 2,5$ $A = 1,25$ | 0,9 | 1,71 | 100/160 | 1600 | 602 |

В поле зрения окуляра 10^x установлена шкала для измерений. Перед наблюдением и измерением объекта необходимо определить цену деления шкалы окуляра для каждого объектива. Для этого следует:

- положить на предметный стол микроскопа объект-микрометр 100 шкалой вниз;
- вставить в один из тубусов бинокулярной насадки окуляр 10^x со шкалой и, наблюдая в окуляр, перемещением глазной линзы окуляра добиться резкого изображения его шкалы;
- сфокусировать микроскоп на резкое изображение шкалы объект-микрометра в плоскости шкалы окуляра и повернуть окуляр параллельно штрихам объект-микрометра;
- определить, сколько делений объект-микрометра укладывается в шкале окуляра (при объективах среднего и большого увеличения) или сколько делений шкалы окуляра занимает весь объект-микрометр (при объективах малого увеличения);
- вычислить цену деления по формуле

$$E = \frac{L \cdot T}{A},$$

где L – число делений объект-микрометра; T – цена деления объект-микрометра, равная 0,01 мм; A – число делений шкалы окуляра (табл. 3.6).

Пользуясь этими данными, при определении истинной линейной величины объектива достаточно подсчитать число делений шкалы окуляра, накладываемых на измеряемый участок объекта, и умножить это число на величину, полученную при расчете в соответствии с увеличением применяемого объектива и положением панкратической системы.

Таблица 3.6

Цена деления оптического микроскопа

| Положение барабана | Цена деления шкалы окуляра | |
|--------------------|----------------------------|---------------------|
| | $F = 25; A = 0,25$ | $F = 6,3; A = 0,60$ |
| 5/20 | 20 | 5 |
| 30 | 14,4 | 3,6 |
| 10/40 | 11 | 2,7 |
| 50 | 8,5 | 2,1 |
| 100/160 | 6,7 | 1,7 |

3.5. Задание на выполнение лабораторной работы

В лабораторной работе необходимо выполнить следующее:

3.5.1. Изучить причины появления структурных и электрических дефектов поверхности полупроводниковых подложек.

3.5.2. Изучить составы травителей для селективного травления полупроводникового фрагмента подложки, предложенной преподавателем (материал подложки – кремний, арсенид галлия или германий).

3.5.3. Изучить возможности метода НЖК для диагностики зарядового состояния поверхности.

3.5.4. Ознакомиться с работой технологического и измерительного оборудования по описаниям и инструкциям к соответствующим приборам.

3.5.5. Приготовить составы травителей для проведения селективного травления образца подложки и провести травление.

3.5.6. Исследовать картину травления на предмет кристаллографической ориентации подложки и дислокаций на оптическом микроскопе.

3.5.7. Исследовать зарядовое состояние поверхности подложки.

3.5.8. Провести анализ структурных и электрических свойств поверхности исследованного фрагмента подложки.

3.5.9. Оформить отчет по лабораторной работе.

3.6. Порядок выполнения лабораторной работы

Лабораторную работу необходимо выполнять в следующем порядке:

3.6.1. Для изучения причин появления структурных и электрических дефектов поверхности подложки нужно обратиться к следующим источникам информации: подразделы [3.3.1](#) и [3.3.2](#) настоящего практикума, [\[4, 13, 22\]](#).

3.6.2. Информацию по составам селективных травителей можно получить из табл. 3.2 настоящего практикума. Физические принципы селективного травления изложены в [\[7\]](#) и [\[21\]](#). Дополнительные сведения по составам альтернативных травителей, которыми располагает кафедра, предоставляет преподаватель.

3.6.3. Возможности метода НЖК для диагностики зарядового состояния поверхности изложены в подразделе [3.3.2](#) настоящего практикума, а также [\[13\]](#) и [\[15\]](#).

3.6.4. Ознакомиться с устройством микроскопа ММР-4.

3.6.5. Идентифицировать материал подложки, не прибегая к химическому травлению.

3.6.6. Идентифицировать материал подложки, используя данные [табл. 3.1](#) и [табл. 3.2](#) настоящего практикума.

3.6.7. Провести травление образца в соответствующем селективном травителе для выявления дислокаций.

3.6.8. Провести фотографирование картины дислокаций.

3.6.9. Рассчитать плотность дислокаций.

3.6.10. Определить кристаллографическую ориентацию образца по ямкам травления.

3.6.11. Провести полирующее травление в течение 10 с в соответствующем для данного материала травителе ([табл. 3.1](#) настоящего практикума).

3.6.12. Отмытую и высушенную пластину закрепить в жидкокристаллической ячейке.

3.6.13. Закрепить ячейку на рабочем столике микроскопа.

3.6.14. Включить лампы микроскопа.

3.6.15. Подать на ячейку напряжение, начиная с 8 В, но не более 16 В во избежание пробоя.

3.6.16. Провести фотографирование картины распределения потенциала на поверхности подложки.

3.6.17. Освободить исследуемый образец из жидкокристаллической ячейки, поместить в этиловый спирт для удаления жидкого кристалла, высушить и отдать преподавателю.

3.7. Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе представляет собой твердую копию электронной версии, подготовленной каждым магистрантом для своего варианта, выдаваемого преподавателем. Отчет выполняется в соответствии с требованиями, предъявляемыми к текстовым документам (СТО 4.2-07–2008). В отчете необходимо отразить следующее:

- цель работы;
- содержание варианта задания, выданного преподавателем;
- фотографию поверхности фрагмента подложки с картиной дислокаций, выявленных селективным травлением;
- расчет плотности дислокаций, максимального и минимального размера дислокаций;
- фотографию поверхности фрагмента подложки с картиной распределения потенциала и мерцающих дефектов, выявленных методом НЖК;
- температурный профиль процесса эпитаксии.

Вывод по работе представляет собой анализ состояния поверхности подложки, в котором необходимо отразить связь структурных и электрически активных дефектов с технологией создания подложек, способами легирования монокристалла или эпитаксиального слоя.

3.8. Контрольные вопросы

3.8.1. Какие методы применяют для изучения структурных свойств твердых тел? Каковы место и возможности металлографического метода?

3.8.2. Каковы причины возникновения дефектов структуры в полупроводниковых подложках?

3.8.3. Какие выводы можно сделать по геометрии ямок травления?

3.8.4. Как определяют плотность дислокаций?

3.8.5. Что общего и в чем разница между фигурами травления и ямками травления?

3.8.6. В чем заключаются особенности метода НЖК?

3.8.7. Какова разрешающая способность метода НЖК?

3.8.8. Каковы возможности метода НЖК в технологии микросхем?

3.8.9. Как определить линейные размеры дефектов?

3.8.10. Как классифицируют жидкие кристаллы по структуре?

4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОАЛМАЗА НА КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

4.1. Цель работы

Алмаз, обладая уникальными механическими, теплопроводными, радиационными свойствами является перспективным материалом для решения задач экстремальной электроники. С появлением во второй половине двадцатого века наноалмазов детонационного синтеза появилась возможность использования уникальных алмазных свойств и в наноэлектронике. Наноматериалы открывают новые возможности в создании элементов и приборов наноэлектроники.

Цель данной лабораторной работы – приобретение навыков работы с наноматериалами и методами их исследования.

4.2. Задачи лабораторной работы

В данной работе магистранты решают следующие задачи:

- изучают методы получения и свойства одного из перспективных новых материалов экстремальной наноэлектроники – наноалмазов детонационного синтеза;
- осваивают технологии приготовления седиментационно и агрегативно устойчивых наносuspензий;
- изучают принципы электрофоретического формирования из наносuspензий алмазосодержащих пленок;
- приобретают навыки электрофоретического осаждения наноалмаза на кремниевые подложки;
- исследуют структуры формирующихся алмазосодержащих пленок.

4.3. Теоретические сведения

4.3.1. Перспективы использования наноалмазов в микро- и наноэлектронике

Ультрадисперсные алмазы (УДА), получаемые методом детонационно-го синтеза, находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Уникальные абразивные, теплофизические, радиационные, полупроводниковые и оптические свойства алмаза делают УДА весьма перспективным материалом для микроэлектроники и микромеханики, особенно для решения задач экстремальной электроники.

Использование УДА с размером частиц 4–12 нм особенно актуально в качестве материала для LIGA-технологии, позволяющей создавать различные микроструктуры нанометрового разрешения в планаре с высоким аспектным соотношением. На ее основе возможно изготовление изделий нанометровых размеров как для микромеханики, так и для микроэлектроники. Использование УДА для получения градиентно-функциональных структур, обладающих свойствами составляющих материалов, позволяет повысить износостойкость различных статических (фильтры, фильеры и др.), динамических (микроэлектродвигатели) и кинематических (микроредукторы) элементов микромеханики. Свойства полимерных, керамических, металлических объемных микроструктур, модифицированных УДА, позволяют прогнозировать свойства широкого спектра изделий микромеханики различного назначения. В частности, по LIGA-технологии уже созданы электрические микросоединители с плотностью 100 полюсных наконечников на 1 см. Решение проблемы отвода тепла в сверхбольших интегральных схемах (СБИС) может быть получено за счет создания компактных микроохладителей по LIGA-технологии прямо на полупроводниковой пластине из более теплопроводящих материалов, например, алмаза, обладающего очень высокой теплопроводностью.

Особый интерес с точки зрения применения УДА в изделиях электронной техники представляет получение пленок УДА, открывающее перспективы создания алмазных микросхем. Алмазные покрытия защищают изделия микроэлектроники от воздействий различного рода излучений. Таким образом, становится возможным реализовать оптические, теплофизические и полупроводниковые свойства алмаза в микроэлектронике, а именно: использовать УДА при создании люминесцентных покрытий; применять полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, устойчивыми характеристиками в условиях воздействия ионизирующих излучений; эффективных интегральных теплоотводов. Это лишь некоторые возможности применения алмазных пленок. Интенсивное развитие технологий получения и исследование параметров алмазных пленок необходимо для решения комплексной задачи использования УДА в микроэлектронике.

Наиболее сложной проблемой получения алмазных пленок является зародышеобразование и начальный гетеророст пленки с определенной кристаллографической ориентацией алмазных частиц на подложке. Дальнейший рост на затравочных алмазных нанокристаллах достаточно хорошо отработан и особых трудностей не вызывает. Решение этой проблемы видится в использовании электрофоретических методов для формирования толстых алмазных пленок на подложке. Электрофоретическое осаждение может быть использовано и в LIGA-технологии для создания объемных микроструктур. Преимуществом электрофоретического осаждения является возможность получения структур и покрытий различного назначения из широкого круга материалов.

4.3.2. Структура модификаций углерода

Алмаз – одна из аллотропных разновидностей углерода. Кристаллы алмаза обладают такими ценными физико-механическими свойствами, как исключительная твердость, износостойкость, высокая теплопроводность, коррозионная стойкость, высокие показатели преломления и дисперсия света.

Основное состояние атома – это состояние с максимальным числом не спаренных валентных электронов. Образованию химических связей между атомами углерода предшествует переход атомов в возбужденное состояние с максимальным числом неспаренных электронов по схеме $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$. Потенциал ионизации атома углерода 11,256 эВ. Атомы, соединяясь, образуют ковалентные связи (металлическая связь не может образоваться, так как слишком велика энергия отрыва электрона: сродство электрона к атому углерода – 1,27 эВ).

В результате sp^3 -гибридизации валентных электронов образуются четыре равноценные σ -связи под углом $109^\circ 28'$ друг к другу, направленные к вершинам правильного тетраэдра. Так связаны атомы в алмазе, метане, адамантане, лонсдейлите.

Атомы углерода могут быть в состоянии, при котором происходит $2sp^2$ -гибридизация электронов. Каждый атом углерода образует три σ -связи в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга и, кроме того, дополнительно имеет по одному p -электрону. Вследствие перекрывания электронных облаков над и под плоскостью, в которой находятся атомы с σ -связями, p -электроны образуют π -связи. Так связаны атомы углерода в графите и ароматических соединениях.

Возможна также sp -гибридизация атомов углерода, при которой образуются две σ -связи под углом 180° друг к другу. Так связаны атомы в карбине, ацетилене и его производных.

На [рис. 4.1](#) представлены схематические изображения всех трех гибридизаций углерода.

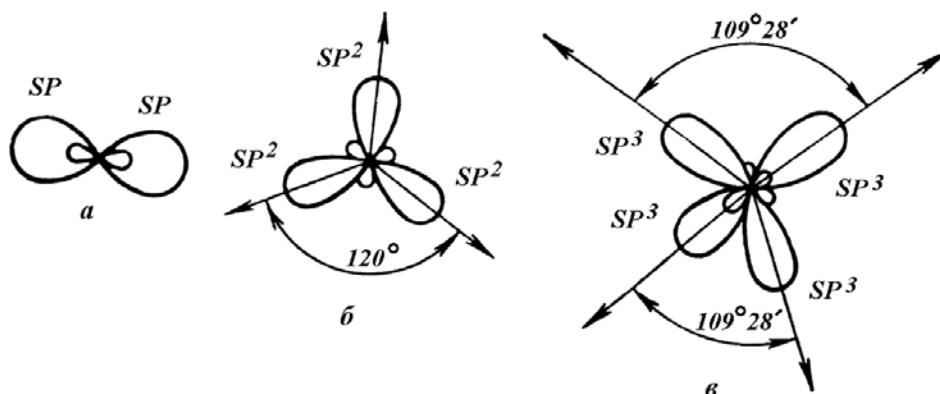


Рис. 4.1. Формы sp^n -гибридных орбиталей: a – для sp -орбиталей ($\varphi = 180^\circ$); b – для sp^2 -орбиталей ($\varphi = 120^\circ$); c – для sp^3 -орбиталей ($\varphi = 109^\circ 28'$)

У алмаза сингония кубическая; кристаллическая решетка – алмазного типа; ячейка решетки – гранецентрированный куб, в четырех из восьми октанов которого также размещены атомы углерода; $Z = 8$; К. Ч. – 4; постоянная решетки $a_0 = 0,357$ нм; плотность $\rho_0 = 3,515$ г/см³.

В продуктах синтеза алмаза при статическом сжатии или динамическом нагружении графита, эпитаксиальном наращивании на подложку из газовой фазы и при осаждении из углеродной плазмы, обнаружены метастабильные формы углерода.

При нагревании в инертном газе происходит графитизация алмаза. При нагревании в вакууме под воздействием остаточного кислорода на поверхности алмазов образуется тонкая пленка графита. Температура начала активной графитизации, захватывающей не только поверхность, но и всю массу кристалла, зависит от его совершенства.

Энергия активации графитизации поверхности октаэдрических кристаллов природного алмаза равна 1060 ± 180 кДж/моль, додекаэдрических поверхностей – 730 ± 50 кДж/моль, активационный объем процесса графитизации равен примерно 10 см³/моль.

Графиты существуют трех модификаций: гексагональный, ромбоэдрический, кубический. У карбинов известны шесть форм. Наиболее изучены полиморфные модификации: полииновая α -карбин ($-C=C-$) и поликумуленовая β -карбин ($=C=C=$). У них сингония гексагональная.

4.3.3. Классификация алмазов

Разделение кристаллов алмазов на типы основано на разном поглощении в ИК-видимой и УФ-областях спектра.

Характеристика типов алмазов по принятой классификации приведена в [табл. 4.1](#).

Таблица 4.1

Классификация алмазов

| Характеристика | Тип алмаза | | | | |
|---|--|---|--|--|---|
| | Ia | Ib* | IIa | IIb | III |
| Поглощение в области ИК, мкм (см^{-1})** | 7,8; 8,3; 9,1; 20,8; (1282, 1215, 1100, 480) | 7,4; 8,8; 9,1 (1345, 1135, 1100) | – | 3,4; 3,6; 4,1 (2930, 2800, 2460) | 7,5; 8,5; 9,1; 10 (1331, 1175, 1100, 1010) |
| Поглощение в области УФ и видимой | Прозрачны до $\lambda = 320$ –330 нм | $\lambda < 500$ –550 нм с максимумом $\lambda = 270$ нм | Прозрачны до края поглощения при $\lambda \leq 225$ нм | Прозрачны до края поглощения при $\lambda \leq 225$ нм | Система поглощения N 9 в области $\lambda = 225$ – 240 нм |
| Условное обозначение и интерпретация микродефекта, определяющего «чистый» тип | A – центр; азотные плеителитс; пара атомов азота N-N | C – центр; одиночный замещающий атом азота | – | Одиночный замещающий атом бора | B ₁ – центр; азото-содержащий центр сложного строения; одиночный замещающий атом кремния |
| Степень поглощения в ИК-области основных и дополнительного дефектов: | | | | | |
| A – центр | Сильная | Слабая | – | – | Слабая или средняя |
| C – центр | Слабая | Сильная | – | – | – |
| B ₁ – центр | Слабая | – | – | – | Сильная |
| B ₂ – центр | – | – | – | – | Слабая |

* Для типа Ib наблюдается спектр ЭПР ($g = 2,0$)

** Полосы ИК-поглощения в однофазной области разделены на системы: A (1282 см^{-1}), C (1130 см^{-1}), B₁ (1175 см^{-1}), B₂ (1365 см^{-1}).

Разработана классификация алмазов по их типоморфным признакам, указывающим на особенности условий роста кристаллов. Введено понятие основных и дополнительных дефектов в алмазах и «чистых» типов алмазов. Основные дефекты – это микродефекты решетки, которые могут присутствовать в алмазе без других дефектов, появляющихся в спектре поглощения.

Основные дефекты определяют типы алмазов по физической классификации. Дополнительные микродефекты самостоятельно не встречаются, они сопутствуют основным. Две самостоятельные генетические группы представляют собой монокристаллы алмаза и поликристаллические алмазные агрегаты. Всего выделено десять разновидностей кристаллов природного алмаза.

Промышленные синтетические алмазы начали получать совсем недавно: в Швеции (фирма «Asla») в 1953 г., США («Дженерал электрик») в 1954, Великобритании («Де Бирс») в 1959, в СССР (школа Л. Ф. Верещагина) в 1960 г. Суть методов синтеза сводилась к воздействию на углеродосодер-

жащий материал высоких статических или динамических нагрузок при больших значениях температур. Возможно также эпитаксиальное наращивание алмаза на затравках при атмосферном или меньших давлениях, но высоких температурах [3].

Синтетические алмазы относятся к типу Ib; полупроводниковые кристаллы к типу – IIb. В России выпускают синтетические алмазы марок АСО, АСР, АСВ, АСК, АСС, АСЕ, АСПБ, АСПК.

4.3.4. Термодинамические характеристики

Значения теплоемкости рассчитывают на основе модели Дебая, данных о коэффициентах объемной сжимаемости и теплового расширения. Теплоемкость графита в интервале температур 20–50 К пропорциональна квадрату, при более высоких температурах – кубу температуры. Удельная теплоемкость синтетических алмазов C_0 колеблется от 15 (при 75 К) до 227 (при 200 К) Дж/(кг·К).

Температура Дебая Θ_D – это температура, выше которой теплоемкость вещества имеет постоянное значение 25 Дж/(моль·К), а ниже – значение, пропорциональное выражению $(T/\Theta_D)^3$. Значения Θ_D алмаза в разных литературных источниках колеблются от 1850 до 2065 К.

Теплопроводность – свойство материала передавать через толщу теплоту при наличии разности температур на поверхностях, ограничивающих материал. Теплопроводность алмаза в интервале температур 20–1200 К выше теплопроводности меди (при комнатной температуре – в четыре раза). Теплопроводность алмаза уменьшается при облучении частицами высоких энергий и частично восстанавливается при последующем высокотемпературном отжиге облученных кристаллов.

Коэффициент теплового расширения (КТР) алмаза, по закону Грюнаузена, пропорционален удельной теплоемкости. Этот закон действителен в диапазоне температур 150–950 °С. Наиболее точно КТР определяется рентгеновским методом по изменению параметров решетки при нагревании. Для алмаза найдены следующие значения КТР: при 25 °С $1,3 \cdot 10^{-6}$; при 1 400 °С $7,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Установлено, что коэффициент теплового расширения синтетического и природного алмазов практически одинаков и при 20 °С равен $(1,0 - 1,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, при повышении температуры он возрастает и при $T > 400$ °С достигает постоянного значения $3,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Температура плавления алмаза составляет 3 700 – 4 000 °С. На воздухе алмаз сгорает при 850 – 1 000 °С, а в струе чистого кислорода горит слабоголубым пламенем при 720 – 800 °С, полностью превращаясь в углекислый газ. При нагреве до 2 000–3 000 °С без доступа воздуха алмаз переходит в графит. Температура плавления алмаза около 4 000 °С.

4.3.5. Механические свойства алмаза

Алмаз обладает уникальными механическими свойствами: самой высокой твердостью, исключительно высокой упругостью, большой прочностью.

Прочность синтетических алмазов существенно зависит от их совершенства, наличия включений. Критическое давление, при котором монокристалл алмаза раскалывается, равно 2,9–9,8 ГПа.

Алмаз – самое твердое природное вещество. Абсолютную твердость алмаза определяют по величине отпечатка, образующегося в результате пластической деформации при внедрении в исследуемый образец алмазного индентора (Виккерса, Берковича, Кнупа, пятигранного) при нагрузках в диапазоне 0,98–18,6 Н.

4.3.6. Электрофизические свойства алмаза

Ширина запрещенной зоны E_g при 295 К для непрямых переходов равна $5,490 \pm 0,005$ эВ, ее температурная зависимость описывается выражением: $\Delta E_g / \Delta T = -(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ эВ/К.

Диэлектрическая проницаемость алмаза ϵ при 300 К равна $5,7 \pm 0,05$, ее температурная зависимость описывается выражением

$$\epsilon = 5,70111 - 5,35167 \cdot 10^{-5}T + 1,6603 \cdot 10^{-7}T^2.$$

Диэлектрические параметры порошков алмаза в диапазоне сверхвысоких частот приведены в [табл. 4.2](#)

Таблица 4.2

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь для порошков природного и синтетического алмазов

| Алмаз | ϵ | $\operatorname{tg} \delta$ | Алмаз | ϵ | $\operatorname{tg} \delta$ |
|-------------|------------|----------------------------|-------------|------------|----------------------------|
| A16 | 5,64 | $4 \cdot 10^{-4}$ | АСВ 80/63 | 5,58 | $2,6 \cdot 10^{-2}$ |
| АСО 80/63 | 5,85 | $10 \cdot 10^{-2}$ | АСВ 160/125 | 5,54 | $30 \cdot 10^{-2}$ |
| АСО 160/125 | 5,67 | $12,5 \cdot 10^{-2}$ | АСК 160/125 | 5,56 | $6,3 \cdot 10^{-2}$ |

Алмаз относится к диэлектрикам. Идеальный кристалл алмаза должен иметь удельное сопротивление порядка 10^{70} Ом·см. Проводимость реальных кристаллов алмаза существенно зависит от примесей. Достоверно установлены примеси в алмазе: азот (донор) и бор (акцептор); в качестве акцепторной примеси предполагался также алюминий. Обычно удельное электрическое сопротивление кристаллов природного алмаза превышает 10^{10} Ом·см; кристаллов типа IIb (полупроводниковых) равно $1\text{--}10^8$ Ом·см. При повышении температуры удельное электросопротивление кристаллов алмаза уменьшается. Однако при температуре 380 °С и выше, когда возрастает подвижность вакансий и междоузельных атомов углерода, в результате тепловой диффу-

зии происходит рекомбинация донорных и акцепторных центров, уменьшение концентрации свободных носителей. Вследствие этого удельное сопротивление возрастает.

Электронное строение алмаза обуславливает его устойчивый диамагнетизм. Синтетические алмазы, подвергнутые термической обработке, становятся диамагнитными, их удельная магнитная восприимчивость снижается.

4.3.7. Оптические свойства алмаза

Среднее значение показателя преломления n для кристаллов синтетического алмаза выше, чем для природного. Неоднородности внутреннего строения кристаллов обуславливают неодинаковые значения n различных участков одного кристалла.

Способность кристаллов разлагать белый цвет на отдельные составляющие называется дисперсией. Дисперсия света природного и синтетического алмазов одинакова и равна 0,063.

Двупреломление Δn характерно для большинства кристаллов природного и синтетического алмазов.

Граница фундаментального поглощения в кристаллах алмаза с идеальной структурой лежит в области $\lambda = 220\text{--}225$ нм. Однако примеси влияют на характер поглощения, и обычно кристаллы становятся непрозрачными при больших длинах волн.

4.3.8. Химические свойства алмаза

Алмаз – вещество чрезвычайно химически инертное. Даже при высоких температурах на его кристаллы не действует ни одна из известных кислот. Алмаз устойчив на воздухе: кристаллы до 600–700 °С, дисперсные микророшки – до 450–500 °С. При более высоких температурах он окисляется кислородом воздуха, CO_2 , NO , водяным паром и другими окислителями.

В работах С. А. Губина, А. М. Ставера, С. В. Першина, В. М. Титова, Г. И. Саввакина, В. В. Даниленко и их сотрудников (1980-е годы) разрабатывался и исследовался детонационный (взрывной) способ синтеза алмазов. В качестве углеродосодержащего материала использовалась смесь взрывчатого вещества с сажей или графитом, а впоследствии – только взрывчатое вещество (ВВ) различного состава. Характерной особенностью детонационных алмазов является их ультрамалый размер, составляющий не более 4–6 мкм.

4.3.9. Метод получения наноалмазов детонационным синтезом

Наноалмазам (НА) с начала 1980-х годов посвящено большое количество публикаций. Характерные ультрадисперсным порошкам свойства в наибольшей мере проявляются при получении их детонационным синтезом из взрывчатых веществ. Это, во-первых, сверхмалый размер частиц 20–120 анг-

стрем, высокая дефектность их поверхности и соответствующая алмазной форме углерода кубическая структура (параметр их решетки равен $0,3564 \pm 0,0005$ нм). Во-вторых, алмазы детонационного синтеза имеют значительное количество трудноудаляемых летучих и твердофазных примесей, а высокое содержание азота и кислорода в решетке углерода позволяет считать эту фазу углерода не алмазной, а алмазоподобной.

Работы по синтезу алмазов с использованием энергии взрыва появились в 1960-х годах. Взрывчатое превращение называется детонацией. Детонация распространяется по ВВ в виде ударной волны, называемой детонационной, на фронте которой происходит практически мгновенное выделение большого количества энергии за счет разрыва химических связей ВВ. Скорость детонационной волны в мощных твердых ВВ составляет 7–8 км/с. Параметры детонационной волны следующие: давление – 20–30 ГПа, температура – 3 000–4 000 К. При детонации взрывчатых веществ формулы CaHbNcOd образуются газообразные и конденсированные продукты, содержащие атомы и соединения первоначального взрывчатого вещества, причем конденсированная фаза состоит из углерода типа сажи. Помещенные в замкнутый объем, позволяющий собрать и исследовать продукты конденсации, и взорванные в контролируемой среде, взрывчатые вещества показали принципиальные отличия состава конденсированной фазы. Исследованные продукты наряду с графитообразным углеродом содержали алмазную фракцию, причем алмазы имели узкий интервал субмикронных размеров порядка 30–60 Å в диаметре. Широкие исследования нового класса синтетических алмазов открыли целый ряд уникальных свойств, связанных с их ультрадисперсными размерами, позволяющих применять их в самых различных отраслях промышленности.

Взрывчатые вещества формулы CaHbNcOd , являющиеся источниками углерода для конденсированной фазы, представляют структурную формулу тротила, энергия химических связей атомов в молекуле которого достаточно широко различается. Передача энергии, значительно превышающей энергию разрыва связей, приводит молекулу вещества в активированное состояние и позволяет получать, при создании соответствующих условий, практически любые вещества, состоящие из атомов первичной структуры. Так, при освобождении энергии атомов тротила происходит выделение различных групп, представляющих газы продукты взрыва и кольцевых атомов углерода, формирующих конденсированный осадок.

Содержание углерода в конденсированной фазе достигает 10 % от веса заряда взрывчатого вещества и зависит как от исходного состава взрывчатого вещества, так и от условий протекания взрыва. В соответствии с диаграммой фазового состояния углерода, для формирования алмазной фракции необходимы условия, которые обеспечиваются во фронте ударной волны. Непременным условием при этом является резкое охлаждение продуктов конденсации, позволяющее избежать перехода алмазной фракции в графитовую. Отсюда возникают соответствующие требования к рабочим газам и их свой-

ствам. В качестве рабочих газов используются озон, инертные газы, двуокись углерода.

Для получения наноалмаза взрывчатые вещества формулы CaHbNcOd или их смеси помещают в замкнутую камеру высокого давления, заполненную контролируемой атмосферой, а именно газами, обладающими защитными свойствами и высокой теплопроводностью. Взрывное устройство состоит из круглых или цилиндрических упаковок взрывчатых веществ и электродетонаторов, инициирующих взрыв после подачи электрического импульса.

После взрыва продукты конденсации осаждаются в нижнюю часть камеры в виде сухого осадка-шихты, состоящей из алмаза (20–40 %), графита (50–60 %) и металлов, представляющих собой дисперсные продукты взрыва материала детонатора (8–12 %).

Алмазная фаза представляет собой индивидуальные образования со средними размерами 30–60 Å, причем даже незначительные временные выдержки шихты приводят к изменению распределения за счет увеличения средних размеров частиц. Если измерения, проведенные на «горячей» сухой шихте, показывают, что размеры основной фракции составляют 30–40 Å, то выдержка в течение одного часа на воздухе приводит к увеличению размера основной фракции до 50–60 Å. Размеры частиц также значительно изменяются при водном приеме шихты и обогащении наноалмаза.

Для получения алмазного нанопорошка из конденсированной фазы используются различные специально разработанные для этого методы.

Наибольшее применение нашли химические методы обогащения, основанные на окислении графита сильными окислителями. В качестве окислителей могут быть использованы хлорная, азотная кислоты, бихромат калия, марганцевокислый калий и ангидрид хрома.

Окисление графита ангидридом хрома в присутствии серной кислоты протекает при температуре 150–190 °С в течение 30–40 минут согласно следующей реакции



Серная кислота позволяет обеспечить реализацию температурных режимов.

До поступления в реактор обогащения шихта предварительно очищается от крупных примесей, обрабатывается магнитным полем и подвергается гидроклассификации. Металлические примеси, содержание которых достигает 12 %, удаляют соляной кислотой, взятой из расчета 100–150 мл на 10 граммов конденсированного нанопорошка. Получаемую смесь кипятят в течение 15–20 минут. Содержание металлических примесей после данной обработки не превышает 1 %, что соответствует техническим условиям, разработанным для конечного продукта. В качестве примера можно привести значения показателей основных свойств ультрадисперсного алмаза (УДА), подлежащих аттестации по ТУ 3974–001–10172699–94 ([табл. 4.3](#)). Здесь обо-

гащение производилось термическим окислением неалмазного углерода кипячением в хлористоводородной кислоте.

Таблица 4.3

Свойства ультрадисперсного алмаза по ТУ 3974–001–10172699–94

| Характеристика | Показатель |
|--|----------------------|
| Внешний вид | Порошок серого цвета |
| Массовая доля влаги, % не более | 5 |
| Степень измельчения: | |
| остаток на сетке 0,1, % не более | 1 |
| насыпная плотность, г/см ³ | 0,3–0,5 |
| Массовая доля несгораемых примесей, % не более | 5 |
| Массовая доля неалмазных форм углерода, % не более | 3 |
| Массовая доля алмаза в твердой фазе, % не более | 92 |

В реакторе обогащенная шихта смешивается с окислителем – 50 %-ным водным раствором ангидрида хрома, взятого в массовом соотношении с шихтой 12:1. После этого подается концентрированная серная кислота с контролем температуры и дозировки. При возрастании температуры олеума в процессе подачи выше 80 °С подача прекращается до остывания смеси до 50 °С. Серная кислота берется из расчета 2:3 к объему раствора ангидрида хрома. После загрузки реактора процесс обогащения проводится при температуре 150–190 °С в течение 40 минут.

Наноалмазы выделяют центрифугированием и промывают дистиллированной водой по достижении нейтральной реакции среды. Наноалмаз выделяется в виде порошка серого цвета. Сохранение черного цвета порошка свидетельствует о неполном удалении графита.

Следует отметить, что окисление графита ангидридом хрома более предпочтительно, чем широко известный метод обработки азотной кислотой, так как первый из предложенных способов использует более низкий температурный режим (150–190 °С против 240–280 °С) и протекает меньшее время (40 минут против 100–120 минут).

Технологическая схема обогащения может быть как дискретной, так и непрерывной, выбор технологии определяется объемом продукции и необходимой производительностью. Большое влияние на длительность окисления оказывает метод предварительной обработки и приема шихты. В шихте при хранении происходят необратимые процессы, приводящие к конгломерации; очевидно, что наряду с окислением графита окислительная среда воздействует на поверхность алмаза. Происходит удаление как графитизированного слоя на поверхности алмаза, так и активация поверхности за счет воздействия на адсорбированные газы и органические радикалы. Следствием указанных процессов является интенсивная грануляция наночастиц алмаза с образованием алмазов микронных размеров, причем на скорость грануляции значительное влияние оказывают свойства жидкости, в частности, ее полярность.

Особый интерес представляют физические методы обогащения, основанные на сухих процессах. К ним относятся обжиг шихты в кислороде, атмосферном воздухе и в сочетании плазменной и ионной обработок с СВЧ-нагревом. Эти методы будут способствовать получению НА с исходными субмикронными размерами без создания прочных гранулянтов.

4.3.10. Свойства очищенного наноалмаза

Установлено, что алмазосодержащие продукты взрыва не являются механической смесью алмаза и графита. Многие авторы представляют детонационный углерод в виде организованной за счет многоступенчатой агрегации первичных частиц пространственной структуры. Доказана неоднородность частиц конденсированных продуктов, в которые включены как графитные и графитоподобные, так и алмазоподобные фазы углерода. Одна из теорий образования структуры нанофазной частицы алмаза детонационного синтеза заключается в следующем. В зависимости от плотности взрывчатых веществ детонационный углерод состоит в основном из протяженных многократно изогнутых графитоподобных частиц, имеющих 10–12 слоев со значительным разбросом межслоевых расстояний. Между этими частицами находится высокодисперсная алмазоподобная фаза. Сведения о размере частиц – самые противоречивые: одни считают, что частицы с графитовой структурой имеют размер 70–100 Å, другие – могут достигать 1 000 Å.

Величины удельной поверхности порошков НА колеблются от 200–280 м²/г до 390 м²/г, а пикнометрическая плотность – от 3,08 до 3,2 г/см³, насыпная плотность – от 0,3 до 0,5 г/см³. Установлено, что наибольшее влияние на величину плотности алмазных порошков оказывают примеси и включения, значительное содержание металлических примесей повышает, а наличие графита понижает плотность алмазных порошков. Дисперсность частиц зависит от дисперсности исходного углерода и может достигать 123 м²/г.

Вследствие термодинамической неустойчивости наночастиц алмаза в процессе улавливания и химической очистки формируются образования округлой формы, объединяющиеся во вторичные структуры размером до 0,5 мкм (в коллоидных растворах) и до 10 мкм (в порошке). Эти вторичные структуры имеют кластерную природу, т. е. обладают разветвленной поверхностью. При нагревании в инертной атмосфере кластерные алмазы объединяются в сфероиды размером до 200 мкм, разрушаемые при механическом воздействии 10–15 кг/мм². Эти процессы связывают с наличием избыточной поверхностной энергии. В зависимости от режимов синтеза и очистки энергия связи наночастиц в структурных образованиях меняется в очень широких пределах. Поэтому после соответствующих методов дезагрегации в алмазном порошке можно встретить частицы размером до нескольких микрон.

Основными примесями в шлифпорошках синтетических алмазов (порошки с размером зерна то 40 до 3000 мкм) являются никель (0,45–0,6 %) и марганец (0,3–0,4 %), в меньшем количестве представлены кремний, желе-

зо, хром, алюминий – 0,01–0,2 % . Соотношение фаз углерода, размер частиц определяются условиями синтеза. Установлено, что конденсированные продукты взрыва состоят из 86–89 % углерода, 30–50 % которого находится в алмазоподобной фазе, 0,4–1 % водорода и 2,5–3,5 % азота. Общее содержание кислорода на поверхности синтетических алмазов составляет 11–12 ат.%, а для крупных поликристаллов доходит до 20 % . Поверхность синтетических алмазов содержит различные функциональные группы – в основном гидроксильные, карбонильные и карбоксильные (≈ 10 мг -ат/г), в меньшем количестве – группы SO_4^{2-} и CN. Причем, при уменьшении размера зерен, концентрация примесей снижается. Металлические соединения, присутствующие в конденсированных продуктах, не только не отделимы полностью физическими методами, но и химическое их растворение протекает ступенчато, увеличиваясь в процессе окисления неалмазного углерода. Значит, варьированием газового состава взрывной камеры можно управлять выходом алмазоподобной фазы углерода. Содержание алмазной фазы зависит и от состава взрывчатых веществ.

Высокую химическую активность частиц НА нельзя однозначно связывать с дисперсностью, хотя известно, что энергия активации в различных физико-химических процессах пропорциональна дисперсности. Экспериментально установлено, что при увеличении удельной поверхности порошков возрастает их растворимость, уменьшается температура плавления. Рост активности взаимодействующих частиц некоторые авторы связывают с усилением дефектообразования. Именно дефекты могут стать адсорбционными и химическими центрами в химических реакциях с участием НА. Адсорбция существенно влияет на химическую активность наноалмазов. Например, активные ультрадисперсные металлы, адсорбируя кислород, становятся химически пассивными. Следовательно, однозначно о повышении химической активности НА можно утверждать лишь в момент образования первичных частиц. Затем они или укрупняются в размерах, либо адсорбируют из среды различные функциональные группы, понижающие химическую активность частиц. Адсорбируемые на поверхности УДА функциональные группы достаточно хорошо изучены. Конденсированные продукты взрыва на поверхности содержат метильные, метиленовые, кислородосодержащие (карбонильные, карбоксильные, гидроксильные) и эфирные группы. После кислотной очистки остаются, как правило, кислородосодержащие группы, придающие поверхности УДА гидрофильные свойства. В силу своего химического строения большинство функциональных групп имеет кислый характер, и они диссоциируют в нейтральных и щелочных средах. Суспензии НА кислотной очистки в воде ($\text{pH} = 6,5$) имеют pH , равную $5,6 \pm 0,3$, а газофазной очистки в присутствии ангидрида бора (B_2O_3) – $4,7 \pm 0,3$, что указывает на меньшее количество кислотных протоногенных функциональных групп. О наличии протоногенных групп судят по повышению электрокинетического потенциала ζ в зависимости от увеличения pH . Потенциал растет в интервале $\text{pH} = 3\text{--}11$ от -26 мВ до -40 мВ. Изoeлектрическая точка ($\zeta = 0$) лежит в сильно кислотной области.

В процессе обогащения алмаза окислительные среды удаляют с его поверхности графитизированный слой и за счет воздействия на адсорбированные газы и органические радикалы активируют алмаз. Следствием указанных процессов является интенсивная грануляция НА.

4.3.11. Понятие суспензий и зольей

Суспензии и золи – дисперсионные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Дисперсные системы принципиально термодинамически неустойчивы, т. е. рано или поздно должны самопроизвольно разрушиться. Термодинамическая устойчивость – способность системы в течение определенного времени сохранять неизменными размеры частиц и распределение их в объеме системы. Относительная устойчивость колеблется от нескольких секунд до сотен лет. Относительную устойчивость дисперсных систем подразделяют на следующие виды:

1) седиментационную (устойчивость к осаждению), оседание частиц дисперсной фазы, т. е. изменение распределения частиц по объему системы или способность системы противостоять действию силы тяжести или центробежных сил (при центрифугировании);

2) агрегативную (устойчивость к агрегации), в большинстве дисперсных систем самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц дисперсной фазы из-за стремления уменьшить избыточную поверхностную энергию. Укрупнение частиц может идти двумя путями: а) изотермическая перегонка – перенос вещества от мелких частиц к более крупным; б) коагуляция – слипание, слияние частиц дисперсной фазы.

Для получения агрегативно и седиментационно устойчивых суспензий и зольей необходимо обеспечить:

- 1) диспергирование до требуемой степени дисперсности;
- 2) подбор дисперсной среды, смачивающей частицы дисперсной фазы;
- 3) подбор и введение в систему веществ, так называемых стабилизаторов (поверхностно-активных веществ – ПАВ, образующих на частицах дисперсной фазы защитную пленку, препятствующую процессу коагуляции).

Характерное свойство суспензий и зольей – их оптическая неоднородность, выражающаяся в большей или меньшей степени мутности. В связи с большим размером частиц у суспензий практически не проявляются такие свойства, как диффузия, броуновское движение частиц. Именно поэтому кинетическая устойчивость суспензий очень низка. При хранении даже агрегативно устойчивой суспензии за относительно короткий промежуток времени происходит разделение системы на две фазы и выделяется плотный осадок.

В золях размер частиц твердой фазы значительно меньше. Их седиментационная устойчивость выше по сравнению с суспензиями. В остальном свойства суспензий и зольей принципиально мало отличаются.

Суспензии и золи наноалмазов детонационного синтеза кислотной очистки и очистки в хромовом ангидриде устойчивы в течение 20 суток лишь

при концентрации твердой фазы, составляющей 0,04 % вес. При превышении концентрации наноалмаза, если не принимается никаких мер, указанные дисперсные системы быстро теряют свою устойчивость.

4.3.12. Физические основы электрофореза

Электрофорезом называется движение заряженных дисперсных частиц в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля. Электрофорез относится к классу электрокинетических явлений взаимного перемещения твердой и жидкой фаз, обусловленных их электрическими свойствами.

Возникновение двойного электрического слоя, появляющегося вследствие избыточной поверхностной энергии на межфазных поверхностях, является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз. Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, из-за чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположных знаков, но равной величины. В результате на поверхности возникает двойной электрический слой, обуславливающий различные поверхностные явления.

Различают три возможных механизма образования двойного электрического слоя. Согласно одному из них, двойной электрический слой образуется в результате перехода электронов или ионов из одной фазы в другую (поверхностная ионизация). Например, с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, создавая электронное облако со стороны газовой фазы.

Количественной характеристикой такого перехода является работа выхода электрона. В результате поверхность металла приобретает положительный заряд, а газовая фаза – отрицательный. Возникший электрический потенциал на границе фаз препятствует дальнейшему переходу электронов – наступает равновесие, при котором положительный заряд поверхности металла скомпенсирован отрицательным зарядом, создаваемым электронами в газовой фазе, т. е. формируется двойной электрический слой.

Согласно второму механизму, образование двойного электрического слоя происходит в результате адсорбции. Двойной электрический слой может образовываться при избирательной адсорбции в межфазном слое электролитов, не входящих в состав веществ, образующих фазы, т. е. в результате адсорбции примесей. Например, добавление в систему «металл – вода» раствора хлорида натрия приводит к избирательной адсорбции хлорид-ионов на поверхности металла. Появляется избыточный отрицательный заряд (ионы натрия) в близлежащем слое раствора, т. е. на межфазной поверхности образуется двойной электрический слой. При адсорбции в этой же системе ионогенных (диссоциирующих на ионы) ПАВ на поверхности металла преимущественно адсорбируются органические ионы, противоионы (неорганические

ионы) формируют двойной слой со стороны водной фазы, так как сильнее с ней взаимодействуют.

Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образовываться за счет ориентации полярных молекул сопряженных фаз в результате их взаимодействия. В этом состоит третий механизм формирования двойного электрического слоя. По такому же механизму образуется двойной электрический слой в результате адсорбции не диссоциирующих полярных молекул, находящихся в растворе. Двойной электрический слой могут образовывать и неполярные молекулы и атомы, способные, однако, ориентированно поляризоваться в силовом поле поверхности раздела. Если в формировании двойного электрического слоя не принимают участия электролиты, для определения знака заряда на поверхности можно воспользоваться правилом Кена. Согласно этому правилу, из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет бóльшую диэлектрическую проницаемость. Именно поэтому многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей бóльшую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

Строение двойного электрического слоя впервые было представлено Гельмгольцем и Перреном по аналогии со строением плоского конденсатора. Согласно их представлениям, на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных зарядов: ряд потенциалобразующих ионов на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии, и прилегающий к ним ряд противоионов. Толщина электрического слоя близка к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов. Потенциал слоя снижается в пределах его толщины линейно до нуля.

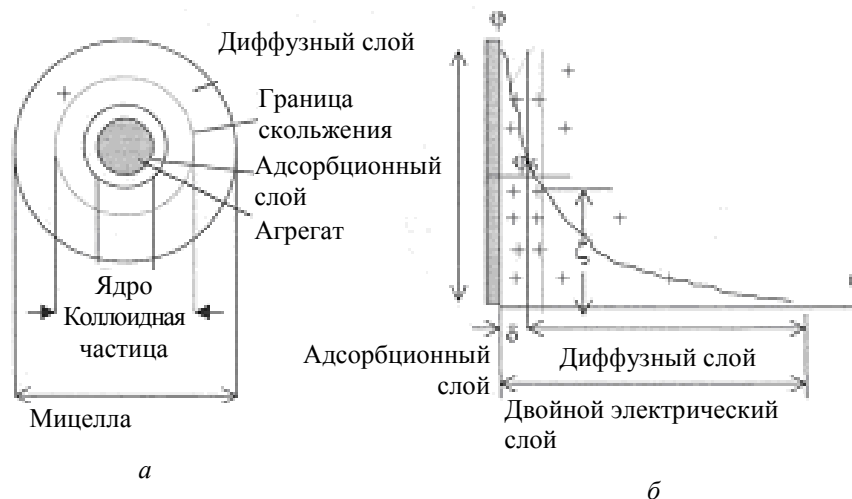


Рис. 4.2. Строение мицеллы (а) и двойного электрического слоя (б)

Вполне естественно, что подобное строение двойного слоя возможно при отсутствии теплового движения ионов. В реальных же условиях распределение зарядов на границе раздела фаз в первом приближении определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов, зависящего от электрического потенциала Φ_0 , и теплового движения ионов, стремящихся

равномерно распределиться во всем объеме жидкой фазы. Двойной электрический слой имеет диффузионное строение, и все противоионы находятся в диффузионной его части – в диффузионном слое.

Современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях, разработанных Штерном. Согласно этой теории, слой противоионов состоит из двух частей ([рис. 4.2](#))

Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной δ , равной радиусу гидратированных ионов. Другая часть противоионов находится в диффузионной части – диффузионный слой (слой Гуи) с потенциалом ϕ_0 , толщина этого слоя может быть значительной и зависит от свойств и состава системы. Потенциал в диффузионной части двойного слоя не может зависеть линейно от расстояния, так как ионы в нем распределены неравномерно. В соответствии с принятыми представлениями потенциал в слое Гельмгольца при увеличении расстояния от слоя потенциалообразующих ионов снижается до потенциала диффузного слоя линейно, а затем по экспоненте.

4.3.13. Электрокинетический потенциал

При относительном перемещении фаз, независимо от причин его вызвавших, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения. Разрыв двойного электрического слоя может произойти вследствие седиментации или броуновского движения частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузионному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим, или ζ (дзета) -потенциалом. Дзета-потенциал, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия. Поскольку плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности, а это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фазы и других факторов, то соответственно от всех этих факторов зависит и значение электрокинетического потенциала.

В общем случае ζ -потенциал всегда меньше потенциала диффузного слоя ϕ_0 , и это различие тем больше, чем меньше протяженность диффузной части двойного электрического слоя, т. е. его толщина.

Электрокинетический потенциал, безусловно, зависит от природы поверхности контактирующих фаз. В этом отношении можно выделить два крайних положения: активные и инертные поверхности. Активную поверхность имеют полиэлектролиты – полимеры, содержащие ионогенные группы, степень диссоциации которых и определяет заряд поверхности. К веществам, имеющим поверхности с ионогенными группами, можно отнести многие неорганические оксиды (оксиды кремния, алюминия, железа и др.). На таких поверхностях ζ -потенциал может достигать высоких значений (100 мВ и бо-

лее). Инертные поверхности (графит, масла и др.) лишены ионогенных групп, заряд на них возникает в результате специфической адсорбции ионов.

Специфическая адсорбция может вызвать и уменьшение ξ -потенциала, если адсорбируются противоионы, так как они имеют заряд, противоположный заряду поверхности. Такая адсорбция может привести к перезаряду поверхности, т. е. к такому положению, когда потенциал диффузного слоя ϕ_0 и ζ -потенциал будут иметь знаки, противоположные знаку межфазного потенциала ϕ_0 .

Значительное влияние на ζ -потенциал оказывает рН среды, поскольку ионы H^+ и OH^- обладают высокой адсорбционной способностью. Особо велика роль рН среды в тех случаях, когда в контакте с водным раствором находится амфотерное вещество и при изменении кислотности среды возможна перезарядка фаз.

Направленное перемещение частиц дисперсной фазы можно наблюдать под действием приложенной разности потенциалов в седиментационно устойчивых дисперсных системах. При наложении на такую систему внешней разности потенциалов происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения, в результате чего частица получает определенный заряд и перемещается к соответствующему электроду.

Математическое уравнение, описывающее линейную скорость движения частицы в стационарном режиме, было получено Гельмгольцем и Смолуховским, исходящих из равенства электрической силы, действующей на частицу со стороны внешнего поля, и силы сопротивления среды.

Полученная формула определяет зависимость скорости движения заряженной частицы в электрическом поле от напряженности электрического поля E и некоторых параметров среды на границе скольжения – ее диэлектрической проницаемости ϵ и вязкости η :

$$v = \epsilon E \zeta / 4\pi\eta. \quad (4.1)$$

Отношение скорости движения дисперсной фазы к напряженности электрического поля, v/E , при электрофорезе называют электрофоретической подвижностью $u_{эф}$, которую находят по формуле

$$u_{эф} = v/E = \epsilon \zeta / 4\pi\eta. \quad (4.2)$$

Отсюда

$$\zeta = 4\pi\eta u_{эф} / \epsilon. \quad (4.3)$$

При выводе вышеприведенных соотношений принимали следующие ограничения:

частицы движутся в однородном электрическом поле;

частицы могут иметь любую форму, и они не проводят электрический ток;

толщина двойного электрического слоя должна быть значительно меньше размера частиц.

Определение электрокинетического потенциала частицы связано с установлением ее электрофоретической подвижности, для чего существует два метода: микроскопический и макроскопический, или метод передвигающейся границы.

Первый метод состоит в непосредственном определении скорости движения частицы под ультрамикроскопом. Золь или суспензию помещают в небольшую стеклянную кювету, прикладывают к раствору разность потенциалов, фиксируют положение какой-нибудь отдельной частицы и измеряют путь, который она проходит за определенный промежуток времени. Недостаток этого метода заключается в необходимости сильного разбавления золя или суспензии для наблюдения за отдельной частицей, что может привести к изменению ζ -потенциала.

Метод макроэлектрофореза, или передвигающейся границы, заключается в следующем. Коллоидный раствор помещают в U -образную электрофоретическую трубку (трубку Кена), сверху наливают слабый раствор некоагулирующего электролита, так называемую боковую жидкость, и наблюдают за скоростью перемещения границы раздела «золь – боковая жидкость» под действием приложенной разности потенциалов. В одном колене трубки граница раздела поднимается, так как коллоидные частицы переходят в боковую жидкость, в другом опускается, поскольку коллоидные частицы перемещаются в межмицеллярной жидкости и движутся вглубь коллоидного раствора.

Определение электрокинетических потенциалов с помощью микроэлектрофореза или макроэлектрофореза в специальной трубке Кена показало некоторое несовпадение экспериментальных и теоретически предсказываемых значений, что определяется по мнению современных исследователей двумя эффектами, не учтенными теорией Гельмгольца – Смолуховского: релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением.

Релаксационный эффект проявляется в нарушении диффузного слоя вокруг частицы при относительном движении фаз в противоположные стороны. Возникает внутреннее электрическое поле (диполь), направленное против внешнего поля. В результате эффективная напряженность электрического поля E уменьшается, а следовательно, расчетное значение электрокинетического потенциала получается заниженным.

Электрофоретическое торможение обусловлено сопротивлением движению частицы обратным потоком противоионов, которые увлекают за собой жидкость, вследствие чего электрофоретическая скорость уменьшается.

Таким образом, баланс сил, определяющих электрофоретический дрейф заряженной частицы, находящейся под действием постоянного внешнего поля с напряженностью E в электролите, включает четыре силы: F_1 – силу, действующую со стороны поля на поверхностный заряд частицы,

$F_1 = qE$, где q – поверхностный заряд частицы; F_2 – силу вязкого сопротивления жидкости движению частицы, $F_2 = -6\pi\eta a v$, где η – вязкость жидкости, a – ее эффективный радиус, v – скорость движения частицы; F_3 – силу гидродинамического сопротивления и F_4 – силу, появление которой связано с нарушением симметрии ионной структуры, вызванной смещением ионов двойного слоя под влиянием движения частицы относительно жидкости.

Воздействие поля на ионы подвижной части диффузного слоя приводит к увеличению скорости жидкости вблизи поверхности частицы в направлении, противоположном F_1 (так как знак заряда противоположен поверхностному заряду). Таким образом, гидродинамическая сила F_3 , соответствующая эффекту электрофоретического торможения, снижает подвижность частицы (рис. 4.3).

Сила F_4 связана с нарушением симметрии ионов атмосферы, вызванной смещением ионов двойного слоя под влиянием движения жидкости и внешнего поля. Поляризация двойного слоя приводит к возникновению дополнительного электрического поля, которое при определенных условиях может оказаться сравнимым с внешним полем. Действие поляризованного поля на заряд частицы является причиной возникновения эффекта релаксации. Это означает, что сферически симметричное поле поверхностного заряда частицы стремится восстановить симметрию диффузного слоя, что действительно происходит за некоторое «релаксационное» время после выключения внешнего поля. При наличии эффекта релаксации (поляризации слоя) скорость электрофореза существенно изменяется и оказывается зависящей от размеров и формы частицы, что затрудняет измерение электрокинетического потенциала.

Выражение для полной скорости электрофореза $u_{\text{эф}}$ следует из баланса сил четырех типов в стационарном режиме:

$$u_{\text{эф}} = (F_1 + F_2 + F_3 + F_4)/6\pi\zeta a. \quad (4.4)$$

При трактовке электрофоретических явлений важную роль играет соотношение между кривизной частицы и толщиной двойного электрического слоя. Этот параметр записывается в виде произведения $a\chi$, где величина χ^{-1} играет роль толщины двойного электрического слоя, a – эффективный размер частицы. Формула (4.4) выведена Смолуховским на основе допущения, что внешнее поле не проникает внутрь частицы, а линии тока огибают ее. Такое приближение оправдывается, когда $a\chi \gg 1$.

Дебай и Гюккель, основываясь на теории сильных электролитов, установили, что в уравнении (4.2) следует ввести множитель $2/3$ как поправку на электрофоретическое торможение:

$$u_{\text{эф}} = v/E = 2\varepsilon_0\varepsilon\zeta / 3\eta. \quad (4.5)$$

Очевидно, что данная поправка справедлива лишь при условии, что линии напряженности внешнего электрического поля вообще не деформируются вблизи поверхности, что справедливо для случая $a\chi \ll 1$.

Произведенный Генри анализ положений, разработанных Смолуховским и Гюккелем, показал, что различие формул Смолуховского (4.2) и Дебая – Гюккеля (4.5), без учета силы F_4 , обусловлено явно тем, что в первом случае ($a\chi \gg 1$) сила со стороны электрического поля F_1 , приложенная к крупной частице, в основном компенсируется силой электрофоретического торможения F_3 . Во втором случае ($a\chi \ll 1$) сила F_1 , действующая на малую частицу, в основном компенсируется вязким сопротивлением среды F_2 , а электрофоретическим сопротивлением можно пренебречь. При условии $a\chi \approx 1$ можно ожидать, что все силы имеют равный порядок величины и электрофоретическая подвижность будет зависеть от формы и размеров частицы.

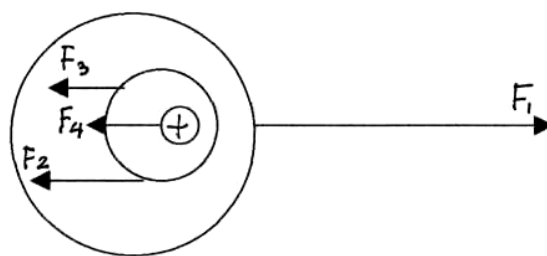


Рис. 4.3. Силы, действующие на частицу при электрофорезе

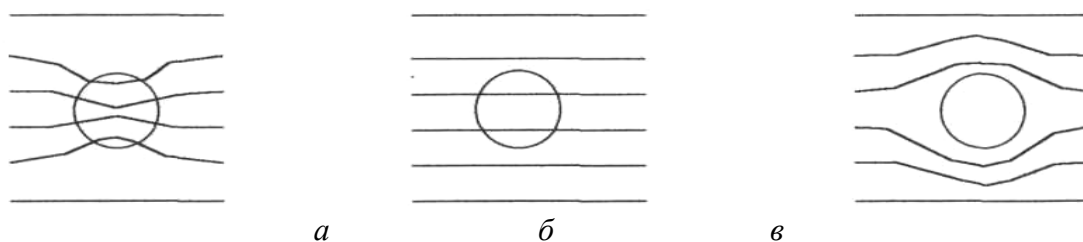


Рис. 4.4. Схема, иллюстрирующая влияние удельной электропроводности частицы K' и среды K на распределение электрического поля: $a - K' > K$; $б - K' = K$; $в -$ для непроводящей частицы $K' < K$

Таким образом, можно отнести формулу Смолуховского (4.2) к водным, а формулу Гюккеля (4.5) к неводным средам с низкой концентрацией свободных ионов.

Генри исходил из того, что распределение приложенного поля у поверхности частицы зависит от ее электропроводности, поскольку, например, линии тока огибают непроводящую частицу и пересекают поверхность проводящей частицы (рис. 4.4).

Обобщение формулы (4.5) за счет проводимости сферы приводит к следующему результату:

$$u_{\text{эф}} = (\epsilon\zeta / 6\pi\eta)F(a\chi, K / K'), \quad (4.6)$$

где $F(a\chi, K / K')$ – некоторый множитель, являющийся в конкретных условиях функцией толщины двойного электрического слоя и соотношения проводимостей – дисперсионной среды и частицы.

Таким образом, для количественной интерпретации измерений электрофоретической подвижности проводящих коллоидных частиц может быть использована формула Генри ([1.6](#)). В теории Генри при нахождении электрофоретической подвижности рассматривается действие на равновесный двойной слой электрического поля, которое формируется в отсутствие поля, то есть игнорируется поляризация. Формула, не учитывающая этот фактор, должна оставаться справедливой до тех пор, пока поверхностная проводимость двойного слоя достаточно мала и распределение потенциала определяется соотношением объемных проводимостей частицы и среды. Однако и при таком ограничении общности формула Генри не годится для описания электрофоретической подвижности частиц ионита – природного или искусственного материала, обладающего ионогенными группами и способного к ионному обмену. По-видимому, конгломераты наночастиц ультрадисперсного алмаза, реально участвующие в формировании электрофоретических покрытий, относятся как раз к этой группе веществ.

Специфические свойства дисперсий частиц ионита, а именно то, что в объеме частицы ионита заряд переносится в основном противоионами, а в электролите – в равной степени носителями заряда обоих знаков, теорией Генри не рассматриваются. Униполярная проводимость ионита обуславливает изменение в электрическом поле концентрации электролита за пределами двойного слоя. Изменение концентрации вдоль внешней границы двойного слоя приводит к соответствующему изменению его характеристик, вследствие чего появляются дополнительные тангенциальные поля, изменяющие скорость электроосмотического скольжения, а значит, электрофоретическую подвижность.

Кроме того, в ионите имеет место перенос жидкости через его объем, который также не учитывается в теории Генри. Такой перенос жидкости влияет как на нормальную составляющую скорости у поверхности частицы, так и на тангенциальную, определяющую электроосмотическое скольжение вдоль поверхности. Учитывая указанное выше, Духин и Дерягин получили более сложную формулу для скорости электрофореза.

Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя частицы, вызывают изменения ζ -потенциала и, следовательно, величину ее электрофоретической подвижности. Из формул ([4.1](#)), ([4.2](#)), ([4.3](#)), ([4.4](#)), ([4.5](#)), ([4.6](#)) следует, в частности, что уменьшение температуры и диэлектрической проницаемости среды, а также повышение вязкости среды приводит к уменьшению подвижности частицы в электрическом поле.

4.3.14. Особенности электрофореза в неводных средах

Классическая теория электрофореза базируется на следующих допущениях:

прямолинейности движения частиц в межэлектродном пространстве; увеличения напряженности поля. Однако в достаточно больших полях начинают преобладать эффекты, исключаящие возможность наблюдения

электрофореза в чистом виде. Как правило, они проявляются в нелинейной зависимости скорости электрофореза от напряженности поля, нерегулярности межэлектродного движения частиц и в образовании цепочек частиц. Причина явления состоит в срывании большими полями противоионной оболочки, а иногда и части потенциалообразующих ионов, а также в неоднородности внешнего электрического поля. Неоднородность поля может вызываться как конструктивными особенностями электродов (тогда эта неоднородность имеет место во всем межэлектродном пространстве), так и силами электростатического торможения (если частицы имеют возможность подойти к электроду на расстояние порядка собственных размеров, на которых эти силы существенны).

Еще один фактор, препятствующий проведению электрофореза в неводных средах, состоит в том, что в силу очень низкой объемной концентрации ионов в неводных средах постоянный заряд на поверхности частицы обычно мал и может совершенно не проявляться на фоне поляризационного поверхностного заряда, выделяющегося под влиянием внешнего поля на границе фаз. Такой заряд превращает частицу в диполь, который даже в случае слабо неоднородного поля движется вдоль его градиента. Это движение может совершенно подавить электрофорез.

Электрофорез чувствителен к таким свойствам среды, как диэлектрическая проницаемость, вязкость и электропроводность (1.6). Подвижность частиц возрастает при увеличении диэлектрической проницаемости среды, уменьшении вязкости среды и изменении соотношения между удельной электропроводностью среды K и частицы K' .

Часто используемым объектом в электрокинетических явлениях являются спирты. Основные свойства этих спиртов представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Свойства сред, используемых в процессах электрофореза

| Дисперсионная среда | Плотность, г/см ³ | Вязкость, МкПа · с | Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | Диэлектрическая постоянная | Дипольный момент |
|---------------------|------------------------------|--------------------|--|----------------------------|------------------|
| Спирты: | | | | | |
| Метанол | 0,78675 | 0,445 | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | 32,6 | 1,706 |
| Этанол | 0,78506 | 1,06 | $1,35 \cdot 10^{-9}$ | 24,3 | 1,68 |
| Изопропанол | 0,7995 | 2,004 | $9,17 \cdot 10^{-9}$ | 19,7 | 1,647 |
| Изобутанол | 0,80206 | 2,271 | $9,1 \cdot 10^{-9}$ | 17,1 | 1,63 |
| Этиленгликоль | 1,10664 | 13,55 | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 37,7 | 2,20 |
| Вода: | | | | | |
| Дистиллированная | 0,998 | 1,005 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | 78,3 | 1,84 |
| Деионизованная | 0,998 | 1,005 | $6,7 \cdot 10^{-8}$ | 78,3 | 1,84 |

Для электрокинетических явлений особо важную роль играет электропроводность жидких диэлектриков. Чем ниже электропроводность, тем выше достижимые поля, т. е. дольше сохраняются условия, при которых не происходит существенного электролиза среды. Согласно теории Форстера, самостоятельная проводимость электропроводящих жидкостей складывается из двух процессов: электронной проводимости и проводимости, вызванной возбужденными молекулами. Свободные электроны перескакивают от молекулы к молекуле, задерживаясь у каждой на некоторое время. При столкновениях молекул друг с другом может возникнуть пара ионов.

Причинами естественной проводимости могут быть следующие явления: эмиссия электронов из катода под действием приложенного поля; следы электролитических примесей в жидкости; диссоциация молекул посторонних веществ; ионизация радиоактивными загрязнениями; ионизация космическими лучами; тепловые процессы, протекающие так же, как и в электронных полупроводниках.

Кроме того, существенную роль может играть диссоциация молекул жидкости в сильных электрических полях. При полях менее 10 В/см основное значение имеет наличие электрокинетических примесей и процессов ассоциации и диссоциации. При переходе от высокополярных растворителей типа воды к веществам с низким ϵ наблюдается быстрое снижение степени диссоциации молекул растворенного вещества на ионы. Полярные молекулы, ориентируясь в полях свободных ионов, ослабляют их взаимодействие тем больше, чем выше их дипольный момент, т. е. чем больше ϵ растворителя. В средах с низкой ϵ притяжение разноименных ионов ослаблено незначительно и вероятность ассоциации ионов велика. Образование ассоциантов резко снижает число свободных носителей заряда в системе, причем сами ассоцианты участвуют в электропроводности, если они обладают некомпенсированным зарядом.

При формировании поверхностного заряда в дисперсиях с неводной средой определяющими являются два механизма: диссоциация поверхностных групп и адсорбция ионогенных ПАВ. Необходимо, однако, учитывать, что присутствие в дисперсионной среде ПАВ может привести к нежелательному явлению – загрязнению получаемых электрофоретических покрытий продуктами деструкции ПАВ при термической обработке получаемых покрытий.

Скачок потенциала в диффузном слое в неводных средах обычно не очень велик, а распределение потенциала в диффузном слое сферической частицы имеет форму, близкую к экспоненте.

Связь заряда q с потенциалом определяют по формуле

$$q = \epsilon a \zeta / (1 + \chi a). \quad (4.7)$$

Подставляя в формулу приблизительные данные, характерные для алмазных частиц, диспергированных в изопропиловом спирте $\epsilon = 20$, $\zeta = 50$ мВ, $a = 100$ нм, получаем $q = 70e$, где e – элементарный заряд. Следовательно

но, потенциал в 50 мВ в неводных средах может быть обеспечен всего лишь несколькими десятками элементарных зарядов.

В связи с изучением электрофореза в неводных средах предлагается в отдельности рассматривать два класса систем. В низких спиртах, ацетоне, нитробензоле и некоторых других жидкостях электрофорез может быть измерен тем же способом, что и в водных системах. Расчетами было доказано, что диэлектрическая проницаемость представляет собой определяющий фактор, и, грубо говоря, в жидкостях, в которых эта постоянная выше некоторого предельного числа (приблизительно принято за это число 10–15), допускается проводить электрофоретические измерения с помощью обычных приборов. В жидкостях с диэлектрической постоянной, меньшей 10 (особенно, если она меньше 5, как, например, в углеводородах), при работе с обычными приборами микроскопического электрофореза возникают существенные погрешности, связанные с непрямолинейностью движения заряженных частиц.

4.3.15. Электрофоретические свойства наноалмазов детонационного синтеза

Большой интерес представляет исследование зависимости электрокинетического потенциала от температуры, pH среды, а также электрофоретическое поведение частиц ультрадисперсного алмаза в растворах разных электролитов.

Установлен факт, что рост отрицательного значения потенциала с увеличением pH среды связан с преимущественно кислым характером поверхностных функциональных групп наноалмаза. На [рис. 4.5](#) представлена зависимость дзета-потенциала от pH среды. Изoeлектрическая точка не достигнута при снижении pH до 3 и, по-видимому, находится в сильнокислой области. Однако в кислых (маленькие значения pH) и щелочных (большие значения pH) средах нарушаются агрегативная и седиментационная устойчивости суспензий. Поэтому с суспензиями НА работают в нейтральных средах (pH = 5–7). При таких pH величина отрицательного дзета-потенциала не превышает 35 мВ. В некоторых случаях эта величина составляет 20–25 мВ, что требует в процессе электрофореза применения больших электрических полей. Под действием поля большой величины многие водные электролиты подвергаются процессу электролиза, т. е. разложения на ионы. Для предотвращения этого явления следует увеличить электрокинетический потенциал, дополнительно зарядив частицы НА. Можно осуществить смену знака заряда. Это особенно важно, когда производят совместное осаждение металла и алмаза на поверхности изделий, выполняющих в электрохимических процессах роль катода.

Перезарядка частиц НА производится в присутствии зарядчиков, в качестве которых чаще всего используются растворы KOH, NiCl_2 , AlCl_3 . При увеличении процентного содержания зарядчиков в электролитах происходит сначала снижение значения отрицательного ζ -потенциала, а затем рост положительного потенциала. Чем больше ионная сила электролита для при-

готовления суспензий, тем выше значение положительного электрокинетического потенциала.

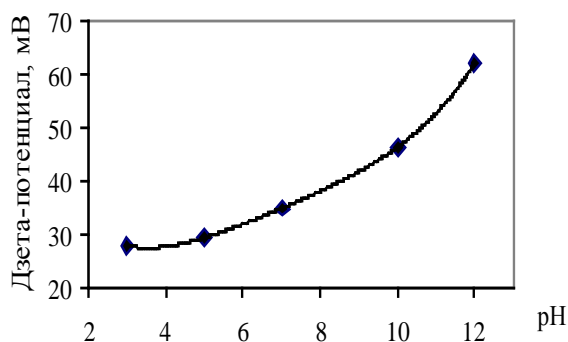


Рис. 4.5. Зависимость электрокинетического потенциала для агрегатов УДА от pH при концентрации хлорида калия 0,01 М

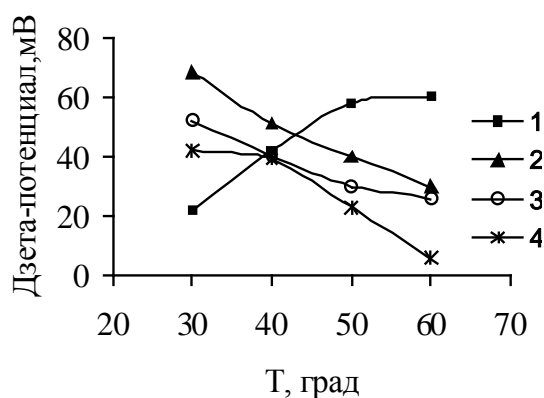


Рис. 4.6. Зависимость электрокинетического потенциала для агрегатов УДА от температуры в гидрозолях при концентрации хлорида калия $5 \cdot 10^{-4}$ (1); 10^{-3} (2); $5 \cdot 10^{-3}$ (3); 10^{-2} М (4)

Влияние температуры на электрофоретическое поведение гидрозолей наноалмаза показано на [рис. 4.6](#).

Рост электрокинетического потенциала в зависимости от роста температуры, как это наблюдается при ионной силе $5 \cdot 10^{-4}$ М (кривая 1, [рис. 4.6](#)), обычно связывают с разрушением граничных слоев воды. Наклон кривой близок к аналогичной величине, найденной для кварца. Установленная зависимость указывает на возможность существования граничного слоя воды у поверхности алмаза. Однако, в зависимости от увеличения ионной силы (от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} М), указанная закономерность изменяется на прямо противоположную (кривые 2–4, [рис. 4.6](#)). Рост температуры вызывает уменьшение электрокинетического потенциала. Такое необычное поведение ультрадисперсных алмазов связывается с изменением строения агрегатов. Наиболее вероятной причиной этого может служить разрушение граничных слоев и ускорение процесса коагуляции с повышением температуры. Следовательно, в стабилизации гидрозолей наноалмаза, а также процессах электрофореза не-

обходимо учитывать наличие существенного фактора, зависящего от температуры.

4.3.16. Режимы электрофоретического осаждения

Электрофоретическое формирование слоя материала на подложке может осуществляться в двух режимах: гальваностатическом (стабилизируется ток через электрофоретическую ячейку) и потенциостатическом (стабилизируется напряжение на электродах).

В гальваностатическом режиме напряженность электрического поля остается постоянной в течение всего процесса электрофореза. Если в рабочем объеме суспензия не перемешивается и существует седиментация, то кинетика роста слоев на подложке может быть описана уравнением

$$dU / dt = (1 - U) \cdot (1 - R(t) / T_{\text{эф}}), \quad (4.8)$$

где t – время; $T_{\text{эф}}$ – постоянная времени электрофореза; $R(t)$ – функция, описывающая седиментацию дисперсной фазы; $U = h / h_m$, h – толщина, h_m – максимально возможная толщина пленки.

Постоянная времени электрофореза зависит как от геометрических размеров электрофоретической ячейки, так и от электрических свойств суспензии:

$$T_{\text{эф}} = W_s / A \cdot z \cdot E_0, \quad (4.9)$$

где z – электрофоретическая подвижность; E_0 – начальная напряженность электрического поля; W_s – рабочий объем суспензии; A – площадь рабочего электрода.

Функцию $R(t)$ определяют следующим образом:

$$R(t) = x \cdot (1 - \exp(-1/x)). \quad (4.10)$$

При отсутствии седиментации, т. е. при использовании агрегативно устойчивых ультрадисперсных материалов, функция седиментации $R(t) = 0$.

Переменную x удобно записать в виде

$$x = [t / T_s \cdot H]^b, \quad (4.11)$$

где T_s – постоянная времени седиментации; H – глубина, на которой происходит нанесение слоя; b – параметр седиментации ($0 < b < 2$).

В потенциостатическом режиме нанесения по мере роста толщины слоя происходит уменьшение напряженности поля E в рабочем объеме из-за перераспределения напряжения между суспензией и растущим слоем. В этом случае

$$dU / dT = (1 - U)(1 - R(t)) / T_{эф} (1 + kU), \quad (4.12)$$

причем

$$k = W_s \cdot C_0 / \delta_c \cdot \rho_c \cdot A^2 \cdot R_c, \quad (4.13)$$

где δ_c – электропроводность слоя; ρ_c – плотность слоя; R_c – сопротивление рабочего объема суспензии.

Скорость процесса для гальваностатического режима всегда выше.

4.3.17. Модифицированный наноалмаз детонационного синтеза

Наноалмазы детонационного синтеза, имея несомненные преимущества, имеют и недостатки. К ним можно отнести: невозможность получения устойчивых гидрозолей и органозолей без обработки ультразвуком; трудности в получении строго определенных концентраций НА в жидкостях; образование агрегатов НА при автоклавировании золей; образование агрегатов НА в процессе замораживания золей и последующего оттаивания льда. Поэтому предпринимаются попытки модифицировать поверхность наночастиц, стремясь придать им свойства, желательные для исследований и технологических применений.

Как известно, многие физико-химические свойства НА в значительной мере зависят от состава и свойств поверхности частиц, формируемой в процессе синтеза и химической очистки. Вероятно, влиять на физико-химические свойства НА посредством модификации алмазного ядра практически невозможно. Поэтому изменить свойства НА можно только, модифицируя поверхность наночастиц. В результате изменения функционального покрова поверхности НА удалось получить модифицированные наноалмазы (МНА), лишенные перечисленных выше недостатков [18, 19]. При этом электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) с -27 мВ увеличился до -85 мВ. Данное обстоятельство позволяет проводить процесс электрофоретического осаждения наноалмазов при значительно меньших электрических полях. По сообщениям авторов [20], электрофорез осуществляется при напряжениях на электродах, не превышающих 60 В, вместо 400 В для НА. При этом осаждение наноалмазов возможно на аноде.

При использовании ультразвуковой обработки гидрозолей НА устойчивые дисперсные системы на основе НА точно получают при концентрации не более 1 вес.%. Несмотря на «жесткий» метод приготовления с использованием ультразвука часть НА образует осадок, что приводит к изменению их количества в суспензии. Для выяснения истинного содержания НА приходится высушивать часть гидрозоли и определять вес частиц. Обычно из НА можно только однократно получить гидрозоль. Уже после первого удаления дисперсионной среды и высушивания порошка в большинстве случаев

невозможно повторно получить гидрозоль без его дополнительного механического измельчения даже с помощью ультразвуковой обработки.

Порошки МНА обладают повышенной коллоидной устойчивостью частиц и образуют устойчивые гидрозоль уже при простом добавлении воды без применения ультразвукового диспергирования. Многократное удаление дисперсионной среды и последующее добавление воды к получаемому каждый раз сухому порошку МНА позволяют вновь получать устойчивый гидрозоль.

Получение устойчивых коллоидных систем из МНА возможно не только в воде, но и с использованием других дисперсионных сред, таких как ацетон, 1,2-дихлорэтан, этанол, изопропанол и др. И хотя сухие порошки НА и МНА не способны в чистых органических растворителях образовывать коллоидные растворы (органозоли), МНА могут быть получены добавлением к сухому порошку смеси «органический растворитель – вода». Например, добавление порошка МНА к 35-40%-ному этанолу приводит к образованию органозоля без обработки ультразвуком.

Повышенная коллоидная устойчивость МНА позволяет сохранить устойчивость наночастиц и в смесях, образующихся при добавлении их гидрозоль к органическому растворителю. В некоторых случаях возможно получение устойчивых органозолей с большим содержанием органического растворителя (например, 80%-ный этанол).

Необходимо отметить, что МНА не являются идеальными. Об этом, например, свидетельствует снижение их коллоидной устойчивости при многократном высушивании гидрозоль, вероятно, связанное с увеличением агрегации наночастиц. Однако, несмотря на это, МНА обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с НА и используются в исследованиях и технологических процессах. Применение МНА позволяет готовить устойчивые гидрозоль со строго определенной весовой концентрацией частиц.

4.4. Технологическое и измерительное оборудование

4.4.1. Для проведения электрофореза применяется электрохимическая ячейка, схема которой приведена на [рис. 4.7](#). Ячейка выполнена из фторопласта. Так, если используемый в работе наноалмаз имеет отрицательный электрокинетический потенциал, то анодом может служить кремниевый образец. В качестве катода используется никелевая пластина. Диаметр ячейки 40 мм, высота – 60 мм.

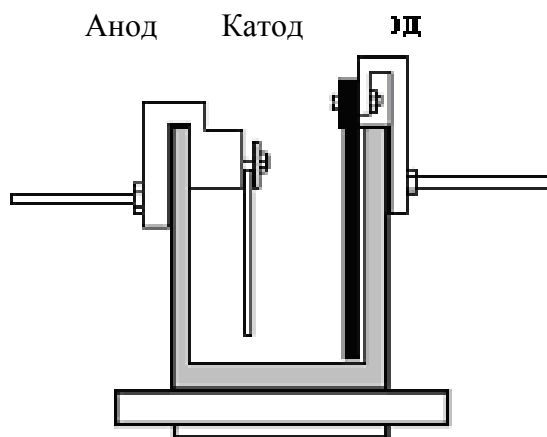


Рис. 4.7. Схема электрохимической ячейки

4.4.2. В качестве источника напряжения служит прибор марки ТЕС 5060–1 с диапазоном подаваемого напряжения от 0 до 100 В. Описание данного прибора приведено в [разделе 1.4](#) настоящего учебного практикума.

4.4.3. Для взвешивания навесок порошка используют аналитические весы марки, обеспечивающие точность взвешивания 0.5 мг.

4.4.4. При приготовлении суспензий применяют химическую посуду в ассортименте.

4.4.5. Исследуют структуры алмазных пленок на растровом электронном микроскопе НІТАСНІ ТМ1000. Описание микроскопа приведено в [разделе 1.4](#) данного практикума.

4.5. Задание на выполнение лабораторной работы

В работе необходимо выполнить следующее:

4.5.1. Сформировать группы по два человека для выполнения таким коллективом лабораторной работы.

4.5.2. Ознакомиться со свойствами и методом изготовления наноалмазов детонационного синтеза и модифицированных наноалмазов.

4.5.3. Изучить принципы приготовления алмазных наносуспензий и электрофоретического формирования из наносуспензий алмазосодержащих пленок.

4.5.4. Получить у преподавателя кремниевый образец, состав наносуспензий и технологический режим для электрофоретического осаждения наноалмаза на поверхность кремниевого образца.

Параметрами технологического режима являются количество циклов осаждения, их длительность и прикладываемое напряжение к электродам.

4.5.5. Рассчитать навеску порошка для приготовления наносуспензии и приготовить ее.

4.4.6. Подготовить образец кремния для осаждения на его поверхность наноалмаза из наносуспензии.

4.5.7. Собрать электрическую схему для проведения процесса электрофореза.

4.5.8. Провести первый цикл (этап) осаждения наноалмаза по заданным технологическим режимам.

4.5.9. Гравиметрическим методом определить толщину осажденного слоя, считая его одинаковым с обеих сторон кремниевого образца.

4.5.10. Исследовать с помощью растрового электронного микроскопа поверхность образца с осажденными слоями.

4.5.11. Сделать заключение о структуре полученных пленок, обращая внимание на равномерность их осаждения по поверхности, величину агрегатов наноалмаза после каждого последующего этапа процесса осаждения.

4.5.12. Провести заданное количество технологических циклов (этапов) процесса электрофоретического осаждения, повторяя пп. [4.5.8](#), [4.5.9](#), [4.5.10](#), [4.5.11](#) для каждого этапа.

4.5.13. Оформить отчет по лабораторной работе.

4.6. Порядок выполнения работы

4.6.1. Изучение методов получения и свойств наноалмазов детонационного синтеза и модифицированных наноалмазов

Материалы пп. [4.5.2](#) и [4.5.3](#) задания на лабораторную работу студенты изучают самостоятельно. Описание детонационного метода получения наноалмазов см. в подразделе [4.3.9](#) настоящего практикума и в [[16](#), [22](#)]. Свойства наноалмазов детонационного синтеза изложены подразделе [4.3.10](#) настоящего практикума и в [[16](#)], а модифицированных наноалмазов в подразделе [4.3.17](#) теоретических сведений данного практикума и в [[18](#), [22](#)]. Понятие наносuspensions дано в подразделе [4.3.10](#) настоящего практикума, а их использование приведено в [[20](#)]. Физические основы электрофореза изложены в подразделах [4.3.12](#), [4.3.13](#), [4.3.14](#), [4.3.15](#), [4.3.16](#) теоретических сведений настоящего практикума и в [[7](#)].

4.6.2. Подготовка образцов кремния

В работе используют пластины кремния ([рис. 4.8](#)) *n*-типа, полированные с одной стороны, с удельным сопротивлением 10 Ом·см, вырезанные перпендикулярно кристаллографическому направлению [100]. Диаметр и толщина пластины соответственно равны 100 мм и 500 мкм.

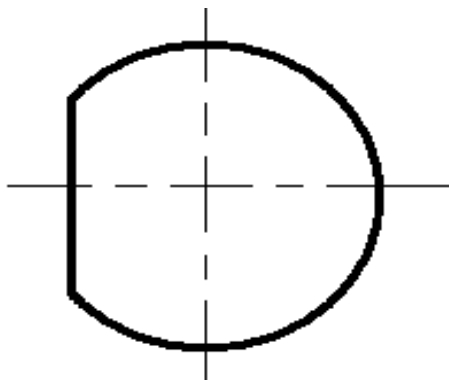


Рис. 4.8. Пластина кремния

4.6.2.1. Кремниевые пластины разрезать полосами, параллельными базовому срезу. Ширина полос составляет 15 мм. Для этого исходную пластину скрайбировать с неполированной стороны, т. е. на нее нанести царапины параллельно базовому срезу, по которым осуществить ломку пластин.

4.6.2.2. Полосы аналогично разрезать на образцы длиной 25 мм.

4.6.2.3. Образцы промыть в проточной воде для удаления кремниевой крошки после скрайбирования и ломки исходных пластин. Ополоснуть в дистиллированной воде.

4.6.2.4. Поместить в химический раствор для снятия окисла на 1–3 минуты. Состав раствора: аммиак (NH_4OH): перекись водорода (H_2O_2): дистиллированная вода (H_2O) = 1 : 1 : 7. Раствор подогревать до 50–60 °С.

4.6.2.5. После химической обработки кремниевые образцы промыть в дистиллированной воде и высушить на воздухе.

4.6.2.6. На аналитических весах измерить вес образца.

4.6.2.7. Сделать микрофотографии обеих поверхностей образца. Методика выполнения микрофотографий изложена в разделе 1.6.6 (лаб. раб. №1) данного практикума.

4.6.2.8. Образец поместить в плотно закрывающуюся чистую и сухую тару.

4.6.3. Приготовление суспензии наноалмаза

4.6.3.1. Получить у преподавателя состав суспензии наноалмаза. С заданными процентным содержанием наноалмаза в суспензии в весовых единицах (процентное содержание дисперсной фазы) и составом дисперсионной среды в пропорции. Концентрация твердой фазы варьируется от 0,1 до 1 вес.%. В состав дисперсионной среды помимо дистиллированной воды может входить этиловый или изопропиловый спирты в различных пропорциях.

В работе используется сухой порошок модифицированного наноалмаза детонационного синтеза.

4.6.3.2. Рассчитать навеску порошка для необходимого объема суспензии.

Объем суспензии рассчитывают опытным путем, исходя из размеров участка образца кремния, на который необходимо осадить наноалмаз, и раз-

меров электрохимической ячейки. Образец должен быть помещен в суспензию на глубину 15 мм. Таким образом, площадь, на которую осаждается наноалмаз, составляет величину примерно 15×15 мм.

Для того чтобы рассчитать нужное количество суспензии, образец необходимого размера закрепляют в ячейке, затем наливают воду до такого уровня, чтобы образец погрузился в воду на глубину 15 мм. Затем воду из ячейки выливают в мерный стакан и измеряют объем. Для указанных размеров образцов и используемой в работе ячейки объем электролита не должен превышать 50 мл.

Навеску рассчитывают следующим образом.

Для водных суспензий указанных концентраций порошка с достаточной в технологических условиях точностью можно воспользоваться пропорцией, приведенной в [табл. 4.5](#).

Таблица 4.5

Пропорция для определения навески порошка в водных суспензиях НА

| | |
|--|--|
| 1000 мл соответствует 1 кг веса водной суспензии | Вес (P) в граммах (определяется концентрацией суспензии) |
| Необходимый объем (V) суспензии | Величина навески порошка в граммах (X) |

Величину навески порошка определяют по формуле:

$$X = (P \cdot V) / 1000. \quad (4.14)$$

Например, необходимо определить навеску порошка для приготовления 50 мл 0,5 вес.% водной суспензии:

$$X = (0,5 \cdot 50) / 1000 = 0,025 \text{ г.}$$

Для водно-спиртовых суспензий расчет иной, так как плотность используемых спиртов согласно табл. 4.4 составляет примерно $0,8 \text{ г/см}^3$ (плотность воды, как известно, равна 1 г/см^3). Это значит, что 50 г спирта по объему будет составлять $50/0,8 = 62,5$ мл и соответственно 50 мл суспензии будут весить $50 \cdot 0,8 = 40$ г.

Предположим, необходимо приготовить 50 мл водно-спиртовой суспензии с 0,5 вес.% содержанием МНА. Причем дисперсионная среда содержит 20 % спирта. Следовательно, в общем объеме суспензии содержится 10 мл спирта и 40 мл воды. Для приготовления 40 мл водной суспензии с концентрацией 0,5 вес.% потребуется согласно формуле (4.14) 0,02 г порошка. Для приготовления 10 мл спиртовой суспензии той же концентрации потребуется порошка $(10 \cdot 0,8 \cdot 0,5) / 1000 = 0,004$ г. Общий вес порошка для

такой суспензии составит $0,02 + 0,004 = 0,024$ г, т. е. 24 мг вместо 25 мг, как было рассчитано для водных суспензий.

Необходимое количество порошка взвесить на аналитических весах с точностью 0,5 мг.

4.6.3.3. Мензуркой отмерить необходимые объемы жидкостей для приготовления дисперсионной среды и смешать их в одной емкости.

4.6.3.4. В дисперсионную среду внести навеску порошка МНА. Полученную суспензию тщательно перемешать в течение 1–2 минут.

4.6.4. Подготовка электрохимической ячейки и ее подключение

Для проведения электрофореза используется электрохимическая ячейка, схема которой приведена на [рис. 4.7](#).

Последовательность подготовки ячейки следующая.

4.6.4.1. Зачистить шлифовальной бумагой все металлические части ячейки.

4.6.4.2. Ячейку промыть проточной, а затем дистиллированной водой.

4.6.4.3. Установить кремниевую пластину на аноде, а никелевую пластину на катоде, как показано на [рис. 4.7](#).

4.6.4.4. Заполнить ячейку суспензией.

4.6.4.5. Подключить ячейку к источнику постоянного напряжения по схеме, изображенной на [рис. 4.9](#).

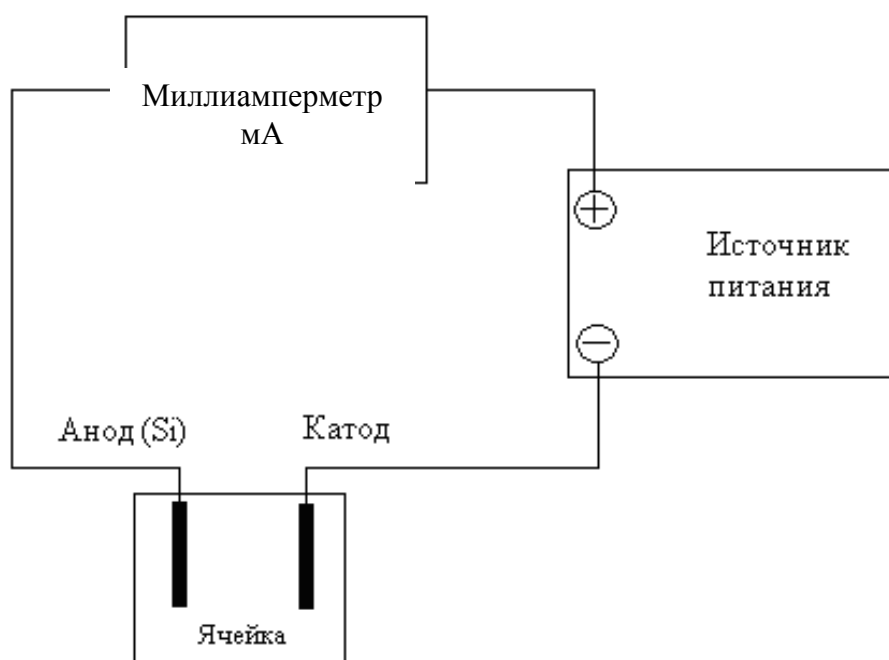


Рис. 4.9. Схема подключения электрохимической ячейки

В качестве источника питания используется прибор марки ТЕС 5060-1. с диапазоном подаваемого напряжения от 0 до 100 В. К миллиамперметру подключен шунт, расширяющий диапазон измерений до 600 мА. Вся шкала миллиамперметра на пределе 60 мА содержит 150 делений, т. е. 600 мА – 150 делений, а $x - 1$ деление. Значит, 1 деление равно 4 мА.

4.6.5. Электрофоретическое осаждение МНА на кремниевый образец

Процесс электрофореза проводится как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах при разных значениях напряжений и токов. Электрофоретическое осаждение проводится в несколько этапов. Количество этапов, их продолжительность и прикладываемое к электродам напряжение задает преподаватель.

4.6.5.1. Получить у преподавателя все значения технологических режимов.

4.6.5.2. Выставить на источнике питания необходимое напряжение, сделав при этом ограничение по току на пределе 1,5 А.

4.6.5.3. Включить тумблер источника питания и проводить процесс электрофореза в течение 1-го этапа, измеряя по миллиамперметру ток через каждые 30 с. Данные занести в таблицу.

4.6.5.4. По окончании процесса осаждения на 1-м этапе источник отключить, образец вынуть, промыть в дистиллированной воде и просушить над включенной электроплиткой.

4.6.5.5. Провести необходимые исследования.

4.6.5.6. С этим же образцом произвести все последующие этапы электрофоретического осаждения и провести после каждого этапа необходимые исследования.

4.6.6. Исследование структурных характеристик осажденных слоев

Исследования производят после каждого этапа электрофоретического осаждения МНА на образец.

4.6.6.1. Визуально осмотреть образец, описать цвет образца, равномерность цветовой окраски на обеих сторонах.

4.6.6.2. На аналитических весах измерить вес образца до и после нанесения слоя наноалмаза. Определить разницу в весе.

4.6.6.3. Считая в первом приближении, что наноалмаз осаждается одинаково на обе стороны кремниевого образца, определить толщину осажденного слоя. В гравиметрическом методе определения толщины разницу в весе необходимо разделить на плотность материала и на удвоенную площадь поверхности, на которую этот материал был осажден. Согласно изложенному в [подразделе 4.3.10](#) настоящего практикума, пикнометрическая плотность

красноярского наноалмаза детонационного синтеза, который используется в лабораторной работе, составляет $3,1 \text{ г/см}^3$. Площадь образца, на который осаждается наноалмаз, равна площади погруженной в суспензию части образца.

4.6.6.4. С помощью сотрудника, обслуживающего растровый электронный микроскоп, исследовать обе стороны образца при увеличении, необходимом для выявления размеров агрегатов наноалмаза. Для этого выполнить микрофотографии каждой поверхности. Изображения вывести на печать и приложить к отчету по лабораторной работе. По размерной метке, проставленной на микрофотографии, определить размеры максимального и минимального агрегата. По микрофотографиям сделать выводы о равномерности покрытия (электрофоретической пленки), его структуре.

4.6.6.5. Рассчитать общую толщину осажденного слоя двумя способами. Первый способ заключается в суммировании толщин, рассчитанных после каждого этапа осаждения. По второму способу толщину определяют аналогично [п. 4.6.6.3](#) этого подраздела. Сравнить результаты и сделать вывод о точности расчетов.

4.6.6.6. Сравнить вес осажденного после последнего этапа электрофоретического осаждения наноалмаза с весом навески порошка наноалмаза в суспензии. Сделать выводы.

4.6.6.7. Определить в процентах «обеднение» суспензии. Для этого из веса навески порошка в суспензии вычесть вес осажденного на обе поверхности образца наноалмаза. Разницу в весе считать новой навеской порошка в суспензии. Повторить расчеты, приведенные в [подразделе 4.6.2](#). Считать первоначальную концентрацию порошка в суспензии за 100 %, а концентрацию порошка после осаждения за неизвестное X . Решив простейшую пропорцию, определить концентрацию X .

4.6.6.8. Оформить отчет по лабораторной работе.

4.7. Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе выполняют на компьютере – один на подгруппу из двух человек. На титульном листе указывают список исполнителей.

В содержание отчета включают цель и задачи лабораторной работы, описание оборудования, объекта исследования, заданные технологические режимы, порядок выполнения работы, таблицу экспериментальных исследований (согласно [табл. 1.3](#) лаб. раб. №1), расчеты, микрофотографии.

Микрофотографии можно оформить в виде приложения. При этом отдельно поместить микрофотографии поверхности и скола образца. Микрофотографии вставить в таблицы, состоящие из одного столбца и двух строк. В верхней строке таблицы расположить изображение, а в нижней – номер рисунка и подписуночную подпись.

Рекомендуется все необходимые расчеты, таблицы, рисунки и графики приводить в разделе «Порядок выполнения работы» в соответствующем пункте.

Общие требования к оформлению отчета изложены в разделе «Общие сведения» настоящего пособия.

Оформление формул, графиков таблиц, списка использованных источников следует выполнять по [8] (СТО 4.2-07–2008).

4.8. Контрольные вопросы

- 4.8.1. Какие существуют аллотропные разновидности углерода?
- 4.8.2. Опишите кристаллическую решетку алмаза.
- 4.8.3. Каков тип химической связи атомов углерода в алмазе.
- 4.8.4. Каким материалам присущи sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации валентных электронов при образовании связей?
- 4.8.5. Перечислите уникальные свойства алмазов.
- 4.8.6. В чем специфичность свойств алмазов детонационного синтеза?
- 4.8.7. Как получают алмазы детонационным синтезом?
- 4.8.8. Дайте понятия суспензии и золя.
- 4.8.9. В чем заключается седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий?
- 4.8.10. В чем заключается процесс электрофореза?
- 4.8.11. Что характеризует электрокинетический потенциал?
- 4.8.12. Чем отличается микроэлектрофорез от макроэлектрофореза?
- 4.8.13. Какие жидкие среды используются при электрофорезе?
- 4.8.14. Какие требования предъявляются к дисперсионным средам при проведении электрофореза?
- 4.8.15. Почему наноалмазы детонационного синтеза термодинамически неустойчивы?
- 4.8.16. Для каких целей проводят модифицирование поверхности наноалмазов детонационного синтеза?
- 4.8.17. Какие значения электрокинетического потенциала имеют наноалмазы и модифицированные наноалмазы детонационного синтеза?
- 4.8.18. Как зависит ζ -потенциал наноалмазов детонационного синтеза от pH среды?
- 4.8.19. В каких режимах можно проводить процесс электрофоретического осаждения наноалмаза на кремниевые подложки?
- 4.8.20. Как рассчитать навеску наноалмаза для приготовления суспензий заданной концентрации твердой фазы?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основой современной электроники являются достижения в различных областях фундаментальных наук, в первую очередь физики твердого тела, физики полупроводников, а также твердотельной технологии.

В течение нескольких десятилетий повышение функциональной сложности и быстродействия систем достигалось за счет увеличения плотности размещения и уменьшения размера элементов, но настало время, когда элементная база, основанная на использовании разнообразных низкоразмерных структур, стала наиболее перспективной для электронной техники новых поколений. Однако при переходе к системам нанометрового масштаба начинают проявляться квантовые эффекты (размерное квантование, туннелирование, интерференция электронных состояний и др.), которые будут играть определяющую роль в функционировании приборов на их основе.

Достижения в разработке и изготовлении наноструктур различного назначения в наибольшей степени зависят от уровня развития технологий, которые позволяют с атомной точностью получать наноструктуры необходимой конфигурации и размерности, а также методов комплексной диагностики свойств наноструктур, включая контроль в процессе изготовления и управление на его основе технологическими процессами. Если открытие атомной энергии, создание транзистора и лазера определили облик XX века, то именно развитие нанотехнологий, по многим прогнозам, определит облик XXI века. С учетом реалий сегодняшнего дня магистр техники и технологии должен иметь четкое представление о задачах, стоящих перед электроникой и нанoeлектроникой, и быть готовым к своему посильному участию в их решении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная

1. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : учеб. программа дисциплины / сост. : В. А. Юзова, Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 36 с. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : УМКД № 1524/1092-2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
2. Шелованова, Г. Н. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники: курс лекций / Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 122 с. / (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : УМКД № 1524/1092 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
3. Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : метод. указания к самостоятельной работе / сост. : В. А. Юзова. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 38 с. – (Актуальные проблемы современной электроники и нанoeлектроники : УМКД № 1524/1092-2008 / рук. творч. коллектива Г. Н. Шелованова).
4. Шелованова, Г. Н. Современные проблемы электроники: кремниевая электроника : учеб. пособие / Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2006. – 178 с.
5. Шелованова, Г. Н. Физические основы микроэлектроники. Полупроводниковые гетероструктуры в микро- и нанoeлектронике : учеб. пособие / Г. Н. Шелованова. – Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2005. – 181 с.

Дополнительная

6. Герасименко, Н. Н. Мир материалов и технологий. Кремний – материал нанoeлектроники / Н. Н. Герасименко. – М. : Техносфера, 2006. – 355 с.
7. Байдамов, В. М. Основы электрохимии : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. М. Байдамов. – М. : Изд. центр «Академия», 2005. – 240 с.
8. СТО 4.2-07–2008. Система менеджмента качества. Общие требования к построению, изложению и оформлению документов учебной и научной деятельности (текст) / разраб. : Т. В. Сильченко, Л. В. Белошапко, В. К. Младенцева, М. И. Губанова. – Введ. впервые 09.12.2008. – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – 47 с.
9. Зимин, С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С. П. Зимин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, № 1. – С. 101–107.
10. Зимин, С. П. Электрические свойства пористого кремния / С. П. Зимин // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып.3. – С. 359–363.
11. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М. : Физматлит, 2006. – 552 с.



12. Барыбин, А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы / А. А. Барыбин. – М. : Физматлит, 2006. – 320 с.
13. Материаловедение: учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. – 3-е изд., стереотип. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 250 с.
14. Ерамаков, О. Н. Мир электроники. Прикладная оптоэлектроника / О. Н. Ерамаков. – М. : Техносфера, 2004. – 372 с.
15. Брандон, Д. Мир материалов и технологий. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан; пер. с англ. под ред. С. Л. Баженова. – М. : – Техносфера, 2004. – 384 с.
16. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
17. Алферов, Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж. И. Алферов // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, №1. – С. 3 – 18.
18. Пузырь А. П., Бондарь В. С. Патент RU 2252192 С2. МПК С01 В36/06. БИ 15 (2005).
19. Пузырь А. П., Бондарь В. С. Патент RU 2258671 С2. МПК С01 В36/06. БИ 23 (2005).
20. Юзова, В. А. Введение ультрадисперсного порошка алмаза детонационного синтеза в каналы пористого кремния / В. А. Юзова, А. П. Пузырь // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 10. – С. 34–38
21. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств / З. Ю. Готра. – М. : Радио и связь, 1991. – 528 с.
22. Захаров, А. А. Физико-химические основы размерной обработки полупроводников. Механическая обработка : учеб. пособие / В. А. Юзова, А. А. Захаров. – изд. 2-е, перераб. и доп. – Красноярск, 1999. – 182 с.