

---

---

**А.П. КОРОЛЕВ, С.Н. БАРШУТИН**

**АВТОМАТИЗАЦИЯ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО  
ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЭС**

---

---

**• ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ •**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

А.П. Королев, С.Н. Баршутин

# АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНО- ЛОГИЧЕСКОГО ПРОЕКТИ- РОВАНИЯ РЭС

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений



---

Тамбов  
Издательство ТГТУ  
2006

УДК 621.384.2(075)  
ББК 3844-02-5-05я73  
К68

Рецензент

Доктор физико-математических наук, профессор,  
*В. А. Федоров*

Королев А.П., Баршутин С.Н.

К68 Автоматизация технологического проектирования РЭС: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 76 с.

Рассмотрены вопросы моделирования интегральных микротехнологий, физико-топологического проектирования и процессы получения наноструктурных материалов для элементов РЭС.

Предназначено для студентов специальности 210201 при изучении общеинженерного курса «Автоматизация технологического проектирования радиоэлектронных средств» всех форм обучения.

УДК 621.384.2(075)  
ББК 3844-02-5-05я73

ISBN 5-8265-0452-8

© Тамбовский государственный  
технический университет (ТГТУ), 2006  
© Королев А.П., Баршутин С.Н., 2006

Учебное издание

КОРОЛЕВ Андрей Павлович,  
БАРШУТИН Сергей Николаевич

# АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИ- ЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЭС

Учебное пособие

Редактор Е.С. Мордасова

Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано к печати 27.04.2006

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Объем: 4,42 усл. печ. л.; 4,34 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С. 261<sup>М</sup>

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

Проектирование современных радиоэлектронных средств (РЭС) немислимо без использования программных и технических средств. Их применение позволяет интенсифицировать проектирование РЭС и моделирование технологических процессов их изготовления. Повышение эффективности разработок быстродействующих кремниевых СБИС как компонентов РЭС, улучшение их технико-эксплуатационных показателей определяются исключительно автоматизацией проектирования СБИС.

Поскольку современный этап развития интегральной электроники связан с переходом к субмикронным и наноразмерным технологиям и приборам, определяющим уже на начальном уровне разработки основные технико-эксплуатационные характеристики приборов и ЭВМ, требования к научному уровню высококвалифицированного специалиста в области разработки и машинного моделирования резко возрастают.

В основу изложения материала положен комплексный подход многоуровневого проектирования РЭС и моделирования от микро- и нанотехнологий до функционирования приборов и схем, с необходимым описанием соответствующих моделей. Основной этап каждого уровня моделирования – математическая формулировка задачи исследования, выбор математической модели объекта. Выбору математической модели объекта предшествует очень важный процесс выбора физических приближений, ранжирования учитываемых и пренебрегаемых факторов.

Пособие знакомит студентов и магистрантов с некоторыми технологическими методами изготовления и исследования новых наноструктурных материалов. В частности, описываются химические, физические и механические методы получения нанопорошков. В пособии обсуждаются особенности моделирования наноструктур, их свойства и области применения, описан рентгеноструктурный анализ и определение размеров частиц наноматериалов.

Ознакомление широкого круга студентов и магистрантов радиоэлектронных специальностей с методами проектирования РЭС позволит приобрести навыки изобретательства и модифицирования перспективных микро- и нанотехнологий и приборов.

Материал настоящего учебного пособия базируется на сведениях, опубликованных в отечественных и зарубежных литературных источниках и на личном опыте авторов в области проектирования и моделирования микротехнологий, низкоразмерных технологий и приборов, а так же на опыте, полученном в течение учебных занятий со студентами специальности 210201.

### 1 МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОТЕХНОЛОГИЙ

---

---

#### 1.1 МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Легирование полупроводника примесями проводится с целью создания различных приборных структур за счет изменения его электрофизических свойств; типа электропроводности, удельного сопротивления и других характеристик.

Реализованные и потенциальные преимущества ионного легирования позволяют: осуществлять процесс с высокой производительностью; создавать практически любые профили распределения за счет ступенчатого легирования; совмещать процесс легирования с другими технологическими процессами поверхностной обработки кристалла; получать прецизионное формирование профиля полупроводниковых приборных структур. С другой стороны, ионное легирование имеет недостатки и ограничения. Есть определенные трудности в проведении процесса легирования, связанные с нарушениями, созданными ионной бомбардировкой, и окончательным местоположением внедренных ионов. Как правило, необходимо устранить эти нарушения в виде смещенных из узлов кристаллической решетки атомов полупроводниковой мишени и в то же время сделать внедренные атомы примеси электрически активными. Обычно это достигается частичным или

полным отжигом кристаллов сразу же после ионного легирования при умеренных температурах. К другим ограничениям следует отнести трудность создания и воспроизведения глубоких легированных областей, сложность обработки больших полупроводниковых пластин из-за расфокусировки при существенных отклонениях ионных пучков.

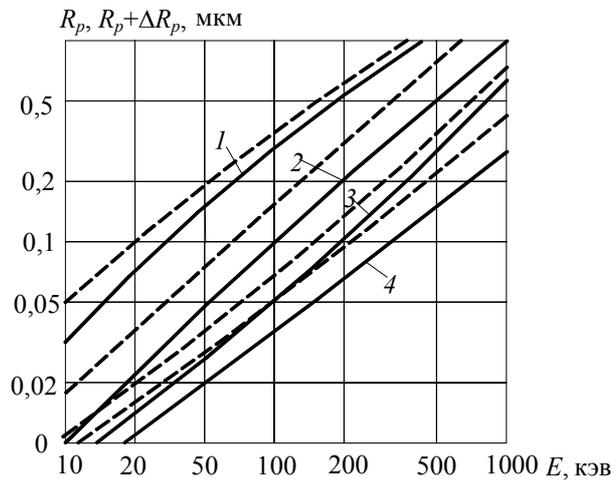
Большое число регулирующих параметров процесса ионного легирования (доза, тип, энергия ионов, температура и среда отжига и др.) позволяют в широких пределах изменять свойства легированных слоев, но наряду с этим требуют глубокого физического понимания процессов внедрения ионов, их поведения в кристаллической решетке, кинетики образования и устранения радиационных дефектов, что необходимо для высококачественного технологического моделирования в конечном итоге эффективной реализации приборных структур и схем в интегральном исполнении.

**Физические основы ионного легирования.** Процесс ионного легирования заключается в ионизации и ускорении до больших скоростей атомов примеси. Эффективная масса иона в  $10^3 \dots 10^5$  больше массы электрона, поэтому при заданной энергии ион имеет импульс, в  $10^2 \dots 10^4$  раз превышающий импульс электрона. Ускоренные атомы примеси внедряются в кристаллическую решетку полупроводника под воздействием приобретенного импульса. Проникая в кристаллическую решетку, ионизированный атом примеси постепенно теряет кинетическую энергию за счет взаимодействия с электронами и упругих столкновений с атомами полупроводника и примеси, т.е. в результате электронного и ядерного торможения.

Траектория атома примеси до полной остановки представляет собой ломаную линию, характеризует его пробег  $R$ , а проекция этого пути на направление падения первичного ионного пучка – проекцию пробега  $R_p$ .

Профиль легирования обычно определяется проекцией пробега и ее случайного разброса  $\Delta R_p$ . На рис. 1.1 [1] приведены зависимости  $R_p$  и  $R_p + \Delta R_p$  от энергии  $E$  внедренных в кремний ионов бора, фосфора, мышьяка и сурьмы.

В предположении, что полупроводник ориентирован относительно направления ионного пучка, значительно отличающегося от направлений главных кристаллографических осей, результирующие профили легирования примесей близки к распределению Гаусса. При этом для изотропной или аморфной полубесконечной мишени в упрощенной классической модели ЛШШ (Линхарда–Шарфа–Шиотта) концентрация легирующей примеси зависит от расстояния от поверхности полупроводника.



**Рис. 1.1** Зависимости средней проекции пробега  $R_p$  (сплошные линии) и истинной проекции с учетом ее случайного разброса  $R_p + \Delta R_p$  (пунктирные линии) при имплантации в кремниевую подложку ионов бора (кривые 1), фосфора (кривые 2), мышьяка (кривые 3) и сурьмы (кривые 4) от их энергий

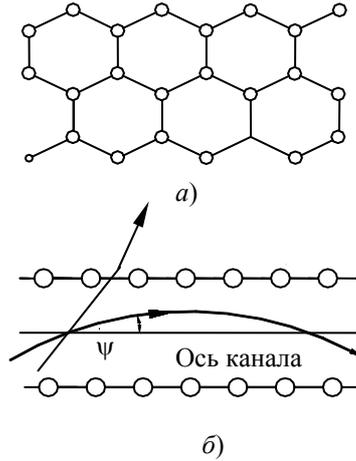
$$C(x) = C_{\max} \exp \left[ - (x - R_p)^2 / \Delta R_p^2 \right], \quad (1.1)$$

где  $C_{\max} = C_D / (2\pi)^{1/2} \Delta R_p^2$ ;  $C_D$  – число имплантированных атомов на единицу площади,  $\text{см}^{-2}$ .

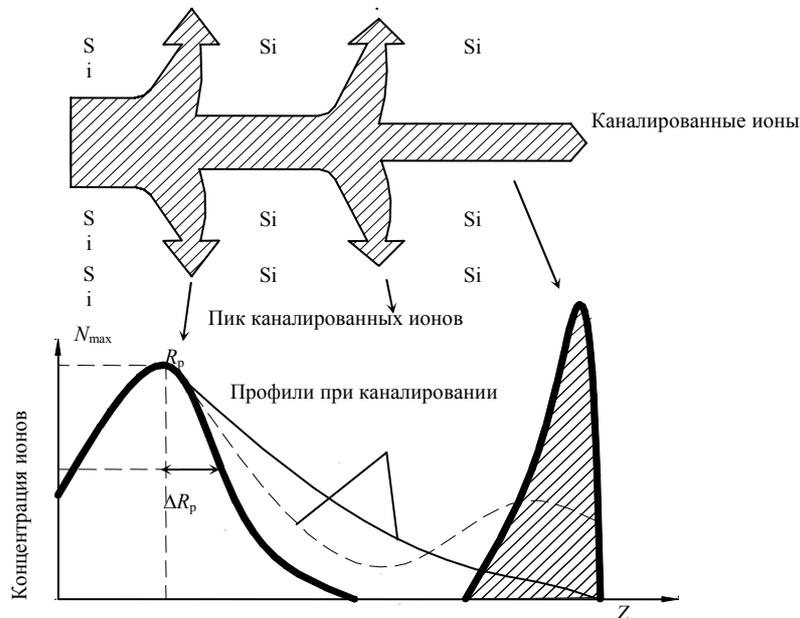
Однако в данной модели не рассматриваются зависимости пробега внедренных ионов от различных факторов в многослойной мишени и эффекты каналирования.

При облучении мишени в направлениях, вдоль которых имеются периодически расположенные атомы и свободные от атомов каналы, наблюдаются anomalously большие пробеги ионов. В кремнии эффект легирования, когда большая часть примесных атомов проникает в глубь решетки по каналам со слабым торможением, наблюдается в плоскостях  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ . Наименьшая плотность атомов имеется в плоскостях  $\langle 110 \rangle$  (рис. 1.2, а, б), наибольшая – в плоскостях  $\langle 111 \rangle$ , при этом средняя длина пробега ионов в плоскостях  $\langle 110 \rangle$  вдвое больше, чем в плоскостях  $\langle 111 \rangle$ .

При каналировании потери кинетической энергии ионов происходят практически за счет электронного торможения. При проникновении иона в кристалл кремния параллельно главной кристаллографической оси или плоскости глубина проникновения увеличивается за счет эффекта каналирования, что приводит к профилю распределения, показанному на рис. 1.3. По мере облучения мишени плотность дефектов в приповерхностном слое возрастает, так как каналы перекрываются



**Рис. 1.2** Иллюстрация эффекта каналирования в кремниевых структурах: а – проекция структуры на плоскость  $\langle 110 \rangle$ ; б – возможные траектории ионов в зависимости от направления входа в канал  
Деканалированные ионы



**Рис. 1.3** Каналирование ионов в кристалле вдоль главной кристаллографической оси или плоскости

атомами, смещенными в глубь канала из-за столкновений ионов с атомами решетки, и, следовательно, эффект каналирования исчезает. Если отклонения пучка атомов примеси от основных кристаллографических осей невелики, то эффект каналирования по-прежнему сохраняется. При отклонении

пучка на угол, больший критического, движение ионов соответствует случаю разориентированной мишени (рис. 1.2, б).

Критические углы каналирования для монокристаллического кремния и большинства используемых в практике ионов лежат в диапазоне  $3 \dots 6^\circ$ . Критический угол возрастает с уменьшением энергии ионов, а также с увеличением атомного номера внедряемых ионов и полупроводника мишени. В промышленных микротехнологиях для полного исключения эффекта каналирования ионное легирование часто осуществляют при углах разориентации пластин, превышающих критический угол,  $\psi > \psi_k$ ,  $\psi_k = 7 \dots 8^\circ$ . Однако в случае уменьшения энергии ионов эффект легирования не устраняется при разориентации пластин на  $4 \dots 7^\circ$  и не может быть учтен простыми модификациями функции распределения. Поскольку ускоренные ионы взаимодействуют с полупроводником – мишенью, в кристаллической решетке образуется значительное количество дефектов.

Тяжелые ионы мышьяка и сурьмы (As, Sb) тормозятся в результате столкновений с ядрами, поэтому они вызывают большее количество дефектов, чем легкие ионы бора и фосфора (B, P), торможение которых происходит практически за счет взаимодействия с электронами. В результате столкновения тяжелых ионов с атомом, расположенным в узле кристаллической решетки, ион примеси смещает этот атом в междоузлия, который в свою очередь вызывает каскад последующих смещений, создавая разупорядочение дефектных зон. При больших дозах легирования дефектные зоны с нарушенной структурой могут смыкаться, образуя обширные аморфные слои в поверхностной области. Минимальная доза легирования, при которой возникает аморфный слой, называется дозой аморфизации, которая зависит от атомного номера легирующего элемента и возрастает с повышением температуры мишени.

Большинство дефектов, возникающих при ионном легировании, может быть исправлено путем кратковременного отжига полупроводниковых кристаллов при температуре  $700 \dots 1000^\circ\text{C}$ . Отжиг приводит к тому, что смещенные атомы возвращаются в свои равновесные положения в решетке, восстанавливая тем самым монокристаллическую структуру, причем температура и продолжительность (15...20 мин) этого процесса значительно меньше, чем для типичных диффузионных процессов.

Ионы сохраняют большинство свойств исходных атомов. После внедрения в кристаллическую решетку они могут нейтрализоваться или сохранить заряд. При небольших дозах ионы занимают места в кристаллической решетке, становясь примесями замещения, обладающими электрической активностью. При больших дозах большинство ионов останавливается в междоузлиях и становится электрически нейтральными. В частности, при ионном легировании бора имеется большой процент междоузельных ионов, не обладающих электрической активностью.

Селективное легирование выполняют с помощью маскирования, которое достигается использованием экрана соответствующей толщины. Для проведения локального ионного внедрения служат маскирующие экраны из материалов, в которых пробеги ионов существенно меньше, чем в кремнии. К материалам масок относятся диэлектрики ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlO}_3$ ) и металлы (Al и др.). Пробег иона зависит от энергии, следовательно, от энергии ионов зависит и необходимая толщина маски, что показано на рис. 1.4, а, б. Используя данные рис. 1.4, можно сравнить толщины слоев из разных материалов, поглощающих практически весь пучок (99,9 % ионов). Окисел  $\text{SiO}_2$  обладает хорошими маскирующими свойствами, у нитрида кремния и алюминия маскирующие характеристики лучше, чем у  $\text{SiO}_2$ .

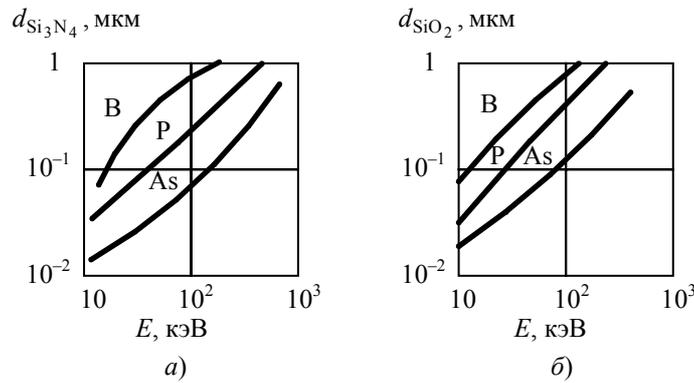


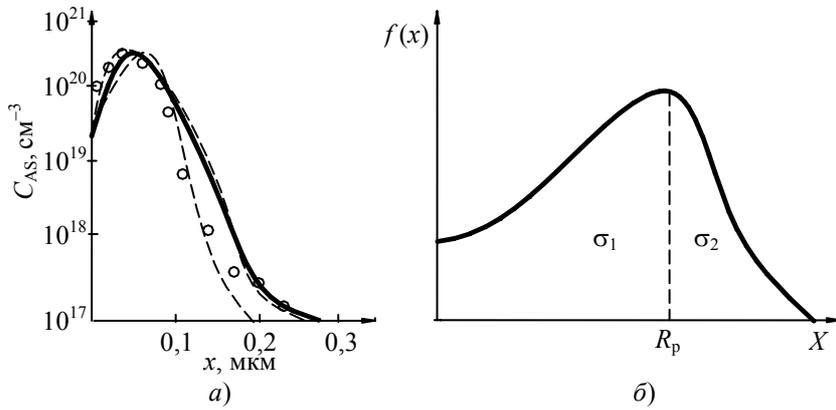
Рис. 1.4 Зависимости минимальной толщины маскирующего диэлектрика от энергии ионов для  $\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (б)

**Аналитические аппроксимативные модели кривых распределения внедренных примесей.** Вследствие того, что профили при ионном легировании, получаемые в результате расчета, являются начальными условиями в уравнениях диффузии, точный профиль распределения примесей зависит от качества моделирования начального этапа его формирования. Наиболее распространенным методом моделирования процесса ионного легирования является аналитическое приближение реальным, экспериментально определяемым формам распределения внедренных в полупроводник примесей. Суть его заключается в том, что, задавшись априори формой кривой распределения, можно экспериментально определить или рассчитать коэффициенты этого распределения. Преимуществом данного метода является простота и наглядность полученного распределения, вычисляемого по аналитической формуле. Однако при данном подходе невозможно рассчитать профили распределения внедренных ионов и радиационных дефектов. В то же время для многих вариантов расчета профилей справедливо сделанное предположение, что начальное распределение дефектов слабо влияет на последующую диффузию внедренной примеси. Это означает, что для большинства стандартных технологических процессов равновесное распределение активной примеси достигается за время, много меньшее времени диффузии. Для ряда технологических процессов, включая перспективные, связанные с созданием тонкослойных и сверхтонкослойных структур СБИС и использованием быстрых термических отжигов или низких температур диффузии, нарушение сделанного допущения требует более сложных моделей ионного легирования.

Наиболее старым и испытанным описанием профиля внедренной примеси, согласно классической теории ЛШШ, является симметричная гауссиана (2.1). Однако уже ранние экспериментальные исследования показали, что данное описание существенно не адекватно экспериментально снятым профилям для большинства ионов как в кремнии, так и в других полупроводниках. Было найдено, что профили большинства внедренных ионов асимметричны в аморфных и кристаллических мишенях, причем асимметрию можно отразить введением третьего центрального момента распределения  $\sigma_2$  к двум прежним  $\sigma_1$ ,  $R_p$  (рис. 1.5, а, б). Большинство экспериментальных данных по распределениям ионов фосфора, мышьяка, сурьмы хорошо аппроксимируется теоретическими расчетами с использованием третьего центрального момента в распределении типа «сдвоенная гауссиана» – гауссианы с различными дисперсиями на левом и правом плечах распределения (рис. 1.5, б).

Таким образом, в рассматриваемом методе моделирования профиль внедренной примеси задается аналитически с помощью формулы

$$C(x) = \frac{Qf(x)}{\int_0^{\infty} f(x)dx}. \quad (1.2)$$



**Рис. 1.5** Сравнение моделей ионного легирования мышьяка с энергией 150 кэВ, дозой  $3 \dots 10^{15} \text{ см}^{-2}$  через маску  $\text{SiO}_2$  толщиной 50 нм (а); распределение типа «сдвоенная гауссиана» (б):

О – эксперимент; — распределение Пирсона; ---- распределение Гаусса

Здесь  $Q$  – доза имплантированной примеси, функция распределения  $f(x)$  для фосфора, мышьяка, сурьмы имеет вид сдвоенной полуГауссианы (рис. 1.5):

$$f(x) = \begin{cases} \exp\left[-(x - R_p)^2 / 2\sigma_1^2\right], & x \leq R_p; \\ \exp\left[-(x - R_p)^2 / 2\sigma_2^2\right], & x > R_p, \end{cases}$$

а коэффициенты  $R_p, \sigma_1, \sigma_2$  приведены в табл. 1.1 [1].

**Моделирование ионного легирования в многослойных структурах с помощью метода подбора доз.** Простейшим аналитическим аппроксимативным методом практически невозможно построить точный разрывный профиль распределения примесей при ионном легировании в многослойную структуру типа  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  или  $\text{Si}^*\text{-SiO}_2\text{-Si}$ , за исключением очень тонких слоев  $\text{SiO}_2$  (5...30 Å). Поскольку данная операция часто используется в современных технологических процессах изготовления БИС, это вынуждает для улучшения адекватности применять либо метод Монте-Карло, либо метод интегрирования КУБ для построения требуемого распределения. Метод интегрирования КУБ является более быстрым: если расчет одного одномерного профиля данным методом требует  $t$  условных единиц машинного времени, то по методу Монте-Карло  $(40 \dots 60)t$ . С целью сравнения отметим, что метод аналитических аппроксимативных функций в трехслойной структуре  $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}$  для тонкого слоя  $\text{SiO}_2 \leq 30 \text{ Å}$  при моделировании ионного легирования требует порядка  $10^{-2} t$  единиц машинного времени. Однако разрывный профиль распределения примесей при ионном легировании в многослойную структуру с достаточно толстыми промежуточными слоями требует существенной модификации алгоритмов использования методов аналитических аппроксимативных функций.

Высокой эффективностью при моделировании ионного легирования в многослойных структурах обладает метод подбора доз, с помощью которого можно получать приемлемую адекватность профиля распределения примеси, характерную для метода интегрирования КУБ, но с минимальными вычислительными затратами, например  $10^{-1} t$  условных единиц машинного времени.

В данном методе, основанном на статистическом распределении и численном интегрировании доз в каждом слое, требуются следующие шаги для моделирования ионного легирования с общей дозой  $D$  и энергией  $E$ .

**Шаг 1.** Распределение внедренной примеси в слое 1 ( $0 \dots Z_1$ ) на рис. 1.5, а [1] определяется для дозы  $D$  и энергии  $E$  как  $p_1 f_1(Z)$ , где  $p_1$  – пик концентрации;  $f_1(Z)$  – функция статистического распределения от глубины  $Z$ . Количество внедренных ионов в слое равно  $d_1$ , где

$$d_1 = \int_0^{Z_1} p_1 f_1(Z) dZ. \quad (1.3)$$

**Шаг 2.** Предполагая, что ионное легирование ( $D, E$ ) было непосредственно проведено в слой 2, на глубине  $Z_1$  – границе двух слоев – содержится  $d_1 = d_2$  внедренных ионов

$$d_1 = d_2 = \int_0^{z_1} p_2 f_2(Z) dZ \quad (1.4)$$

что эквивалентно перекрытию слоя 1 слоем 2 толщиной  $Z_1'$ .

**Шаг 3.** Распределение внедренной примеси из  $Z_1' \rightarrow Z_1 + \Delta Z$ , взятое с дозой  $D$  и энергией  $E$ , переносится в слой 2 из  $Z_1' \rightarrow Z_1 + \Delta Z$ . При этом количество ионов в слое 2 толщиной  $\Delta Z$  равно

$$d_3 = \int_{z_1}^{z_1 + \Delta z} p_2 f_2(Z) dZ \quad (1.5)$$

**Шаг 4.** Шаг 2 повторяется для слоя 3, чтобы получить глубину  $Z_1''$ , для которой количество внедренных примесей определяется выражением

$$d_1 + d_3 = d_4 = \int_0^{Z_1^*} p_3 f_3(Z) dZ \quad (1.6)$$

**Шаг 5.** Распределение примеси из  $Z + \Delta Z \rightarrow \alpha$  берется таким же, как из слоя 3 (из  $Z_1'' \rightarrow \alpha$ ).

Использование соотношений (1.3) – (1.6) в заданной последовательности шагов позволяет просто и эффективно рассчитывать профили распределения примесей.

На рис. 1.5, б представлены расчетные и экспериментальные зависимости для ионного легирования мышьяка в многослойную подложку Si–SiO<sub>2</sub>–Si, подтверждающие приемлемую адекватность приведенного метода для статистического распределения.

Наличие в программах технологического моделирования БИС моделей ионного легирования различного уровня сложности – Монте-Карло, интегрирования КУБ, подбора доз для заданных статистических распределений – позволяет в зависимости от типа и конфигурации многослойных мишеней применять наиболее подходящие модели с целью минимизации вычислительных затрат.

## 1.2 МОДЕЛИ ДИФFUЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

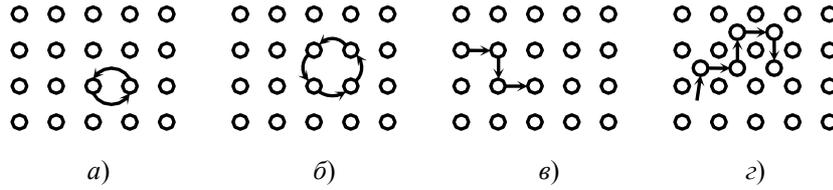
Диффузией называется перенос атомов вещества, обусловленный их хаотическим тепловым движением, в направлении уменьшения концентрации. Диффузия атомов в кристаллической решетке осуществляется отдельными скачками из одного положения равновесия в другое, причем длины таких элементарных перемещений имеют порядок межатомных расстояний и составляют несколько десятых долей нанометра. За счет элементарных скачков атомы могут перемещаться на большие расстояния.

Возможны три механизма атомных скачков: взаимный обмен местами, движение по вакансиям и перемещение по междоузлиям (рис. 1.6). Обмен местами двух соседних атомов является простейшим актом диффузии (рис. 1.6, а). Однако при этом в плотноупакованной структуре атом должен преодолевать большой потенциальный барьер, что обусловлено необходимостью смещения соседних атомов. При кольцевом обмене (рис. 1.6, б) несколько атомов согласованно перемещаются на одно межатомное расстояние. При подобном перемещении потенциальный барьер, преодолеваемый атомом, меньше, чем в первом случае. Однако вероятность осуществления такого диффузионного механизма резко уменьшается с ростом числа атомов в кольце, так как при этом возрастает суммарная энергия элементарного акта перемещения.

Механизм диффузии по вакансиям происходит следующим образом: вначале в кристаллической решетке образуются вакансии (рис. 1.6, в), затем атом примеси перескакивает на последнее место решетки, далее атомы последовательно перемещаются по кристаллу.

Механизм замещения или диффузии атомов по междоузлиям (рис. 1.6, г) заключается в том, что происходит перескок атома из узла решетки в

междоузлие и дальнейшее перемещение атома по междоузлиям в ближайшее вакантное место решетки.



**Рис. 1.6 Механизм диффузионных перемещений атомов:**

*a* – обмен местами соседних атомов; *б* – кольцевой обмен; *в*, *г* – перемещение по вакансиям и междоузлиям соответственно

Подытоживая результаты большого количества исследований кремния, для достигнутого современного технологического уровня, можно сделать заключение, что в примесной диффузии доминирующую роль играют механизмы по вакансиям и междоузлиям. По данным исследований последних лет, вакансионный механизм диффузии доминирует при низких температурах (800...950 °С), междоузельный – при высоких температурах (1100...1200 °С).

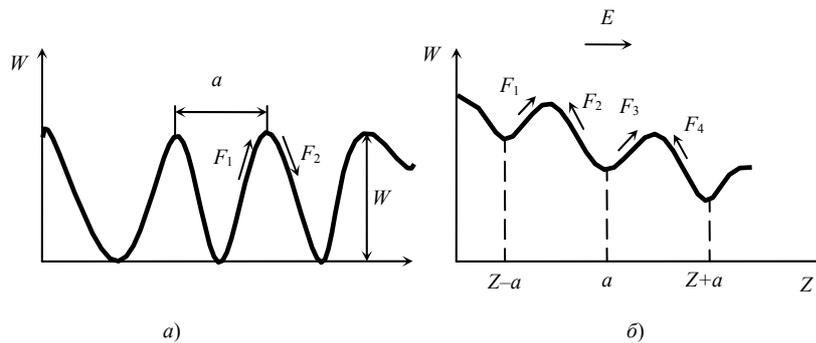
Диффузионные скачки атомов примесей в решетке происходят в трех измерениях, а суммарный поток определяется статистическим усреднением за определенный промежуток времени. Атомы в кристалле образуют последовательность потенциальных барьеров с высотой около 0,1 эВ (рис. 1.6, *a*). При приложении постоянного электрического поля распределение потенциала по координате  $Z$  имеет наклон, как показано на рис. 1.6, *б*. Это облегчает перемещение положительно заряженных частиц вправо и затрудняет их движение влево. Поток  $F$  в точке  $Z$  равен среднему значению потоков в точках  $Z - a/2$  и  $Z + a/2$ , которые равны соответственно  $F_1 - F_2$  и  $F_3 - F_4$  (рис. 1.6, *б*).

Составляющая потока  $F_1$  равна произведению: 1) плотности примесей на единицу площади в плоскости потенциальной ямы при  $Z - a$ ,  $aC(Z - a)$ ; 2) вероятности перескока любой из этих примесей в яму с координатой  $Z$ ,

$$\exp\left[-\frac{q}{kT}\left(W - \frac{1}{2}aE\right)\right];$$

3) частоты скачков  $\nu$ :

$$F_1 = aC(Z - a)\exp\left[-\frac{q}{kT}\left(W - \frac{1}{2}aE\right)\right]\nu. \quad (1.7)$$



**Рис. 1.7 Термостимулированная диффузия (а); диффузия, стимулированная полем (б)**

Здесь  $aC(Z - a)$  – плотность частиц на единицу площади, расположенных в яме с координатой  $Z - a$ ;  $W$  – высота барьера;  $E$  – напряженность электрического поля.

Высота барьера уменьшается за счет действия электрического поля и соответственно увеличивается вероятность перескока частиц из ямы  $Z - a$  в яму  $Z$ .

Формулы, аналогичные (1.7), могут быть записаны для потоков  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ . Объединяя соотношения для вычисления результирующего потока  $F$  в точке  $Z$  в предположении, что  $C(Z + a) = C(Z) \pm a\partial C/\partial Z$ , получим

$$F(Z) = -(va_2c - qW/kT) \frac{\partial C}{\partial Z} \operatorname{ch}\left(\frac{qaF}{2kT}\right) + (2avc - qW/kT) C \operatorname{sh}\left(\frac{qaF}{2kT}\right). \quad (1.8)$$

В предельном случае, имеющем важное практическое значение, для относительно слабого электрического поля  $E \ll kT/qa$ , используя разложение в ряд гиперболических функций  $\operatorname{ch}Z \approx 1$ ,  $\operatorname{sh}Z \approx Z$  при  $Z \rightarrow 0$ , получим выражение для предельного потока

$$F(Z) = -D \frac{\partial C}{\partial Z} + \mu EC, \quad (1.9)$$

где поток представлен суммой диффузионного и дрейфового членов;  $D$  – коэффициент диффузии

$$D = va^2 \exp(-qW/kT), \quad (1.10)$$

$\mu$  – подвижность

$$\mu = \frac{va^2 \exp(-qW/kT)}{kT/q}. \quad (1.11)$$

Как следует из формул (1.10), (1.11), коэффициент диффузии  $D$  и подвижность  $\mu$  связаны между собой известным соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{q} \mu, \quad D = \varphi_T \mu, \quad (1.12)$$

где  $\varphi_T = kT/q$  – температурный потенциал.

Коэффициент диффузии зависит от энергии связи атомов примеси в решетке, плотности вакансий в кристалле, постоянной кристаллической решетки и других параметров. С повышением температуры коэффициент диффузии резко возрастает, изменяясь по экспоненциальному закону:  $D = D_0 \exp[-E_{\text{акт}}/kT]$ , где  $D_0$  – константа диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $E_{\text{акт}}$  – энергия активации диффузионного процесса, т.е. энергия, необходимая для элементарного скачка диффузионного атома примеси, Дж. Например, для мышьяка  $D_0 = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_{\text{акт}} = 5,76 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ .

На основании формулы (1.9) получается обобщенное уравнение Фика, описывающее процесс диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -\operatorname{div}F; \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \mu + E \frac{\partial C}{\partial Z}; \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \mu - E \frac{\partial C}{\partial Z}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

соответственно для положительных, отрицательных зарядов атомов примесей.

В общем виде математической формулировкой процесса диффузии служит уравнение непрерывности в дифференциальной форме

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}F = g - l, \quad (1.14)$$

где  $g$ ,  $l$  – скорости образования и уничтожения примеси.

При  $g = l$  уравнение (1.14) переходит в уравнение Фика (1.13). В случае неподвижных границ объема, где происходит процесс Диффузии, уравнение (1.13) может быть переписано с учетом электростатического потенциала  $\Psi$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad}C) \pm \operatorname{div}DC \operatorname{grad} \frac{\Psi}{\varphi_T}. \quad (1.15)$$

В общем случае для определения  $\Psi$  вместе с уравнением (1.15) необходимо решать уравнения Пуассона. Однако во всех практически важных случаях потенциал  $\Psi$  можно рассчитать из условий квазинейтральности и квазиравновесия  $p - n = C_A - C_D$ ,  $p - n = n_i^2$ ,  $\Psi \approx \varphi_T \ln(n/n_i)$ ,

$$\psi = \varphi_i \operatorname{arcsch} \left( -\frac{C\theta}{2n_i} \right) \approx \varphi_i \ln \frac{n}{n_i}, \quad (1.16)$$

где  $n$  – концентрация электронов;  $n_i$  – собственная концентрация электронов в полупроводнике при температуре диффузии;  $C_D$ ,  $C_A$  – соответственно концентрации ионизированной донорной и акцепторной примесей;  $\Theta$  – знак заряда примеси.

Все основные физические эффекты, влияющие на процесс диффузии, можно разделить на два типа: а) «дальнодействующие», обусловленные такими неравновесными процессами, как окисление, например, на границе Si–SiO<sub>2</sub>, генерация вакансий; б) «локальные», обусловленные концентрацией примесей (или электронов) в данной точке.

Важнейшими из «локальных» эффектов являются:

Кулоновское взаимодействие с заряженными вакансиями.

Возникновение в кристаллах полупроводника внутреннего электростатического поля за счет различной скорости диффузии ионов и свободных носителей заряда; возникающее в кристалле поле приводит к эффективному увеличению скорости диффузии.

Взаимодействие между заряженными ионами, приводящее к образованию и распаду ионных комплексов – кластеров. В случае донорно-акцепторного взаимодействия, сопровождающегося образованием спаренных донорно-акцепторных кластеров, происходит уменьшение эффективной скорости диффузии. При взаимном влиянии двух донорных (или акцепторных) примесей взаимодействие между ними носит характер отталкивания, что ускоряет диффузионный процесс.

Влияние генерации концентрации заряженных вакансий. Из-за различия размеров атомов (ионов) растворителя и примеси возникают деформации решетки, локальные нарушения вокруг каждого атома примеси. При высоких концентрациях примеси накопление локальных деформаций приводит к появлению макроскопических деформаций структуры. Взаимодействие локальных и макроскопических дислокаций может приводить к увеличению концентрации вакансий в кристалле, росту коэффициентов диффузии примесей.

Рассмотрим суть возникновения и влияния внутреннего электростатического поля в кристалле.

В случае, например, диффузии в полупроводник донорной примеси свободные электрические заряды, возникающие в результате ионизации примесных атомов, диффундируют в глубь монокристалла значительно быстрее, чем соответствующие примесные ионы. В результате происходит разделение зарядов и возникает электрическое поле напряженностью

$$E = \frac{kT}{gCn} \frac{\partial C_D}{\partial Z}, \quad \text{где } C_D \text{ и } \frac{\partial C_D}{\partial Z} \text{ – концентрация и градиент концентрации}$$

донорной примеси.

Данное внутреннее поле, возникающее вследствие отличного от нуля градиента примесей, влияет на диффузионный поток и позволяет частично отразить факт взаимодействия двух примесей при их совместной диффузии (например, замедление диффузии базовой примеси при совместной диффузии с эмиттерной). С учетом выражения (1.16) градиент электростатического потенциала

$$\operatorname{grad} \psi \approx -\frac{kT}{q} \left[ 1 + \left( \frac{C}{2n_i} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\theta}{2n_i} \operatorname{grad} C. \quad (1.17)$$

Подставляя выражение (1.17) в уравнение диффузии (1.15), после алгебраических преобразований получим новое уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(Dh \operatorname{grad} C), \quad (1.18)$$

где  $h$  – фактор усиления поля:

$$h = 1 + \left[ 1 + \varphi \left( \frac{n_i}{C} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = 1 + \left[ 1 + \varphi \frac{n_i}{n} \right]^{-\frac{1}{2}}; \quad (1.19)$$

$$n_i^2 = 1,5 \cdot (10)^{33} T^3 \exp \left[ \left( 1,21 + 7,1 \cdot (10^{-10}) \sqrt{\frac{n_i}{T}} \right) / kT \right]. \quad (1.20)$$

Суммарный диффузионный поток для донорной примеси  $C_D$  (аналогично для акцепторной примеси  $C_A$ ) записывается в виде

$$F = -D(h \text{ grad } C_0 - (h-1) \text{ grad } C_A). \quad (1.21)$$

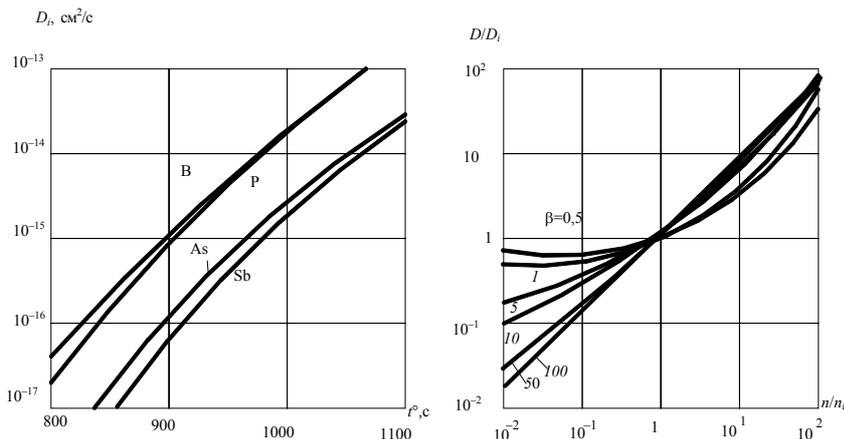
Согласно выражениям (1.18) – (1.19) внутреннее поле может увеличивать эффективный коэффициент диффузии максимально в два раза при  $C \gg n_i$ . По полученным соотношениям (1.18), (1.19), (1.21) необходимо сделать несколько замечаний. При больших концентрациях примеси в общем случае при вырождении полупроводника нельзя пользоваться статистикой Больцмана, как при выводе формулы (1.16) для  $\Psi$ , и соотношением Эйнштейна  $D = \mu kT/q$ . Однако сравнительный расчет эффекта внутреннего поля для использования статистик Ферми – Дирака и Больцмана дает минимальное отличие друг от друга.

При постоянном коэффициенте диффузии, не зависящем от концентрации примесей, легко получаются аналитические решения как для одномерного, так и для двумерного расчетов. Обе основные стадии диффузионного процесса, описываемого уравнением диффузии (1.18) при соответствующих граничных условиях, представлены на рис. 1.18, а на рис. 1.19, а, б [1] приведены температурные изоконцентрационные зависимости коэффициентов диффузии различных примесей.

Однако на сам процесс диффузии и его коэффициенты существенное влияние оказывает эффективная концентрация заряженных вакансий, зависящая от положения уровня Ферми. Для доминирующего в кремнии вакансионного механизма диффузии при произвольных

Стадия диффузионного процесса	Граничные условия	Стадия диффузионного процесса	
Загонка	$C = C_0$ при $Z = 0$ $C = 0$ при $Z = \infty$	$C(Z, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{Z}{2(Dt)^{1/2}}$ $Q(t) = \int_0^\infty C(Z, t) dZ = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (Dt)^{1/2} C_0$	
Разгонка	$\frac{\partial C}{\partial Z} \Big _{0,t} = 0$ $C(\infty, t) = 0$	$C(Z, t) = \frac{Q}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Z^2}{4Dt}\right)$	

Рис. 1.8 Основные стадии и граничные условия диффузионного процесса атомов примеси



**Рис. 1.9** Зависимости собственного коэффициента диффузии бора, фосфора, мышьяка и сурьмы от температуры (*a*); зависимость нормированного коэффициента диффузии от нормированной концентрации для различных значений параметра  $\beta$  (*б*)

концентрация примеси вводят понятие эффективного коэффициента диффузии, равного сумме коэффициентов диффузии по различным зарядовым состояниям вакансий

$$D(n_n) = D^{\times} + D^{-} n_n + D^{\bar{\bar{}}} n_n^2 + D^{+} n_n, \quad (1.22)$$

где знаки  $\times, -, \bar{\bar{}}, +$  в верхних индексах означают соответственно нейтральную, отрицательную, дважды отрицательную и положительно заряженную вакансии;  $n_n = n/n_i$  – нормированная концентрация электронов (для статистики Больцмана), эффективное значение, определяющее замену концентрации заряженных вакансий концентрацией атомов примеси.

При низкой концентрации примеси  $n_n \ll 1$ , по определению, получаем собственный коэффициент диффузии:

$$D_l = D^{\times} + D^{-} + D = +D^{+}. \quad (1.23)$$

При определении  $D(n_n)$  (1.22) было найдено, что для каждой легирующей примеси доминирующими могут быть разные заряженные вакантные состояния. Акцепторы, заряженные отрицательно, диффундируют в кристаллическую решетку по нейтральным положительно заряженным вакансиям. Доноры, будучи заряженными положительно, диффундируют по нейтральным и отрицательно заряженным вакансиям.

Удобной для представления в численных технологических расчетах моделей коэффициентов формулы (1.22) является следующая форма записи:

$$D = D_l \frac{1 + \beta_i^{-}(n/n_i) + \beta_i^{\bar{\bar{}}}(n/n_i)^2 + \beta_i^{+}(P/n_i)}{1 + \beta_i^{-} + \beta_i^{\bar{\bar{}}} + \beta_i^{+}}, \quad (1.24)$$

где  $D_l$  – собственный коэффициент диффузии (2.38);  $\beta_i^{-}, \beta_i^{\bar{\bar{}}}, \beta_i^{+}$  – коэффициенты, описывающие эффективность заряженных вакансий относительно нейтральных;  $\beta_i^{-} = D^{-}/D^{\times}$ ,  $\beta_i^{\bar{\bar{}}} = D^{\bar{\bar{}}}/D^{\times}$ ,  $\beta_i^{+} = D^{+}/D^{\times}$ .

Температурные зависимости собственного коэффициента диффузии  $D_i$  при  $n = p = m$  для бора, фосфора, мышьяка и сурьмы представлены на рис. 1.9, *a*. С учетом температурной зависимости для собственной концентрации (1.20) на рис. 1.9, *б* приведены температурно-концентрационные зависимости нормированного коэффициента диффузии  $D/D_i$  согласно (1.24), отражающие усиление влияния вакансионного механизма на коэффициент  $D$  с увеличением концентрации примесей и снижением температуры отжига.

Конкретизация вида формул (1.22) или (1.24) с учетом специфических особенностей процесса диффузии для каждой из используемых примесей составляет суть кинетических моделей температурно-концентрационных моделей коэффициентов диффузии.

### 1.3 МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Термическое окисление кремния – один из наиболее важных технологических процессов для изготовления современных и перспективных полупроводниковых приборов БИС. Слой двуокиси кремния формируется на подложке за счет химического соединения в полупроводнике атомов кремния с кислородом при окислении в атмосфере либо сухого кислорода, либо влажного кислорода, либо в парах воды. Окислитель подается к поверхности кремниевой подложки, нагретой в технической печи до высокой температуры (900...1200 °С). Окисление происходит гораздо быстрее в атмосфере влажного кислорода, поэтому влажное окисление используют для образования более толстых защитных пленок двуокиси кремния. Для получения тонких стабильных пленок двуокиси кремния применяют окисление в атмосфере сухого кислорода. Физика термического окисления описывается с помощью простой модели трех потоков в статическом состоянии (рис. 1.10). Процесс окисления происходит на границе Si–SiO<sub>2</sub>, поэтому молекулы окислителя диффундируют через все предварительно сформированные слои окисла и лишь, затем вступают в реакцию на границе с окислом. Со-

гласно закону Генри, равновесная концентрация твердой фазы пропорциональна парциальному давлению газа  $p$

$$C_m = H_p, \quad (1.25)$$

где  $C_m$  – максимальная концентрация окислителя в газе для данного значения  $p$ ;  $H$  – постоянный коэффициент Генри. В неравновесном состоянии концентрация окислителя на поверхности твердой фазы меньше  $C_m$ . Поэтому поток  $F_1$  окислителя из объема газа-носителя к поверхности газ – окисел определяется разностью концентраций окислителя:

$$F_1 = h (C_m - C_0), \quad (1.26)$$

где  $h$  – коэффициент массопереноса газовой фазы;  $C_0$  – поверхностная концентрация окислителя.

Концентрация окислителя  $C_0$  на поверхности окисла зависит в первую очередь от температуры, скорости газового потока и растворимости окислителя в окисле. Для определения скорости роста окисла вместе с потоком  $F_1$  необходимо рассмотреть потоки окислителя в окисле  $F_2$  и на границе окисла с кремнием  $F_3$  (рис. 1.10).

Согласно закону Фика, поток окислителя через окисел определяется градиентом концентрации окислителя:

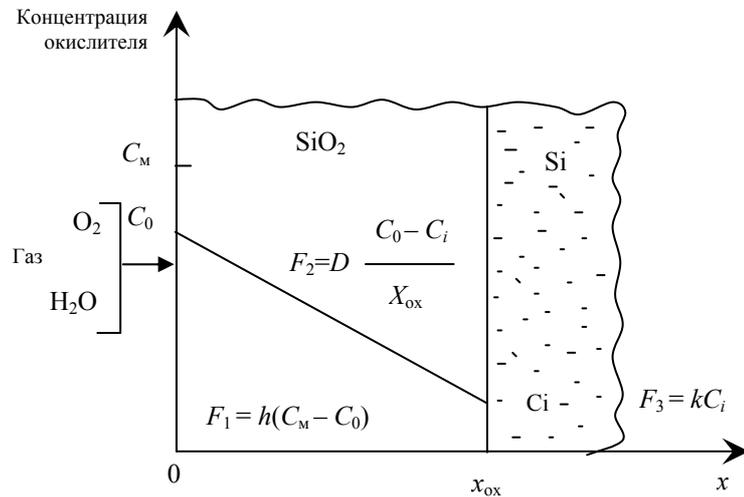


Рис. 1.10 Образование потоков в системе Si-SiO<sub>2</sub> при термическом окислении

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \approx D \frac{C_0 - C_i}{x_{ox}}, \quad (1.27)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии при данной температуре;  $C_i$  – концентрация окислителя в окисле на поверхности окисел – кремний при  $x = x_{ox}$ , мол/см<sup>3</sup>;  $x_{ox}$  – толщина окисла, мкм.

Поток  $F_3$ , соответствующий реакции окисления на границе окисел – кремний, зависит от постоянной скорости поверхностной химической реакции на поверхности  $k_s$  и определяется выражением

$$F_3 = k_s C_i. \quad (1.28)$$

В статическом состоянии все три потока должны быть равны, так что

$$F_1 = F_2 = F_3 = F. \quad (1.29)$$

Согласно (1.29), можно приравнять соотношения (1.27), (1.28) и выразить величины  $C_i$  и  $C_0$  через  $C_m$ :

$$C_i = \frac{C_m}{(1 + k_s/h + k_s x_{ox}/D)}, \quad C_0 = \left(1 + \frac{k_s x_{ox}}{D}\right) C_i. \quad (1.30)$$

Поток  $F_3$  (1.28) с учетом соотношений (1.30) можно записать в виде

$$F_3 = F = \frac{k_s}{1 + k_s/h + k_s x_{ox}/D} C_m. \quad (1.31)$$

Поток окислителя, достигающий поверхности окисел – кремний, описывается обыкновенным дифференциальным уравнением

$$N_i \frac{dx_{0x}}{dt} = F_3 = F, \quad (1.32)$$

где  $N_i$  – количество молекул окислителя, необходимое для образования окисла в единичном объеме.

Заметим, что, поскольку концентрация молекул  $\text{SiO}_2$  в окисле равна  $2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , для получения двуокиси кремния требуется концентрация молекул кислорода  $2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  или концентрация молекул воды  $4,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Соотношение между  $x_{0x}$  и  $t$  определяется интегрированием уравнения (1.32):

$$N_i \int_{-x_{0x}(0)}^{x_{0x}} \left(1 + \frac{k_s}{h} + \frac{kx_{0x}}{D}\right) dx = k_s C_M \int_0^t dt. \quad (1.33)$$

Решение уравнения (1.32) получается из (1.33) и записывается в виде

$$x_{0x}(t) = [(A/2 + x_{0x}(0))^2 + Bt - A/2]^{1/2}, \quad (1.34)$$

где

$$A = 2D(1/k_s + 1/h), \quad B = 2DC_M/N_i. \quad (1.35)$$

Соотношение (1.34) обычно записывается в канонической форме

$$x_{0x}^2(t) + Ax_{0x}(t) = B(t + \tau), \quad (1.36)$$

где

$$\tau = \frac{x_{0x}^2(0) + Ax_{0x}(0)}{B}. \quad (1.37)$$

Коэффициент  $B$  является параболическим коэффициентом скорости роста окисла, поскольку для больших времен окисления  $t \gg A^2/4B$

$$x_{0x} \approx (Bt)^{1/2} \approx \left(t^2 \frac{2DC_M}{N_i}\right)^{1/2}. \quad (1.38)$$

Для небольших времен окисления  $t \ll A^2/4B - \tau$  выполняется Линейное соотношение

$$x_{0x}(t) \approx \frac{B}{A}(t + \tau) \approx \frac{k_s C_M}{N_i}(t + \tau). \quad (1.39)$$

Здесь  $x_{0x}(0)$  – начальное значение толщины окисла при  $t = 0$ , причем  $x_{0x}(0) \approx 20 \text{ нм}$  для сухого кислорода и  $x_{0x}(0) \approx 0$  для влажного кислорода; отношение  $B/A$  – линейный коэффициент скорости роста окисла.

Для малых времен окисления, согласно (1.39), толщина окисла определяется постоянной скорости поверхностной реакции  $k_s$  и пропорциональна времени окисления. Для больших времен окисления, согласно (1.32), рост окисла пропорционален корню квадратному из времени окисления и коэффициента диффузии.

Модель роста толщины окисла, представленная соотношением (1.36), в целом удовлетворительно описывает процесс термического окисления во влажном и сухом кислороде и согласуется с экспериментальными зависимостями толщины окисла  $x_{0x}$  от времени окисления в потоке сухого и влажного кислорода в достаточно широком диапазоне температур и времен (рис. 1.11).

На рис. 1.12 представлена физическая интерпретация новых моделей процесса термического окисления с предполагаемым механизмом реакции на атомном уровне на границе раздела  $\text{Si-SiO}_2$ . Полагается, что по мере перемещения границы окисления в кремниевую подложку небольшой избыток атомов кремния будет присутствовать в каждой плоскости решетки. На границе раздела будет наблюдаться существенное несоответствие, в результате чего появятся значительные деформации (верхняя часть на рис. 1.12), на средней и нижней частях показаны

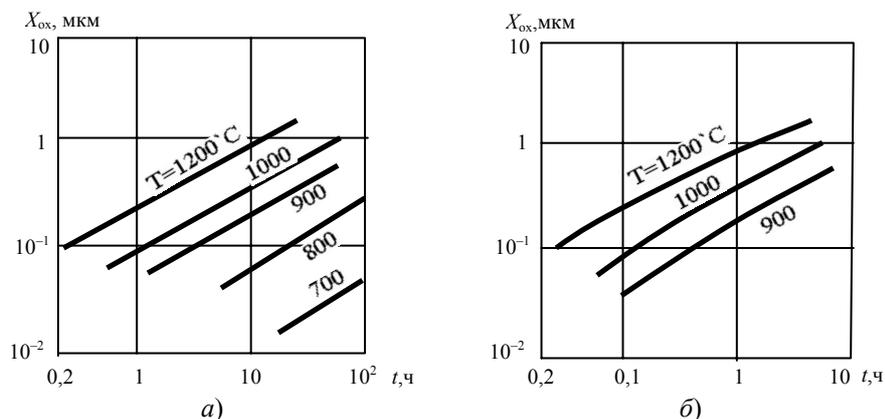


Рис. 1.11 Зависимость толщины окисла от времени и температуры термического окисления в сухом (а) и влажном (б) кислороде

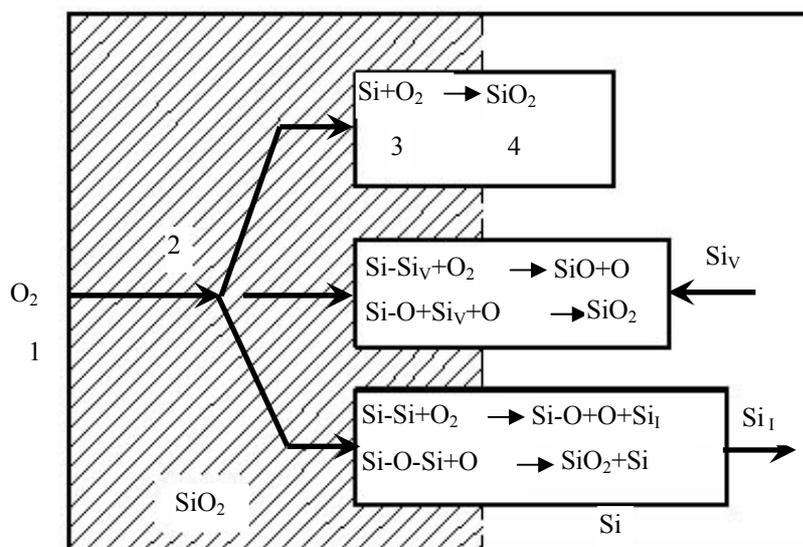


Рис. 1.12 Механизм реакции на атомном уровне на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> во время термического окисления:  
1 – газ; 2 – молекулярная диффузия; 3 – дислокации; 4 – деформации

реакции вакансионного и междузельного типов, которые обосновывают роль точечных дефектов в подложке. Место соединения кислорода с атомами кремния в решетке обеспечивается либо за счет вакансий, либо за счет внедренных атомов. Чтобы объяснить количественное увеличение скорости окисления, наблюдаемое в сильнолегированных подложках, была использована вакансионная реакция  $Si_V$ . Большое увеличение общей концентрации  $Si_V$  приводит к появлению  $n^+$ - и  $p^+$ -слоев, следствием чего является увеличение скорости окисления на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>.

Для объяснения увеличения коэффициента диффузии, наблюдаемого во время термического окисления даже на расстояниях более 10 мкм от границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>, в модели используется междузельная реакция  $Si_I$ . Реакция  $Si_I$  используется также для моделирования роста и уменьшения дефектов кристаллической структуры за счет окисления. В обоих случаях сделано допущение, что только небольшое количество ( $\ll 1\%$ ) атомов кремния типа  $Si_I$  с границы окисления перемещается в подложку. Важным этапом моделирования кинетики термического окисления является установление относительных реакций, показанных на рис. 1.12, хотя при соответствующих условиях, в которых выполняется процесс окисления, все три механизма могут играть главные роли.

В современных программах многоэтапного моделирования технологических процессов изготовления БИС используется дифференциальная форма линейно-параболического уравнения роста окисных пленок (1.36). Для каждого последующего приращения интервала времени рассчитывают коэффициенты  $B$ ,  $B/A$  с учетом характеристик подложки и окружающих условий, существующих в течение каждого временного шага.

В случае окисления влажным или сухим кислородом коэффициент  $B$  определяется выражением

$$B = B^i \left[ \frac{1}{2} (p_i + p_{i-1}) \right] [1 + \delta [f]_\varepsilon], \quad (1.40)$$

где  $B^i$  – собственно параболический коэффициент; другие параметры моделируют давление, введение примесей и зависимость  $B$  от паров HCl.

Аналогично, линейный коэффициент скорости при окислении водой представляется в виде

$$\frac{B}{A} = \left( \frac{B}{A} \right)^l \left[ \frac{1}{2} (p_i + p_{i-1}) \right] [1 + \gamma (V_n^i - 1)] \eta[\theta], \quad (1.41)$$

где  $(B/A)$  – собственно линейный коэффициент; другие параметры моделируют давление, введение примесей, HCl и зависимость  $B/A$  от ориентации кристаллов.

Экспериментально было найдено, что при окислении сухим кислородом коэффициент  $B/A$  имеет другую зависимость от давления и происходит «аномально» быстрое начальное окисление/

В этом случае

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} = & \left( \frac{B}{A} \right)^l \left[ \frac{1}{2} (p^{0,75}_i + p^{0,75}_{i-1}) \right] [1 + \gamma (V_n^i - 1)]^* \times \\ & \times [h(\theta)] \left[ 1 + k \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \right]. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Здесь последний член моделирует режим получения тонкого окисного слоя.

При окислении сухим кислородом коэффициенты  $B^i$  и  $(B/A)^i$  хорошо описываются отдельными процессами активации

$$B^i = C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad \left(\frac{B}{A}\right)^i = C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right), \quad (1.43)$$

где  $C_1 = 7,72 \cdot 10^2$  мкм<sup>2</sup>/ч;  $E_1 = 1,23$  эВ;  $C_2 = 6,23 \cdot 10^6$  мкм/ч;  $E_2 = 2,0$  эВ.

Физический процесс, определяемый коэффициентом  $B$ , представляет перенос окислителя через слой SiO<sub>2</sub>, а энергия активации 1,23 эВ соответствует диффузии O<sub>2</sub> в SiO<sub>2</sub>. Энергия активации 2 эВ для коэффициента  $B/A$  определяется разрывом связи Si–Si на границе раздела Si–SiO<sub>2</sub>, хотя, как показано на рис. 1.12, может рваться значительно больше связей.

При окислении влажным кислородом формулы для коэффициентов  $B^i$  и  $(B/A)^i$  имеют вид, аналогичный (1.43), но энергия активации каждого коэффициента изменяется при температуре 900...950 °С, как показано на рис. 1.13, причем для коэффициента  $B^i$   $C_1 = 4,2 \cdot 10^2$  мкм<sup>2</sup>/ч;  $E_1 = 0,78$  эВ при  $T > 950$  °С;  $C_1 = 1,7 \cdot 10^4$  мкм<sup>2</sup>/ч,  $E_1 = 1,17$  эВ при  $T < 950$  °С; для коэффициента  $(B/A)^i$   $C_2 = 1,77 \cdot 10^8$  мкм/ч,  $E_2 = 2$  эВ при  $T > 900$  °С;  $C_2 = 2,07 \cdot 10^6$  мкм/ч,  $E_2 = 1,6$  эВ при  $T < 900$  °С.

Экспериментально определено, что в пироженном влажном кислороде (соответствует воде под давлением 0,92 ат) линейный и параболический коэффициенты линейно пропорциональны давлению воды, как показано на рис. 1.13. При окислении сухим кислородом у коэффициентов  $B$ ,  $B/A$  также наблюдается линейная и квазилинейная зависимость от давления.

Увеличение коэффициентов  $B$  и  $B/A$  за счет HCl описывается с помощью подстроечных коэффициентов  $\eta$ ,  $\varepsilon$  в (1.40), (1.41), являющихся функциями температуры и концентрации.

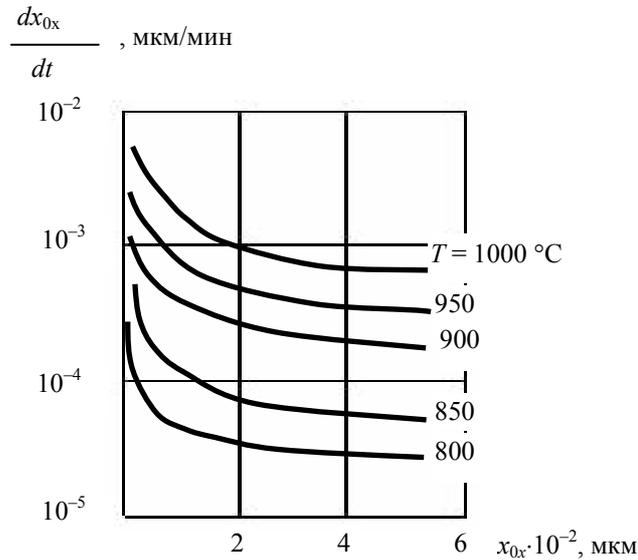
Наращивание очень тонких окисных слоев (<500 Å) в атмосфере сухого кислорода необходимо описывать с помощью модифицированного физического механизма, отличного от механизма при создании более толстых слоев. Экспериментально установлено, что скорость роста окисла увеличивается примерно на порядок для толщин окисных пленок менее 200 Å (рис. 1.14).

На сегодня удовлетворительного объяснения быстрой кинетики роста окисных пленок, других их электрофизических и оптических свойств не

существует. Однако большинство экспериментальных данных можно согласовать с адекватными эмпирическими данными, если скорость окисления на первоначальной стадии описывать соотношением<sup>^</sup>

$$\frac{dx_{0x}}{dt} = \frac{B}{2x_{0x} + A} + k \exp(-x_{0x}/L);$$

$$L = 70A, k = 7 \cdot 10^7 \exp(-2,35/kT). \quad (1.44)$$



**Рис. 1.14** Зависимость скорости окисления от толщины окисла и температуры для тонких слоев окисла кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$

Отметим, что при окислении во влажном кислороде аномальное возрастание скорости роста окисной пленки либо не наблюдалось, либо происходило при  $x_{0x} < 25 \text{ \AA}$ . Поскольку, на первоначальной стадии роста окисной пленки доминирующую роль играет линейный коэффициент  $B/A$ , этот процесс, отраженный соотношением (1.44), эквивалентен возрастанию коэффициента  $B/A$ . Характерная длина затухания  $L$  в (1.44) практически не зависит от температуры. Параметр  $k$  в (1.44) является функцией температуры при энергии активации 2,35 эВ для кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  и энергии активации 1,8 эВ для кремния с ориентацией  $\langle 110 \rangle$ .

С практической точки зрения для модификации коэффициента  $B/A$  можно использовать одноэкспоненциальную зависимость от пространственной, а не от временной переменной, что дает очень хорошее приближение к экспериментальным данным для толщин окисла более 50  $\text{\AA}$ . Комбинация эффектов окисла и сильного легирования дает следующее соотношение для коэффициента  $B/A$ :

$$\frac{B}{A} = \left( \frac{B}{A} \right)^i \left\{ [1 + \gamma(c_n - 1)] \left[ 1 + ke \frac{x}{L} \right] \prod_{i=1}^n \right\},$$

где включены члены, описывающие элементы тонкого окисла и сильного легирования. Член, произвольно обозначенный как произведение по  $i$ -му эффекту, предполагает необходимость учета парциального давления, ориентации, влияния HCl.

**Модели процессов диффузии под окисляющиеся поверхности.** Окисляющаяся граница раздела Si-SiO<sub>2</sub> инжектирует в кремниевую подложку избыточные атомы кремния (Si<sub>i</sub>). Это перенасыщение внедренных атомов вызывает рост дефектов кристаллической структуры и изменяет коэффициент диффузии.

Если влияние механизма внедренных атомов значительно, то полный коэффициент диффузии примесей можно записать в виде суммы эффективных коэффициентов диффузии, соответствующих механизмам вакансий и внедренных атомов, с учетом их относительного вклада в полную диффузию

$$D = D^V + D^I, \quad (1.45)$$

где  $D^V$ ,  $D^I$  – коэффициенты диффузии за счет вакансий и внедренных атомов соответственно.

При тепловом равновесии, отсутствии окисления для низколегированного кремния можно считать, что диффузия примеси за счет внедренных атомов составляет некоторую часть  $f_i$  от диффузии за счет вакансий:

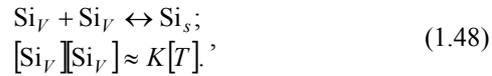
$$D_i = D_i^V + f_i D_i^V, \quad (1.46)$$

где оба выражения фактически входили в ранее приводимые уравнения для  $D_i$  (см. (1.23)). При более общих условиях коэффициенты  $D^V$  будут возрастать при увеличении концентрации вакансий  $Si_V$  (например, при легировании примесью),  $Si_I$ . Таким образом, имеем.

$$D = D^V + f_i D_i^V \frac{[Si_I]}{[Si_I]_i}, \quad (1.47)$$

где  $[Si_I]_i$  – концентрация внедренных атомов кремния при отсутствии окисления, а  $[Si_I]$  – концентрация во время окисления.

В дополнение к независимым эффектам, определяющим концентрацию  $Si_V$  и  $Si_I$  в процессе легирования или окисления, вероятно также, что эти две группы взаимодействуют между собой через реакцию



где  $Si_S$  представляет атом решетки кремния, а коэффициент  $K$  зависит от температуры  $T$ .

Применение уравнений типа (1.47) к данным окислительного усиления диффузии показало, что избыточная концентрация  $Si_I$  ведет себя как  $(dx_{0x}/dt)^n$ , где  $dx_{0x}/dt$  – скорость окисления, а  $n$  – эмпирически заданная постоянная. Значения  $n$  колеблются от 0,3 до 1,0 с наибольшим группированием в диапазоне 0,4...0,5. В технологических программах используется обычно значение  $n \approx 0,5$ .

Экспериментально было также установлено, что присутствие во время окисления HCl уменьшает эффект окислительного усиления диффузии. Хлор на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> вступает в реакцию с кремнием, в результате чего генерируются  $Si_V$  или расходуются  $Si_I$ . Уменьшение эффекта окислительного усиления диффузии пропорционально  $(p_{HCl})^{0,5}$ , где  $p_{HCl}$  – парциальное давление HCl.

Объединив все эти эффекты, получим выражения для коэффициентов диффузии примесей:

$$D_N = D^V + f_i D_i^V \frac{[Si_V]_i}{[Si_V]}; \quad (1.50)$$

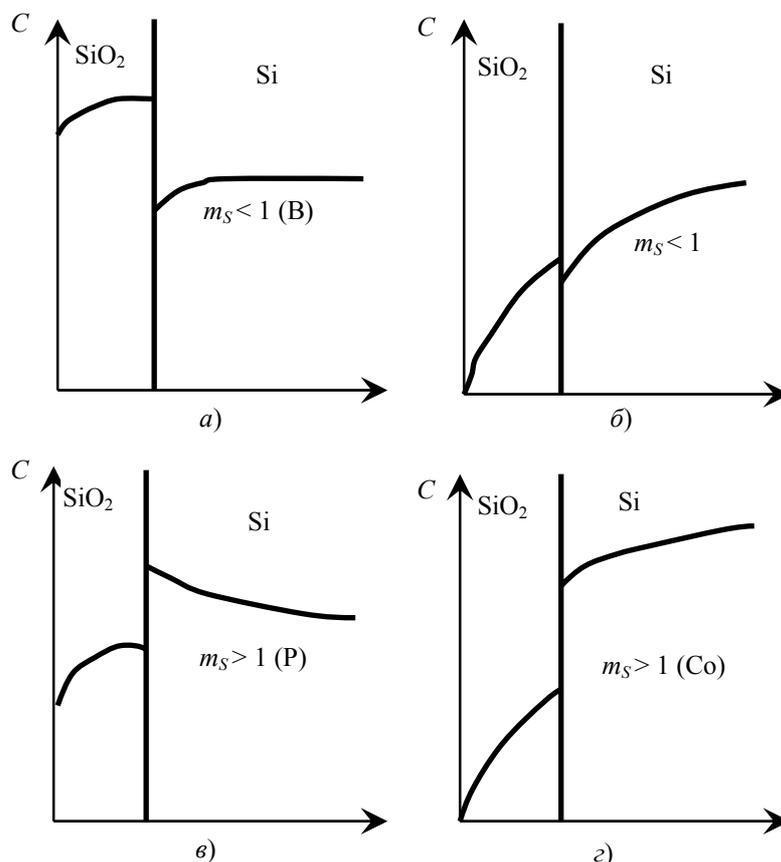
$$\Delta D_{0x} = f_i D_i^V \frac{[Si_V]_i}{[Si_V]} \left( \frac{dx_{0x}}{dt} \right)^{0,5} \frac{k_1(T) \exp\left(-\frac{x}{L_i}\right)}{\rho [1 + k_2(T)] p_{HCl}^{0,5}}. \quad (1.51)$$

Коэффициент диффузии легко разделить на две компоненты. Первая компонента  $D_N$  представляет собой коэффициент диффузии примеси в отсутствие окисления. Она состоит из коэффициента  $D^V$ , определяющего роль вакансий в диффузии, и члена, определяющего вклад в диффузию внедренных атомов. В действительности  $D_N$  очень хорошо моделируется полностью на основании механизма вакансий. Если значение  $f_i$  мало, то вклад внедренных атомов в диффузию сравнительно невелик, особенно в условиях примесного легирования, когда возрастают  $D^V$  и  $[Si_V]$ . Однако в режиме окисления к общему коэффициенту диффузии добавляется компонента  $\Delta D_{0x}$ , соответствующая вкладу в диффузию механизма внедренных атомов. Это окислительное усиление диффузии в зависимости от условий окисления может даже превосходить  $D_N$ . Коэффициент  $\rho$  определяет наблюдаемую разницу эффектов окислительного усиления диффузии для кристаллографических направлений  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ .

#### 1.4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

При моделировании полного технологического процесса изготовления полупроводниковых структур БИС приходится сталкиваться с большим количеством физико-химических явлений, протекающих на самых разно-

образных границах раздела Si–SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>–вакуум, Si–диффузانت в газовой фазе и т.д. Механизмы и кинетические особенности этих процессов довольно сложны и детально пока не изучены. В общем случае моделирования многослойных полупроводниковых структур необходимо рассмотреть перенос или перераспределение (сегрегацию) примесей через границы раздела; соответствующих материалов и областей и далее точно спрогнозировать результирующие потоки примесей. Эффекты сегрегации, возникающие в системе Si–SiO<sub>2</sub>, пояснены качественными концентрационными зависимостями от координаты для различных типов диффузии и материалов (рис. 1.15), где  $m_s$  – коэффициент термической равновесной сегрегации, больший или меньший



**Рис. 1.15 Эффекты перераспределения примесей:**

*a* – медленный диффузонт в SiO<sub>2</sub> (бор); *б* – быстрый диффузонт в SiO<sub>2</sub>; *в* – медленный диффузонт в SiO<sub>2</sub> (фосфор); *з* – очень быстрый диффузонт в SiO<sub>2</sub> (галлий) единицы и зависящий от параметров технологического режима, типа решетки полупроводника и др. В случае легирования подложки фосфором, мышьяком и сурьмой концентрация атомов на границе раздела увеличивается, а при легировании бором происходит обеднение приповерхностной области.

Как правило, точное описание физико-химических процессов переноса и сегрегации требует решения сложных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с большим количеством параметров, значения которых известны лишь приближенно для конкретных граничных процессов. С другой стороны, большинство граничных процессов (за исключением сегрегации) не очень сильно влияют на окончательное распределение примесей в полупроводниковых структурах, поэтому они могут быть рассчитаны с помощью более простых аналитических моделей. Наиболее простым, но весьма эффективным подходом к численному моделированию граничных процессов, ориентированных на расчет многоэтапных технологических процессов, является описание перемещения границы раздела кинетической моделью первого порядка.

Данный способ основан на использовании потоков, описывающих массоперенос через границу областей 1 и 2 кинетическим  $i$ -уравнением первой степени

$$F_{1,2} = b(C_1 - C_2)/m_s, \quad (1.52)$$

где  $b$  – коэффициент поверхностного массопереноса (в единицах скорости);  $C_1, C_2$  – концентрации диффузанта в областях 1 и 2.

Изменением коэффициентов в уравнении (1.52) можно с удовлетворительной точностью моделировать разнообразные граничные процессы.

1 Испарение из Si или SiO<sub>2</sub> моделируется уравнением (1.52) при  $C_1 = 0, m_s = 1$  и константой испарения  $b = V_{ev}(T)$ , определяемой экспериментально. Так как в ряде экспериментов получена примерно одинаковая величина  $V_{ev}$  для фосфора и бора, то в технологических программах принята единая константа испарения для всех диффузантов при испарении с поверхности Si и SiO<sub>2</sub>:  $V_{ev} = 6,6 \cdot 10^{-3} (-3,7/kT)$  см/с.

2 Загонка из источника с постоянной поверхностной концентрацией моделируется уравнением (1.52) при  $m_s = 1, b \rightarrow \infty$ , при этом концентрация  $C_1$  полагается равной постоянной поверхностной концентрации. Условие  $b \rightarrow \infty$  в расчетах заменяется достаточно большим значением параметра  $b$ . Использование уравнения (1.52) означает быстрое установление равенства  $C_1 = C_2$ . Однако необходимо иметь в виду, что решение уравнения диффузии (1.14) с граничным условием первого рода ( $C_1 = C_2$ , без установления) сопряжено с трудностями обеспечения сходимости итерационного процесса при низких температурах диффузии.

3 Для неподвижной границы раздела Si–SiO<sub>2</sub> в уравнении (1.52)  $m_s$  представляет собой экспериментально определяемый коэффициент сегрегации. На основании экспериментов для фосфора и мышьяка получен коэффициент  $m_s = 50$ , для бора – зависимости  $m_s(T)$ : при окислении в сухом кислороде  $m_s = 13,4 \cdot \exp(-0,33/kT)$  и во влажном кислороде с различной ориентацией  $m_s \langle 111 \rangle = 65,2 \cdot \exp(-0,66/kT)$ ,  $m_s \langle 100 \rangle = 104 \cdot \exp(0,66/kT)$ . Отметим, что процесс окисления для диффундирующего бора можно считать важным уже при небольших следах паров воды.

На основании экспериментальных исследований получено, что коэффициент  $b$ , по крайней мере для бора, значительно больше скорости роста окисной пленки  $v_{ox}$  даже в начале окисления. Поэтому для донорной примеси целесообразно выбрать  $b = 0,1$  м/с, причем выбор достаточно большого значения  $b$  слабо влияет на результаты моделирования.

4 Для движущейся границы раздела Si–SiO<sub>2</sub> вместе с потоком (1.52) необходимо дополнительно учитывать еще один поток, вызванный увеличением объема SiO<sub>2</sub> по сравнению с объемом кремния Si, затраченного на его образование

$$F_b = -v_{ox}(C_1 - \gamma C_2). \quad (1.53)$$

В (1.53)  $v_{ox}$  – скорость движения;  $\gamma$  – коэффициент отношения объемов Si и SiO<sub>2</sub>:  $\gamma = Q_{Si}/Q_{SiO} = 0,44$ .

Детали использования потока (1.53) вместе с основным потоком (1.52) в случае движущейся границы раздела Si–SiO<sub>2</sub> будут рассмотрены ниже.

5 В случаях роста эпитаксиальной пленки и перераспределения примеси в скрытом слое собственно эпитаксиальный процесс описывается простой моделью с двумя параметрами: скоростью роста; пленки УЭП и средней концентрацией примеси в пленке. Более важным и актуальным в технологии является моделирование перераспределения примеси в скрытом  $n^+$ -слое в процессе высокотемпературной эпитаксии, так называемое размытие скрытого слоя. Для этого в модели на границе раздела газ–эпитаксиальная пленка используются два потока аналогично (1.52), (1.53), а именно (рис. 1.16): поток испарения примеси

$$F_3 = v_{ev}(k_s C_1 - C_2), \quad (1.54)$$

где  $k_s$  – поверхностный коэффициент сегрегации; поток, вызванный движением границы раздела газ–эпитаксиальная пленка,

$$F_B = v_{эп}(C_1 - C_2). \quad (1.55)$$

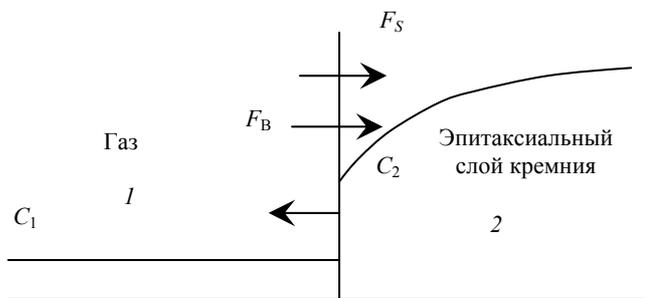


Рис. 1.16 Модель массопереноса через границу раздела двух сред при моделировании процесса эпитаксии

Численные методы решения в случае движущейся границы раздела с использованием потоков, описываемых выражениями (1.54), (1.55), будут рассмотрены ниже.

### 1.5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭПИТАКСИИ

Как известно, эпитаксиальные слои являются неотъемлемой частью биполярных полупроводниковых структур и приобретают все большее распространение и значимость в МОПТ. Для БИС, в первую очередь для сверхскоростных БИС, наиболее актуальна разработка тонкослойных субмикронных БТ, способных работать с максимальными скоростями переключения в режиме высоких и сверхвысоких плотностей тока. Для разработки таких интегральных БТ необходимо получать прецизионные эпитаксиальные слои с заданной стабильной концентрацией. Однако создание эпитаксиальных слоев с равномерным легированием может оказаться чрезвычайно затруднительным из-за неравномерности распределения легирующего вещества на начальной границе эпитаксиальный слой–подложка. Данная ситуация иллюстрируется на рис. 1.17, где качественно представлены нежелательные эффекты «размытия» соответствующих полупроводниковых слоев и нарушения равномерного легирования эпитаксиальных слоев в ходе высокотемпературных технологических операций.

В технологических программах желательно иметь возможность моделирования эпитаксиальных процессов, позволяющих реализовать однородные и неоднородные профили распределения примесей.

Рассмотренный способ моделирования граничных процессов «размытия» скрытого слоя в БТ на основе кинетических уравнений двух потоков не всегда характеризуется удовлетворительной точностью, особенно для полупроводниковых структур с тонкими эпитаксиальными слоями.

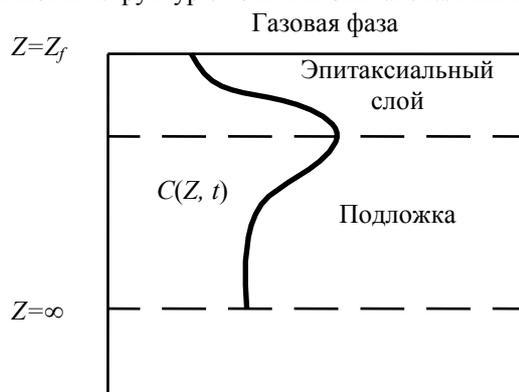


Рис. 1.17 Влияние эффекта автодиффузии на профиль распределения примеси

В качестве примера, поясняющего модель легирования эпитаксиальных слоев, рассмотрим процесс роста слоев кремния из смеси силана  $\text{SiH}_4$  с водородом. Источником легирующей примеси служит арсин  $\text{AsH}_3$ . Для расчета термического перераспределения примеси в объеме структуры в процессе роста эпитаксиального слоя используется одномерное уравнение диффузии (1.18), решаемое для области  $\infty > Z > Z_f$  (рис. 1.18):

$$\frac{\partial C(Z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left( D \frac{\partial C}{\partial Z} \right). \quad (1.56)$$

Решение уравнения (1.56) удовлетворяет начальным и граничным условиям:

$$C(Z,0) = f_1(Z), D \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0, D \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{z \rightarrow z_f} = f_2(t), \quad (1.57)$$

где функция  $f(t)$  описывает диффузионный профиль распределения примеси перед эпитаксиальным наращиванием, граничное условие

$D \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0$  означает равенство нулю потока примесных атомов на

большом расстоянии от подложки. Последнее граничное условие (1.57) учитывает, что в ходе эпитаксиального роста диффузионный поток примесных атомов внутрь растущего слоя на границе раздела газ–кристалл является функцией времени. Выражение для функции получается из математического описания механизма захвата примеси решеткой кремния в процессе роста эпитаксиального слоя.

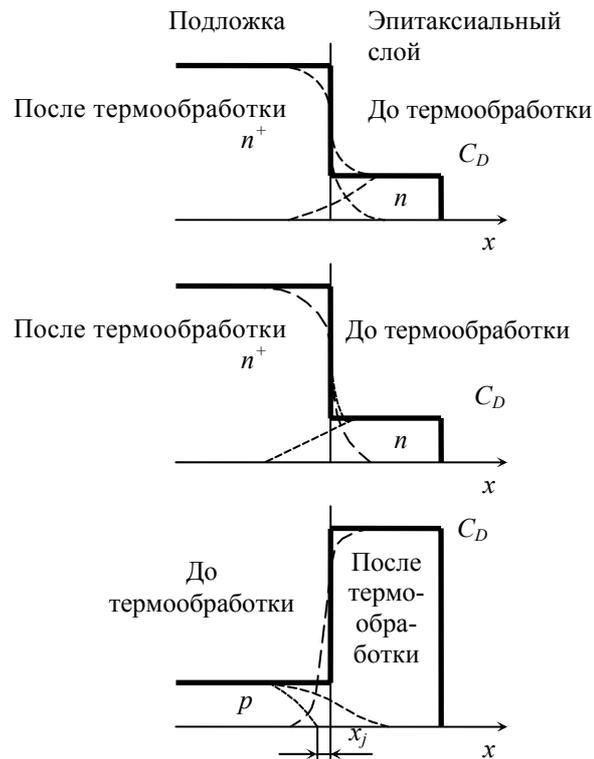


Рис. 1.18 К объяснению процесса роста эпитаксиального слоя

Последовательность процессов, происходящих в газовой фазе эпитаксиального реактора, включает в себя такие основные этапы:

- принудительный массоперенос арсина от входа в камеру к области эпитаксиального наращивания;
- массоперенос молекул арсина из основного газового потока через граничный слой к поверхности, где происходит эпитаксиальное наращивание;
- диссоциацию молекул арсина посредством газофазных химических реакций на мышьяксодержащие частицы;
- адсорбцию мышьяксодержащих частиц на поверхности;
- химическую диссоциацию арсина в адсорбированном слое;
- диффузию на поверхности и встраивание адсорбированных атомов As в наращиваемый эпитаксиальный слой;
- зарастание встроенных в решетку атомов As за счет последующего подхода атомов Si в процессе наращивания;
- десорбцию водорода с поверхности.

Для последовательности процесса эпитаксиального наращивания граничное условие (1.57) можно записать в виде

$$D = \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{z=z_f} = f_2(t) = -k_{mf} \left[ P_{Do} \frac{-C(Z_x)}{k_p} \right] + gC(Z_f) + k_A \frac{\partial C(Z_f)}{\partial t}. \quad (1.58)$$

Здесь  $k_{mf}$  – кинетический коэффициент, связанный с механизмом, определяющим процесс захвата решеткой легирующей примеси;  $p_{Do}$  – парциальное давление на входе;  $C(Z_f)$  – концентрация легирующей примеси на границе раздела фаз;  $k_p$  – коэффициент сегрегации, связывающий концентрацию легирующей примеси в эпитаксиальном слое с концентрацией атомов легирующей примеси в газовой фазе;  $k_A$  – коэффициент, связывающий концентрацию легирующей примеси в эпитаксиальном слое с концентрацией атомов этой примеси в адсорбированном слое.

Первый член в правой части уравнения (1.58) описывает поток легирующих атомов, адсорбирующихся на поверхности (этапы 4 – 6). Второй член определяет скорость уменьшения концентрации атомов легирующей примеси в адсорбированном слое. Третий член соответствует диффузии атомов легирующей примеси.

## 1.6 МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ФИЗИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

**Модель подвижности основных носителей заряда.** Подвижность основных носителей заряда определяется несколькими механизмами рассеяния. Относительно высокая подвижность слаболегированных областей возникает вследствие рассеяния на фононах и дефектах и несколько снижается из-за дополнительного кулоновского рассеяния на атомах ионизированной примеси. При небольших концентрациях легирующих примесей широко используют эмпирическое выражение, хорошо согласуемое с большинством экспериментальных данных по подвижности носителей

$$\mu_{n,p}(C) = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (C_T/C_D)^2}. \quad (1.58)$$

Здесь  $C_T = C_A + C_D$  – полная концентрация легирующих примесей, причем для электронов  $\mu_{\max} = 1360 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{С}^{-1}$ ,  $\mu_{\min} = 92 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{С}^{-1}$ ,  $C_0 = 1,3 \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\alpha = 0,91$ , для дырок значения величин те же, что и для электронов  $520, 65, 2,4 \dots 10^{17}, 0,61$ .

Однако при высоких концентрациях носителей заряда из-за эффекта дополнительного рассеяния на подвижных носителях происходит некоторое снижение подвижности, примерно на 20...40 % при плотностях тока  $J \geq 3 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ .

Эффект рассеяния на подвижных носителях заряда можно ввести в соотношение (1.58). Такой подход обосновывается тем, что снижение подвижности от рассеяния на ионизированных примесях и подвижных носителях обусловлено механизмом кулоновского взаимодействия. Например, результаты экспериментов для значительных концентраций легирующих примесей в большинстве случаев описываются выражением (1.58), где  $C_T = 0,34(C_A + C_D) + 0,66(n + p)$ , с использованием приведенных выше коэффициентов.

Зависимость подвижности от напряженности электростатического поля описывается соотношением

$$\mu_{\text{ст}} = \frac{\mu_0}{\left[1 + (E/\mu_0 v_a)^\beta\right]^{1/\beta}}, \quad (1.59)$$

где  $\mu_0$  – подвижность при слабых полях;  $\beta_n = 2$ ;  $\beta_p = 1$ ;  $v_a = v_{a0}/[1 + 0,8 \exp(T(K)/600)]$ , причем максимальные скорости носителей заряда  $v_{a0} = 1,1 \dots 10^7 \text{ см/с}$ ,  $v_{a0}(p) = 9,5 \cdot 10^6 \text{ см/с}$  не зависят от концентрации примесей.

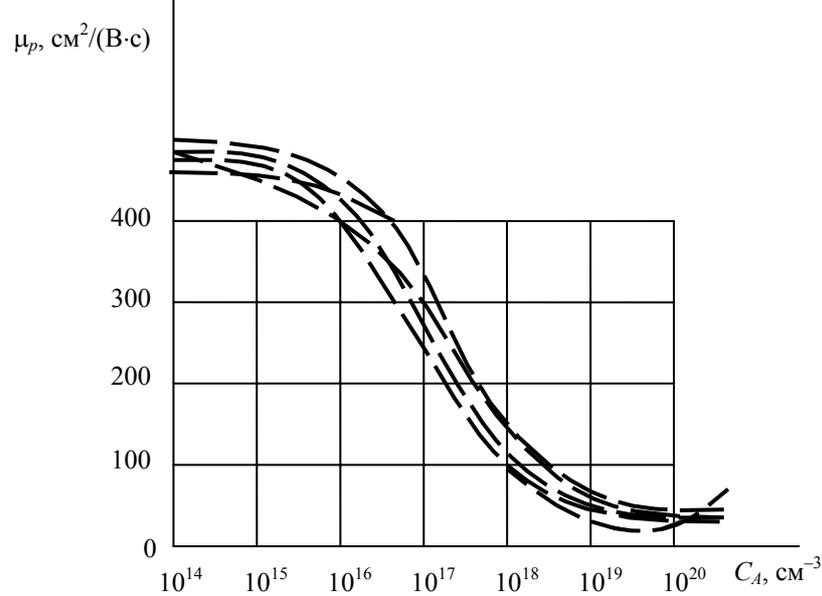
Для физико-топологического (ФТ) – расчета полупроводниковых структур с произвольными уровнями легирования в различных температурных режимах использовалось обобщенное соотношение для подвижности основных носителей с учетом рассеяния на ионизированной примеси, подвижных носителях заряда и полевого члена:

$$\mu^{-1} = \mu_{\text{ст}}^{-1} + \mu_{\text{cs}}^{-1} + (E/v_s)^3; \quad (1.60)$$

$$\mu_{ct} = \mu_1 T_n^{-0,57} + \frac{\mu_2 T_n^{-2,33}}{1 + [C_0 T_n^{-2,4} (C_D + C_A)^{\alpha T} n^{-0,146}]}, \quad (1.61)$$

$$\mu_{cs} = \frac{(pn)^{1/2}}{1,43 \cdot 10^{20}} \ln \left( 1 + \frac{4,5 \cdot 10^{11}}{(pn)^{1/3}} \right), \quad T_n = T(K)/300. \quad (1.62)$$

В выражениях (1.60) – (1.62) использованы параметры  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $C_0$  (см<sup>-3</sup>),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\nu_s$ , которые имеют следующие значения: для электронов 88, 1268,  $7,92 \cdot 10^{-18}$ , 088, 1/2,  $1,1 \cdot 10^7$ , для дырок соответственно 54,3, 405,  $427 \cdot 10^{-18}$ , 0,88, 1,  $1,03 \cdot 10^7$ .

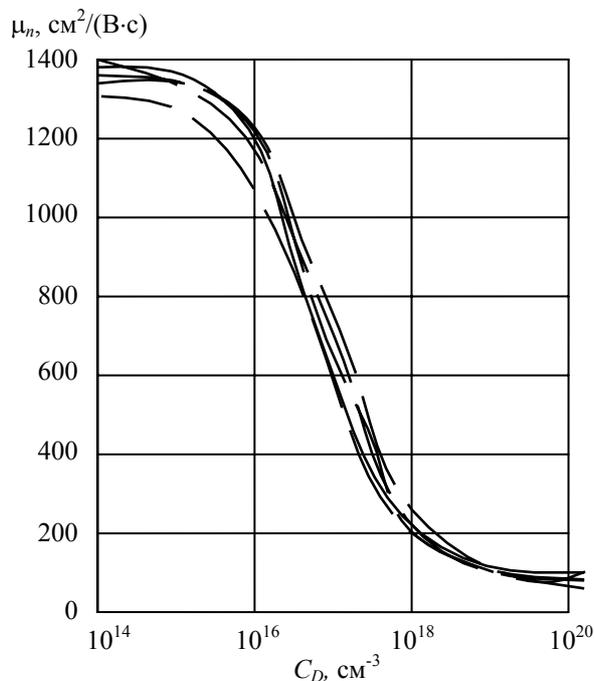


**Рис. 1.19** Зависимости подвижности дырок от концентрации акцепторной примеси для ряда моделей электрофизических параметров

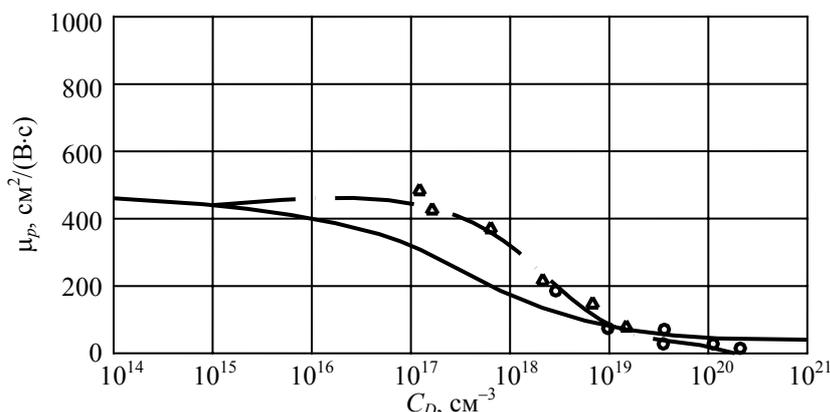
На рис. 1.19, 1.20 для сравнения приведены зависимости подвижности основных носителей заряда от соответствующих концентраций примесей, обнаруживающие примерно одинаковый ход кривых (особенно для  $\mu_n$ ) в широком диапазоне концентрации для  $T = 293$  К.

В большинстве ФТ-расчетов до недавнего времени в связи с отсутствием надежных экспериментальных данных полагалось примерное равенство подвижностей основных и неосновных носителей заряда.

Модель подвижности неосновных носителей заряда. На рис 1.21 представлены экспериментальные зависимости подвижности неосновных носителей заряда (дырок) и показано, что в области средней концентрации  $10^{15} \leq C_D \leq 10^{16}$  см<sup>-3</sup> она может быть несколько выше подвижности основных носителей, а в области очень высокой концентрации  $C_D \geq 10^{20}$  см<sup>-3</sup> – существенно ниже. Первое отличие объясняется эффектом экранирования основных носителей заряда и неодинаковым рассеянием носителей на примесных атомах. При ФТ-моделировании полупроводниковых структур обобщенным выражением для подвижности носителей (1.60) в члене рассеяния на ионизированной примеси можно подстроить (несколько уменьшить) коэффициенты  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  с целью совпадения модельных и экспериментальных зависимостей подвижностей неосновных носителей заряда.



**Рис. 1.20** Зависимости подвижности электронов от концентрации донорной примеси для ряда моделей электрофизических параметров



**Рис. 1.21** Зависимости подвижности дырок от концентрации акцепторов (сплошная кривая) и доноров (штрихпунктир)

Для объяснения отличия подвижностей основных и неосновных носителей заряда в полупроводнике с высокой концентрацией развита феноменологическая модель.

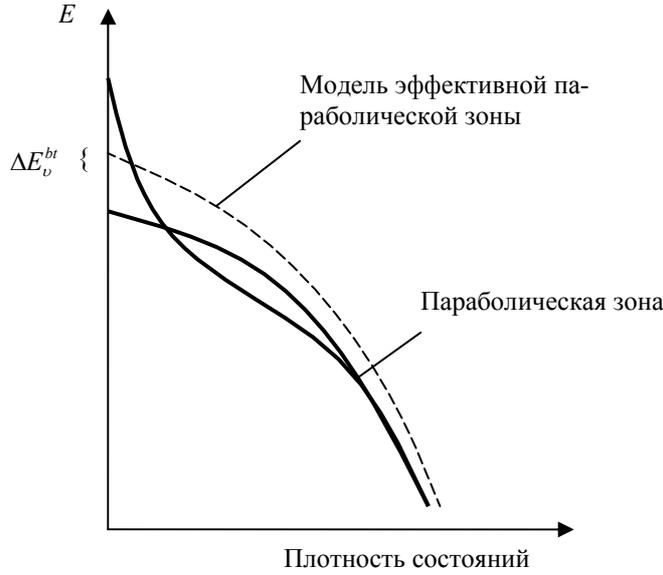
Суть уменьшения  $\mu_p(C_D)$  при высоких концентрациях  $C_D$  заключается в:

1) увеличении эффективной массы  $m_p^*$  в условиях переноса дырок в сильнолегированном кремнии, более похожем на аморфный, нежели на кристаллический полупроводник;

2) уменьшении характеристического времени рассеяния за счет возрастания роли «ловушечных» центров в сильнолегированном кремнии, когда «хвостовые эффекты» функции распределения приводят в разупорядоченной кристаллической решетке к высокой локализации «ловушечных» центров, инициирующих интенсивный захват неосновных носителей заряда (рис. 1.22). Модель выделяет на первый план влияние эффекта сильного легирования (ЭСЛ) на движение неосновных носителей заряда при практически пренебрежимом влиянии ЭСЛ на процесс переноса заряда основными носителями.

Для данной концентрации  $C_D = n$  в  $n$ -области полупроводника плотность захваченных «ловушечными» центрами дырок  $p_t$  относительно плот-

ности дырок  $p$  определяется смещением  $\Delta E_v^{bt}$  (рис. 1.22).



**Рис. 1.22** Образование «хвостов» валентной зоны в сильнолегированном кремнии для описания зависимости захваченных «ловушечными» центрами дырок

Оценку эффективной подвижности неосновных носителей заряда (дырок) проведем следующим образом. Плотность дырочного тока для сильного легирования полупроводника описывается обобщенным соотношением с включением эффективной подвижности дырок  $\mu_{\text{эф}}^p$ :

$$J_p = p\mu_{\text{эф}}^p \nabla E_{Fp}, \quad (1.63)$$

где  $\mu_{\text{эф}}^p$  определяется из выражения

$$p\mu_{\text{эф}}^p = p_i\mu_{pt} + (p - p_i)\mu_p(C_D), \quad (1.64)$$

в котором учитываются поток захватываемых дырок с малым коэффициентом подвижности  $\mu_t$  и поток незахватываемых дырок с коэффициентом подвижности, идентичным для основных и неосновных носителей заряда  $\mu_p(C_D) = \mu_n(C_D)$ .

Для параболической зонной структуры неосновные носители заряда (дырки) невырождены и описываются с помощью статистики Больцмана:

$$p_i = N_v \exp\left[\frac{E_{v\text{эф}} - E_{Fp}}{kT}\right] - N_v \exp\left[\frac{E_{v\text{эф}} - E_v^{bt} - E_{Fp}}{kT}\right] = p \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E_v^{bt}}{kT}\right)\right]. \quad (1.65)$$

Подстановка выражения (1.65) в (1.64) дает возможность оценить  $\mu_{\text{эф}}^p$ :

$$\mu_{\text{эф}}^p = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E_v^{bt}}{kT}\right)\right] \mu_{pt} + \exp\left(-\frac{\Delta E_v^{bt}}{kT}\right) \mu_n(C_D). \quad (1.66)$$

При  $C_D < 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$   $\mu_{\text{эф}}^p \gg \mu_{pt} \sim 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . При  $T = 300 \text{ К}$  формула (1.66) упрощается и отношение коэффициентов подвижности неосновных и основных носителей заряда записывается в виде

$$\frac{\mu_{\text{эф}}^p}{\mu_n(C_D)} \approx \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{kT}\right) \mu_n(C_D). \quad (1.67)$$

Диапазон действия данной феноменологической модели составляет  $5 \cdot 10^{19} \dots 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Модель позволяет не только корректно связать коэффициенты подвижности основных и неосновных носителей заряда с помощью соотношений (1.60) – (1.62), (1.67), но и получить однозначное толкование результатов экспериментальной идентификации параметров  $\Delta E_g^{\text{оп}}$ ,  $\Delta E_g^{\text{эл}}$ ,  $\mu_p(C_D)$ ,  $\mu_n(C_D)$ ,  $\mu_{\text{эф}}^p$  в сильнолегированном полупроводнике. Феноменоло-

гическая модель позволяет также корректно привести в соответствие соотношения для коэффициентов диффузии основных и неосновных носителей

$$D_{n,p} = \frac{kT}{q} \mu_{n,p} \text{ и, кроме того, уточнить времена жизни } \tau_{n,p} \sim L^2/D_{n,p} \text{ для}$$

экспериментов в сильнолегированном кремнии, основанных на измерении диффузионной длины  $L$  неосновных носителей заряда.

**Модель сужения «электрической» ширины запрещенной зоны кремния.** Для расчета электрических характеристик биполярного транзистора в дальнейшем будут использованы значения «электрической» ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g^{\text{эл}}$  (просто  $\Delta E_g$ ), что отражено в рассмотренной модели искажений энергетической зоны. Поскольку в различных экспериментах получен довольно значительный разброс величин  $\Delta E_g$  кроме инструментальных погрешностей важно выявить принципиальные причины физико-технологического разброса. Влияние разных статистик, применяемых при обработке экспериментальных данных  $\Delta E_g$ , отражено в соотношениях Больцмана для электронов и дырок с соответствующим пересчетом значений  $\Delta E_g$ , экспериментально определенных в электрических измерениях. К другим вопросам коррекции  $\Delta E_g$ , вытекающим из условий опыта, следует отнести технологический фактор, связанный с искажением кристаллической решетки при сильном легировании полупроводника. Имеется два физико-технологических эффекта, связанных с искажениями кристаллической решетки при сильном легировании; перенасыщение легирующими атомами и нарушение, вызванное имплантацией примеси. Если напряжение решетки из-за перенасыщения легирующими атомами снимается в основном соответствующим режимом отжига, то искажение решетки после диффузии из ионо-имплантированных слоев не снимается стандартными процессами отжига. Причем сужение ширины запрещенной зоны в сильнолегированных искаженных решетках кремния ( $C_{A,D} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) соответствовало величине  $D_{\text{max}} = 32 \text{ мэВ}$ . Использование величины  $D(C_{A,D}, T)$ , связанной с нерегулярностями в распределении результирующей примеси при соответствующих технологиях формирования сильнолегированных областей (без имплантации  $D=0$ , с имплантацией  $20 \leq D \leq 32 \text{ мэВ}$ ), позволяет трансформировать выражение для ширины запрещенной зоны в более общее

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{\text{эл}} + S - D(C, T), \quad (1.68)$$

где  $S$  определяется статистикой носителей, а  $D$  – рассмотренными нерегулярностями; величина  $D$  является функцией дозы имплантации.

Отметим, что составляющие  $S$  и  $D$  в (1.68) носят компенсирующий характер, однако вследствие значительной разности  $S - D \approx 10 \dots 40 \text{ мэВ}$  ими нельзя пренебрегать для выявления сути разброса имеющихся экспериментальных данных.

Для того чтобы установить некоторую аппроксимирующую функцию  $\Delta E_g(C_{A,D})$ , сделаем ряд замечаний. Наиболее достоверными результатами экспериментальной идентификации  $\Delta E_g$  являются данные на структурах с тонкими диффузионными слоями, для которых наблюдается хорошее согласование с экспериментом [1]; кроме того, для большинства из них имеется согласование времен жизни носителей заряда. Таким образом, эмпирическая аппроксимация  $\Delta E_g$

$$\Delta E_g = q \left( A + (A^2 + 0,5)^{1/2} \right) \text{ мэВ}, \quad (1.69)$$

где

$$A = \begin{cases} \ln p/10^{17}, & \text{Si } p\text{-типа;} \\ \ln n/1,5 \cdot 10^{17}, & \text{Si } n\text{-типа,} \end{cases}$$

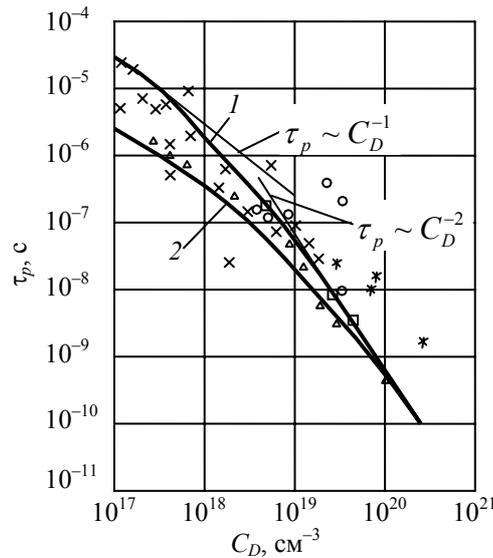
скорректированная с учетом выражения (1.68).

**Зависимости времен жизни электронов и дырок.** Зависимости времен жизни электронов и дырок  $\tau_n$  и  $\tau_p$ , определенные разнообразными методами для широкого диапазона концентраций примеси, приведены на рис. 1.23. Так как интегральная скорость рекомбинации достаточно хорошо аппроксимируется двумя типами рекомбинации (ШРХ и Оже) [1], на зависимости  $\tau_p(C_D)$  можно выделить две модельные характеристики:  $\tau_p \sim C_D^{-1}$

<sup>1</sup> для  $C_D < (1...2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $\tau_p \sim C_0^{-2}$  для  $C_D \geq (1...2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , описываемые указанными механизмами рекомбинации. Для описания зависимости  $\tau_p \sim C_D^{-\alpha}$ ,  $\alpha = 0,3...0,6$  предложена феноменологическая модель единого дефектного уровня в невырожденном кремнии, где определение плотности дефектов основано на законе действующих масс в состоянии термодинамического равновесия с преобладающей температурой образования дефектов. Данная модель описывается полуэмпирическими соотношениями

$$\tau_{n,p} = \tau_{\min} + \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{\left[1 + \frac{C_r}{C_A + C_D}\right]^\alpha}, \quad \tau_{n,p}^0 = \frac{\tau_{n,p}^0}{\left[1 + \frac{C_r}{C_A + C_D}\right]^\alpha}, \quad (1.70)$$

где  $\tau_{\max}$ ,  $\tau_{\min}$  – характеристические времена жизни;  $\tau_{n,p}^0$  – времена жизни электронов и дырок, измеренные при концентрации  $C_r$ , для которых получено корректное теоретическое обоснование.



**Рис. 1.23** Модельные (кривые 1, 2) и экспериментальные зависимости времен жизни дырок от концентрации донорной примеси ( $T = 300 \text{ К}$ ). Для кривой 2 плотность дефектов увеличена на порядок. Экспериментальные зависимости изображены крестиками и кружочками

Из рис. 1.23 видно, что значения коэффициентов  $\alpha = 0,3...0,5$  хорошо согласуются с экспериментальными данными  $C < (1...2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Отметим, что времена жизни при ШРХ-рекомбинации существенно зависят от конкретного типа технологического процесса изготовления БИС, поэтому разброс времен жизни для одной и той же концентрации может возрастать в 5 – 10 раз при увеличении плотности дефектов на порядок (кривые 1, 2 на рис. 1.23). В то же время разброс значений  $\tau_{n,p}$  при разности плотности дефектов на порядок в области высоких концентраций примесей, когда доминирует Оже-рекомбинация, составляет всего 5...30 %.

Экспериментально определенные Оже-коэффициенты лежат в довольно узком диапазоне:  $A_n = (0,7...3) \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ ,  $A_p = (0,95...1,2) \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ ; в качестве наиболее достоверных взяты значения  $A_n = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ ,  $A_p = 0,99 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ .

Поскольку зависимость  $\tau_{n,p}(T)$  определяется в основном температурной зависимостью сечения захвата, справедливо соотношение

$$\tau_{n,p}^0 = \tau_{n,p}(300)(T/300)^{-2}. \quad (1.71)$$

Зависимости Оже-коэффициентов от температуры представляются в виде

$$A_{n0}(T) \approx \text{const}, \quad A_{p0}(300)(T/300)^{0,2}. \quad (1.72)$$

## 1.7 МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОГЕНЕРАЦИИ В СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

Известен ряд подходов к моделированию процессов термогенерации. В простейшем случае термогенерация моделируется произведением вектора напряженности эффективного электрического поля  $\mathbf{E}$  на сумму векторов плотностей тока  $\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p$  в полупроводниковой структуре

$$H = \mathbf{E}(\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p). \quad (1.73)$$

Однако простейшее выражение (1.73) не всегда является адекватной оценкой процесса термогенерации для ряда температурных полей. Корректной формой моделирования процесса термогенерации является представление, основанное на экспериментальном факте: полная мощность, рассеиваемая полупроводниковой структурой, эквивалентна джоулеву нагреванию

$$P = - \int_S (\varphi_n \mathbf{J}_n + \varphi_p \mathbf{J}_p) dS, \quad (1.74)$$

где  $\varphi_n, \varphi_p$  – квазипотенциалы Ферми электронов и дырок;  $S$  – полная поверхность структуры.

Главное допущение, сделанное при выводе уравнения (1.74), состоит в том, что все электроны и дырки суммарно вносят вклад в полную мощность рассеивания в структуре. Используя теорему Грина, можно преобразовать интеграл по поверхности (4.144) в интеграл по объему, причем

$$P = - \int_V (\varphi_n \operatorname{div} \mathbf{J}_n + \operatorname{grad} \varphi_n \mathbf{J}_n + \varphi_p \operatorname{div} \mathbf{J}_p + \operatorname{grad} \varphi_p \mathbf{J}_p) dV. \quad (1.75)$$

С учетом того, что подынтегральное выражение здесь соответствует термогенерации в единице объема, (4.145) записывается в виде

$$H = -\mathbf{J}_n \operatorname{grad} \varphi_n - \mathbf{J}_p \operatorname{grad} \varphi_p + qR(\varphi_p - \varphi_n). \quad (1.76)$$

Выражение (1.76) учитывает эффекты сильного легирования и высоких плотностей токов:  $\mathbf{J} \geq (0,6 \dots 2) \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ .

## 2 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние годы отмечается быстрый рост научного, промышленного и коммерческого интереса к новому классу материалов, появление которого отразило стремление к миниатюризации в практике построения различных объектов. Эти материалы, обладающие необычной атомно-кристаллической решеткой и демонстрирующие уникальные свойства, в России получили название ультрадисперсных материалов (УДМ), или ультрадисперсных систем (УДС), а в западной литературе – наноструктурных материалов (НСМ).

В настоящее время обе эти терминологии равноправны и к этому новому классу относят материалы с размером морфологических элементов менее 100 нм. По геометрическим признакам эти элементы можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы.

Общепринято, что под УД или наноматериалами подразумеваются или намеренно сконструированные, или природные материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров. К данной категории относятся также так называемые «нано-нано» композиты, которые содержат более чем одну фазу, но все фазы менее 100 нм. Большое разнообразие типов УДМ при общности их размерного признака позволяет объединить их одним термином – наноматериалы.

Актуальность проблемы производства нано- или ультрадисперсных (УД) материалов определяется особенностью их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с качественно и количественно новыми свойствами для использования на практике. Это связано с тем, что для материала таких малых размеров приобретает большее значение квантовая механика, а это существенным образом изменяет механические, оптические и электрические свойства вещества. Первые исследования нано-

материалов показали, что в них изменяются, по сравнению с обычными материалами, такие фундаментальные характеристики, как удельная теплоемкость, модуль упругости, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др. Следовательно, можно говорить о наноструктурном состоянии твердых тел, принципиально отличном от обычного кристаллического или аморфного. Анализ теоретических и экспериментальных исследований позволил сделать вывод об особом УД состоянии твердых тел, отличном от традиционных и аморфных материалов, и дать определение этого понятия на основе физической природы. В этом случае к нано- или УД материалам относят среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одной или несколькими фундаментальными физическими величинами этого вещества (изменение периодов кристаллической решетки и др.).

По мере того как размер зерен или частиц становится все меньше и меньше, все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом, почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных атомов в УД материалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний, и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» приобретает, в какой-то мере, условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы.

Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств УД систем, по сравнению с массивными материалами.

Поведение УД материалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен. Например, нанокерамика может деформироваться пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам. Эта «сверхпластичная» деформация находится в сильном противоречии с хрупким поведением, ассоциирующимся с обычной керамикой. Из-за большого количества границ и, как следствие, этого большого количества коротких диффузионных расстояний, нанометаллы и керамики используют как твердофазный связующий агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью. Это позволяет использовать их в качестве теплозащитных покрытий.

Уменьшение размера зерна металла с 10 микрон до 10 нанометров дает повышение прочности примерно в 30 раз. Добавление нанопорошков к обычным порошкам при прессовании последних приводит к уменьшению температуры прессования, повышению прочности изделий. При диффузионной сварке использование между свариваемыми деталями тонкой прослойки нанопорошков соответствующего состава позволяет сваривать разнородные материалы, в том числе некоторые трудносвариваемые сплавы металла с керамикой, а также снижать температуру диффузионной сварки.

Использование коллоидов можно считать одним из первых применений наноматериалов. Аналогичным образом достаточно давно применяются такие вещества, содержащие ультрадисперсные частицы, как аэрозоли, красящие пигменты, окрашивающие стеклоколлоидные частицы металлов.

В последние годы вошло в обиход понятие нанотехнологии. Этим понятием обозначают процессы получения нано- или ультрадисперсных материалов, а также технологические процессы получения приборов, устройств, конструкций с использованием наноматериалов.

## **2.1 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ**

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.

Так, в зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморф-

ную или мелкокристаллическую структуру. Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические.

### 2.1.1 Химические методы синтеза нанопорошков

Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы – многостадийные и включают некий набор из вышепоименованных процессов и реакций.

**Способ осаждения** заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие.

Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получают высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения [2]. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава.

Способ гетерофазного взаимодействия осуществляют путем ступенчатого нагрева смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим восстановлением металла. Таким способом получают металлические порошки с размером частиц в пределах 10...100 нм.

**Гель-метод** заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде гелей. Следующая стадия – восстановление металла. Этот способ применяется для получения порошков железа и других металлов.

**Способ восстановления и термического разложения** – обычно это следующая операция после получения в растворе ультрадисперсных оксидов или гидроксидов с последующим осаждением и сушкой. В качестве восстановителей, в зависимости от вида требуемого продукта, используют газообразные восстановители – как правило, водород, оксид углерода или твердые восстановители.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Si и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов.

Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10...30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов – 5б обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. Ультрадисперсные порошки металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

### 2.1.2 Физические методы

Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар–жидкость–твердое тело или пар–твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа – носителя подается в реак-

ционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер, чем в атмосфере аргона – более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом – десятки нанометров.

В свое время появился, а в дальнейшем утвердился способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проволок (проводников). В этом случае в реакторе между электродами помещают проволоки металла, из которого намечается получение нанопорошка, диаметром 0,1...1,0 мм. На электроды подают импульс тока большой силы (104...106 А/мм<sup>2</sup>). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере гелия или аргона. Наночастицы оседают в реакторе. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) нанопорошки с крупностью частиц до 100 нм.

### 2.1.3 Механические методы

Способы измельчения материалов механическим путем в мельницах различного типа – шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах. Атриторы и симолойеры – это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом – барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, симолойеры – горизонтальное. Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами в отличие от других типов измельчающих устройств происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400...600 л.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа – порядка 10...20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5...15 нм.

Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии здесь возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологий, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

При получении наночастиц любым методом проявляется еще одна их особенность – склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. В результате при определении размеров наночастиц необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным.

Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

Проблема, связанная с агрегированием наночастиц, возникает при их компактировании. Например, при компактировании агрегированного порошка путем спекания, для достижения определенной плотности материала требуются температуры тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.

В этой связи при разработке методов получения нанопорошков продолжают поиски мер для исключения или уменьшения степени образования объединений наночастиц. Так, в методах получения нанопорошков путем конденсации из паровой фазы оказалось целесообразным точное регулирование температуры образования наночастиц. В химических методах оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза для уменьшения степени агломерирования. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования) [3], которое затем, перед компактированием, удаляется.

Тем не менее агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов. Требуются большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы агломерирования.

## **2.2 ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

В настоящее время существуют три направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование ультрадисперсных порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна.

В первом варианте переход материала из аморфного в микро- и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем или теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса. Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких, коррозионностойких и т.д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического. Второе направление, связанное с компактированием ультрадисперсного порошка, развивается по нескольким вариантам. В первом случае используется метод испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия. При испарении и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют обычно частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...0,3 мм с плотностью 70...95 % от теоретической плотности соответствующего материала (до 95 % для нанометаллов и до 85 % для нанокерамики [3]). Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Следует подчеркнуть, что создание из порошков плотных, близких к 100 % теоретической плотности наноматериалов – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают результатов.

Другой способ связан с компактированием порошков, полученных способами механического измельчения и механического легирования. Однако здесь также имеются проблемы компактирования получаемых нанопорошков и изготовления объемных наноструктурных образцов и заготовок с высокой плотностью.

Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием. В данном случае давление прессования снижается в десятки раз по сравнению с холодным прессованием. Температура горячего прессования в зависимости от природы спекаемого материала находится в пределах 50...90 % от температуры плавления основного компонента. Однако повышение температуры компактирования приводит к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация нанопо-

рошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости. Более того, проблемами остаются загрязнение образцов при подготовке порошков и особенно увеличение их геометрических размеров.

В этой связи большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД), т.е. большими деформациями в условиях высоких приложенных давлений. В основе методов ИПД лежит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций. При разработке этих методов существует несколько требований для получения объемных наноматериалов [4]. Во-первых, важность формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, имеющих большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае качественно изменяются свойства материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование.

Для получения массивных наноструктурных материалов используется метод, основанный также на деформации сдвигом, – равноканальное угловое прессование.

В последние годы равноканальное угловое прессование явилось объектом многочисленных исследований в связи с возможностями практического использования объемных наноструктурных металлов и сплавов.

### 2.3 ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ НАНОСТРУКТУР

Наноструктурные материалы, вследствие очень малого размера зерен, содержат в структуре большое количество границ зерен, которые играют определяющую роль в формировании их необычных физических и механических свойств.

Был установлен ряд особенностей структуры нанокристаллических материалов, полученных газовой конденсацией атомных кластеров с последующим их компактированием. Это, прежде всего, пониженная плотность полученных нанокристаллов и присутствие специфической «зернограничной фазы», обнаруженное с появлением дополнительных пиков при мессбауэровских исследованиях. На основании проведенных экспериментов, включая компьютерное моделирование, была предложена структурная модель нанокристаллического материала, состоящего из атомов одного сорта. В соответствии с этой моделью такой нанокристалл состоит из двух структурных компонент: кристаллитов-зерен и зернограничных областей. Атомная структура всех кристаллитов совершенна и определяется только их кристаллографической ориентацией. В то же время зернограничные области, где соединяются соседние кристаллиты, характеризуются пониженной атомной плотностью и измененными межатомными расстояниями.

В исследованиях были выявлены и важные недостатки такой модели. Во-первых, в согласии с высокоразрешающей электронной микроскопией границы зерен являются значительно более узкими, чем это предсказывается моделью и их ширина обычно не превышает 1–2 межатомных расстояний. Во-вторых, атомно-кристаллическая решетка в нанокристаллах не является совершенной и обычно упруго искажена [4]. Более того, метод получения наноструктурных материалов играет весьма важную роль в формировании их структуры и свойств. Экспериментальные исследования, проведенные с использованием различных, часто взаимно дополняющих методов, каковыми являются просвечивающая, включая высокоразрешающую, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, мессбауэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, свидетельствуют, что в наноструктурных ИПД металлах и сплавах границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью.

Недавние прямые наблюдения границ зерен, выполненные методом просвечивающей электронной микроскопии, дали прямые доказательства их специфичной неравновесной структуры в НСМ, вследствие присутствия атомных ступенек и фасеток, а также зернограничных дислокаций [4]. В свою очередь, вследствие неравновесных границ зерен, возникают высокие напряжения и искажения кристаллической решетки, которые ведут к дилатациям решетки, проявляющимся в изменении межатомных расстояний, появлении значительных статических и динамических атомных смещений,

экспериментально обнаруженным при рентгеновских и мессбауэровских исследованиях.

Разработанные на основе концепции неравновесных границ зерен модельные представления позволили не только качественно, но и количественно оценить изменения фундаментальных, обычно структурно-нечувствительных параметров, которые наблюдали во многих наноструктурных материалах.

В случае многофазных сплавов и интерметаллидов получаемые в результате ИПД наноструктуры весьма специфичны и характеризуются не только очень малым размером зерен в несколько десятков нанометров, но и сильно метастабильным фазовым составом, связанным с формированием пересыщенных твердых растворов разупорядочением и в отдельных случаях даже с аморфизацией.

#### **2.4 НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные свойства, многие из которых уникальны и весьма привлекательны для практического использования. Эти специфические качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств.

К уникальным особенностям наноматериалов относятся отличия их температур плавления и размеров кристаллических решеток от соответствующих величин в материалах с обычной структурой. Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. В частности, эксперименты демонстрируют возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющей сталей.

Однако особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов. Как свидетельствуют теоретические оценки, с точки зрения механического поведения формирование наноструктур в различных металлах и сплавах может привести к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла–Петча, а также к появлению низкотемпературной и/или высокоскоростной сверхпластичности. Реализация этих возможностей имеет непосредственное значение для разработки новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью.

Формирование метастабильных состояний позволяет получить особо прочные материалы после последующих отжигов, что связано не только с наличием очень мелкого зерна, но также со специфической дефектной структурой границ зерен, морфологией вторых фаз, повышенным уровнем внутренних напряжений, кристаллографической текстурой и т.д.

Например, исходная крупнозернистая медь с размером зерен около 30 мкм проявляет типичное поведение, связанное с низким пределом упругости, незначительным деформационным упрочнением и высокой пластичностью. После холодной прокатки наблюдается существенное повышение прочности  $\sigma_c$ , но значительно снижается пластичность. При этом, чем больше величина деформации при прокатке, тем выше прочность, но ниже пластичность. Однако ситуация принципиально меняется для меди, подвергнутой интенсивной деформации с числом проходов РКУ прессования, равным 16. Здесь заметен не только дальнейший рост прочности, достигающей рекордных значений для меди, но и значительное увеличение пластичности.

Испытания других материалов показали, что под воздействием интенсивной пластической деформации, как кручением под высоким давлением, так и РКУ прессованием, их поведение качественно меняется, и они демонстрируют не только очень высокую прочность, но и пластичность. Такое поведение материалов принципиально отличается от поведения металлов и сплавов после большой пластической деформации, например, прокаткой или вытяжкой, где увеличение прочности обычно коррелирует с уменьшением пластичности.

Для понимания природы данного эффекта важно, что в условиях ИПД происходит формирование наноструктур, имеющих очень малый размер зерен (около 100 нм). Наноструктуры, формирующиеся в результате интенсивной пластической деформации, качественно отличаются от ячеистых

или фрагментированных микроструктур, образующихся после обычных больших деформаций. Очевидно, вследствие формирования наноструктур может происходить изменение механизмов деформации в условиях растяжения образцов, когда наряду с движением решеточных дислокаций активное участие начинают принимать процессы на границах сформировавшихся при интенсивной пластической деформации нанозерен, в частности, зернограничное проскальзывание.

Как известно, сочетание прочности и пластичности является необходимым условием для разработки перспективных материалов. В этой связи достижение очень высокой прочности и пластичности в металлах и сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, открывает пути создания принципиально новых конструкционных материалов, микроструктуры которых являются наноразмерными.

Высокопрочное состояние с пределом прочности более 800 МПа было реализовано в наноструктурных алюминиевых сплавах, демонстрируя возможность достижения в них прочности выше, чем у сталей.

В объемных наноматериалах изменяются не только механические свойства. В ферромагнитных материалах, в которых размеры зерен становятся соизмеримыми с размерами доменов, существенно (в 10 раз) возрастает коэрцитивная сила, а доменная структура по своему характеру отличается от структуры в обычных материалах. В объемных наноструктурных кремнии и германии изменяются оптические свойства.

Весьма существенно могут изменяться магнитные свойства наночастиц по сравнению с массивным материалом. Это видно из сопоставления свойств массивного материала и наночастиц из этого материала на примере ряда металлов:

Для типичных ферромагнетиков переход в суперпарамагнитное состояние возможен, когда размер частиц становится менее 1...10 нм.

Изменение магнитных свойств наноматериалов отражает изменения самой кристаллической структуры твердых тел. При уменьшении размера ферромагнетика замыкаются магнитные потоки внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. При достижении некоторого критического размера ( $d_{кр}$ ), частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы до максимального значения. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля, вследствие перехода в супермагнитное состояние.

Наряду с металлическими объемными наноматериалами получены также и неметаллические. Примером могут служить полинанокристаллические алмазы, т.е. поликристаллические алмазы с нанометровым размером составляющих их кристаллов. Сверхтвердое вещество получается при обработке давлением кристаллов-фуллеритов, образованных фуллеренами – сфероподобными молекулами углерода  $C_{60}$ , в которых атомы углерода располагаются по сфере, образуя на ее поверхности пяти- и шестиугольники.

Кроме чистых фуллеренов известны также и металлофуллерены, в частности фазы типа  $Fe_xC_{60}$ , обладающие высокими механическими свойствами, которые были обнаружены при спекании смеси порошков железа и чугуна в вакууме.

Особой разновидностью компактных наноматериалов являются тонкие пленки, представляющие собой двумерные наноматериалы. Используемые главным образом в электронной технике, эти пленки получают конденсацией из паровой фазы, осуществляя, например, электроннолучевое или магнетронное распыление.

**Нанопроволоки и нановолокна.** Нанопроволоки, металлические нанопроволоки для электронных микросхем, а также нанопроволоки из точечных наночастиц («мушек»), выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках. Требуется, чтобы поверхностная энергия материала подложки (субстрата) превышала поверхностную энергию абсорбата. Так, для получения медных проволок требуется подложка из молибдена. На вольфраме, имеющем более высокую поверхностную энергию, формируются цепочки нано-«мушек». Сущность процесса заключается в том, что паровая частица, осевшая на плоскости «ступеньки», под влиянием поверхностных сил диффундирует по плоскости ступеньки в ее угол, где действуют силы двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки как в виде «прутков» диаметром порядка 3 нм, так и в виде «полосок» такой же толщины с шириной 20...60 нм. Для получения нанопроволок из полупроводников, например из сплава InGaAs и т.п., исполь-

зуются методы селективной эпитаксии. Проволока формируется на «гребешке» подложки между двумя эпитаксиальными слоями.

**Углеродные нанотрубки.** Углеродные нанотрубки как полые, так и заполненные либо металлами, либо карбидами или оксидами, получают несколькими способами: пиролизом углеводородов в присутствии металлического катализатора при 700...1000 °С; в дуговом разряде на торце графитового катода; электролизом солей галогенов между графитовыми электродами.

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки с внешним диаметром 2...70 нм и длиной до 60 мкм.

## 2.5 ДИАГНОСТИКА НАНОСТРУКТУР

Современное развитие физики и технологии твердотельных наноструктур, проявляющееся в непрерывном переходе топологии элементов электронной техники от субмикронных размеров к нанометровой геометрии потребовало разработки новых и усовершенствования существующих диагностических методов, а также создания новых образцов оборудования для анализа свойств и процессов в низкоразмерных системах, в наноматериалах и в искусственно создаваемых наноструктурах. В этом плане особое внимание уделяется созданию и применению взаимодополняющих высоко разрешающих методов практической диагностики и характеристики наноструктур, обеспечивающих получение наиболее полной информации об основных физических, физико-химических и геометрических параметрах наноструктур и протекающих в них процессов.

В настоящее время существует огромное число методов диагностики, еще больше методик исследования физических и физико-химических параметров и характеристик твердотельных и молекулярных структур. Вместе с тем, получение наноструктур, низкоразмерных систем и новых наноструктурированных материалов с заданными свойствами, предназначенных для применения в современной электронике, ставит и новые диагностические задачи. Для решения современных задач диагностики наноструктур требуется адаптация к этим задачам традиционных методов (оборудования), а также развитие новых, прежде всего локальных (до масштабов 0,1 нм) методов исследования и анализа свойств и процессов, присущих объектам нанометровой геометрии и системам пониженной размерности.

Методы нанодиагностики должны быть по возможности неразрушающими и давать информацию не только о структурных свойствах нанообъектов, но и об их электронных свойствах с атомным разрешением. Для разработки нанотехнологий решающим оказывается также возможность контролировать атомные и электронные процессы с высоким временным разрешением, в идеале до времени, которое равно или меньше периода атомных колебаний (до  $10^{-13}$  с и менее). Необходима также диагностика электронных, оптических, магнитных, механических и иных свойств нанообъектов на «наноскопическом» уровне. Невозможность полного удовлетворения этих требований приводит к использованию комплекса методов диагностики нанообъектов, среди которых необходимо выделить следующие основные группы методов.

### 2.5.1 Рентгеноструктурный анализ

Для того чтобы определить структуру кристалла и установить положения атомов в решетке, вещество облучают пучком рентгеновских лучей, электронов или нейтронов и измеряют углы дифракции этого пучка. Мы будем рассматривать этот метод на примере рентгеновских лучей, но суть при использовании двух других источников облучения не меняется. Длина волны  $\lambda$  рентгеновского излучения, выраженная в нанометрах, зависит от их энергии  $E$  в килоэлектронвольтах (кэВ) следующим образом

$$\lambda = 1,24 / E \text{ нм.}$$

В одном из методов получения рентгенограммы – картины дифракции рентгеновских лучей – пучок направляют на образец под фиксированным углом, а сам кристалл вращают в большом диапазоне углов. Каждый обнаруженный рентгеновский сигнал соответствует когерентному отражению от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Брэгга-Вульфа

$$2d \sin \Theta = n\lambda ,$$

где  $d$  – расстояние между отражающими плоскостями;  $\Theta$  – угол между пучком и плоскостью отражения;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, а  $n = 1, 2, 3, \dots$  – целое число, обычно имеющее значение 1. Каждая кристаллографическая плоскость обозначается тремя индексами  $h, k, l$ , и для кубической решетки они являются отношениями отрезков, отсекаемых плоскостью на декартовых координатных осях  $x, y, z$ .

Для получения полной информации о кристаллической структуре рентгенограмма записывается при вращении образца относительно трех взаимно перпендикулярных осей. Это обеспечивает полноту информации по различным кристаллографическим плоскостям решетки. Следующим шагом анализа является обработка этих данных для выявления положений атомов в элементарной ячейке посредством математической операции, называемой преобразованием Фурье. Это преобразование позволяет определить, к какой именно пространственной группе из 230-ти принадлежит данный образец, а также параметры решетки  $a, b, c$  и углы  $\alpha, \beta, \gamma$  между ними. Кроме того, могут быть вычислены и положения атомов в элементарной ячейке.

Другой подход к определению углов дифракции, удовлетворяющих условию Брэгга-Вульфа, состоит в использовании порошка и называется методом Дебая. Монохроматический рентгеновский луч падает на образец порошка, обычно находящийся в тонкостенной стеклянной колбе. Колбу иногда вращают для лучшего сглаживания дифракционной картины. Конически расходящийся пучок лучей образуется для каждого угла  $2\Theta$ , при котором  $\Theta$  удовлетворяет условию Брэгга-Вульфа, и попадает на полосу фотопленки, расположенную по дуге окружности. Таким образом можно получить все брэгговские углы за одно облучение рентгеновским пучком. Метод Дебая часто используют для идентификации образцов. Для облегчения процесса идентификации дебаеграммы более 20 000 веществ находятся в общедоступной базе данных. Этот метод часто использовался для распознавания структуры наночастиц, полученных в порошке.

### 2.5.2 Определение размеров частиц

Самый прямой способ определения размеров микронных частиц – это посмотреть на них в микроскоп. Для наночастиц эту функцию выполняет просвечивающий электронный микроскоп.

Другой способ определения размеров частиц заключается в изучении рассеяния на них света. Рассеяние зависит от соотношения размеров частиц  $d$  и длины волны падающего света  $\lambda$ , а также от его поляризации.

При определении размеров частиц используется монохроматический (с одной длиной волны) лазерный луч, который рассеивается на определенном угле (обычно  $90^\circ$ ) при параллельной и перпендикулярной поляризации. Измерение интенсивностей рассеяния дает размер частиц, их концентрацию и показатель преломления. Для интерпретации данных о рассеянии на частицах с размерами  $d < 0,1\lambda$ , что имеет место при рассеянии видимого света наночастицами, используется теория Рэлея. Однако этот метод применим к наночастицам с размерами не менее 2 нм. Для меньших частиц следует использовать другие методы, например, масс-спектрометрию.

Современные масс-спектрометры могут иметь различную конфигурацию поля, например квадрупольную, или масс-спектрометр на основе измерения времени пролета, у которого каждый ион получает одинаковую кинетическую энергию  $mv^2/2$  во время ускорения в ионизационной камере, так что более легкие ионы движутся быстрее и достигают детектора раньше, чем более тяжелые ионы, обеспечивая таким способом разрешение по массе.

### *Просвечивающая электронная микроскопия*

Электронный пучок можно использовать не только для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы, но и для создания изображения поверхности. Такую роль он и играет в электронном микроскопе. Далее будет обсуждаться несколько способов использования электронных пучков для получения изображений с использованием разного типа электронных микроскопов.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают

искомое изображение. Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой

$$\lambda = \frac{0,0388}{V},$$

где  $V$  – ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах. Если присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают основной вклад в рассеяние со средним углом рассеяния  $\Theta$ , выражающемся как  $\Theta \sim \lambda/d$ , где  $d$  – средний диаметр таких атомов. Для ускоряющего напряжения 100 кВ и среднего диаметра атомов 0,15 нм получаем  $\Theta \sim 0,026$  радиана, или  $1,5^\circ$ . Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Когда отдельные атомы тяжелых элементов находятся на расстоянии, большем нескольких параметров решетки, их можно в некоторых случаях разрешить этой методикой.

Электроны гораздо сильнее взаимодействуют с веществом чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Для обычного упругого рассеяния электронов с энергией – 100 кэВ среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, называемое длиной свободного пробега, составляет от нескольких десятков нанометров для легких атомов до десятков, или, возможно, сотен нанометров для тяжелых атомов. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. Существенно более тонкие пленки рассеивают слишком мало для получения полезных изображений, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым.

Основная часть электронного пучка, прошедшего через образец, состоит из электронов, вообще не претерпевших рассеяния. В этом пучке также присутствуют электроны, потерявшие часть энергии из-за неупругого рассеяния без изменения направления полета, и электроны, отраженные от различных кристаллографических плоскостей ( $h k l$ ). Для получения того, что называется изображением на светлом поле, апертура вводится так, чтобы проходил только основной не отклоненный пучок. Изображение на светлом поле наблюдается на детекторе или экране. Детали изображения в темном поле зависят от конкретного луча (конкретной  $h k l$  плоскости), выбранного для получения изображения.

Для увеличения количества информации, получаемой из снимка, и изучения деталей, интенсивность которых близка к шуму, можно использовать специальные приемы обработки изображений. Если провести обработку изображения высокоэффективным методом быстрого преобразования Фурье, можно получить информацию, аналогичную результату такого преобразования обычной дифракционной картины. Кроме прошедших насквозь и протифрагировавших электронов в пучке присутствуют и электроны, испытавшие в образце неупругие соударения и потерявшие энергию, потраченную на создание возбуждений в образце. Это может произойти при возбуждении колебаний атомов, находившихся около траектории пролета электрона, и, следовательно, возбуждении фононов, распространяющихся по кристаллу. Если образец металлический, электрон может испытать неупругое рассеяние из-за возбуждения плазмона, т.е. коллективного возбуждения в электронном газе в зоне проводимости. Третьим очень важным источником неупругого рассеяния служит генерация одноэлектронных возбуждений атомов. Этот процесс может затрагивать внутренние электронные оболочки атомов. Меньшие потери энергии могут произойти при перебросе электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Такое возбуждение может релаксировать посредством перехода электрона в основное состояние с испусканием света. Характеристики этого вторичного излучения часто могут дать полезную информацию об образце. Этот тип переходов используется во многих разделах электронной спектроскопии. Данную методику можно использовать для исследования поверхности, так как глубина проникновения электронов в образец мала.

### ***Ионно-полевая микроскопия***

Другая техника, дающая разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям, это ионно-полевая микроскопия. В ионнополевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом, подается положительный потенциал. И электрическое поле,

и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, а сами заряжаются положительно. Эти газообразные катионы отталкиваются иглой и летят от нее вдоль линий электростатического поля на расположенную вблизи фотопластинку, на которой при соударениях создаются засвеченные точки. Каждая точка на пластинке соответствует атому на кончике зонда, так что распределение точек на фотопластинке представляет собой сильно увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы.

### **Сканирующая микроскопия**

Эффективным способом получения изображения поверхности образца является сканирование поверхности электронным пучком с образованием раstra аналогично тому, как электронная пушка сканирует экран в телевизоре. Информация о поверхности может быть получена и с помощью сканирующего твердотельного зонда, траектория которого проходит по отдельным областям поверхности, вызывающим особый интерес. Сканирование может также выполняться зондом, измеряющим ток, который создается электронами, туннелирующими между поверхностью образца и кончиком зонда, или зондом, измеряющим силу взаимодействия между поверхностью и кончиком иглы. Далее будут по очереди описаны установки, предназначенные для каждого из этих трех методов: сканирующий просвечивающий электронный микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток.

Фундаментальное различие между сканирующим туннельным и атомно-силовым микроскопом состоит в том, что первый измеряет туннельный ток между зондом и поверхностью, а второй – силу взаимодействия между ними. Атомно-силовой микроскоп так же, как и сканирующий туннельный микроскоп, имеет два режима работы. Атомно-силовой микроскоп может работать в контактном режиме с поверхностью, при котором основную роль играют силы отталкивания электронных оболочек атомов зонда и поверхности и в "бесконтактном" режиме, когда зонд находится на большем расстоянии и доминируют силы Ван дер Ваальса. Как и в случае сканирующего туннельного микроскопа используется пьезоэлектрический сканер. Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по изменению интерференционной картины, создаваемой пучком света, направляемым по оптоволокну.

Все три описанных сканирующих микроскопа предоставляют информацию о топографии и дефектах структуры поверхности с разрешением, близким к атомному.

### **Инфракрасная и рамановская спектроскопия**

Колебательная спектроскопия имеет дело с фотонами, связанными с переходами между колебательными уровнями энергии молекул и твердых тел, обычно лежащими в инфракрасном (ИК) диапазоне частот от 2 до  $12 \cdot 10^{13}$  Гц. Энергетическая щель многих полупроводников лежит в этом же диапазоне частот и может исследоваться инфракрасными методами.

В ИК-спектроскопии поглощение фотона  $h\nu$  вызывает переход между двумя колебательными уровнями  $E_n$  и  $E_{n+1}$ , где

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0.$$

Колебательное квантовое число  $n = 0, 1, 2, \dots$  – положительное целое, а  $\nu_0$  – характеристическая частота конкретной моды. В соответствии с правилом отбора  $\Delta_{inc} = \pm 1$ , инфракрасные переходы наблюдаются только между соседними колебательными уровнями и, следовательно, имеют частоту  $\nu_0$ . В рамановской спектроскопии колебательные уровни возбуждаются при поглощении фотона с частотой  $\nu_{inc}$  и переизлучении другого фотона с частотой  $h\nu_{emit}$ .

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}|.$$

Активные в ИК-диапазоне колебательные моды возникают вследствие изменения электрического дипольного момента  $\mu$  молекулы, в то время как рамановские активные колебательные моды связаны с изменением поляризуемости, когда вектор напряженности электрического поля падающего света  $E$  вызывает изменение дипольного момента в образце. Классическим способом регистрации ИК-спектра является сканирование частоты падающего света, что позволяет детектору измерять изменения интенсивности отражения для тех частот, на которых образец поглощает энергию. Основным недостатком такого подхода является то, что детектор дает полезную информацию только при попадании частоты на линию поглощения, в то время как большинство времени частота сканирования лежит вдали от таких линий, а детектор простаивает. Для избавления от этого недостатка современные ИК-спектрометры облучают образец широким диапазоном частот одновременно. Полученные результаты затем обрабатываются с помощью преобразования Фурье для приведения к классическому виду спектра. Полученный таким образом сигнал называется Фурье-преобразованным ИК-спектром.

### **Фотоэмиссия и рентгеновская спектроскопия**

Фотоэмиссионная спектроскопия (ФЭС) измеряет распределение энергий электронов, вылетающих из атомов и молекул с разным зарядом и в разных энергетических состояниях. Вещество, облучаемое ультрафиолетовыми (УФ) или рентгеновскими фотонами, может испускать электроны, называемые фотоэмиссионными. Они могли находиться на разных энергетических уровнях в атоме и получить кинетическую энергию  $E_k$ , равную разности между энергией падающего фотона  $h\nu_{ph}$  и ионизационной энергией  $E_{ion}$  соответствующего атомного уровня, то есть энергией, необходимой для удаления электрона из своего атома на бесконечность.

Величины потенциалов ионизации энергетических уровней атомов или молекулярных ионов в валентной зоне отражают возмущение уровней отдельных атомов окружающей решеткой (кристаллическим полем), так что данные фотоэмиссии несут информацию об этом поле. Другие родственные методики, такие как обращенная фотоэмиссионная спектроскопия, изохроматическая спектроскопия Бремштраллунга, спектроскопия потерь энергии электронами, спектроскопия Оже-электронов, предоставляют похожую информацию.

### **Магнитный резонанс**

Другой ветвью спектроскопии, предоставляющей информацию о nanoструктурах, является магнитный резонанс, включающий в себя исследование микроволновых и радиочастотных переходов. Большинство измерений магнитного резонанса производится в довольно сильных магнитных полях, обычно  $B \approx 0,33$  Тл для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и  $B \approx 1 \dots 10$  Тл для ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Рассмотрим несколько типов магнитного резонанса.

ЯМР-взаимодействие ядра с ненулевым спином  $l$  и магнитного поля  $B$  приводит к расщеплению каждого уровня ядра на  $2l + 1$  подуровня с энергиями

$$E_m = \hbar\gamma B m,$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, характеризующее ядро, а  $m$  принимает целые или полуцелые значения в диапазоне  $-1 < m < +1$  в зависимости от того, является ли полный спин ядра целым либо полуцелым. Величина  $\gamma$  чувствительна к локальному химическому окружению ядра. Такой химический сдвиг  $\gamma$  обычно приводят в относительном виде

$$\delta = (\gamma - \gamma_R) / \gamma_R,$$

где  $\gamma_R$  – базовая величина. Химические сдвиги очень малы и обычно приводятся в миллионных долях. Например, хорошо изученная молекула  $C_{60}$  имеет форму футбольного мяча с 12-ю правильными пятиугольниками и 20-ю шестиугольниками. То, что все атомы в ней эквивалентны, было недвусмысленно зафиксировано с помощью ЯМР-спектра, демонстрирующего одну узкую линию. В противоположность этому, фуллерен  $C_{70}$ , имею-

ший форму мяча для регби и состоящий из 12-ти пятиугольников (из них 2 правильных) и 25-ти шестиугольников, включает пять типов атомов углерода, что подтверждается  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектром.

Дальнейшее развитие всевозможных методов диагностики (в частности, диагностики, встроенной в технологию), учитывающих специфику нанобъектов и их характерные размеры, является неотъемлемой частью развития высоких технологий получения и анализа свойств наноструктур нового поколения. При этом формирование комплексных методов практической диагностики диктуется как технологическими задачами получения наноструктур и создания на их базе следующего поколения электронных и оптических устройств (транзисторов, лазеров и др.), так и их специфическими физическими, физико-химическими и топологическими свойствами, часто не укладывающимися в рамки стандартных представлений о свойствах вещества.

## 2.6 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНООБЪЕКТОВ

По мере того, как какая-либо наука становится более точной, в ней во все больших масштабах используется точное математическое описание изучаемых объектов и явлений. В частности, этот принцип, впервые продемонстрированный в небесной механике, давно утвердился в других областях физики.

Химия традиционно была экспериментальной наукой: чтобы исследовать молекулу, ее надо было синтезировать или обнаружить в природе. В современной компьютерной химии не используются ни синтез или выделение, ни физико-химические измерения, не нужна даже химическая лаборатория как таковая. Бурный прогресс вычислительной техники и развитие программного обеспечения привели к научной революции в области компьютерного моделирования в химии. Теперь можно теоретически исследовать неизвестные молекулы, интермедиаты, переходные состояния в химических реакциях и другие, не менее экзотические, объекты. Опыт показывает, что результатам квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов вполне можно доверять, и, что их экспериментальная проверка не всегда обязательна.

Квантовая химия – это наука, изучающая природу химической связи в молекулах и твердых телах. К сожалению, в подавляющем большинстве химики в настоящее время не осознают парадоксальность химической связи.

Прежде всего, не ясна природа связывания атомов, во многих случаях, о которых пойдет речь ниже, в молекулы и твердые тела, так как физика, как впрочем, и химия, фактически не выделяет каких-либо специфических взаимодействий, ответственных за химическую связь. Более того, если рассуждать здраво, атомы не могут образовывать более сложные структуры вроде молекул и твердых тел!

Действительно, если молекулы и твердые тела состоят из электронов, заряженных отрицательно, и ядер, заряженных положительно, то на первый взгляд любые вещества (как впрочем, и существа – например, мы с вами) существовать в принципе не могут: несмотря на то, что ядра и электроны притягиваются друг к другу, все ядра заряжены положительно, а значит – отталкиваются друг от друга, стремятся разлететься как можно дальше друг от друга, электроны – тоже должны вести себя аналогично. Таким образом, мы видим, что силе притяжения между ядрами и электронами противостоят сразу две «черные» силы электростатического отталкивания ядер и электронов друг от друга. Таким образом, здравый смысл отказывает в праве на существование молекулярным телам любой сложности.

Теперь проведем мысленный эксперимент: представим себе, что мы гвоздями прибили к этой доске три заряда – два положительных, на расстоянии  $2a$  и один отрицательный – как раз посередине между ними. Запишем теперь всем хорошо известный закон Кулона для этой системы:

$$F_r = q_+^2 / 4a^2 ;$$
$$F_a = 2 - q_- q_+ / a^2 .$$

Таким образом, мы видим, что для такой простой системы, включающей два положительных заряда и один отрицательный, силы Кулоновского притяжения между ними в восемь раз превышают силы Кулоновского отталкивания. Вот это и есть самое грубое представление о связывании ядер и электронов в молекулярных системах.

На самом деле, как мы увидим дальше, природа химического связывания существенно сложнее. Это обусловлено тем, что и ядра, и электроны являются микрочастицами, для которых законы поведения существенно более сложны, нежели чем законы классической механики. Прежде всего, электроны в атомах и молекулах не ведут себя как частицы, их поведение в какой-то мере аналогично поведению заряженного газа. Как мы видели из вышеприведенных формул, система, состоящая из трех точечных зарядов неустойчива – она стремится слипнуться. Молекулы так себя не ведут из-за того, что электронный газ не может весь сконцентрироваться точно посередине между ядрами, а размыт по всему объему молекулы и, следовательно, вся система не может слипнуться, как это должно произойти в случае точечных зарядов.

В настоящее время квантовая химия является теоретической основой всех разделов химии – органической и неорганической, физической химии, различным видам спектроскопии и т.д. Квантовая химия успешно решает многие научные задачи – в стыковке со многими видами спектроскопии при помощи ее изучается строение вещества, исследуются механизмы протекания химических реакций, в том числе – и на поверхности, исследуются биологические и биолого-активные вещества, полезные или летальные свойства которых часто, если не сказать – практически всегда, связаны с их атомным и электронным строением, исследование структуры новых высокоперспективных материалов, таких, как например, высокотемпературные сверхпроводники, формы элементарного углерода, комплексы переходных металлов, динамические свойства атомов и ионов в различных кристаллических и молекулярных структурах, и многое, многое другое.

Результатом применения методов квантовой химии является информация о плотностях электронных состояний, распределение электронной плотности, потенциальные поверхности реакций и барьеры перегруппировок, расчет различных спектроскопических величин, таких как колебательные спектры, электронные и рентгеновские спектры, оптические спектры, параметры спектров ядерного и электронного магнитных резонансов.

В настоящее время квантовая химия является, пожалуй, самым дешевым, доступным и универсальным методом исследования атомной и электронной структур вещества. Правда, необходимо понимать, что человечество, тем не менее, не может совсем отказаться от дорогостоящих экспериментальных методик исследования вещества, так как результаты квантово-химических исследований необходимо подтверждать ключевыми экспериментами.

В представленном пособии в полной мере рассматривать инструмент расчета наноструктур мы не будем, составим лишь обзор этих методов.

Все расчеты рассматриваемых структур основаны на постулатах и математическом аппарате квантовой механики, основой которой является уравнение Шредингера [6]

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H\psi . \quad (2.1)$$

Основной задачей квантовой химии является нахождение решения уравнения на собственные значения вида

$$L\psi = l\psi \quad (2.2)$$

для различных операторов. Для ряда операторов – таких, как, например, оператор проекции импульса, эти решения выписываются сразу. Действительно, в этом случае уравнение (2.2) принимает вид

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dx} = p_x\psi . \quad (2.3)$$

И нетрудно убедиться, что оно удовлетворяется функцией

$$\psi = \text{const} \exp\left(\frac{i}{\hbar p_x x}\right), \quad (2.4)$$

где  $p_x$  – постоянная, причем спектр ее значений неограничен:  $-\infty < p_x < +\infty$ . Функция вида (2.4) обладает всеми свойствами волновой функции – она однозначна, непрерывна и нормирована, так что на собственные значения  $p_x$  в данном случае не накладывается никаких ограничений.

Интересно отметить следующие особенности: система энергетических уровней дискретна с постоянным интервалом, равным  $h\omega$ . Минимальная энергия, соответствующая нулевому уровню составляет  $h\omega/2$ . Состояние с нулевой энергией отсутствует, и это есть следствие соотношения неопределенностей, так как если частица будет находиться на самом дне потенциальной ямы, то это будет означать, что ее координата и импульс одновременно точно определены, что невозможно.

Решение уравнения Шредингера даже для таких простых физических систем, как атом водорода представляет собой достаточно сложную математическую задачу. Естественно, что при увеличении числа частиц в системе это решение еще более усложнится. В настоящее время нет точных решений уравнения Шредингера для систем многих частиц, т.е. для систем более сложных, нежели чем молекулярный ион  $H_2^+$ . Именно поэтому особое значение приобретают способы приближенного решения уравнения Шредингера, которых известно довольно много, но которые можно разделить на две большие группы: методы теории возмущений и вариационные методы. Ниже мы рассмотрим основные принципы построения этих методов.

Основная идея теории возмущений состоит в том, что все взаимодействия в системе можно условно разделить на «основные» и «второстепенные» по каким-либо признакам, например – энергетическим. В ряде случаев такие качественные соображения позволяют внести в исходный оператор Гамильтона какие-либо изменения, позволяющие свести исходную задачу к существенно более простой, допускающей точное решение. Однако после того как было получено решение модельной задачи с упрощенным Гамильтонианом, необходимо все-таки учесть отброшенные поправки. Решением таким способом и занимается теория возмущений, позволяющая явным образом описать изменение («возмущение») решений уравнения Шредингера при малом изменении Гамильтониана.

Вторым, не менее мощным методом нахождения решений уравнения Шредингера является вариационный метод, который в отличие от теории возмущений основан не на упрощении гамильтониана, а на упрощении волновой функции. Основная идея вариационного метода проста: с одной стороны, согласно постулатам квантовой механики полную энергию системы мы можем рассчитать как

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (2.5)$$

а с другой стороны, согласно общим физическим принципам, любая система стремится к состоянию с минимальной энергией. Поэтому если мы последовательно будем рассчитывать интегралы (2.5) с различными пробными функциями  $\Phi$ , то тогда та функция, которая даст минимальное значение  $E$  может в каком-то приближении считаться решением уравнения Шредингера. Естественно, что вручную перебрать достаточно большое количество функций невозможно, однако задачу можно оптимизировать, так как она во многом напоминает задачу нахождения экстремума какой-либо функции. Действительно, мы должны отыскать минимум функции от функции или функционала (2.5) относительно изменений пробных функций  $\Phi$ . Введем, по аналогии с дифференциалом, понятие «вариация функции» (или вариал), т.е. какое-либо допустимое ее изменение, для которого формально выполняются все те правила, что и для дифференциала. Тогда задачу поиска решений уравнения Шредингера можно сформулировать как задачу поиска экстремальных точек функционала энергии относительно вариаций функции  $\Phi$

$$\delta E = \delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0. \quad (2.6)$$

Поскольку исследовать все функции нельзя, то задача de facto сводится к двум проблемам:

- определение класса пробных функций;
- поиск в указанном классе оптимальной в смысле энергии функции.

Вариационный метод хорош тем, что допускает систематическое уточнение, а именно: если мы рассматриваем класс пробных функций, то минимальное значение  $E$  может только уменьшаться, или, во всяком слу-

чае, не возрастать. Можно доказать и более сильное утверждение: в вариационном методе мы всегда получаем оценку энергии сверху.

Таким образом, возможен расчет свойств материалов с любой структурой, в том числе и нанокристаллической.

На рынке программных продуктов по квантово-химическим расчетам свойств материалов предлагаются следующие программные продукты.

CAMSOFT CHEMOFFICE ULTRA 2004 8.0 – набор инструментов для химиков, была разработана для повседневных нужд химиков, работающих с химическими структурами, моделями и информацией, а также для эффективного обмена данными между пользователями.

FLOWSCIENCE FLOW 3D 8.11 – FLOW-3D – пакет для гидродинамического моделирования. Используются передовые алгоритмы расчета и мощные препроцессоры. С помощью этой программы можно в полной мере исследовать распространение звука, усадку материалов, протекание через различные материалы и многое другое. Средства данной программы довольно обширны, имеются возможности гидродинамического моделирования, задания переменных начальных и граничных условий, расчета теплопереноса и т.д. Используются передовые численные методы, специальные математические модели и мощные пре- и постпроцессоры.

CADKEY WORKSHOP EX 21.0. CADKEY Workshop ориентирован на работу в 2D и трехмерное поверхностное и твердотельное моделирование. Имеет функциональные возможности DRAFT-PAK (компьютерный справочник конструктора) и FastSURF (расширенное поверхностное моделирование).

DASSAULT SYSTEMES CATIA CADAM DRAFTING 4.2.4.3 for Window 2000/XP. Программа предназначена для автоматизированного проектирования, твердотельного моделирования, разработки управляющих программ для станков с ЧПУ, технологической подготовки производства, оформления чертежей и конструкторской документации, инженерного анализа. Система CATIA (Computer Aided Three-dimensional Interactive Application) – одна из самых распространенных САПР высокого уровня. Это комплексная система автоматизированного проектирования (CAD), технологической подготовки производства (CAM) и инженерного анализа (CAE), включающая в себя передовой инструментарий трёхмерного моделирования.

Accelrys Materials Studio 2.2. Данное программное обеспечение предназначено для применения в химической промышленности. Прогнозирует основные свойства и процессы органических, кристаллических, неорганических, а также полимерных и мягких материалов. Является клиент-серверным приложением.

Chemlab 2.0d Интерактивная химическая лаборатория. Здесь Вы найдете все оборудование (виртуальное, разумеется) для выполнения любого химического опыта (виртуального). Пробки, колбы, горелки и прочее.

ChemStations ChemCAD 5.1.3 Pro симуляторов химических процессов.

HyperChem Pro 7.1 – программа для квантово-химических расчетов.

Winsim Design II 8.38. Приложение предназначено для симуляции химических и углеводородных процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Ограниченный объем пособия позволяет рассмотреть лишь необходимый минимум функций программных пакетов для проектирования моделей технологических процессов изготовления элементов РЭС, физикотопологических моделей. Пособие предлагает достаточный минимум для овладения навыками проектирования РЭС, их составляющих - полупроводниковых приборов и микротехнологий производства электронных средств.

Авторы все же надеются, что материал настоящего учебного пособия поможет студентам в приобретении базовых знаний автоматизированного проектирования радиоэлектронных средств и в развитии технической мысли, соответствующей квалифицированному современному разработчику микроприборов и низкоразмерных технологий.

Многоуровневое моделирование интегральных микротехнологий и низкоразмерных технологий развивается на базе достижений физики полу-

проводников и полупроводниковых приборов, вычислительной математики, программирования и смежных специальных технических дисциплин. Решение сложнейших задач моделирования инициирует возникновение новых проблем и методов их решения. В связи с этим, авторы надеются, что знания, полученные при изучении данного курса не являются конечной целью, а способствуют развитию рационализаторства, модифицирования, внедрения и научного исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

---

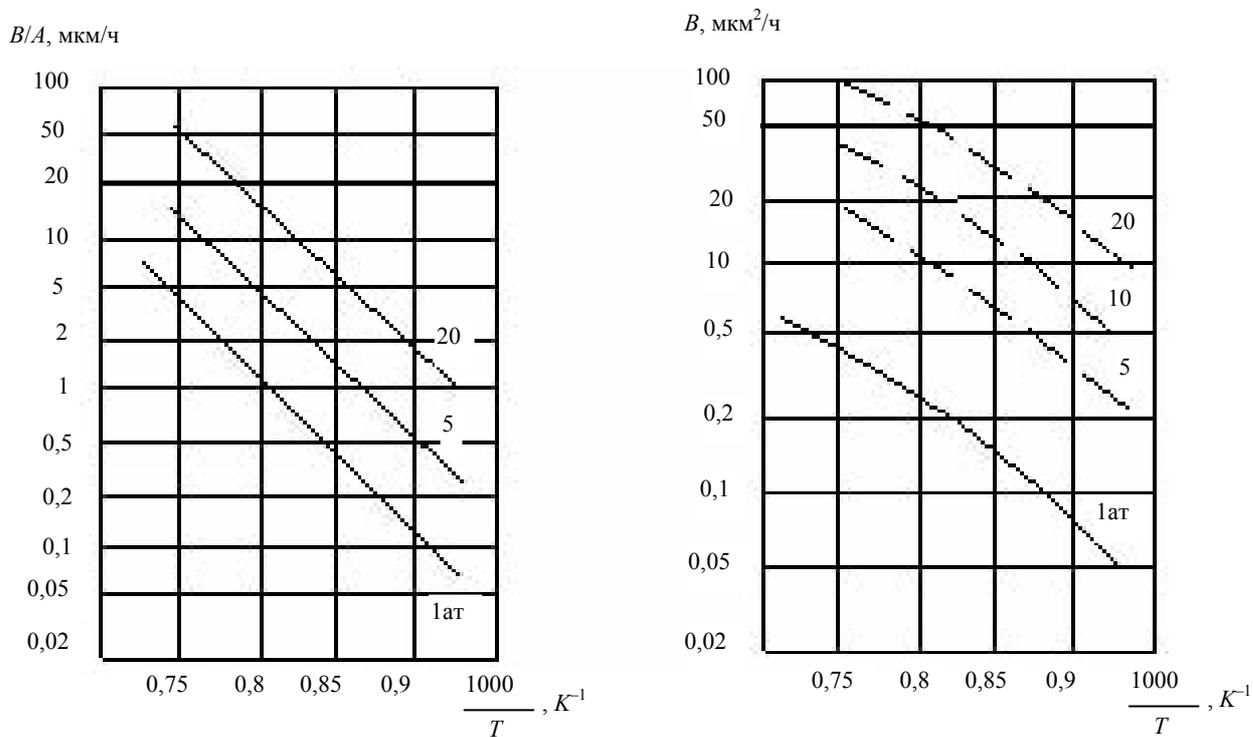
- 1 Бубенников А.Н. Моделирование интегральных микротехнологий, приборов и схем. М.: Высшая школа, 1990. 320 с.
- 2 Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 224 с.
- 3 Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
- 4 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 200 с.
- 5 Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
- 6 Теория и практика моделирования нанообъектов: Справ. пособие / Т.А. Романова, П.О. Краснов, С.В. Качин, П.В. Аврамов. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. 223 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1 МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОТЕХНОЛОГИЙ .....	4
1.1 Модели процессов ионного легирования .....	4
1.2 Модели диффузионных процессов .....	13
1.3 Модели термического окисления .....	21
1.4 Моделирование граничных процессов .....	31
1.5 Моделирование процесса эпитаксии .....	35
1.6 Модели электрофизических параметров для физикотопологического расчета полупроводниковых структур	38
1.7 Модели процессов термогенерации в сильнолегированных полупроводниковых структурах .....	47
2 ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	48
2.1 Технология получения и свойства нанопорошков .....	50
2.1.1 Химические методы синтеза нанопорошков .....	50
2.1.2 Физические методы .....	51
2.1.3 Механические методы .....	52
2.2 Объемные наноструктурные материалы .....	54
2.3 Особенности модели наноструктур .....	55
2.4 Необычные свойства наноструктурных материалов и области их применений .....	57
2.5 Диагностика наноструктур .....	60
2.5.1 Рентгеноструктурный анализ .....	61
2.5.2 Определение размеров частиц .....	62
2.6 Теория и практика моделирования нанообъектов .....	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	75



**Рис. 1.13** Зависимости линейного  $B/A$  и параболического  $B$  коэффициентов скорости окисления от температуры для кремниевых кристаллов с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  при окислении пироженным влажным кислородом и давлении 1...20 ат