

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ВА САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.ФМ/Т.12.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

АШУРОВ ХАТАМ БАХРОНОВИЧ

**ПОЛИКРИСТАЛЛ КРЕМНИЙ ОЛИШНИНГ МОНОСИЛАНЛИ
ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА КРЕМНИЙ СТРУКТУРАЛАРИНИ
ЯРАТИШНИНГ ИОНЛИ СТИМУЛЛАШГАН УСУЛЛАРИ**

**01.04.04 – Физик электроника
(техника фанлари)**

МАЪРУЗА ШАКЛИДАГИ ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ

Тошкент – 2016

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси мундарижаси
Оглавление докторской диссертации в виде научного доклада
Content of the doctoral dissertation as a scientific report

Ашуров Хатам Бахронович Поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологияси ва кремний структураларини яратишнинг ионли стимуллашган усуллари	3
Ашуров Хатам Бахронович Моносилановая технология получения поликристаллического кремния и ионно-стимулированные методы создания кремниевых структур.....	47
Ashurov Khatam Bakhronovich A monosilane technology of polysilicon production and ion-stimulated methods for creation of silicon structures	91
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	130

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ВА САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.ФМ/Т.12.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

АШУРОВ ХАТАМ БАХРОНОВИЧ

**ПОЛИКРИСТАЛЛ КРЕМНИЙ ОЛИШНИНГ МОНОСИЛАНЛИ
ТЕХНОЛОГИЯСИ ВА КРЕМНИЙ СТРУКТУРАЛАРИНИ
ЯРАТИШНИНГ ИОНЛИ СТИМУЛЛАШГАН УСУЛЛАРИ**

**01.04.04 – Физик электроника
(техника фанлари)**

МАЪРУЗА ШАКЛИДАГИ ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ

Тошкент – 2016

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.06.2015/В2015.2.Т522 рақам билан рўйхатга олинган.

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб-саҳифасига (www.fti-kengash.uz) ва «Ziyonet» ахборот таълим порталига (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Расмий оппонентлар:

Расулев Уткир Хасанович

физика-математическа фанлари доктори, профессор,
академик

Эгамбердиев Баҳром Эгамбердиевич

физика-математическа фанлари доктори, профессор

Рахматов Аҳмад Зайнидинович

техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий университети

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси ҳимояси Физика-техника институти ва Самарқанд давлат университети ҳузуридаги 16.07.2013.ФМ/Т.12.01 рақамли илмий кенгашнинг 2016 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100084, Тошкент ш., Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй. Тел./Факс: (+99871) 235-42-91, e-mail: lutr@uzsci.net).

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси Физика-техника институти Ахборот-ресурс марказида _____ рақами билан рўйхатга олинган (Манзил: 100084, Тошкент ш., Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй. Тел.: (+99871) 235-30-41). Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси билан АРМда танишиш мумкин.

Маъруза шаклидаги докторлик диссертацияси 2016 йил «_____» _____ да тарқатилди.

(2016 йил _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

С.Л. Лутпуллаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси, ф.-м.ф.д., профессор

А.В. Каримов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш котиби, ф.-м.ф.д., профессор

И.Г. Атабаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раиси, ф.-м.ф.д., профессор

КИРИШ (маъруза шаклидаги диссертация аннотацияси)

Маъруза шаклидаги диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда электроника ва қуёш энергетикаси талабларини қондириш учун жаҳонда ишлаб чиқариладиган йиллик 300 минг тоннадан ортиқ поликристалл кремнийнинг аксарият қисми кремнийнинг хлорли бирикмаларидан водородни тиклаш усули ёрдамида олинади. Мавжуд хлорсиланли технологияларнинг юқори энергия талаблилиги, атроф муҳитга салбий таъсири сақланиб қолиниши туфайли поликремний ишлаб чиқаришнинг тежамкор ва экологик хавфсиз технологияларини ишлаб чиқиш ва саноатда жорий қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда кейинги беш йил давомида поликристалл кремнийга бўлган талаб икки ҳисса ошиши¹ кутилаётган бир пайтда хлорсиланли технологиялар ўрнига энергия сарфини кескин камайтириш имконини берувчи моносиланли технологияларни жорий қилиш алоҳида аҳамият касб этиб бормоқда. Лекин ҳозирги кунда таклиф қилинаётган моносиланли технологиялар ҳам хлорли жарёнларга асосланганлиги туфайли уларга хос экология ва улкан капитал харажатлар муаммолари ечимсиз қолмоқда. Бу муаммонинг ечими моносилан орқали кремний олиш жараёнида кечадиган гетроген катализ реакциялар шарт-шароитлари ва механизмларини комплекс тадқиқ қилиш, металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакцияси ва алкоксисиланлар диспропорцияси жараёнлари, уларда қўлланиладиган катализаторларнинг таъсир механизмлари, ҳамда уларни фаоллаштириш шароитларини ўрганишни талаб қилади.

Ўзбекистонда қуёш энергиясидан фойдаланишни ривожлантириш юзасидан қатор чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. Бу борада, жумладан, маҳаллий минерал ресурслар - кварцитлар асосида қуёш энергетикасининг бирламчи хом ашёларидан бири бўлган металлургик кремний ишлаб чиқаришга мўлжалланган корхоналарнинг барпо этилиши бўйича олиб борилаётган ишлар ҳам муҳим аҳамият касб этмоқда. Ишлаб чиқарилаётган металлургик кремний электрон саноати ва қуёш энергетикаси талабларига мос келиши учун унга ўта чуқур тозалаш жараёнини жорий қилиб, поликристалл кремний даражасига етказиш муаммосини ҳал қилиш зарурий масаладир. Шу сабабли, энерготежамкор, экологик хавфсиз ва жорий этишда капитал харажатларини тежаш имконини берувчи моносиланли технологиялар яратиш республикамизда ҳам муҳим аҳамият касб этиб бормоқда. Бу борада мақсадли илмий тадқиқотларни, жумладан, поликристалл кремний олишнинг хлорсиз моносиланли технологиясини ишлаб чиқиш ва технологияни сифатли амалга оширадиган технологик қурилма яратиш; истиқболли қуёш элементлари структурасини шакллантиришга хизмат қилувчи кремний структураларини яратишнинг

¹ Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>

ионли стимуллашган усуллари ишлаб чиқиш ва бу усуллар орқали кремнийли структураларнинг ўстириш жараёнида легирлаш даражасини ошириш; гетероструктуралардаги механик зўриқишларини релаксациялаш; ўта кичик ва ўта зич наноразмерли оролчаларини шакллантириш; кремнийли структураларда термовольтаик хусусиятларни ҳосил қилиш ҳамда функционал қатламлар ва таглик орасида мутаносиб ўсиш қатламларини барпо қилиш йўналишларида илмий изланишларни амалга ошириш муҳим масала ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2013 йил 1 мартдаги ПФ–4512-сонли «Муқобил энергия манбаларини янада ривожлантириш чоратadbирлари тўғрисида»ги Фармони ва 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устивор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация доирасида ўтқазилган тадқиқотлар ҳам муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг II. «Энергетика, энергия ва ресурстежамкорлик» ва III. «Қайта тикланувчи энергия манбаларидан фойдаланишни ривожлантириш» каби устувор йўналишлари доирасида бажарилган.

Маъруза шаклидаги диссертациянинг мавзуси бўйича халқаро илмий-тадқиқотлар шарҳи². Поликристалл кремний ишлаб чиқаришнинг янги моносиланли технологиялари яратиш ва ионли стимуллашган усуллардан фойдаланиб, кремний структуралари хусусиятларини такомиллаштириш устида тадқиқотлар дунёнинг кўплаб илмий марказларида, жумладан GCL Poly Energy (XXP), Wacker Chemie ва SiTec Applied Research (Германия), OCI (Жанубий Корея), Hemlock Semiconductor

² Маъруза шаклидаги диссертациянинг мавзуси бўйича халқаро илмий-тадқиқотлар шарҳи Ch. Roselund “SunEdison begins production of electronic grade polysilicon using fluidized bed reactor technology”. PV magazine, 10/2014, <http://www.pv-magazine.com>; Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>; Ch. Roselund “The slow grind of FBR polysilicon” PV magazine, 09/2015, pp.89-91, www.pv-magazine.com; Ran Fu, Ted L. James, and Michael Woodhouse. Economic Measurements of Polysilicon for the Photovoltaic Industry: Market Competition and Manufacturing Competitiveness IEEE Journal of photovoltaics, Vol. 5, No. 2, 2015, pp.515-524; Wataru Shindo, Tadahiho Ohmi. Ion energy, ion flux, and ion mass effects on low-temperature silicon epitaxy using low-energy ion bombardment process. J. Appl. Phys. 79 (5), 1996, pp. 2347-2351; S. N. Chebotarev et al. Features in the Formation of Ge/Si Multilayer Nanostructures under Ion Beam Assisted Crystallization Technical Physics Letters, 2013, Vol. 39, No. 8, pp. 726–729; А.С. Пашенко и др. Особенности легирования сурьмой в процессе ионно-лучевой кристаллизации кремния. Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 4, с.553-556; T.S. Perova et al. Strain, composition and crystalline perfection in thin SiGe layers studied by Raman spectroscopy. Thin Solid Films, v.517 (2008) pp.265–268; D. Appy, H. Lei, Y. Han, C. Wang, M. C. Tringides, D. Shao, E. J. Kwolek, J. W. Evans, P. A. Thiel. Determining whether metals nucleate homogeneously on graphite: A case study with copper. Phys.Rev.B.90.195406 (2014); Novel Silicon Based Technologies. By editors: Roland Levy, Springer, (2012), DOI 10.1007/978-94-011-3430-9 ва бошқа манбалар асосида бажарилган.

Corporation (АҚШ), REC Silicon (Норвегия-АҚШ), SunEdison inc. (АҚШ) каби компаниялар илмий ишлаб чиқариш марказларида, ҳамда Carnegie Mellon University ва Iowa State University (АҚШ), Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS (Франция), Tohoku University (Япония), University Stuttgart (Германия), University of Basel (Швейцария), Dutch Institute For Fundamental Energy Research (Нидерландия), Telemark University (Норвегия), Москва давлат университети, Қозон федерал университети, Нижегород давлат университети, Томск давлат университети ва Ярим ўтказгичлар физикаси институти (Россия), Миллий техника университети (Украина), Ион плазма ва лазер технологиялари институти ва Тошкент давлат техника университетиди (Ўзбекистон) кенг қамровли илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Жаҳон миқёсида поликристалл кремний ишлаб чиқариш учун моносиланли технологияларни яратишда, ҳамда ион стимуллашган усуллар ёрдамида мураккаб гетероструктуралар ва бошқа кремний структураларини шакллантиришда қатор, жумладан, қўйидаги натижалар олинган: юқори босим ва паст ҳароратда ишловчи тебранувчи «қайновчи» қатлам реактори ишлаб чиқилган (SiTec Applied Research, Германия); «қайновчи» қатлам реакторларида моносиландан грануллашган поликремний олишда солиштирма энергия сарфи кескин камайтиришга эришилган (REC Silicon, АҚШ); «қайновчи» қатлам реакторларида моносиландан электроника даражасидаги (EG) грануллашган поликремний олиш технологиясини яратилган (SunEdison inc., АҚШ); молекуляр нурли эпитаксияда кремний структураларининг ўсиш жараёнларини ионли стимуллаштириш ва бошқариш оқали механик зўриқишлар камайтирилган ва электрон нурли физикавий бугдан ўстиришда интерметаллидлар шакллантириб, уларнинг қаттиқлигини оширилган (Stuttgart University, Германия); сиртга ўтказилаётган оқимнинг ионлашиш даражаси 10^{-4} бўлганда ҳам нуклеация жараёнига ионлашган қисмнинг эффектив таъсири мавжудлиги аниқланган (Iowa State University, АҚШ); молекуляр нурли эпитаксия усулида киришмаларнинг кенг спектри билан легирланган кремний қатламларини ионлар билан нурлантирилганда содир бўлувчи физик жараёнлар тадқиқ қилиниб, паст энергияли ионлар билан нурлантириш шароитида кремний ва кремний-германий қаттиқ қотишмалари қатламларини киришмали легирлашнинг физикавий асослари ишлаб чиқилган (Нижний Новгород давлат университети, Россия).

Бугунги кунда моносилан синтезининг янги самарали технологияларини, ҳамда ярим ўтказгич ва металллардан иборат структуралар шакллантиришнинг ионли стимуллашган усулларни яратиш устида бир қатор, жумладан қўйидаги устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: «қайновчи» қатлам реакторларида моносиландан грануллашган поликремний олишда солиштирма энергия сарфи камайтириш; экологик хавфсиз ва самарадорлиги юқори моносиланли технологияларни яратиш; ярим ўтказгич хусусиятига эга бўлган графен сиртида металлларнинг ионли стимуллашган нуклеацияси; *n*-типли кремний асосидаги юқори самарали

куёш элементлари структурасида пассивловчи қатламларни моносиландан ионли стимуллашган усулда шакллантириш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Silicon Solar Inc. (АҚШ) олимлари томонидан триэтоксисиландан $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$ катализаторларида моносилан олиш усули яратилган (WO042445A2, 2008). Бунда триэтоксисилан конверсияси 100 фоизга яқин кўрсаткичга эга бўлган. Аммо триэтоксисилан синтези масаласи ечимсиз қолган. Showa Denko К.К. (Япония) томонидан олиб борилган тадқиқотларда ҳам триалкоксисиланлар конверсияси бўйича максимал юқори натижага эришилди (JP2008281206, US20110200513), аммо натижалар фақат триметоксисиланга нисбатан олинган. 2000-2010 йиллар оралиғида Momentive Performance Materials Inc. (АҚШ) компанияси томонидан триметоксисилан синтези бўйича бир неча технологиялар патентланган. Бу технологиялар (US7429672, US7339068, US7652164) Cu_2O , CuCN и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ катализаторлари ёрдамида амалга оширилган, бироқ бу технологиялар барчаси циклик-узликсиз режимда ишлатилган. Бундай режим моҳиятига кўра чала узликсиз режим бўлиб, бунда реагентларни юкланиши даврий равишда, синтез реакцияси эса индукцион даврдан сўнг юкланувчи реагентлар миқдори критик даражагача камайгани қадар давом этади ва натижада реагентлар исрофланишига, энергия сарфини ошишига олиб келади. Шуларни назарда олганда, поликристалл кремний олишининг моносиланли юқори самарали технологиясини яратиш долзарб масала бўлиб қолмоқда.

Сиртдаги жараёнларни фаолаштириш учун, хусусан кремний асосидаги структураларни шакллантириш учун ионлар анчагина кенг қўлланилиб келиняпти, жумладан, Штутгарт Университети олимлар гуруҳларининг қатор ишларида ўсиш жараёнларини стимуллаштириш ва бошқариш учун молекуляр нурли эпитаксияда (Э.Каспер ва бошқалар) ва электрон нурли физикавий бугдан ўстиришда (К.Майле, А.Лютович) ионлардан унумли фойдаланилган, ионларнинг қаттиқ жисм билан таъсири асосида материалларнинг хоссаларини тубдан ўзгартиришга олиб келувчи радиацион эффектларни ўрганишда К.Нордлунд ва Ф.Джурабековалар (Хельсинки, Финландия) фаол иш олиб бормоқдалар.

Шунингдек, ионли стимуллашган усуллар Нижний Новгород давлат университети (Россия) олимлари гуруҳи томонидан ҳам мувоффақиятли ишланиб ва қўлланиб келинмоқда. Молекуляр нурли эпитаксия усулида киришмаларнинг кенг спектри билан легирланган кремний қатламларини ионлар билан нурлантирилганда содир бўлувчи физик жараёнларни тадқиқ қилиш, ҳамда паст энергияли ионлар билан нурлантириш шароитида кремний ва кремний-германий қаттиқ қотишмалари қатламларини киришмали легирлашнинг физик асосларини яратиш ишлари В.Г. Шенгуров гуруҳи томонидан ўтказилган. А.И.Машин кремний кристаллини ўта юқори дозали инерт газ ионлари билан нурлатиш кремнийнинг янги аллотроп тузилишини шаклланишига олиб келишини аниқлаган. Ионлар билан нурлантиришда аморф кремний матричасида кремний нанокиришмаларидан ташкил топган наноструктурлашган тизимни шакллантириш жараёнлари

С.А.Трушин томонидан фаол ўрганилган. Аксарият ҳолларда тадқиқотчилар ўсиш сирти жараёнларига таъсир ўтказиш учун махсус ион манъбаларидан фойдаланилган, хусусан, А.В.Двуреченский (Новосибирск) гуруҳи томонидан молекуляр нурли эпитақсия қурилмасида паст энергияли импульсли ион нурланиши остида кремний сиртида Ge нанооролчаларининг ўз-ўзини ташкил этиши ўрганилганда алоҳида инерт газ ионлари манъбасидан фойдаланилган. Нанооролчалар зичлигини сезиларли ошириш борасидаги эришилган ютуқларга қарамай, кўпгина таклиф қилинган усуллардан фойдаланиш мураккаб ион манъбалар тизимлари киритишни талаб қилади, аксарият ҳолларда стандарт қурилмалар, айниқса, молекуляр нурли эпитақсия қурилмалари бундай тизимлар киритишга мослашмаган. Шунинг сабабли, ионли стимуллашган усулларни янада ривожлантириш, жумладан, электрон-нурли буғлатишда ҳосил бўлувчи ионлардан фойдаланиб, сирт жараёнлари фаоллаштириш усуллари яратиш долзарблиги сақланиб қолинган.

Маъруза шаклидаги диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ион плазма ва лазер технологиялари институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-А15-Ф126 «Поликристалл кремний олишнинг технология ва қурилмаларини яратиш» (2009-2011), А4-ФА-Ф172 «Моносиландан кремнийнинг юпқа қатламлари, гранулалари ва хажмдор кристалларини олиш технологиясини яратиш» (2012-2014), ФА-А4-Ф057 «Поликристалл кремний ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини яратиш» (2015-2017) ДИТД лойиҳалари, ФА-Ф2-Ф097 «Органик ва ноорганик материалларнинг кристалланиш марказларини ва нанооролчаларининг ўсиш жараёнларини тадқиқ қилиш» (2007-2011), А3-ФА-Ф158 «Кичик ўлчамли нотекис киритмали органик ва ноорганик грануллашган ярим ўтказгичлар асосидаги системаларда энергия ўзгартириш жараёнлари» (2012-2016) ФТД лойиҳалари, ҳамда Ўзбекистон ва Германия ҳукуматлари илмий-техникавий ҳамкорлиги тўғрисидаги келишуви доирасида Штутгарт Университети билан бажарилган USB001/99 «Молекуляр нурли эпитақсияда ионлардан фойдаланиш» (1999-2001), UZB02/002 «Кимёвий буғдан ўстириш ва ионли фаоллаштирилган физикавий буғдан ўстириш усуллари билан армирланган углерод тагликларидида ҳимоявий қатламлар шакллантириш» (2003-2005), UZB 01/007 «Ўта тез ишловчи майдон транзисторлари учун мўлжалланган *SiGe/Si* гетероструктурадаги зўриқишлар релаксациясини бевосита ион бомбардимони билан бошқарув» (2007-2009) мавзусидаги лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади поликристалл кремний олиш моносиланли технологияси, ҳамда кремний структураларини яратишнинг ионли стимуллашган усуллари ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакцияси индукцион даврини йукотиш ёки минималлаштириш йўли билан алкоксисиланлар синтезининг самарали технологиясини яратиш;

алкоксисиланлар синтезида реакция муҳитини доимий фаоллантириш омилларини излаш ва реакция зонасида ёнбош реакциялар учун катализатор бўлиши мумкин бўлган нокерак киришмаларни йиғилишини олдини олиш;

маҳаллий материаллар асосида триэтоксисилан диспропорцияси жараёни учун фаол катализатор тайёрлаш усулини яратиш;

поликристалл кремний олишнинг алкоксисилан жараёни асосидаги моносиланли технологиясини яратиш;

поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологиясини амалга ошириш учун экспериментал қурилма яратиш;

ўсиш сиртидаги жараёнларни назорат қилиш ва бошқаришда электрон нурли буғлатишда ҳосил қилинган ионлардан фойдаланиш имконини берувчи зарядланган заррачалар аралаш оқимини ажратиш ва ўлчаш усулини яратиш;

кремний қатламларини ўсиш давомидаги ионлар билан нурлантириш шароитида легирлаш жараёнларини ўрганиш;

кремний ионлари ёрдамида ўта юпка кремний-германий гетеро-структураларидаги механик зўриқишларни бошқариш имкониятларини тадқиқ қилиш;

молекуляр нурли эпитаксияда ионлардан фойдаланиб, ўта зич ва ўта кичик ўлчамли монокристалл нанооролчалар ҳосил қилиш жараёнларини ўрганиш, ҳамда нанооролчаларнинг максимал зичлиги ва минимал ўлчамига эришиш учун оптимал шароитларни аниқлаш;

вакуумда ионли стимуллашган усулда олинган кремнийнинг қатламли *p-n* структураларнинг термовольтаик хоссаларини тадқиқ қилиш;

ионли стимуллашган усулда иссиқлик барьер қатламларини мослаштириш учун оралиқ қатламларини яратиш имкониятларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида кремний кристаллари, кремний органик бирикмалари (три- и тетраэтоксисиланлар), кремнийнинг водородли бирикмалари (силанлар), кремний ва бошқа материаллар асосидаги эпитаксиал, юпка қатламли и кўп қатламли структуралардан иборат.

Тадқиқотнинг предмети кремнийнинг органик ва гидрид бирикмаларини синтезининг физикавий-кимёвий жараёнлари, кристаллар ўсиши, эпитаксиал ўсиш, ҳамда қатламларнинг ионли стимулланган шакллантириш жараёнларини қамраб олган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация иши бажариш даврида сканловчи электрон ва сканловчи туннель микроскопия, Раман ва инфрақизил-Фурье спектрометрия, газли хроматомасспектрометрия ва индуктив боғланган плазмали масс-спектрометрия ва бошқа замонавий усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қўйидагилардан иборат:

металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакциясига асосланган 95 фоиздан юқори селективликни ва реагентларнинг юқори даражали 100 фоизга яқин конверсиясини таъминловчи алкоксисиланлар синтези технологияси ишлаб чиқилган;

илк бор металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакциясининг индукцион даври йўқотиш ва технологик жараён тўлиқ узлуксиз режимда амалга ошириш имконини берувчи усул ишлаб чиқилган;

реакция зонасида ёнбош реакциялар учун катализатор бўлиши мумкин бўлган нокерак киришмаларни йиғилишининг олдини олиш ва реакция муҳитини фаоллаштириш усули ишлаб чиқилган;

алкоксисиланлардан фойдаланиб поликристалл кремний олишнинг хлорсиз моносиланли технологияси ишлаб чиқилган,

технологик жараёндан агрессив прекурсорлар ва чала маҳсулотларнинг йўқотилганлиги туфайли бир марталик дистилляция орқали моносилан тозалигини юқори даражагача кўтариш имконияти яратилган;

триэтоксисилан диспропорциялаш орқали моносилан синтез қилиш жараёнини хона ҳароратида ва узлуксиз равишда ўтқозиш имконини берувчи фаол катализатор тайёрлашнинг янги усули ишлаб чиқилган;

поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологиясини амалга ошириш учун экспериментал қурилма яратилган;

ўсиш сиртидаги жараёнларни назорат қилиш ҳамда бошқаришда ион манбаси ўрнида электрон нурли буғлатиш пайтида ҳосил бўлувчи ионлардан фойдаланиш имконини берувчи зарядланган зарралар оқимини ажратиш ва ўлчаш усули ва буни амалга оширувчи қурилма ишлаб чиқилган;

ўсиш вақтида кремний кристалл панжарасида сурьма атомларининг ионли стимуллашган жойлаштириш эвазига легирлаш даражаси 10^{19} см⁻³гача оширилган;

кремний-германий гетероструктураларидаги механик зўриқишларни ионли стимуллашган релаксация усули ишлаб чиқилган ва механик зўриқишлар релаксация даражасини бошқариш мумкинлиги тажрибада тасдиқланган;

ионли стимуллашган молекуляр нурли эпитакия усулида олинган кремний сиртидаги германий нанооролчаларининг зичлиги ошиши ва тақсимот функциясининг қисқаруви максималлиги ионлар энергияси 200 эВда амалга ошиши аниқланган;

вакуумда ионли стимуллашган усулда олинган кремнийнинг қатламли *p-n* структураларида 500Кдан юқори ҳароратда термовольтаик хоссаларни яққол намоёиш этилиши аниқланган;

иссиқлик барьер қатламларини тагликка мослаштириш учун кимёвий яқинликли ва градиент ўтишли оралик қатламларини яратишнинг ионли стимуллашган усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қўйидагилардан иборат:

кремний органик бирикмалар: три- ва тетраэтоксисиланлар синтези жараёнида спирт таркибидаги сувнинг миқдори 0,02% дан ортганда ёндош реакцияларнинг бошланиши газ хроматография усулида аниқланган;

ўлчамлари 30x30x35ммни ташкил қилувчи ион зонди ионларни тезлатувчи потенциал остида таглик позициясига олиб келинганда оқим манбаси ва таглик орасидаги эквипотенциал сиртлар ҳолати сезиларли бузилмаслиги SIMION 6 дастурида моделлаштириш ёрдамида аниқланган;

электрон-нурли буғлатгич тигелига Ti ва Al 10:1 нисбатда жойлаштирилиб буғлатилганда тигелнинг юқори қисмида кўп сонли, катталиги 5 мкмдан 20 мкмгача бўлган заррачалардан иборат қатлам ҳосил бўлиши ва рентгент структуравий таҳлил натижаларига кўра унинг таркиби асосан $TiAl_3$ интерметаллидидан иборат бўлиши аниқланган;

$TiAl_3$ заррачаларидан иборат қатламни электрон нури ёрдамида буғлатилиб ионли стимуллашган усулда ўстирилган қоплам таркибида интерметаллидлар хиссаси 2,5 каррагача ошиши аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотлар ва ишланмалар материалшунослик ва физикавий электрониканинг замонавий ёндашувлари ва методларига таяниши билан асосланган. Тажриба шароитлари чуқур ўрганилган ва таҳлил қилинган, ишнинг ҳар бир босқичида юқори аниқликка эга бўлган замонавий аналитик асбоблардан фойдаланилган ва тажриба натижаларига ҳар томонлама ишлов берилган. Олинган натижалар ва хулосалар қатламлар ўсиши ва материаллар синтези механизмига бағишланган етакчи мутахассислар томонидан эришилган назарий билим ва амалий тушунчаларга мос равишда изоҳланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқотлар натижаларининг илмий аҳамияти гетероген катализидида бир хлорли мис ва каталитик диспропорциялашда этилат натрий катализаторларининг таъсир механизмларини аниқлашда жамланган. Ишларни бажариш даврида олинган билимлар синтезнинг физикавий-кимёвий жараёнларини чуқурроқ тушуниш ва кимёвий реакцияларнинг керакли йўналишда амалга ошириш учун оптимал шароитларни танлаб олиш имконини яратади. Ионларнинг ўсиш сиртига таъсирининг аниқланган механизмлари шаклланувчи структураларнинг бир мунча параметрларини олдиндан аниқлаш имконини беради.

Тадқиқотлар натижаларининг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган поликристалл кремнийнинг моносиланли технологиясининг қўлланилиши маҳсулот таннархини камайтириш ва унинг дунё бозорида рақобатбардошлигини ошириш имконини бериши билан белгиланади. Зарядланган зарралар оқимини ажратиш ва ўлчаш усули ва буни амалга оширувчи ион зонди ҳам муҳим амалий аҳамиятга эга. Бу ион зонди ва ишлаб чиқилган усулдан электрон нурли буғлатгичли юқори ёки ультра юқори вакуум қурилмаларида фойдаланилганда уларнинг функционал имкониятлари кенгайди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологияси ҳамда кремнийли структуралар олишнинг ионли стимуллашган усулларини яратиш асосида:

металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакциясига асосланган алкоксисиланлар синтезининг яратилган янги технологияси учун етти давлатда 7 та ихтиро патентлари олинган: «Алкоксисиланлар олиш усули» (IAP05023, 31.03.2015, Ўзбекистон), «Method for preparing trialkoxysilane» (US9156861, October. 13, 2015, АҚШ), «Method for preparing trialkoxysilane» (JP5836489, Dec. 24, 2015, Япония), «Method for preparing

trialkoxysilane» (EP2754664, July 16, 2014, Европа иттифоқи), «Method for preparing trialkoxysilane» (TW201339094, October 01, 2013, Тайван), «Method for preparing trialkoxysilane» (CN103797018, May 14, 2014, ХХР), KR101422080 «Method for preparing trialkoxysilane» (KR101422080, July 16, 2014, Корея), эритувчи суюқлик муҳитида кремнийни майдалаш, суспензиянинг белгиланган миқдорини узлуксиз равишда реакторга узатиш ва реактордан ортикча эритувчи суюқликни унда эриган кераксиз киришмалар билан биргаликда олиб чиқиш каби техник ечимларни бирвақтда амалга ошириш металлургик кремний ва спиртнинг бевосита реакциясининг индукцион даври йўқотиш, реакция муҳитида кремний, катализатор ва эритувчи миқдорини алкоксисиланлар синтезининг бутун жараёни даврида бир текис ўзгармас ҳолда ушлаш ва реакция муҳитнинг фаоллигини сақлаш имконини яратади ва технологик жараёни бутунлай узлуксиз режимда олиб боришни таъминлайди;

триалкоксисиланларни каталитик диспропорциялашга асосланган моносилан синтезининг яратилган янги технологияси учун етти давлатда 7 та ихтиро патентлари олинган: «Алкоксисиланлардан фойдаланиб моносилан олиш усули» (IAP05179, 31.03.2016), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane», (US9278864, March 8, 2016, АКШ), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (JP2015535802, December 17, 2015, Япония), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (EP2905258, August 12, 2015, Европа Иттифоқи), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (TW201425222, July 01, 2014, Тайван), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (CN104797527, July 22, 2015, ХХР), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (KR101532142, June 26, 2015, Корея), алкоксисиланлар синтези маҳсулотларидан триалкоксисиланларни ажратиш, катализатор тайёрлаш, реакциянинг мақсадли маҳсулотларини тозалаш бўйича таклиф қилинган техник ечимлар қисқа технологик циклда триалкоксисилан ва моносиланларни чуқур тозалашни ва технологик жараёни узлуксиз режимда ўтказишни ва унинг юқори самарадорлигини таъминлайди;

зарядланган заррачаларнинг ажратиш ва уларнинг оқимларини бошқариш учун яратилган усул ва қурилма – ион зонди учун «Зарядланган зарралар оқимини ажратиш ва ўлчаш усули ва буни амалга оширувчи қурилма» ихтиро патенти олинган (IAP02958, 30.12.2005, Ўзбекистон), таклиф этилган техник ечимлар ёрдамида: ўсиш вақтида кремний кристалл панжарасида сурьма атомларининг ионли стимуллашган жойлаштириш эвазига легирлаш даражасини оширилишига эришилган; кремний-германий гетероструктура-ларидаги механик зўриқишлар релаксациялашнинг ионли стимуллашган усули ишлаб чиқилган; ионли стимуллашган молекуляр нурли эпитақсия усулида кремний сиртидаги германий нанооролчалар массиви шакллантирилиб, уларнинг зичлигини ошириш ва катталиги бўйича тақсимоти функциясининг торайишига эришилган; вакуумда ионли стимуллашган усулда олинган кремнийнинг қатламли *p-n* структураларнинг 500К дан юқори ҳароратда термовольтаик хоссаларни намоиш қилиши

аниқланган; ионли стимуллашган буғдан физик ўстириш усулида иссиқлик барьер қатламларини тағлиққа мослаштирувчи кимёвий яқинликли ва градиент ўтишли оралиқ қатламлари шакллантирилган;

поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологияси ва тажриба қурилмаси яратилиши учун Жанубий Кореянинг ОСІ компанияси томонидан 500 минг АҚШ доллари миқдорида чет эл инвестицияси киритилган (Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ва ОСІ компанияси ўртасида 2010 йил 17 августида тузилган шартноманинг яқунлангани тўғрисидаги 2012 йил 6 декабрида имзоланган акт). Жаҳонда поликремний ишлаб чиқарувчи етакчи ушлиқ таркибига кирувчи компаниянинг янги ишланмага бўлган қизиқиши ишланманинг юқори савиясини тасдиқлаш билан бир пайтда, жалб қилинган инвестиция лабораторияда янги инновацион технологик қурилма яратиш ва лабораторияни замонавий асбоб усқуналар билан жихозлаш имконини берди.

«Зарядланган зарралар оқимини ажратиш ва ўлчаш усули ва буни амалга оширувчи қурилма» ІАР02958 ихтиро патентига лицензия бериш тўғрисида шартнома тузилган. (Шартнома 01.04.2016 йил санасида №SIP 4/2016 рақами остида Интеллектуал мулк агентлигида рўйхатга олинган, «Расмий ахборотнома», №5, 2016й., 238б.). Ушбу лицензион шартнома ишланмани бевосита ишлаб чиқаришга жорий қилишга тайёрлаш, ҳамда ишлаб чиқарилувчи юқори технологик маҳсулотни ички ва ташқи бозорда сотиш имконини яратади.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация натижалари кўйидаги халқаро ва республика миқёсидаги илмий анжуман ва симпозиумларда: UzPEC-3, UzPEC-5, IPEC-5, IPEC-6 физикавий электроника бўйича республика ва халқаро анжуманлари (2002, 2005, 2009, 2013, Тошкент); International Conference on Plasma Surface Engineering, (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2008); Физиканинг фундаментал ва амалий масалалари» (2006, 2010, Тошкент); International Workshop “Recent Advances in the Physics of Low-dimensional Nanoscale Systems” (2011, Tashkent); «Полимерлар тўғрисидаги фан: иқтисоднинг инновацион тараққиётига ҳисса» (2011, Тошкент); IX и X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2012» (2012, С. Петербург) и «Кремний-2014», (2014, Иркутск); шунингдек, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти илмий семинарларида (15.04.2016й.), Физика-техника институти ва СамДУ ҳузуридаги 16.07.2013.FM/T.12.01 рақамли илмий кенгашнинг илмий семинарида (09.06.2016й.) апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Маъраза шаклидаги диссертация мавзуси бўйича жами 68 та илмий ишлар чоп этилган, жумладан, 15 та патент, шундан 12 таси хорижий патентлар, 13 та илмий мақола, шундан 11 таси нуфузли халқаро ва 2 та республика журналларида, ҳамда 36 тезис ва мақолалар халқаро ва республика конференция тўпламларида нашр этилган.

МАРУЗА ШАКЛИДАГИ ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш ва нашр этилган ишлар бўйича маълумотлар келтирилган.

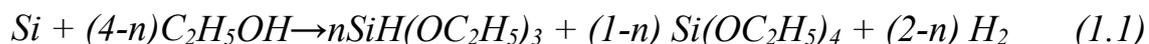
1.Поликристалл кремний олишининг моносиланли технологияси

Поликристалл кремнийни моносиландан ишлаб чиқариш истиқболли усул ҳисобланади. Моносилан оддий шароитда газ бўлиб, -112°C ҳароратда қайнайди. Моносилан 700°C ва ундан ортиқ ҳароратларда интенсив парчаланиб, кремний ва водородга ажралади, бу юқори даражада тоза кремний олиш асоси бўлиб хизмат қилади.

Моносиланли технология анъанавий трихлорсиланли технологияга солиштирганда қатор афзалликларга эга: моносилан парчаланиш ҳароратининг пастлиги ва кам энергия сарфи; реакция маҳсулотларида олинаётган кремний тозалигини пасайтирувчи кимёвий агрессив агентларнинг йўқлиги; моносиланнинг физикавий ва кимёвий хоссаларида бошқа бирикмаларга нисбатан уни тозалашни самарали амалга ошириш имконини берувчи сезиларли фарқ мавжудлиги. Бундан ташқари моносиланнинг ўзи ҳам ярим ўтказгич қурилмалари, айниқса, аморф кремний асосидаги куёш элементлари тайёрлаш учун зарур товар маҳсулоти ҳисобланади. Бироқ бу технология ҳам ўз камчиликларига эга. Моносилан ишлаб чиқаришнинг анъанавий технологиялари анчагина мураккаб бўлиб, бу электроника саноати учун зарур юқори тозаликдаги моносиланнинг нархи юқорилигининг асосий сабабидир. Моносиланнинг алкоксисиланлар синтезига асосланган усули поликристалл кремний ишлаб чиқаришнинг анъанавий трихлорсиланли технологияларини ўрнини босувчи истиқболли технологиялардан бири ҳисобланади.

1.1. Алкоксисиланлар синтези технологияси

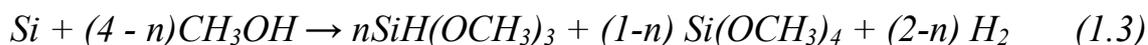
Металлургик кремний ва этил спиртининг бевосита реакцияси катализатор ёрдамида қўйидаги схема бўйича амалга ошади:



бунда n 0 дан 1 гача қиймат қабул қилади. Триэтоксисилан $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ бўйича максимал селективлик $n = 1$ шарти бажарилганда эришилади ва (1.1) тенглама қўйидаги кўриниш олади:



(1.1.) и (1.2) тенгламалар C_2H_5 ни мос R радикалга алмаширилганда бошқа спиртлар учун ҳам ўринлидир, масалан, C_2H_5 радикали CH_3 га алмаштирилса, қўйидаги тенгламалар ҳосил бўлади:



ва



Маълумки, R радикалдаги углеродлар сони ошгани сари, спиртларнинг реакцияга киришиш қобилияти пасаяди. Шу сабабли, этил спирти иштирокидаги реакцияларни яхшиловчи техник ечимлар метил спирти ишлатилган жараёнларда ҳам яхши самара беради.

Металлургик кремний ва спиртларнинг бевосита реакцияси индукцион даври мавжудлиги алкоксисилан усулини кенг қўллашга асосий тўсиқ бўлиб келган. Индукцион давр мавжудлиги оқибатида реакциялар энг яхши ҳолларда циклик-тўхтовсиз режимда ва паст тезликда амалга оширилган, бирлик маҳсулот ишлаб чиқариш учун кўп энергия сарфланган.

Маълумки, индукцион давр бир неча соатдан ўнлаб соатгача давом этиши мумкин. Индукцион даврнинг асосий сабаби кремний сиртида унинг атмосферадаги кислород билан таъсирлашиши оқибатида ҳосил бўлувчи оксид қатлам мавжудлигидир. Индукцион даврни қисқартириш мақсадида алкоксисиланлар синтези жараёнига қўшимча фаоллаштириш босқичини киритиш ва бундай фаоллаштиришни 400°C гача ҳароратда ўтказиш, ҳамда фаоллаштирувчи агент сифатида водород ва азот газларидан фойдаланиш таклиф қилинган [US5783720]. Шу билан бирга муаллифлар ўзлари бундай фаоллатириш жараёни 5 соат 10 соатгача - анчагина узоқ муддат давом этиши кераклигини ва бу эса технология эффективлигига салбий таъсир ўтказишини такидлашган. Индукцион даврни қисқартириш учун кукун кўринишигача майдаланган кремнийни оксид қатламини йўқотиш мақсадида фторводород кислотаси билан ишлов бериш ҳам таклиф қилинган [JP511692, US5177234]. Аммо бундай ишлов қўшимча мураккабликлар келтириб чиқаради, чунки фторводород кислотаси билан ишлов берилгандан сўнг кремний кукунини ювиш ва қуриштириш зарурияти келиб чиқади, бу эса синтез жараёнини жуда мураккаблаштириб юборади. Бир қанча ишларда реагентлар массасини фаоллаштириш учун уни юқори ҳароратда инерт газлар: азот, аргон ва бошқалар муҳитида ушлаш [US5177234, US4727173], ёки даставвал кремнийни катализатор билан аралаштириб, 8 соат давомида инерт газ остида қолдириш таклиф қилинган [US4487949]. Кремнийни фаоллатириш учун синтез олдидан реакторга хлоралкил, хлорли водород, хлорли аммоний [US5177234] ва NH_4HF_2 [EP517398] сингари галоидларни киритиш ҳам тавсия қилинган. Таъкидлаш лозимки, синтез олдидан реакторга галоидлар сарасидаги моддаларни киритиш синтез жараёнининг асосий маҳсулотларини тозалашнинг қўшимча босқичларини талаб қилади, бу эса

алкоксисиланлар технологиясини мураккаблашувига олиб келади ва самарадорликни пасайтириб юборади.

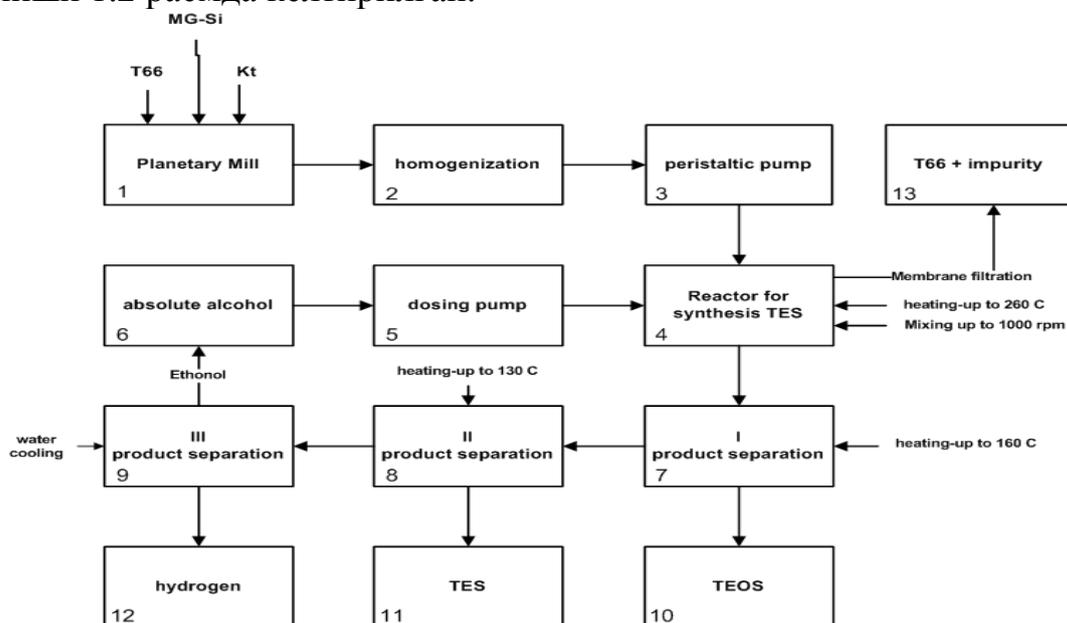
Таҳлиллар шуни кўрсатадики, алкоксисиланлар синтези жараёнидаги индукцион давр ҳосил бўлиш сабаблари ва табиати тўғрисида аниқ фикр шаклланмаган ва бу муаммонинг самарали ечими топилмаган. Бундай ечимни топишга уринишлар, технологик жараёнга қўшимча операциялар киритилишига, технологиянинг ва унинг аппаратлар тизимининг мураккаблашувига, ҳамда олинадиган маҳсулот таннархининг қимматлашувига олиб келган.

Шунингдек маълумки, реакторда асосий реакцияга параллель равишда олигоалкоксисилоксанлар, сув ва бошқа моддалар ҳосил қилувчи ёндош реакциялар бориши мумкин. Бундай моддалар реакция зонасида йиғилиши, асосий реакцияни секинлаштиришга ёки бутунлай тўхтатишга олиб келади [US5783720, JP511692, US6090965, US4931578]. Бундай ёндош реакцияларга металлургик кремний тақибда киришма ҳолида мавжуд бўлган металллар катализатор бўлиб хизмат қилиши мумкин. Ишловдан ўтган реакцион масса таркиби кремний зарралари қолдиқлари, дастлабки кремний киришма элементлари, ҳамда турли алкоксисилоксанлардан иборат. Алкоксисиланлар синтези жараёни одатда эритувчи деб аталувчи махсус суюқлик ичида амалга оширилгани сабабли, барча ёндош моддалар эритувчи таркибига ўтади ва уни ифлослантиради. Шунинг сабабли, эритувчини регенерациялаб, жараёнга қайтариш ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Шундай қилиб, алкоксисиланлар синтези жараёнини юқори самарали амалга ошириш йўлида реакцияни кремний ва спиртга нисбатан юқори конверсия кўрсаткичларида, реакция маҳсулотлари таркибини бошқариш, ҳамда эритувчини кўп маротаба қайта регенерациялаш ва қайта ишлатиш имкониятларини берувчи усулни яратиш муҳим масаладир. Бу масаланинг ечишни синтез реакцияси индукцион даврини йўқотиш ёки минималлаштириш, реакция муҳитини фаоллаштириш, технологияни содаллаштириш ва алкоксисиланлар синтезининг тўхтовсиз жараёнини таъминлаш орқали амалга ошириш мумкин.

Диссертация доирасида олиб борилган ишларда реакция индукцион даврини камайтириш учун эътибор масаланинг асл сабаби, яъни кремний майдаланиши пайтида янги сиртларда оксид қатламни ҳосил бўлишининг олдини олишга қаратилган. Металлургик кремнийнинг майдаланиши эрутувчи суюқлик муҳитида ўтказилиши, яъни кремний атмосфера кислороди билан контакти йўл қўйилмай, кремний заррачалари сиртида табиий оксид SiO_x ҳосил бўлишининг олди олинишини таъминлайди. Бу техник ечим баробарида яна бир неча муҳим муаммони ҳал қилиш имконини беради: 1) кремний чангланиши йўқотилади ва ишлаб чиқариш хавфсизлик ортади; 2) кремний кукуни гигроскоплилиги оқибатида хаво тақибдан намлик ютиб олиши ва бундаги сув миқдорининг реакция зонасига ўтиши олди олинади; 3) кремнийнинг эрутувчи таркибида суспензиясини реакторга узатиш кескин осонлашади.

Олиб борилган ишлар натижасида металлургик кремний ва спиртнинг (метанол ёки этанол) бевосита реакцияси асосида алкоксисиланлар синтези технологияси ишлаб чиқилди ва уни амалга ошириш учун тажриба технологик қурилмаси яратилди. Алкоксисиланлар синтези жараёни схемаси 1.1-расмда ва уни амалга ошириш учун яратилган қурилманинг умумий кўриниши 1.2 расмда келтирилган.



1.1-расм. Металлургик кремний ва спиртнинг бевосита реакцияси асосида алкоксисиланлар синтези жараёни схемаси

Алкоксисиланлар синтези технологияси қўйидаги жараёнларни ўз ичига олади: металлургик кремний ва катализаторни тайёрлаш, абсолют спирт тайёрлаш, алкоксисиланлар олиш учун металлургик кремний ва спиртнинг бевосита реакциясини ўтказиш, алкоксисиланларни ажратиш.

Асосий тажрибалар этил спирти иштирокида ўтказилган. Буни асосий сабаби этил спиртининг хавфсизлиги, этоксисиланларнинг алоҳида хусусиятлари ва бошқалардир. Умуман олганда, янги техник ечимлар, энг аввало кремний ва катализаторни химоявий муҳитда, суюқлик ичида майдалашга асосланган. Майдалаш, хусусан, шарли планетар тегирмонда амалга оширилади. Сўнгра белгиланган нисбатдаги кремний, катализатор ва эритувчидан иборат суспензия реакцион камерага узатилади. Суспензиянинг реакторга дозаланган узатилиши перистальтик насос орқали амалга оширилади.

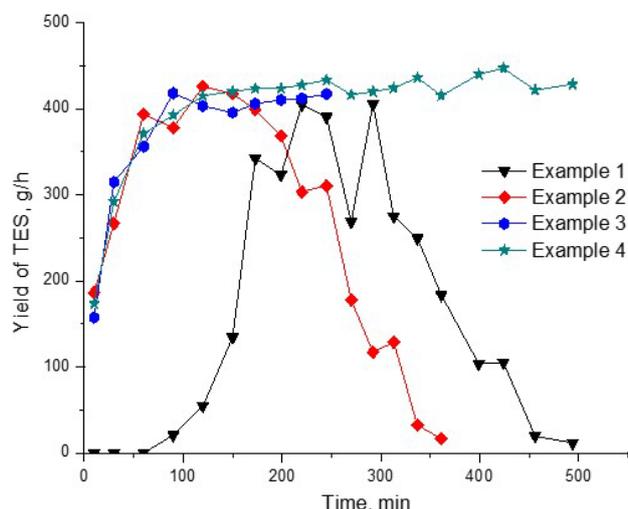
Реактор айланиш тезлиги 1000 гртгача бўлган тўрт ярусли куракли аралаштиргич, 260°C ҳароратгача қиздиришни таъминловчи электр иситгич, суспензия ва абсолют спирт киритиш йўллари ва газ ҳолатидаги реакция маҳсулотларини чиқариш имконини берувчи канал, ҳамда назорат асбоблари билан таъминланган. Реактор деворидаги махсус фланецларда эритувчи суюқликнинг ортиқчаси ва унинг таркибига ўтган киришмаларни олиб чиқиш учун мембрана филтрлари ўрнатилган. Бу филтрлар 5 мкм катталиқдаги ғовакли сопол диск шаклига эга. Филтрация вакуум насоси

ёрдамида ҳосил қилинган босимлар фарқи ҳисобига амалга оширилади. Бу ечимлар мажмуаси реакциянинг индукцион даврини йўқотиш имконини берди.



1.2-расм. Алкоксисиланлар синтези жараёнини амалга ошириш учун яратилган қурилма

1.3-расмда технологияни амалга ошириш учун этил спиртидан фойдаланиб ўтказилган тажрибалар натижаларидан мисол келтирилган. Катализатор сифатида CuCl бир хлорли мисдан фойдаланилган.



1.3-расм. Хар хил шароитларда триэтоксисилан синтези реакцияси тезлигининг вақт бўйича ўзгариши.

Солиштириш мақсадида биринчи ҳолда металлургик кремний оддий шароитда, яъни атмосфера муҳитида қуруқ ҳолда 30-100 мкм катталиккача майдаланиб, реакторга катализатор билан юкланди, ҳарорат 240°C га етқач, реакторга сувсизлантирилган этил спирти

соатига 600 мл тезликда узатилди. Реактордан чиқишида суюқлик пайдо бўлиши билан ва кейинги ҳар 30 минутда маҳсулотдан намуна олинди. Agilent®GC7890A газ хроматографида текширилган намуналар шуни кўрсатдики, бу шароитда металлургик кремний ва этил спиртининг реакцияси 150 минутдан сўнг бошланиб, унинг интенсивлиги аста-секин ошиб борди (1.3-расм, 1 чизиқ), кейинчалик эса реакция секинлашиб бориб,

спирт узатилиши бошлангандан 500 минут ўтгач, бутунлай тўхтади. Триэтоксисилан бўйича селективлик 70 фоизни ташкил қилди.

Иккинчи ҳолатда тажриба биринчи ҳолдаги сингари, бироқ реагентлар тайёрлаш муҳити кўра тубдан фарқ қилувчи шароитда ўтқазилди. Яъни металлургик кремний “хўл” усулда 1:2 нисбатда олинган эритувчи суюқлик THERMINOL®66 муҳитида майдаланди. Майдаланиш жараёнида ҳосил бўлувчи суспензия таркибига катализатор киритилди ва суспензия реакторга юкланди. Синтез жараёни реакторга спирт узатилгач, 10 минутдан сўнг бошланди ва биринчи 60 минут давомида тезлашиб борди (1.3-расм, 2 чизиқ). Реакция тезлиги 180 минут ўтгач, секинлашиб борди ва спирт узатилиб бошлангандан кейинги 260-минутда тўхтади. Триэтоксисилан бўйича селективлик 94 фоизни ташкил қилди. Бунда реакциянинг тўхташ сабаби реакцион массада кремний миқдорининг критик қийматидан камайишидир.

Учинчи тажрибада олдинги ҳолдаги барча шароитлар сақланилиб, қўйида келтирилган формула орқали ҳисобланилувчи кремнийнинг сарфланган миқдорини суспензия таркибида реакторга узатиш орқали қопланган:

$$m_{Si} = k_1 \cdot m_{TES} + k_2 \cdot m_{TEOS} \quad (1.5)$$

бунда ерда m_{TES} – триэтоксисилан, m_{TEOS} – тетраэтоксисиланларнинг реакция натижасида олинган массалари, k_1 и k_2 коэффициентлар мос равишда триэтоксисилан ва тетраэтоксисилан синтези учун кремний сарфини ҳисоблаш имконини беради. Кўрилатаётган ҳол учун $k_1 = 0,171$ ва $k_2 = 0,135$ бўлиб, бир моль миқдордаги модда массасида кремний хиссаси билан аниқланади. Синтез жараёни реакторга спирт узатилгач, тўққизинчи минутда бошланди ва дастлабки 90 минут давомида тезлашиб бориб, сўнгра стабиллашди (1.3-расм, 3 чизиқ). Реакция маҳсулотлар таркибида кўпик пайдо бўлиб бошланганда 250-минутда айтайлаб тўхтатилди. Реакторга ортиқча эритувчи юкланганлиги ва бунинг оқибатида реакцион масса хажми ошиб кетгани кўпик ҳосил бўлишига сабаб бўлди. Триэтоксисилан бўйича селективлик 93 фоизни ташкил қилди.

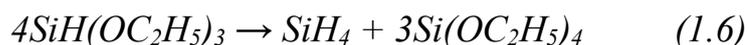
Тўртинчи тажриба мисолида алкоксисиланлар синтези самарадорлиги ошириш учун таклиф қилинган қўйидаги барча техник ечимлар бир вақтнинг ўзида амалга оширилди: 1) кремнийни химоявий муҳитда майдалаш; 2) кремний сарфини қоплаш; 3) реактор деворига ўрнатилган сопол мембрана орқали эритувчи суюқликнинг ортиқча миқдори реактордан чиқариш. Синтез жараёни реакторга спирт узатилгач, ўнинчи минутда бошланди ва дастлабки 60 минут давомида тез ўсиб, 120-минутгача секинрок ўсишда давом этди ва сўнгра стабиллашди (1.3-расм, 4 чизиқ). Тажрибанинг 500-минут давомида 600 г кремний ва 1200 г THERMINOL®66 эритувчи суюқликдан иборат суспензия реакторга тўхтовсиз узатилди ва натижада 3380 г триэтоксисилан ва 141 г тетраэтоксисилан олинди. Триэтоксисилан бўйича селективлик 96 фоизни ташкил қилди.

Реактордан чиқарилган эритувчи суюқлик фильтрлаб, тозалангандан сўнг технологик жараёнга қайтарилди. Таҳлиллар шуни кўрсатдики, эритувчининг фильтрлаш чўкмаси кимёвий таркиби бирламчи хом ашё металлургик кремний таркибига мос келади. Бу эса кўйидагича хулоса қилишга асос бўлади: майдаланган кремний заррачалари (қаттиқ фаза) таркибидаги киришмалар реакция жараёнида эритувчи (суюқ фаза) таркибига ўтади ва мембрана ғовақлари орқали эритувчи билан реакция зонасидан олиб чиқилади. Ўрнатилган сопол мембана ғовақлар катталиги 5 мкмни ташкил қилган. Таҳлиллар яна шуни кўрсатдики, реактордан суюқликни олиб чиқиш даврида кремнийни йўқотилиши бир фоиздан ошмайди ва муҳими шундаки, кремнийнинг реакторда қолган қисми - деярли 99% фоиздан ошиғи фақат реакцияда сарф бўлиб, унинг юқори конверсия даражасини таъминлайди.

Шундай қилиб, таклиф қилинган техник ечимлар мажмуаси триэтоксисилан синтези реакцияси индукцион даврини йўқотиш, реакцияни сарфланаётган реагентлар билан тўхтовсиз равишда таъминлаш, киришмаларни олиб чиқиш йўли билан реакция муҳит фаоллигини сақлаш ва пировардида алкоксисиланлар синтези жараёнини тўлиқ тўхтовсиз режимда амалга ошириш имконини берди.

1.2. Алкоксисиланлар асосида моносилан синтези жараёни

Юқорида ёритилган алкоксисиланлар синтези технологияси поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологиясини яратиш йўлидаги кейинги қадам - моносилан синтези технологиясини яратишга асос бўлади. Триэтоксисиланнинг каталитик диспропорциялаш орқали моносилан синтези кўйидагича амалга ошади:



Каталитик диспропорциялаш орқали амалга оширилувчи моносилан синтези жараёни тадқиқ қилиш, ҳамда адабиётлар ва патентларда ақс эттирилган маълумотларни таҳлил қилиш натижасида жараёни самарали амалга оширишга тўсқинлик қилувчи кўйидаги омиллар мавжудлиги аниқланди:

металлургик кремний ва спиртнинг бевосита реакцияси натижасида олинган триалкоксисиланни 99,999 фоизгача тозалашга интилиш бу жараёни кўп босқичда амалга оширилишини ва бунинг учун мураккаб қурилмалар қўлланилишини талаб қилади;

диспропорциялаш жараёнини амалга ошириш учун таклиф қилинаётган катализаторлар ёки ўта хавфли моддалар сарасига киради (масалан, трет бутилат калий), ёки фаоллиги паст бўлиб, жараёни амалга ошириш учун кўп вақт талаб қилади ва унинг самарадорлигини пасайтиради;

моносиланни тозалаш жараёни кўп босқичда амалга оширилади ва натижада бу технологик қурилмалар таркибини мураккаблашувига, ҳамда маҳсулот таннархини оширилишига олиб келади;

моносилаан синтез жараёни даврий равишда амалга оширилади.

Олиб борилган тадқиқотлар биринчи навбатда ушбу муаамоларни ҳал қилишга қаратилди. Натижада кўрсатиб ўтилган камчиликлардан ҳоли бўлган моносилаан синтезининг янги технологияси ва уни амалга ошириш учун қурилма яратилди. Моносилаан синтези жараёнини амалга ошириш учун қурилманинг умумий кўриниши 1.4-расмда акс эттирилган.



1.4-расм. Моносилаан синтези жараёнини амалга ошириш учун қурилма

Этоксисилаанлар аралашмасидан махсус колонналарда ажратилган триэтоксисилаан идишга йиғилади ва дозаловчи насос ёрдамида адсорберга узатилади. Адсорбердан ўтган триэтоксисилааннинг тозалиги 99,99 фоиздан юқори даражага етади ва бу моносилаан синтези учун яроқлидир.

Катализатор сифатида натрий этилатидан фойдаланилган. Маълумки, натрий этилати ҳаво атмосферасидан намликни тез ютади. Хатто махсус идишда инерт газ остида қадоқланган Sigma-Aldrich компанияси маҳсулоти ҳам реакторга юклаш жараёнида мажбурий ҳолатда ҳаво билан контактга киришади ва қисман ўз фаоллигини йўқотади. Шунинг учун бевосита синтез жараёни олдидан натрий этилатини тетраэтоксисилаанли муҳитда тайёрлаш усули таклиф қилинди. Катализатор тайёрлаш учун тозалиги 99,9 фоиздан юқори бўлган натрий метали сувсизлантирилган этил спиртида эритилади, бунда спиртнинг миқдори стехиометрик нисбатдан беш қарра ортиғи билан олинади. Натрий бутунлай эригач, эритмага тетраэтоксисилаан кўшилиб, аралашмадан этил спирти бутунлай учуриб чиқарилади ва янги тайёрланган натрий этилатининг тетраэтоксисилаандаги эритмаси моносилаан синтези реакторига жойланади. Тетраэтоксисилаан муҳити катализаторни ҳаво

намлигидан тўлиқ химоя қилади ва унинг фаоллиги тўлиқ сақланиб қолинади.

Триэтоксисиланнинг каталитик диспропорцияланиши ўтқазиланиладиган реактор қўйи қисмидан тетраэтоксисиландаги натрий этилати 1:15 нисбатдаги эритмаси киритилади. Олиб борилган тажриба ва синовларда каталитик эритма катализатор ва триэтоксисиланнинг 1:10 дан 1:20 гача нисбатида ташкил қилинди. Катализатор сифатида янги тайёрланган натрий этилатидан фойдаланилганда контакт вақти беш мартабадан ортиққа камайиши кузатилди. Синтез реакцияси 0°C дан 50°C гача ҳароратларда 1 бардан 2 баргача босим остида амалга оширилди. Натижаларни таққослаш учун Sigma-Aldrich компанияси томонидан тайёрланган стандарт натрий этилатидан фойдаланилди. Моносилан синтезининг ҳар хил шароитларида олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

1.1-жадвал

Моносилан синтези бўйича ўтқазилган тажрибалар натижалари

Тажриба	Катализатор	Ҳарорат, °C	Реакция давомийлиги, минут	Триэтоксисилан конверсияси, %
1	Натрий этилати, Sigma-Aldrich маҳсулоти	50	150	95
2	Натрий этилати, янги тайёрланган	50	30	100
3	Натрий этилати, янги тайёрланган	Хона ҳарорати	30	> 99, изи
4	Натрий этилати, янги тайёрланган	0	90	> 95

Олинган натижалар янги тайёрланган натрий этилати катализаторининг юқори самаралилигини кўрсатиб берди.

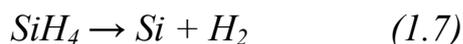
Моносилан синтези жараёнини узлуксиз равишда амалга ошириш учун тозаланган триэтоксисилан GRUNDFOS® DME60-10AR маркали дозаловчи насос ёрдамида белгиланган тезликда реакторга узатилди. Реактордан олинган намуналарни газли хроматография усули орқали текшириш реакцияси массада триэтоксисилан миқдори $\pm 5\%$ аниқликда ўзгармас ҳолда қолишини кўрсатди. Газсимон моносилан узлуксиз равишда махсус идишга ўтказилиб, суяқ азот билан совутилган коллекторда суяқлаштирилиб, йиғиб олинди. Йиғувчи идишдаги моносилан абсорберга жўнатилди ва -140°C ҳароратгача совутилган триэтоксисиланда тозаланиб, адсорбернинг юқори қисмида ўрнатилган фаза ажратгичда -80°C ҳароратда қайта ажратиб олинди. Тозаланган моносилан кейинги ишлов олдидан махсус идишга йиғиб олинди.

Шундай қилиб, моносилан синтези бўйича таклиф қилинган техник ечимлар қўйидагича самара берди:

- катализатор сифатида янги тайёрланган натрий этилатидан фойдаланилганда контакт вақти беш маротабадан ортиққа камайиши орқали технологик жараённинг унумдорлигини оширишга эришилди;
- триэтоксисиланнинг максимал конверсиясига эришилди;
- натрий метали ва абсолют спирт ўзаро таъсири асосида тетраэтоксисилан суяқлиги ичида тайёрланган этилат натрийнинг катализатор сифатида юқори фаоллиги ва регенерацияга мойиллиги аниқланди;
- моносилан синтези реакциясини узлуксиз равишда юқори ва бир маромдаги тезликда амалга оширилди.

1.3. Моносиландан поликристалл кремний ўстириш

Тозаланган моносилан газ тақсимловчи тизим орқали ўта тоза кремнийдан тайёрланган затравка сиртида поликристалл кремний ўстириш имконини берувчи реакторга юборилди. Поликристалл кремний олиш учун моносиланни термик парчалаш – пиролиз усули қўлланилди. Бу жараён қўйидаги схема бўйича амалга ошади:



Моносиланни термик парчалаш 450°C дан бошланиб, 950°C ҳароратда моносилан молекулаларининг 100% парчаланиши юз беради. Стержень ҳарорати у орқали ўтқалилаётган электри токи катталиги билан бошқарилади. Тажрибалар асосида ўрнатилган оптимал 850°C ҳароратда кристалл ўсиш тезлиги 0,4 кг/м²·соатни ташкил этди ва бунда моносилан конверсияси 99 фоиздан юқори бўлди. Бундан юқори ҳароратларда кремний зарраларининг гомоген равишда ҳосил бўлиши ва бунинг оқибатида моносилан йўқотилиши кузатилди.

Моносилан тозалиги ва олинган поликристалл сифатини билвосита назорат қилиш реакторга бир вақтнинг ўзида эпитақсия учун махсус тайёрланган кремний тагликлар жойлаштирилиб, унинг сиртига моносиландан ўстирилган кремний эпитақсиал қатлами солиштирма қаршилиги ўлчаш орқали амалга оширилди. 750°C ҳароратда ўстирилган кремний қатламларининг солиштирма қаршилиги 0,96 -1 кОм·смни ташкил қилди.

Поликристал кремнийни моносиландан “қайновчи” қатлам реакторларида олиш жараёнларини ўрганиш ҳам катта аҳамиятга эга. Бунда энергия сарфини кескин қисқартириш ва 1 ммдан 3 ммгача бўлган поликремний гранулаларини ишлаб чиқариш имкониятлари вужудга келади. Бундай жараённи амалга ошириш учун катталиги 63-100 мкм оралиғидаги бирламчи кремний зарчалари махсус тайёрланган реакторнинг юқори қисмидан, моносилан ва водород аралашмаси эса реакторнинг қўйи қисмидан юборилди. Реакторнинг ўрта қисмидаги махсус зонада “қайновчи” қатлам шароити яратилиб, қатлам махсус иситгич ёрдамида 800°C ҳароратгача қиздирилди. Ўсиш юзасининг кескин ошиши натижасида

поликристалл кремний ҳосил бўлиш тезлиги мос равишда ошди ва гранулаларни узлуксиз олиб чиқиш натижасида бирлик маҳсулот олиш учун сарфланадиган энергия миқдори кескин камайиши кузатилди.

Шундай қилиб, янги технологиянинг тажриба қурилмасида жорий қилиниши хлорсиз алкоксисиланли моносилан синтези ва уни термик парчалаш йўли билан поликристалл кремний олиш жараёнларини илк бор узлуксиз равишда амалга ошириш имконини берди. Бунда асосий маҳсулотларга нисбатан юқори селективлик (95%дан ортиқ) ва реагентларнинг юқори конверсиясига эришилди (99%дан ортиқ). Технологик қурилмалар тизимининг соддалаштирилгани таклиф қилинаётган технология асосида ишлаб чиқаришни ташкил қилишда капитал харажатларни кескин камайтириш имкониятини яратиши кутилаяпти.

2. Ионли стимуллатириш усулида кремнийли структураларни яратиши

Бугунги кунда қатламма-қатлам яримўтказгич, металл ва диэлектриклардан шаклланган нано ўлчамли қалинликдаги қўп қатламли композицияларни ишлаб чиқариш тенденцияси кучайиб бормоқда. Молекуляр нурли эпитаксия (МНЭ) юқоридаги сингари гетероструктураларни шакллантиришда асосий усуллардан бири саналади. Бу усул структура ва юза бўйлаб юпқа қопламларни ҳосил қилишда кенг фойдаланилади, лекин, гетероэпитаксиал қатламларни ҳосил қилишда дислокация ва дефектлар, айниқса, қатлам ва таглик панжаралари параметрлари номуносиблиги, уларнинг ўсиш механизмига сезиларли таъсир кўрсатади. Юқоридаги сабаблар юпқа гетероэпитаксиал плёнкаларни қалинлиги бўйича бир жинсли структураларни олишда МНЭ усулини афзалликларини тўлиқ реализация қилишини қийинлаштиради.

Ионли дасталарни молекулали дасталар билан бирга олинган комбинацияси бу вазиятда сезиларли ўзгариш ясайди, чунки подложка сиртида ўсиш давомида ионларнинг энергия ва импульсини атомларга узатиш имкони яратилади. Маълумки, ионлар ёрдамида эпитаксия ҳароратини пасайтириш мумкин, шунингдек, ионларни бошқарувчи параметрларидан фойдаланиб керакли вақтда ва керакли жойларда структура дефектларни йўқотиш ёки яратиш, гетероэпитаксиал қатламларни пайдо қилиш ва ўстириш механизмига таъсир ўтказиш имконияти вужудга келади. Ўсиш жараёнларини ионли стимуллаштиришда кондерсирланган муҳитларнинг назарий асослари замонавий физиканинг икки аспекти: эпитаксиал структураларни шакллантириш ва қаттиқ жисмларнинг радиацион физикаси базасида юзага келади. Адсорбция, десорбция, сирт диффузияси ва моноатом қатламларни шаклланиши сиртда кечадиган асосий атом жараёнлари ҳисобланади. Ушбу элементар атомли жараёнларнинг таъсир кўрсатувчи факторлар билан комбинацияси стимуллашган ўсиш механизмларининг жуда кўплаб вариантларини юзага чиқаради ва бу ўз навбатида, эффе́ктлар бойлигини намоёйиш қилиш билан бир қаторда ўсиш

жараёнларини ионли стимуллаш муаммоларини самарали таҳлил методларини яратиш масаласини олдинга суради.

Ҳозирда мавжуд аксарият МНЭ қурилмалари электрон нурли буғлаткичларга эга. Маълумки, электрон нурли буғлаткичларда ишчи моддани қиздиришда электрон нурдан фойдаланилади, қаерда тормозланиш жараёнида хар хил турғун ва турғун бўлмаган жараёнлар ҳисобига уларнинг деярли ҳамма энергияси йўқотилади. Бу энергия йўқотилишларининг маълум бир қисми ортга сочиладиган электронлар билан қайта олиб кетилади, бу эса электрон нурли буғлаткичларни ФИКни камайтиради. Ортга электронларнинг қайта сочилиш коэффиценти η бирламчи электронларнинг энергиясига камроқ, электрон урилган модда таркибидаги элемент атомининг тартиб рақамига кўпроқ миқдорда боғлиқ бўлади.

Тезлаштирувчи кучланиши 6-10 кВ бўлган электрон нурли буғлаткичларда электронлар тигелдан учаётган буғ оқими билан таъсирлашиб, уни қисман ионлаштиради. Бунда ионланиш кўндаланг кесими оқимнинг зичлигига боғлиқ бўлмай, ионланиш даражаси электронлар энергиясининг аниқ бирликларида ўзгармасдан қолади. Айнан шу ионлар тагликка қараб манфий электр майдони йўналишида тезлаштирилади. Ионларнинг бу оқими буғлаткич ва тагликнинг камера ичида анъанавий жойлашувида материалнинг асосий оқими сингари фазовий таксимотга эга бўлиб, катта диаметрли таглик сиртини махсус сканерлаш жараёнини тақазо этмайди.

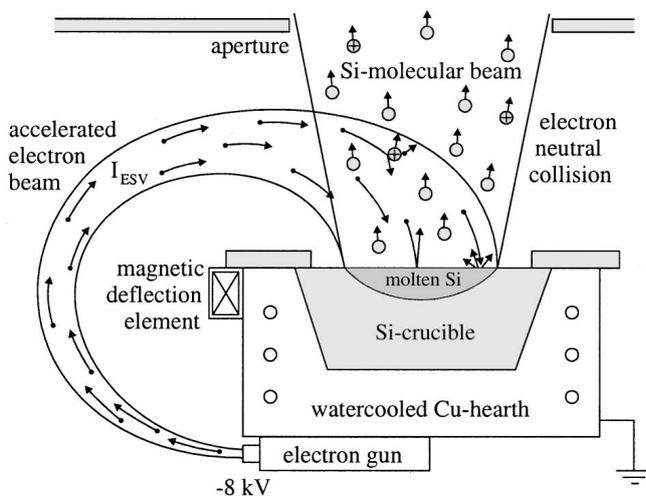
2.1. Электрон нурли буғлантиришда ҳосил бўлган ионларнинг сиртда ўсиш жараёнларини фаоллаштиришда қўлланилиши

Диссертация тадқиқотлари доирасида зарядланган заррачаларни ажратиш ва уларнинг оқимларини бошқариш усули ва қурилмаси – ион зонди таклиф этилди. Ушбу ишни амалга ошириш мақсади токни бевосита ўлчаш билан бу заррачалар аралаш оқимида мусбат зарядли ионлар ва электронларнинг ҳиссасини аниқлаш муаммосини ҳал қилиш ва бу ионлардан ўсиш сиртида юз берувчи жараёнларни бошқаришда фойдаланишдан иборат. Бу сингари аралаш оқим электрон нурли буғланиш пайтида, самарали (ишчи) фазода мусбат ионлар билан бир пайтда нишондан қайтган электронларнинг мавжуд бўлиши, ҳамда уларнинг максимал энергияси бирламчи электронлар энергияга тенг бўлган ҳолати ҳам мавжуд. Бу ионларнинг ўстирилаётган қатламлар хусусиятларини модификациялашни амалга оширишда қўлланилиши ион оқимларини параметрларини бошқариш усуллари ва назорат қилувчи махсус қурилмаларга эҳтиёжни юзага келтиради.

Ион манбъаси

Кремнийни буғлантирувчи электрон пушканинг ишлатилиши ва ундан кремний ионлари манбаси сифатида фойдаланиш, қурилмага бошқа қўшимча ион манбаларни киритиш ва бунинг оқибатида келиб чиқиши мумкин бўлган ифлосланишни олдини олади. Тигелда эриган кремнийдан юқорида

жойлашган хуудда буғланаётган атомлар электрон даста билан таъсирлашиб қисман ионлашади (расм. 2.1).



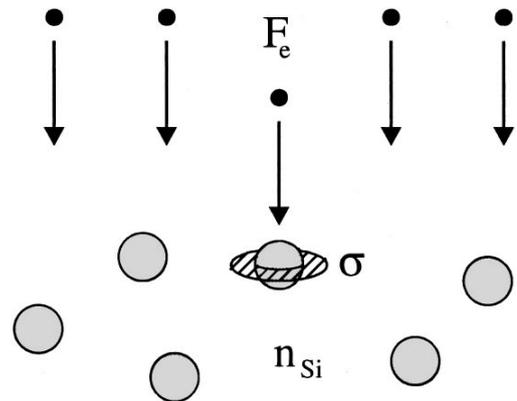
2.1-расм. Кремний электрон буғлатгичида ионлашув жараёни

Кремний атомининг электрон зарба натижасида ионлашиш эҳтимоли электрон дастанинг оқим зичлиги F_e ва ионизация кўндаланг кесими a кўпайтмаси орқали ифодаланади. Бу эҳтимолликни кремний атомлари зичлигига n_{Si} кўпайтирган холда ионизация қийматини g_{ion} вақт ва хажм бирлигида топамиз

(тенглама (2.1) ва 2.2-расм).

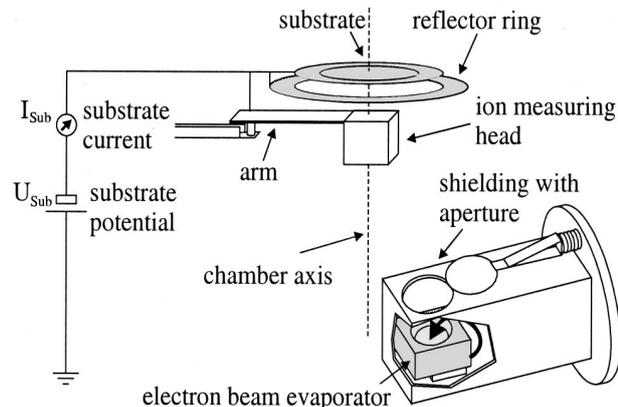
$$g_{ion} = F_e \cdot a \cdot r_{Si} \quad (2.1)$$

2.2-расм. n_{Si} зичлигга ва a кўндаланг кесимга эга бўлган кремний атомларини F_e электрон оқимлари билан таъсирида ионлашуви



Электрон нурли буғлатгич конструкцияси ва унинг эксплуатация шароитлари (электрон нурнинг фокусланиши, тезлатувчи кучланиш, кремний тигелининг ахволи) буғлатиш ва ион генерациясига таъсири ўринли бўлсада, электрон нур оқими зичлигига, ҳамда эритилма ҳарорати ва катталигига, n_{Si} - кремний атомлари оқими зичлигига бевосита таъсир ўтказувчи асосий параметр I_{ESV} - эмиссия

токидир. Электрон буғлатгич шунингдек, хар турли радиация ва кўп сонли қайтган ва иккиламчи электронларни нурлатади.



2.3-расм. Ўлчов монитори – ион зондининг МНЭ курилмасида жойлашуви

Ушбу электронлар эритилма устида магнит майдони таъсирига тушганда ҳосил бўлувчи ионлар ҳаракатчанлигига ва буғлатгичнинг хизмат даврига

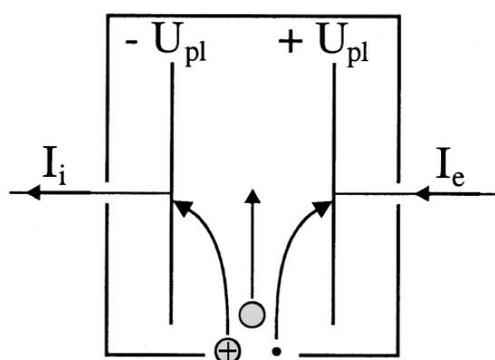
таъсир ўтказади. Электрон буғлатгич ва тигелнинг нурланиши ва ўринсиз буғларидан камера ва МНЭ қурилмасининг бошқа ишчи элементларини ҳимоялаш мақсадида ер потенциалига уланган экран ўрнатилган (2.3-расм).

Таглик потенциали

Таглик сиртига тушувчи ионлар зичлиги учта механизмга боғлиқ: биринчидан, электрон буғлатгичда ҳосил бўлувчи ионлар сони (генерация); иккинчидан, ионларнинг рекомбинацияланиш ёки ташқи экранга урилишидан олдин электрон буғлатгич экрани аппертураси орқали чиқиб кетиши эҳтимоллиги (экстракция), учинчидан, ионларнинг таглик мазказига бориб урилиши эҳтимоллиги (фокусланиш). Ионларнинг экстракцияси, фокусланиши ва энергияси тагликка узатиладиган кучланиш – таглик потенциали U_{sub} ёрдамида ўзгартирилиши мумкин (2.3-расм). Ион-нурли фокусланиш ва электрон буғлатгич ва тагликнинг бир бирига нисбатан жойлашуви ионларнинг таглик сиртидаги нотекис тақсимотининг келтириб чиқариши мумкин. Электрон буғлатгичдан чиқаётган ионларнинг электронлар билан аралашган оқими таглик контакти орқали ўлчаниши мумкин бўлган I_{Sub} токи ҳосил қилади. Аниқ ўлчаш учун ионлар ва электронлар тоқлари бир биридан ажралиши зарур.

Ионлар оқимини ўлчаш

Ионлар ва электронлар тоқлари ажратиш ва ўлчаш имконини берувчи мониторинг тизими ишлаб чиқилиб, МНЭ қурилмасига ўрнатилди. Кремний атомлари, ионлар ва электронлар бир биридан ажратилиши экранланган корпус ичида жойлаштирилган $\pm U_{pl}$ қарама қарши потенциали остидаги электродлар ёрдамида ажратилади (2.4 - расм).



2.4-расм. Атомлар, электронлар ва ионларни мониторинг тизимида ажратиш схемаси.

Агар ҳар бир электрон ва ҳар бир ион мос электродларга келиб тушиши фарз қилинса, ионлар ва электрон зичликлари электродлардаги I_i ва I_e тоқлар, ҳамда мониторинг тизими корпуси аппертураси майдони орқали аниқланади. Ушбу мониторинг тизими таглик марказида унинг остки томонида ўрнатилди (2.3-расмга қаранг). Оқим манбаси ва таглик орасидаги эквипотенциал сиртлар структурасини бузилишини минималлаштириш учун тезлатувчи кучланиш мониторинг тизими корпусига ҳам уланади.

Таглик сиртига келиб тушувчи ионлар оқими зичлиги электрон буғлатгичда ҳосил бўлувчи ионлар интенсивлигига, манба зонасидаги ионларни тортиб олиш учун электр майдонининг экран аппертураси орқали

осилишига, ҳамда U_{sub} потенциали томонидан тортиб олинган ионлар оқимининг фокусланишига боғлиқ. Ионлар генерацияси зонаси эриган кремний устидаги буғланаётган кремний атомларининг электронлар билан тўқнашиши юз берувчи нисбатан кичик хажм билан чегараланган (2.1-расм).

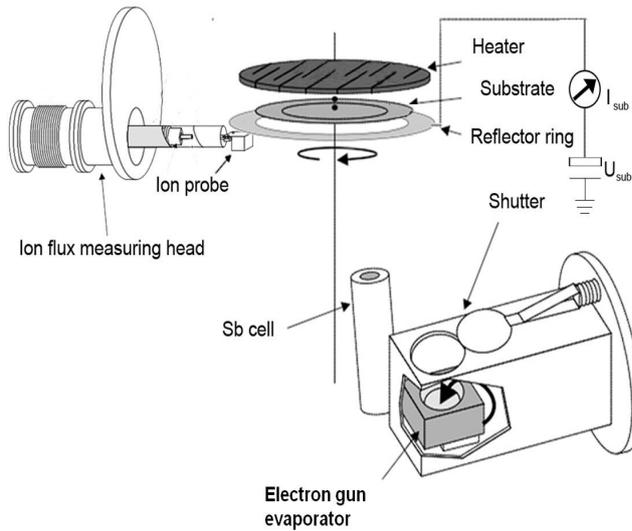
(2.1) формулага мувофиқ ионлар генерацияси F_e ва n_{Si} катталикларга пропорциональ. Ионлар генерацияси оддий модель ёрдамида ёзилиши мумкин. Моделда эриган кремнийнинг асосий юзаси A ва электрон нур бурилишига боғлиқ бўлган баландлиги H билан аниқланувчи хажми бир жинсли деб қабул қилинади. I_{ESV} эмиссия токи учун қўйидаги ифода ўринлидир:

$$I_{\text{ESV}} = A \cdot F_e \cdot q \quad (2.2)$$

Ишлаб чиқилган ионлар мониторинг тизими ионлар ва электронлар зичлигини ўлчаш учун МНЭ қурилмасига таглик маркази остига ўрнатилди. Кремний R ўсиш тезлигининг I_{ESV} эмиссион токка боғлиқлиги характери аниқланди. I_{sub} ток таглик контакти орқали ўлчанади ва таглик бутун сирти бўйича зарядланган заррачаларнинг ўртача зичлиги тўғрисида маълумот беради ва бунда кутилаётганидек, электрон буғлатгичдан учиб чиқаётган электронларнинг доминацияси кузатилади. Электрон токи зичлигининг I_{ESV} эмиссия токига мониторинг тизими ёрдамида исботган чизиқли боғлиқлиги ионлар ҳиссасини I_{sub} таглик токидан ажратиш имконини беради. I_{ion} ионлар токининг ўртача зичлигининг эмиссия токи ва ўсиш тезлиги кўпайтмаси кўринишидаги $I_{\text{ESV}} \cdot R$ катталикка боғлиқлиги чизиқлига яқин характерга эга, аммо марказда ўлчаган i_{ion} ион токи зичлиги анчагина мураккаб боғлиқликни кўрсатди. $I_{\text{ion}} / i_{\text{ion}}$ нисбат ион оқимининг таглик марказида ёки ундан ташқарида жойлашган нуқтада фокусланишини баҳолаш мезони бўлиб хизмат қилади. Фокусировка характери мониторинг тизимининг стационар маҳкамланган ҳолатида тушунарсиз қолади, фокусировкани характери аниқлаш учун ион монитори силжитиш системасига ўрнатилиши лозим.

Чизиқли силжувчи ион зонди.

2.5-расмда МНЭнинг ионлар тақсимотига таъсир кўрсатувчи субсистемалари акс эттирилган. Камера ўқида 100мм диаметри кремний пластинаси жойлаштирилган. У 150 мм диаметри кремнийдан тайёрланган таглик ушловчига ўрнатилган. Ундан пастроқда радиацион нурланиш ёрдамида қиздирилувчи таглик ҳароратининг бир жинслигини яхшиловчи кремнийдан тайёрланган халқа ўрнатилган. Ушбу учала қисм ҳам қурилма корпусидан изоляцияланган бўлиб, уларга 0 ва -1000 В оралиғидаги потенциал узатилиши мумкин. Таглик сиртидан тахминан 5 см пастроқда махсус фланец орқали бошқарилувчи чизиқли силжувчи ион зонди ўрнатилган. Зонд таглик сиртига перпендикуляр йўналишда ҳаракатланади.



2.5-расм. Изоляцияланган таглик ушловчи ва харакатланувчи ион зонд ўрнатилган МНЭ тизими.

Молекуляр оқим манбалари МНЭ курилмаси остки қисмида алоҳида фланецларда ўрнатилган. Кўрсатилган кремний буғлатувчи электрон пушка ер потенциалига уланган иссиқлик экрани билан ўралган.

Экран апертураси кремнийнинг нейтрал ва ионлашган

оқимларини чиқариб олиш имконини беради. Оқимнинг камера ўқидан силжиши 70 ммни ташкил қилади.

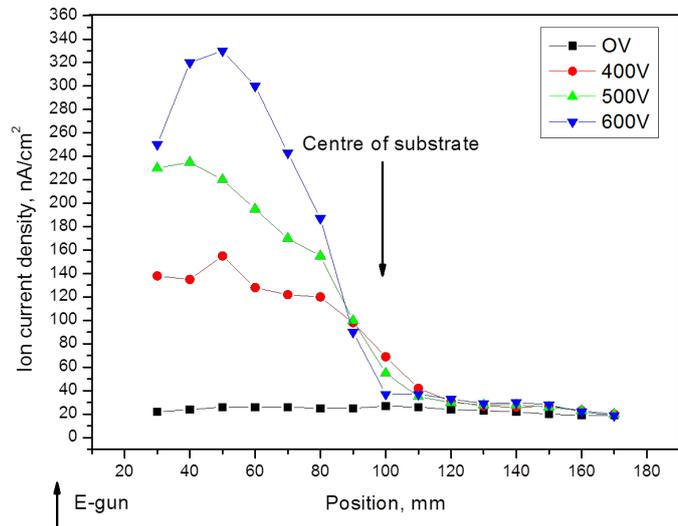
2.6-расмда тагликка нисбатан ҳаракатчан ҳолатдаги ион зонди ёрдамида ион оқими зичлигини ўрганиш натижалари намоёйиш қилинган.

2.6-расм. Ион токи зичлигини ҳаракатланувчи ионли зонд ҳолатига боғлиқлиги

Расмда таглик маркази ҳолати белгиланган. Бевосита

учта бир биридан фарқ қилувчи ҳолатнинг гувоҳи бўлиш мумкин. (i) ҳолат ионлар зичлигининг паст қийматларида бўлиб (20 нА/см^2 атрофида), лекин етарлича бир жинсли тақсимотга эга *Si* ионлари оқими кучланиш берилмаган ҳолда қайд қилинди ($V=0$). (ii) *Si* нинг кучли нотекис тақсимотли мусбат ионлар оқими тагликни манфий бир неча юз вольт кучланишли ҳолатида ўлчанди. Оқим электрон нурли буғлатгич ўқиға нисбатан подложканинг марказига нисбатан бутунлай бир томонга қараб йўналтирилган. (iii) кучланиш ошиши билан ионлар оқимининг мослашуви кучаяди, шу билан биргаликда ион оқимининг зичлиги максимал тортувчи майдоннинг -400В дан -600В гача ошиши натижасида икки мартадан кўпроққа (150 нА/см^2 дан 330 нА/см^2 гача) ортади.

Электрон-нурли буғлатиш жараёнида генерацияланган ионларнинг гетероструктураларни ўстиришда қўлланилиши, МНЭ курилмаларда қўшимча ион манбаларига эҳтиёж туғдирмайди. Бундан ташқари электрон-нурли буғлатгич ёрдамида ҳосил қилинадиган ионларни ҳимоявий қатламлар яратиш учун қўлланилиши электрон-нурли буғлатгич ва мос курилманинг



функционал имкониятларини оширишга олиб келади. Таклиф қилинган усул ва яратилган қурилманинг аналоги йўқ ва у молекуляр нурли эпитаксия техникаси талабларига тўлиқлигича мос келади. Қурилманинг яна бир аҳамиятли томони унинг конструкциясининг оддийлигидадир. Бу қурилмадан электрон-нурли буғлатгичлари бор барча юқори вакуумли ва ультра юқори вакуумли қатлам ўстириш тизимларида фойдаланилиши мумкин.

Кейинги бўлимларда кузатилган эффектлар ва ионли стимуллаш усулларининг қўлланилиши кўриб чиқилган.

2.2. Ионли стимуллаш усулида ўстиришда дельта легирлаш ва таглик юзасида ион оқими зичлигининг тақсимооти

Сурьма Sb IV гуруҳ элементларидан бўлиб, кремний учун n типдаги легирловчи киришма ҳисобланади. Унинг сегрегация жараёнида ўзини тутиши сирт сегрегациясини ўрганишда уни модель материал сифатида намоён этади. Ушбу ишда сурманинг икки хусусияти муҳим аҳамият касб этади. (i) Таглик ҳарорати Si эпитаксияси учун $600^{\circ}C$ бўлганда сегрегация узунлиги қиймати шунчалик юқорики, сурьманинг ҳамма атомлари сиртга сегрегацияланади. (ii) Si ионли оқими сурьма атомларини сиртдан эпитаксиал n қатламга ўтказиши. Бундай легирлаш усули уни бевосита легирловчи ионларни киритиш усулидан фарқлаш учун илмий адабиётларда иккиламчи ионлар билан легирлаш (DSI) деб номланади.

Ионли оқимларнинг тегишли ўлчовлари учун, субмоно қатламли қопламалар адатомларнинг Sb маълум миқдори (0.2 моно қатлам $(ML)=1.356 \times 10^{14}$ атом \cdot см $^{-2}$) Sb манбасидан молекуляр даста ҳолатида қиздирилган ($600^{\circ}C$) p -типдаги Si ($10-20$ Ом \cdot см) такликга буғлатилади. Шундан сўнг тагликни айлантормасдан, Si қатламлари қисман ионлаштирилган оқимлардан ўстирилди. Қатламни ўсиш тезлиги 0.1 нм/сек. ни ташкил этди. Тагликлар айлантормасдан ўстирилгани учун, кутилганидек, кремний қатламларининг электрон буғлатгичга нисбатан жойлашувига қараб, бир текис ўсмаганлиги кузатилди.

Тўртзондли усулда солиштирма қаршилиқни ўлчаш натижалари асосида, подложканинг мос нуқталарида қўшимчаларнинг ўртача ҳажмий концентрацияси \bar{n} аниқланди.

Сегрегация узунлиги Δ ушбу формула асосида топилади:

$$\Delta = \frac{n_s}{n}, \quad (2.3)$$

бу ерда, n_s - сирт концентрацияси n – ҳажмий концентрация.

Концентрация ва қатлам қалинлиги қўйидаги формула билан аниқланади:

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{z}{\Delta}}. \quad (2.4)$$

Бутун қалинликни интеграллаб:

$$\int_0^d n(z) dz = n_s(0) - n_s \text{ ни топамиз}$$

ёки

$$n(0)\Delta \left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = n_s(0) - n_s \quad (2.5)$$

Агар $n(0)$ маълум бўлса, бундан сегрегациянинг узунлиги Δ ни топиш мумкин.

Ўлчанган бирликка \bar{n} боғлаб, параметр $n(0)$ ни топамиз. Аниқланиши бўйича

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{N}{Sd} \quad (2.6)$$

S - кўндаланг кесим ёки майдон юзаси, d - намуна қалинлиги, N – ҳажм бўйича қўшимчанинг атомлар сони.

$$N = \int_0^d dN, \quad (2.7)$$

бу ерда $dN = n(z)Sdz$ бўлса, у ҳолда

$$N = S \int_0^d n(z) dz = S \int_0^d n(0) e^{-\frac{z}{\Delta}} dz = Sn(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}) \quad (2.8)$$

(2.6) ни (2.4) га қўйиб, қўйидаги ифодаларни топамиз

$$\bar{n} = \frac{1}{d} n(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}})$$

ёки

$$n(0)\Delta \left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = \bar{n}d. \quad (2.9)$$

(2.8) ни (2.6) га қўйиб, қўйидагини топамиз

$$\bar{n}d = n_s(0) - n_s$$

ёки

$$n_s = n_s(0) - \bar{n}d \quad (2.10)$$

Бу ердан сегрегация узунлиги

$$\Delta = \frac{n_s(0)}{\bar{n}} - d \quad (2.11)$$

\bar{n} ва $d = 3 \times 10^{-5}$ смда қўлаб, (2.11) дан сегрегация узунлигининг мос нуқталар учун қийматларини топамиз.

Ионлар қатнашган дельта-легирлашда қўйидаги ифода ўринли ва бу панжарадаги қўшимча атомларнинг концентрациясини ион оқимиларга боғлиқлигини билдиради:

$$nR = F_{ion}\sigma_{inc}n_s \quad (2.12)$$

бу ерда n –легирловчи қўшимчаларнинг ҳажмий концентрацияси, R – ўсиш тезлиги, F_{ion} – ион оқими, σ_{inc} – таркиб юзаси Sb, n_s - Sb адатомларининг зичлиги.

(2.12) ифодадан ион оқимларининг концентрациясини аниқланади:

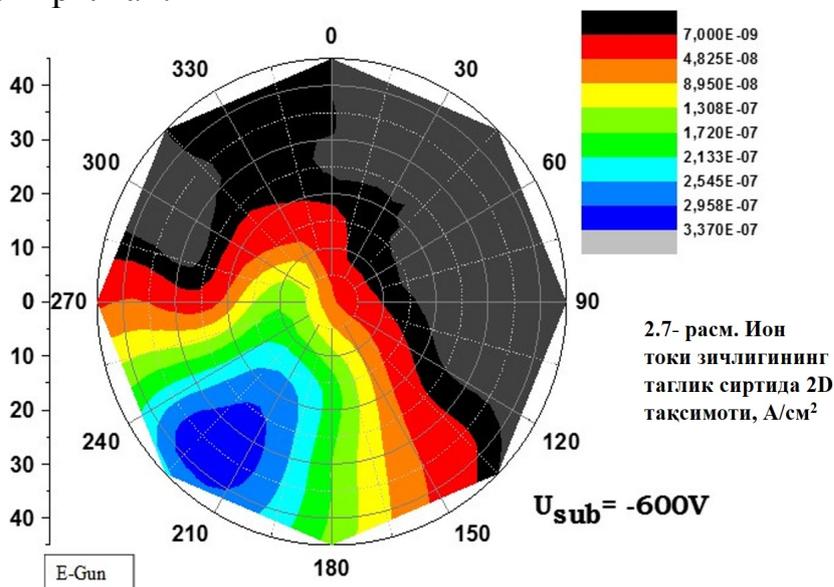
$$F_{ion} = \frac{Rn}{\sigma_{inc}n_s} = \frac{R}{\sigma_{inc}\Delta}$$

ёки $J_{ion}=F_{ion}q$ орқали ион токи зичлигига ўтказсак:

$$J_{ion} = \frac{Rq}{\sigma_{inc}\Delta} \quad (2.13)$$

бу ерда $q=1,6 \times 10^{-19}$ кл – элементар заряд, $R=10^{-8}$ см/сек учун; $\sigma_{inc}=0,5 \times 10^{-16}$ см² (600 эВ учун) ва Δ ифода учун (2.13) ёрдамида мос нуқталарда ион оқими зичлигини топилади. Тегишли нуқталар учун топилган қийматлар ёрдамида таглик сиртида ион токи зичлиги тақсимотини аниқланади.

Ион токи зичлигининг подложка сиртида икки ўлчамли тақсимланиши 2.7- расмда келтирилган.



Шундай қилиб, ион токининг таглик юзаси бўйлаб тақсимланиши кўриниши яратилди. Таъкидлаб ўтилганидек, ион токини зичлигини бевосита аниқлаш фақат бир чизикда олиб борилиб, бу тизим $90^0 \rightarrow 270^0$ йўналишга тўғри келади. Агар ионли зонд ёрдамида олинган маълумотлар (2.7- расм) ва ион ток зичлигининг ҳисоблаб топилган қийматлари билан солиштирилса, олинган натижаларнинг 20% аниқликда бир бирига мос келиши аниқланди.

2.3. Ионли стимуллашган усулда Si юзасида Ge нано оролчаларини шакллантириши

Si юзасида Ge нано оролчаларини шакллантиришга қизиқиш квант нуқталарнинг ўзига хос физик хусусиятлари, атомсимон энергетик спектрлари ва улар асосида янги авлод оптоэлектрон ускуналарини яшаш имконияти билан боғлиқ. Ускунавий жиҳатдан олиб қаралганда, заряд ташувчиларнинг атомсимон энергетик спектрлари, агар сатҳлар орасидаги масофа иссиқлик энергиясидан сезиларли даражада катта бўлса, замонавий микро- ва оптоэлектрониканинг асосий муаммоси бўлган энергетик ойнада kT тартибда заряд ташувчиларни “ювилиши”нинг ва унинг оқибатида электрон қурилмалар ҳароратининг ошишида ускунанинг ишчи хусусиятларининг пасайишининг олдини олиш мумкин.

Ўсиш пайтида юзани паст энергияли ионлар билан нурлантириш шакллантирилаётган оролчаларнинг зичлигини бошқариш ва уларни ўлчамлари бўйича текис тақсимлаш учун истиқболли усулдир. Аммо, ханузгача ионларни ўсиш жараёнига таъсир механизми ноаниқ қолмоқда.

Тезликларнинг кинетик тенгламаларидан фойдаланиш беқарорлик ҳолатида нано ўлчамдаги оролчаларнинг пайдо бўлиш ва (субмонослой) эпитаксиал ўсиш жараёнини бошланғич босқичидаёқ тасвирлаб бериш имкониятини беради. Ушбу усул, мазкур диссертация тадқиқотлари доирасида сиртда адсорбцияланаётган атомлар таркибидаги паст энергияли ионларнинг пайдо бўлаётган оролчалар концентрациясига таъсирини ҳисобга олганда ҳолда қўлланилган.

Ионларнинг юза билан тўқнашуви деффектлар – юза вакансиялари ва жойларда нуклеацияга сабаб бўлувчи вакансион кластерлар ҳосил бўлишига олиб келади деб қабул қилинган. Деффектда нуклеациянинг енгиллатувчи иккита механизм кўриб чиқилди:

а) Нуклеация ионлар уриб чиқарган сирт атомлари эвазига юз беришининг эҳтимоллиги 1 га яқин.

б) Ионлар томонидан уриб чиқариладиган атомлар, оролчалар пайдо бўлишида асосий ролни ўйнамайди, аммо нуклеация тезлиги деффектда, деффектсиз юзага қараганда юқори (кичик ўлчамлар ҳисобига, ва/ёки критик ядронинг диссоциация энергиясининг юқорилиги ҳисобига).

Температура T , адсорбцияланган атомлар оқими катталиги F ва сирт диффузиясининг фаоллаштириш энергиясининг Si/Ge системаси учун одатий қийматларида умумлашган кинетик тенгламаларнинг рақамли интеграцияси амалга оширилди. Интеграциялаш натижалари шуни кўрсатдики, нуклеация механизмидан каттий назар оролчалар концентрацияси адсорбцион оқимда Λ ионлар фоизининг ошиши билан ошади ва T нинг камайиши ёки F нинг ошиши билан камаяди. Ушбу ҳолат кўрсатилган шароитларда адсорбцияланган атом сирт миграцияси ҳисобига бошқа адсорбцияланган атом билан тўқнашгунча деффектга етиб боришга улгурмаслиги билан боғлиқ.

Ионлар улушининг, оролчалар пайдо бўлишида оқимнинг ионлашган қисмининг роли сезила бошланувчи характерли қийматининг кристаллизация

параметрлари билан боғланиш ифодаси олинган. Нуклеация (а) механизм бўйича амалга ошиши ҳолатида:

$$\Lambda \sim (F/D)^{1/3} \theta^{-1} \quad (2.14)$$

Бу ерда D - сирт диффузияси коэффиценти, $\Theta = Ft - t$ вақт ичида сирт қопланиш даражаси. Нуклеация (б) механизм бўйича амалга ошиши ҳолатида:

$$\Lambda \sim (F/D)^{2(i-j)/(i+2)} \theta^{-(2i+2-j)/(i+2)} \exp\{[(j+2)E_i - (i+2)E_j]/(i+2)k_B T\} \quad (2.15)$$

Бу ерда (i) ва (j) мос равишда, дефектсиз ва дефектли сиртдаги критик бирламчи заррачаларнинг мос равишдаги ўлчами; E_i ва E_j бирламчи хосилаларни алоҳида адатомларга диссоцияланиш энергияси.

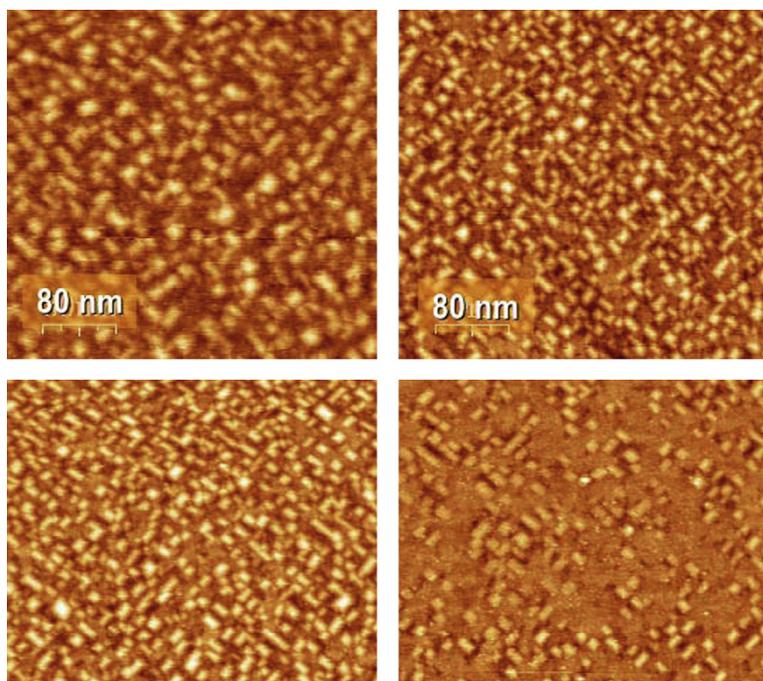
Маълумки, Ge оролчаларининг чизикли ўлчовларида 10 нм атрофида бўлганда максимал зичлиги 10^{12} см⁻² атрофида бўлади (зичлик жуда катта бўлганда оролчалар тўлиқ қопламга бирлашади). Бундан буён нанооролчаларнинг зичлигини ошиши фақатгина уларнинг чизикли ўлчамларининг камайиши ҳисобига рўй беради. Бирламчи заррачаларнинг ўлчамлари ва оролчаларнинг сиртда концентрацияларининг тақсимланиш функцияси трансформацияси ион нурланишда кузатиладиган эффектлар сарасидан бўлиб, у ионли таъсирлашув натижасида бирламчи заррачаларни критик ўлчамларини камайиши ҳисобига, бир қадар зичроқ бўлган квант оролчалари массивини ҳосил қилиш мумкин деган умид уйғотади. Зарядланган дефект марказларида (ион нурланиш ёрдамида генерация қилинган) бирламчи заррачаларнинг ҳосил қилинишини енгиллаштирилиши, бирламчи заррачаларнинг атомларини электростатик таъсирланишида бирламчи зарраларни шаклланиши активация барьерини пасайтирилиши натижаси ҳисобланади.

Шу билан биргаликда, электроннинг тутилишида адатом метастабил флуктуацияси, бирламчи заррачаларнинг ҳосил бўлишидаги активация барьери камайишини тасвирлаб бериладиган механизм кўриб чиқилди. Ўтқазилган баҳоланган ишлари натижаси сиртдаги ўсиш жараёнида қисман ионлашган оқим таъсирида пайдо бўладиган эркин заряд ташувчилар асосий ролга эга эканлигини ва критик бирламчи заррачаларнинг ўлчами нейтрал заррачаларнинг критик ўлчамининг $1/4$ қисмини ташкил этишини кўрсатди. Ge ва Si ларнинг молекуляр оқими конденсацияси жараёнда, паст энергияли ион таъсири остида бирламчи заррачаларнинг ҳосил бўлиш жараёни қонуниятлари аналитик ва ҳисоблаш усулларида ҳам ўрганилди. Ушбу изланишлар натижалари шуни кўрсатадики, ионли нурланиш таъсирида оролчаларнинг зичлиги ва бир жинслилиги ортади, яъни оролчалар ўлчами бўйича тақсимланиш функцияси қисқара бошлайди.

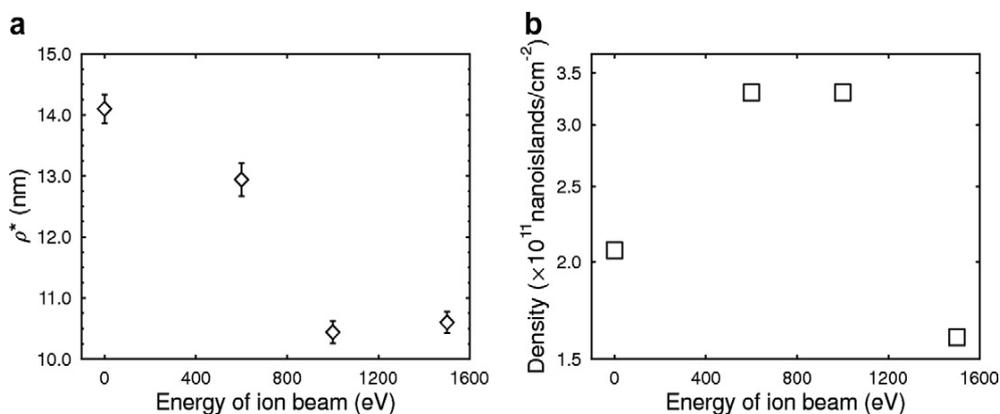
Молекуляр нурли эпитаксия усулида олинган Ge/Si гетеросистемаларида наноўлчамли Ge оролчаларининг шаклланиши жараёнлари тажриба йўли билан ўрганилди. Ge нанооролчаларини кремний

сиртида хусусиятларини кенгроқ вариациясини амалга ошириш учун, қисман ионлашган германий оқимидан фойдаланилди. Германийни мусбат зарядли ионлари, асосий материални буғлантириш жараёнида уни электрон-нурли буғлатгичда буғлатиб ҳосил қилинди. Сиртда ўсаётган қатламни ионлар билан бомбардировка қилиш кристаллни қатламоли қаватига дефектлар киритиш, зарядланган комплексларни ҳосил қилиш ва кристалл ичига потенциал тезлаштирилган заррачаларни кириши билан модификация қилади.

Ge оролчаларинг структуралари ва морфологияси сканерловчи туннелли микроскопия усули (СТМ) ёрдамида ўрганилди. СТМ дан олинган натижалар, германий оролчаларни зичлиги ва ўлчамлари эволюциясинининг ион оқими энергиясига боғлиқлигини кузатиш имконини берди (2.8-расм). Уларнинг зичлигига, оролчаларнинг ўлчамига ва бирламчи заррачаларнинг ҳосил бўлиш жойларининг эҳтимоллигини чегараловчи таъсир кўрсатадиган факторлари баҳоланди.



2.8-расм. Турли хил энергияли ионлар билан бомбардировка қилинган nano оролчаларнинг СТМ тасвири (0, 600, 1000, 1500В чапдан ўнгга ва юқоридан пастга)



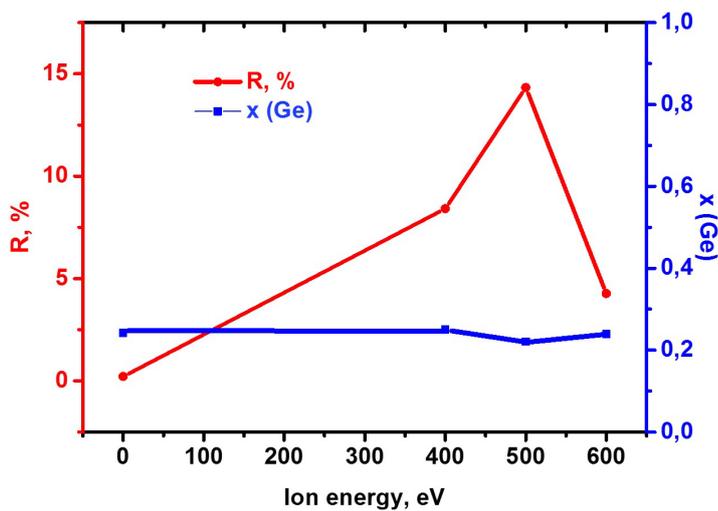
2.9-расм. Ион энергияларининг nanoоролчаларнинг чизикли ўлчами (а) ва зичлиги (б)га боғлиқлиги

Элементар заряднинг ўзак ҳосил қилишдаги аҳамияти ўрганилди. Элементар ўзакда жойлашган заряднинг ўзак эркин энергиясига хиссаси ўрганилди. Германий ионлари билан кремний юзаси бомбардимон қилинганда дефект ҳосил бўлиши ва нуқтавий дефектларни тақсимооти Монте Карло методи билан ўрганилди. Германий оролчалари массивлари анализ қилинганда, қисман ионланган оқимлардан фойдаланиш оролчаларнинг шаклланишига, зичлигига, ўлчамларига ва уларнинг тақсимланишига самарали таъсир кўрсатиши кузатилди. Кейинги тажрибалар ионларнинг нисбатан паст энергияларида, яъни 100-600 эВ оралиғида амалга оширилди. Бунда ўта зич оролчалар массиви ($5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) ва энг тор тақсимот ионлар энергияси 200эВга тенг бўлганда шаклантирилди.

2.4. Гетероструктураларда механик зўриқишнинг ионли стимуллашган релаксацияси

Ионли стимуллаш усулининг яна бир аҳамиятли томони, унинг ўта юпқа қатламларда зўриқишни релаксация қилиш имконини яратади.

Германий ва кремнийнинг панжаралари параметрларининг номутаносиблигинг катталиги (4.12%) туфайли, кремний тагликларда псевдоморф эпитаксиал ўстириш жараёнида олинган германий ва германий-кремний қотишмалари қаттиқ зўриқишга эга бўлади ва яна ўстириш давом эттирилганда ёки юқори ҳароратда ишлов берилганда релаксацияга учрайди. Маълумки, кремний-германий эпитаксиал қатламларда механик зўриқиш релаксацияси эпитаксиал қатламнинг критик қалинликлар ҳолатларида фазалараро чегарага номутаносиблик дислокациясини киритиш билан юз беради. Бу ҳолатда киритилаётган дислокация сигментлари ўстирилаётган қатлам орқали ўтади. Қатлам таркибида дислокацияларнинг мавжудлиги қатлам сифатини сезиларли ёмонлашишига ва бу структураларни оптик ёки электрон қурилмаларда ишлатиш имконияти пасайишига сабаб бўлади. Бошқа томондан гетероструктураларда зўриқиш эффектлари таъқиқланган зоналарни деформацияси ҳисобига электрон қурилмаларнинг ишлаш сифатини ошириши ҳам маълум. Зўриқиш эвазига *SiGe* гетероструктураларидаги каналлардан заряд ташувчиларнинг ўтиши ва бошқа муҳим хусусиятларидан фойдаланиб, юқори самарали майдон транзисторларини яратиш мумкин. Кремний таглигида *SiGe* қатламларига эга бўлиб, виртуал тагликлар деб номланувчи тагликлар, кристалл панжараларнинг бир бирига номутаносиблиги натижасида ҳосил бўладиган зўриқиш туфайли юқорида кўрсатилган мақсад учун туғри келмайдиган гетероструктураларни мослаш учун ишончли усулни вужудга келтиради. Релаксацияни бошқариш йўли билан нисбатан қалин *SiGe* қатламларида зўриқишни тўлиқ ёки белгиланган даражада камайтириш масаласини ҳал этиш лозим. Изланишлар доирасида, кремнийда ўсаётган *SiGe* қатламларини ионли бомбордировка қилиш йўли билан зўриқишларнинг релаксациясини амалга ошириш имкониятини берувчи усул таклиф этилди.



2.10-расм. Si/SiGe/Si структураларининг зўриқиш релаксациясини ионлар энергиясига боғлиқлиги

Ион бомбардирлаш остида эпитаксиал қатламларни ўсиш механизмларни ва жараёнларини ўрганиш мақсадида бир қатор тажрибалар ўтказилди. Қатламларнинг зўриқиш даражаси Раман спектрометрида комбинацион сочилиш спектр-

ларни таҳлили асосида аниқланди (2.10.-расм).

2.5. Вакуумда ионли стимуллашган усулда ўстирилган p-n структурали кремний юпқа қатламларининг термоволтаик хусусиятлари

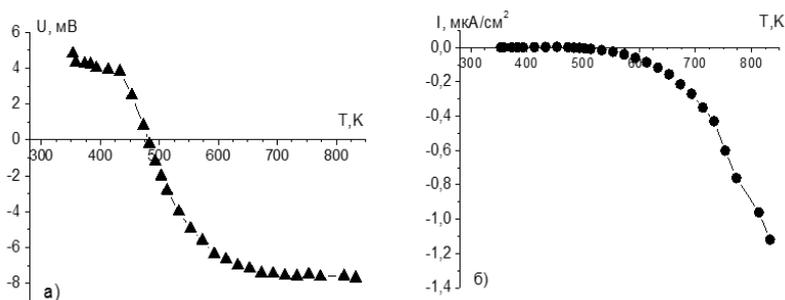
Ионли стимуллаш усулларида иссиқлик энергиясини электр энергиясига айлантирувчи кремнийли структураларни яратишда ҳам фойдаланилди. Қуёш нурланиши ва иситилган жисмлар, геотермал манбалардан бошлаб, токи иссиқлик электр станциялари ёки маталлургия саноатида ажралиб чиқадиган чиқинди газларнинг иссиқлик энергиясини бевосита электр энергиясига айлантириш долзарб масалалардан биридир. Термоволтаик энергияни электр энергиясига айлантириш яъни, монокристалл бўлмаган кремний асосида термоволтаик элементларни (ТВЭ) яратиш ғояси таклиф этилди ва асослаб берилди. ТВЭни ишлаши учун энг муҳим шартларидан бири кремнийга 10^{18}см^{-3} дан ортиқ концентрацияда, ҳамда чуқур энергетик даражаларини берувчи киришмалар киритилиши лозимлигидадир.

Легирловчи киришмаларнинг таъсири минималлаштирилган шароитларда олинган p-n структурали кремний юпқа қатламларида термоволтаик эффектларни намоён бўлишини кузатиш учун тажрибалар ўтказилди.

ТВЭ структуралар вакуумда қурилмасида ионли стимуллаш ўтказиш усули ёрдамида тайёрланди. Ишчи материални электрон даста билан қиздириб буғлатиш йўли билан кремний тағлигига юпқа қатлам ўтказилди. p-n ўтишли кремний структуралари КЭФ-20 (111) ва КДБ-40 тағликлари сиртига мос равишда, КБД-0.4 ёки КЭФ-20 маркали монокристалл кремний кристалларини буғлантириб шакллантирилди. Тағликларнинг ҳароратини 950К дан 1100К гача ўзгартириб ўрганилди. Ўстириш жараёни катта тезликда ~1мкм/мин амалга оширилди. Юпқа қатламнинг ўтказиш жараёни ҳар хил режимларда 1 дан 5 минутгача вақт ичида амалга оширилди.

Олинган намуналарда термоволтаик эффектларни ҳосил бўлишини кузатиш ҳарорат градиенти мавжуд бўлмаганда, бутун системани бир текис қиздириш ва совутиш орқали 300К дан 900К гача температура оралиғида

амалга оширилди. Ҳосил бўлган соя кучланиши ва токининг ҳароратга боғлиқлиги 2.11. расмда келтирилган.



2.11-расм. КДБ-40 (100) таглиги сиртига ўтказилган КЭФ-20 юпка қатламли структуранинг бир текис иситилгандаги соя (а) эркин ҳаракатланув кучланиши ва (б) қисқа туташув токи зичлигининг ҳароратга боғлиқлиги

Тажрибалардан олинган маълумотларга асосланиб, шунини таъкидлаш мумкинки, тескари типли ўтказгичли тагликларда ўтказилган *p*-типдаги плёнкалар ҳам, *n*-типдаги плёнкалар ҳам қуйидаги ўзига хос хусусиятларга эга бўлади.

Ҳарорат градиенти мавжуд бўлмаган бир текис қиздиришда, бу юпка қатламли структураларда $\sim 800\text{K}$ ҳароратда, соя эркин ҳаракатланув кучланиши $\sim 5\text{-}10\text{ мВ}$ ни ташкил этади.

Ташувчиларнинг самарали генерацияси ҳарорат $T > 500\text{K}$ бўлганда кузатилди ва ҳарорат ошиши билан бу ҳолат 900K гача соя токининг зичлиги ошиш ҳолати давом этиши аниқланди, турли хил намуналарда $\sim 1.2\text{-}2.5\text{ мкА/см}^2$ гача бўлган натижалар кузатилди.

Соя кучланишларнинг ўзгариши ва қисқа туташув токи, ҳарорат ошиши ва совутилиш жараёнларида камайиши бир график ўқи бўйича ўзгарди ва уларнинг бир биридан фарқи 5% ошмади.

Олинган натижалар тепловолтаик эффектни ҳосил бўлишида чуқур энергетик сатхларнинг ролини экспериментал тасдиғи бўлиб, уни вакуумда бошқа қўшимча ион манбаларсиз ҳосил қилинган структураларда кузатилишини кўрсатди ва бу ҳолат чуқур энергетик сатхларнинг термоволтаик эффект ҳосил бўлиши учун зарур бўлган концентрациялардагина намоён бўлиши аниқланди.

Шунини таъкидлаш лозимки, ТВЭ ларда Зеебекнинг юқори коэффицентлари фақатгина чуқур энергетик сатхларнинг юқори ($> 10^{18}\text{ см}^{-3}$) концентрацияларда эмас, балки ташувчилар тунеллаб ўтадиган оксидларнинг микрожойлашув жойларининг мавжуд бўлиши билан ҳам намоён бўлади. Шунинг учун юпка қатламли ТВЭларнинг термоэлектрик хусусиятларини янада ошириш учун плёнкаларни ўстириш жараёнларида махсус легирлаш усуллари билан фойдаланиш ва бу мақсадда ионли стимуллаш усуллари кўллаш энг самарали ечим бўла олади.

2.6. Ионли стимуллашган электрон нурли буғни физикавий ўтқазуш усули

Электрон нурли буғни физик ўтқазуш усули (EB-PVD) юқори иссиқлик самарадорлиги, нисбатан юқори бўлган ўсиш тезлигига эгаллиги билан

ажралиб туради ва зич қатламлар олишда самарали усул ҳисобланади. Ушбу усулни ион-стимуллашган ўтқазуш усули билан бирга қўлланилиши қўшимча афзалликларни яратади. Тагликни ионлар билан бомбардировка қилиш орқали ўтқазуш жараёнини яхшироқ назорат қилиш ва натижада керакли морфология ва яхшиланган адгезия ҳосил қилиш мумкин. Ток зичлиги ва ионлар энергиясини назорати орқали эса, ғовакли, устунли, текстурланган ва эпитаксиал қатламларни олиш мумкин.

Умумий мулоҳазалардан шундай тўхтамга келиш мумкинки, тагликга ўтираётган зарраларнинг ионлашув даражаси ошишини, буғлатгични электрон токи (ўзгармас қувватда) ва такликдаги тезлаштирувчи потенциални ошириш орқали амалга ошириш мумкин. Шундай қилиб, ҳосил қилинган ионлар токи ва уларнинг тагликга етказиб берилиш самарадорлиги мос равишда ортади.

Ушбу жараённинг бошқа физик омилларни муҳокама қилган ҳолда, қуйидагиларни эсга олиб ўтиш мақсадга мувофиқдир:

Такликни бомбардимон қилаётган ионлар натижасида атомларнинг қайта буғланиши: адабиётларда $U_b = 1$ кэВ кўрсаткичда сочилиш коэффицент ~ 1 ташкил этилиши айтилган. Бизнинг тажрибаларимизда эса, ионлашиши даражаси $\sim 0,15\%$ ташкил қилади. Шунинг учун ушбу сочилишни эътибордан четда қолдирамиз, чунки у умумий оқимнинг бор-йўғи 10^{-3} қисмини ташкил қилади. Электронларнинг ион токига таъсирини баҳолаганда: (а) Электрон нурли буғлатгичдан қайтган электронлар ҳолида – детекторнинг махсус конструкцияси юпқа конденсатор майдонида электрон ва ион тоқларини ажратиш имконини беради ва улар турли электродларда намоён бўлади. (б) Иои-электрон эмиссияни ўз ичига олган иккиламчи жараёнлар ҳисобга олган ҳолда – электродлар тоза танталдан ясалган. Бунда қурилма хатолиги ион тоқини ўлчаш учун 10% дан ошмайди.

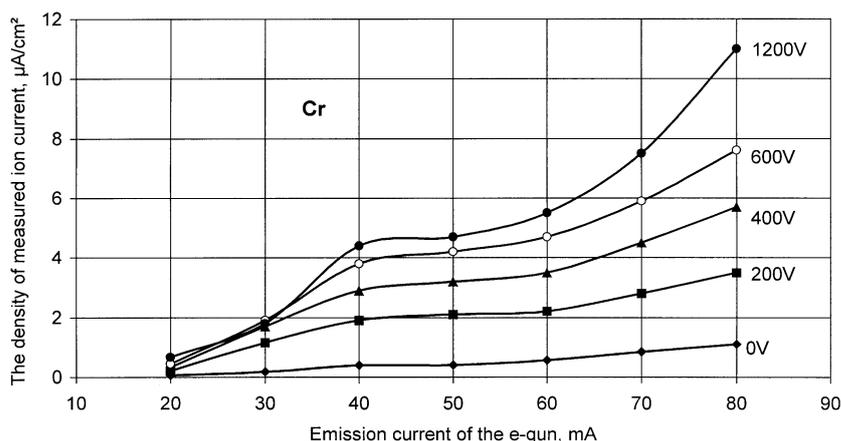
Кўп ҳолларда ион-стимуллашган ўтқазуш учун тезлаштирилган инерт газ ионлари қўлланилади. Ваҳоланки, юза остида нейтраллашган газ ионлари йиғилиб, пуфаклар ҳосил қилиши ва уларнинг ёрилиши натижасида юпқа қатлам структурасига шикаст етказилиши мумкин. Буғланаётган газ атомларини ионлаштириш натижасида ҳосил қилинган тезлашган ионлардан фойдаланиш орқали ушбу муаммони ҳал қилса бўлади. Ушбу ишда қўлланилаётган EB-PVD жараёнида ионлар буғланиш ҳудудида буғланаётган атомлар билан бирга мавжуд бўлган электронлар билан тўқнашуви натижасида ҳосил қилинади. Бу ионлашув буғланаётган материал юзасига яқин бўлган ҳудудда амалга ошади, чунки бу ҳудудда буғланаётган атомлар концентрацияси катта ва электрон ток зичлиги юқори. Ионлашув жараёнига бир хил ҳиссага эга бўлган электронларнинг уч гуруҳи мавжуд:

1. 10 кэВ энергияга эга бўлган электрон буғлатгичнинг электронлари;
2. 100 эВ - 10 кэВ энергияга эга бўлган қайта сочилган электронлар;
3. 10 - 100 эВ энергияга эга бўлган иккиламчи электронлар.

Турбомолекуляр насос, доимий магнит орқали электрон нурни 270° буриш имкониятига эга ва 10 кВ тезлаштирувчи потенциалли 6 кВтлик электрон буғлатгич билан жихозланган вакуум камера метал қатламларни

Ўтқазиш, ион ва электрон токи махсус детектор орқали назорат қилиш учун ишлатилди. Таглик материали сифатида турбина куракчаларининг асосий материали ҳисобланган махсус никель қотишмаси ишлатилди. Тагликка ўстирилган *Cr* қатламининг қалинлиги 6,5 мкмдан 9,5 мкмгача бўлган катталиқликни ташкил қилди. Махсус ион детектори камерада одатда такликлар жойлашадиган ҳолатда жойлаштирилди. Детекторнинг ишлаш принципи конденсатор параллел пластиналари майдонида мусбат ионлар ва электронларни ажратишга асосланган. Детектор конструкцияси 1.2 кВгача майдон қўйилганда ионларларни ўлчаш имкониятини беради. Детектор ўлчамлари қўйидагича: 35x35x40мм³, кириш туйнуғи (апертураси) майдони 1см².

Ион токи зичлиги J_i ни буғлатгичнинг электрон пушкаси ток эмиссияси I_e ва тагликга ўрнатилган силжиш потенциали билан боғлиқлиги 2.12-расмда келтирилган. Ион токининг ошиши расмда кўрсатилганидек, силжиш потенциални ортиши билан ошиб боради. Шубҳасиз, бу ион-стимуллашган ўтқазишда *Cr* учун характерли боғлиқликдир.



2.12-расм. Хром учун ион дасталарнинг ток эмиссиясига боғлиқлик графика

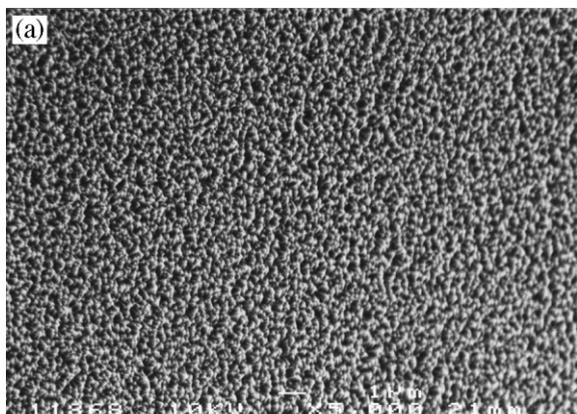
$I_{esv} = 80$ мА ва $V_s = 1200$ В бўлганда ион токи зичлиги ўзининг максимал қийматига $11 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ эришади. *Cr* эгри чизиқлари диапазоннинг ўртасида эмиссия токи қийматининг ўзгариши кузатилди, бунда ток зичлиги ортиш ўрнига эмиссион ток характерли қийматларида камаяди. Бу камайишлар металлларда юзада эриш зоналарини ҳосил бўлишига мос келади. EB-PVD ёрдамида ионларни генерация қилишдаги фарқланиш *Cr* учун унинг буғланиш коэффициенти, иссиқлик ўтказувчанлиги ва нурланиш натижасида иссиқлик йўқотишлари ва шунингдек, атомлар ионлашув кўндаланг кесими самарадорлигига боғлиқ. EB-PVD жараёнида ионлашув коэффициетини ҳисоблаш учун қатламлар қалинлиги 'Dectac 3030ST' микропрофилометри ёрдамида ва шунингдек кўндаланг кесими сканерловчи электрон микроскоп (SEM) орқали таҳлил қилинди. Ўстириш вақти ҳисобга олган ҳолда ўтқазилаётган атомлар дастаси ҳисоблаб чиқилди ва натижада ионлашув

коэффициентини аниқлаш имкони пайдо бўлди. *Cr* учун ўтказилган атомлар оқимнинг ионлашув коэффициентини эмиссии токи 40 мА бўлганда, 0,15% ташкил қилди.

Амалий масалалар учун буғлатгич сиртига яқин бўлган ионлашиш худудида генерация қилинаётган ионларнинг тўлиқ токини баҳолаш муҳим аҳамият касб этади. Физик катталикларнинг ўртача қийматларини ишлатган ҳолда тўлиқ ион токи учун қўйидаги ифодани олиш мумкин:

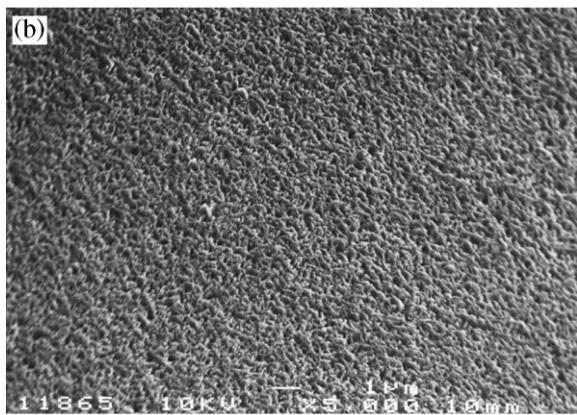
$$I_i = I_e \sigma_{eff} n L \quad (2.16)$$

бу ерда I_e электрон пушка токи (50-100 мА), σ_{eff} буғланаётган атомларни электронлар билан урилгандаги ионлашув эффектив кесимининг ўртача қиймати ($\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ электрон энергияси 10 кэВ учун), n ионлашув худудида атомларнинг ўртача зичлиги ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$), ва L ионлашиш худудида электронлар траекториясининг ўртача узунлиги ($\sim 1-3 \text{ см}$).



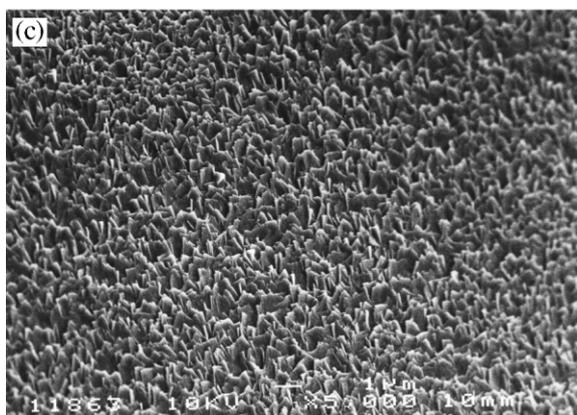
Никель қатлами устига ўтказилган *Cr* юпка қатламининг морфологияси сканерловчи электрон микроскоп (SEM) орқали ўрганилди.

2.13-расм. Никель қотишмаси асосидаги таглик устида *Cr* қатламининг SEM тасвири (а) силжиш потенциалисиз, $I_{ems} = 40 \text{ мА}$; (б) силжиш потенциали 800 В, $I_{ems} = 60 \text{ мА}$; (с) силжиш потенциали 800 В, $I_{ems} = 100 \text{ мА}$.



2.13-расмда *Cr* қоплама микро-структурасини, қоплама структурасини хосил қилувчи ионлар тезлашуви орқали назорат қилиш мумкинлигини кўриш мумкин. 2.13а-расмда *Cr* қопламлари силжиш потенциалисиз кўрсатилган, $I_{ems} = 40 \text{ мА}$. Донадорликлар йирик ва алоҳида.

2.13b-расм: силжиш потенциали 800 В, $I_{ems} = 60 \text{ мА}$. Донадорлик кичик ўлчамларга эга ва қисман бирлашган. 2.13с-расм: силжиш потенциали 800 В, $I_{ems} = 100 \text{ мА}$. Донадорликлар бирлашган ва баланроқ. 2.13с-расмда устунли структурани кўриш мумкин. Маълумки, устунли микро-структуралар юқори температураларда қўлланилганда қоплам ва таглик оралиғидаги деформацияга чидамлилиқ



каби афзаллиги намоён бўлади.

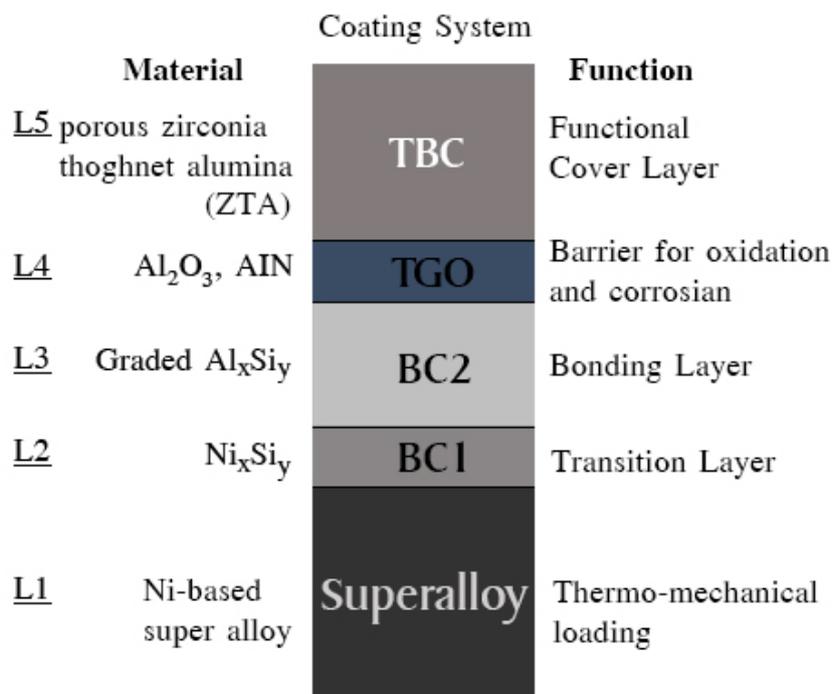
Иссиқликдан химоявий қатламлар (ТВС) учун EB-PVD жараёнида ион-стимуллашган усул орқали градиентланган ТВС оралик қатламларини шакллантириш технологияси яратилди.

Ионли стимуллашган EB-PVD усулида бир циклда ўтказувчи қатлам, боғловчи қатлам, оксидланиш ва коррозияга қарши қатлам, функционал устки қатламларлардан ташкил топган иссиқликдан химоявий қатлам (ТВС) ҳосил қилиниши ўрганилди.

Ушбу кўп қатламли пакетни материал адаптер сифатида фойдаланган ҳолда ўтиш қатламлари ва устки функционал керамик қатлам орасида кимёвий яқинлик ҳосил қилиш таклиф қилинди ва тажрибада исботланди.

Таклиф қилинаётган кўп қатламли структура қўйидаги мезонларга асосланган:

- Хар бир қатлам ўз таркибида қўшни қатлам билан умумий бўлган кимёвий элементга эга.
- Ушбу кимёвий яқинлик қатламлар орасида кимёвий мутаносибликни яратиш имконини беради.
- Қатламлар орасида градиентлашган композит ўтиш механик мутаносибликни таъминлайди.
- Қатламларни ўстиришни активлаштириш учун тезлашган ионлардан фойдаланиш керакли морфологияга эришиш ва адгезияни яхшилаш имконини беради.



2.14-расм. Таклиф этилаётган кўпқатламли структура

2.14-расмда таклиф қилинган кўпқатламли пакет архитектураси қуйидагича:

- L1: Никель қотишмаси асосидаги таглик.

- L2: Никель қотишмаси асосидаги таглик коррозияга чидамликни ҳосил қилиш ва таркибидан Si бўлган кўшни қатлам билан мутаносибликни амалга ошириш учун кремнийлаштирилган.
- L3: Si-Al боғловчи қатлам саъноатда одатий ишлатиладиган ва ўта қиммат бўлган Pt-Al қатламларини ўрнини босади. Градиентлашган композиция иссиқликдан кенгайиш коэффициентини бошқариш имкониятини беради.
- L4: Керамик қатлам окисланишга қарши барьер вазифасини ўтайди.
- L5: Иссиқликдан ҳимояловчи қатлам иссиқлик ўтказувчанлигини камайтиради ва совуш тезлигини оптималлаштиради.

Ионли стимуллашган электрон нурли буғни физикавий ўтқазуш системасида доимий магнит орқали электрон нурни 270° буриш имкониятига эга ва 10 кВ тезлаштирувчи потенциал ўрнашилган 6 кВтик электрон буғлатгичдан фойдаланилди. Электрон ва ион тоқлари зичлигини ўлчаш учун такликга мослаб маҳсус ион детектори ўрнатилган. Жараённинг асосий хоссалари кўйидагича: вакуум: 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-6}$ mbar; электрон пушканинг эмиссия токи: 15 мА дан 400 мА гача, буғлатилаётган материал ва жараённинг босқичларига боғлиқ ҳолда; силжиш потенциали: 0 В дан 1000 В гача. Қоплама сифатида: (Ti-Al), Si- (Si-Al); таклик сифатида 617 русумли никель қотишмасидан фойдаланилди. Буғланиш юзаси ва таклик орасидаги масофа 150 ммни ташкил қилди. Ўстирилган қатламларни қалинлиги уларнинг кўндаланг кесимини SEM ёрдамида таҳлил қилиш орқали аниқланди.

Устки қатламни оралик қатламларга мослаштириш ($ZrO_2 + Al_2O_3$) ва C-ZrO₂ ни (Si-Al-Ni) структураси устига ўтқазуш орқали амалга оширилди. (2-жадвал). Жадвалдан кўриниб турибдики, устки 1-қатлам таркиби ZrO₂ стехиометриясига аниқ мос келади.

Жадвал 2. Кўпқатламли пакетнинг кимёвий таркиби ва кўндаланг кесими тасвири

EDS-Measuring on Cross-Section of Sample, 25kV												ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -Al-Si-Ni	
№	Atom-%											EDX-Points	
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Si	O	Zr	Σ		
1	3,49		0,00	0,00	-	0,13	-	6,52	59,86	30,0			21 μm
2	47,80	-	0,08	0,07	-	0,18	-	1,22	48,52	2,12	100,0		53 μm
3	52,25	-	0,03	0,13	-	0,12	-	1,78	45,33	0,37	100,0		21 μm
4	14,33	-	-	-	-	0,26	-	68,29	17,11	-	100,0		53 μm
5	67,10	0,05	8,07	0,52	5,29	17,28	1,69	-	-	-	100,0		12 μm
6	2,17	0,37	25,97	1,21	11,48	53,65	5,15	-	-	-	100,0		

Градиентлашган Ti ва Al ва Si-Si-(Al) композит қопламларини олиш учун ион-стимуллашган EB PVD усули қўлланилди.

Белгиланган хоссага эга бўлган кўпқатламли структуралар таклик температураси, ионлар энергияси ва ионлар оқими зичлиги каби жараённинг бошқариладиган параметрлари орқали ҳосил қилинди. (2-жадвал).

Ni, Ti, Al, Si унсурларнинг ўзаро диффузияси натижасида оралик қатламлар (мослашув материали) ва никель асосидаги таглик ўртасида яхшиланган диффузияга эришилди.

Металл-керамика кўпқатламли қолламаларини ион стимуллашган усул орқали бир циклда амалга ошириш имконияти тажрибада тасдиқланди.

ZrO₂/AlO₂ дан иборат устки керамик қатламларни электрон нурли буғлатгичли физикавий буғдан ўстириш қурилмасида ўтиш қатламлари орқали шакллантириш натижасида олинган кўп қатламли структура иссиқликдан химояловчи хусусиятларни ўзида намоён этди. Бу эса нисбатан анча арзон ва кенг тарқалган материаллар асосида самарали иссиқлик баръери структураларини ионли стимуллашган усул ёрдамида яратиш имкониятини беради.

ХУЛОСА

«Поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологияси ва кремний структураларини яратишнинг ионли стимуллашган усуллари» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қўйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Металлургик кремний билан спиртларнинг бевосита реакцияси орқали алкоксисиланлар синтезига асосланган поликристалл кремний олишнинг моносиланли технологияси ишлаб чиқилган ва уни амалга ошириш учун технологик қурилма таклиф этилган.

2. Илк бор кремнийни 30 дан 100 мкмгача майдалаш жараёни алкоксисиланлар синтезида эритувчи сифатида қўлланилувчи суюқлик муҳитида ўтказилиши орқали янги ҳосил бўлаётган сиртларни ташқи муҳит, айниқса кислород ва ҳаво намлиги таъсиридан химояланган ва бунинг натижасида металлургик кремний ва спиртнинг бевосита реакциясининг индукцион даври йўқотилган, ҳамда алкоксисиланлар синтези жараёнида сувнинг таъсирида ёндош реакциялар юз бермаслиги таъминланган.

3. Металлургик кремний заррачалари, катализатор қуқунини ва эритувчи суюқликдан иборат суспензия белгиланган миқдорда узлуксиз равишда реакторга узатиш орқали реакция жараёнида сарфланаётган кремний ўрни доим тўлатиб бориш усули таклиф қилинган ва реакциянинг бир маромда амалга ошиши кўрсатилган.

4. Реакторга металлургик кремний орқали тушган хар хил нокерак киришмалар реактордан эритувчи суюқлик билан бирга олиб чиқиш орқали эритувчи суюқлик миқдори ва реакция массанинг фаоллаштириш усули таклиф қилинган, бунда реактордан эритувчи суюқликнинг ортиқча миқдорини олиб чиқиш реактор деворига ўрнатилган махсус сопол мембраналар орқали узлуксиз амалга оширилган.

5. Эритувчи суюқлик муҳитида кремнийни майдалаш, суспензиянинг белгиланган миқдорини узлуксиз равишда реакторга узатиш ва реактордан ортиқча эритувчи суюқликни унда эриган нокерак киришмалар билан биргаликда олиб чиқиш каби техник ечимларни бирвақтда амалга ошириш

эвазига реакцион муҳитда кремний, катализатор ва эритувчи миқдорини алкоксисиланлар синтезининг бутун жараёни даврида бир текис ўзгармас ҳолда ушлаш имкони яратилган ва илк бор алкоксисиланлар синтези жараёнини бутунлай узлуксиз режимда олиб боришга имкон яратилган.

6. Тетраэтоксисилан ичида ташқи муҳит билан контактсиз равишда натрий этилати тайёрлаш усули таклиф қилинган ва моносилан синтези учун катализатор сифатида янги тайёрланган натрий этилатидан фойдаланилганда реагентлар контакт вақти кескин камайиши туфайли технологик жараённинг унумдорлигини 5 баробар оширишга эришиш мумкинлиги аниқланди.

7. Илк бор моносилан абсорберда 133К ҳароратгача совутилган триэтоксисиланда тозалаб, адсорбернинг юқори қисмида ўрнатилган фаза ажратгичда 193К ҳароратда қайта ажратиб олиш усули таклиф қилинган ва қисқа технологик жараёнда моносиланнинг юқори даражада тозалаш имкони яратилган.

8. Ўсиш сиртидаги жараёнларни назорат қилиш ва бошқаришда электрон нузли буғлатишда ҳосил қилинган ионлардан фойдаланиш имконини берувчи зарядланган зарралар оқимини ажратиш ва ўлчаш усули ва буни амалга оширувчи қурилма ишлаб чиқилган.

9. Дельта легирланиб ўсиш вақтида кремний кристалл панжарасида сурьма атомларининг ионли стимуллашган жойлаштириш эвазига легирлаш даражасини 10^{19}см^{-3} гача оширилишига эришилган.

10. Ионлар билан стимуллашган молекуляр нузли эпитаксия усулида шакллантирилаётган кремний-германий гетероструктураларидаги механик зўриқишлар релаксацияси даражасини мақсадли бошқариш имконияти тажрибада тасдиқланган.

11. Ионлар билан стимуллашган молекуляр нузли эпитаксия усулида кремний сиртидаги шакллантирилган германий нанооролчаларининг зичлигининг максимал ошириши ва уларнинг катталиги бўйича тақсимооти функциясини торайиши ионлар энергияси 200эВ бўлганда эришилиши аниқланган.

12. Вакуумда ионли стимуллашган усулда олинган кремнийнинг қатламли *p-n* структураларнинг 500К ҳароратдан бошлаб термовольтаик хоссаларни намоёни қилиши аниқланган;

13. Ионлар билан стимуллашган буғдан физик ўстириш усулида иссиқлик барьер қатламларини тагликка мослаштирувчи кимёвий яқинликли ва градиент ўтишли оралик қатламлари шакллантириш таклиф қилинган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК 16.07.2013.ФМ/Т.12.01 при ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ И САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

АШУРОВ ХАТАМ БАХРОНОВИЧ

**МОНОСИЛАНОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
И ИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ
КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР**

**01.04.04 – Физическая электроника
(технические науки)**

ДОКТОРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ В ВИДЕ НАУЧНОГО ДОКЛАДА

Ташкент – 2016

Тема докторской диссертации в виде научного доклада зарегистрирована под номером 30.06.2015/В2015.2.Т522 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация в виде научного доклада выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз.

Докторская диссертация в виде научного доклада на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на вебстранице Научного совета по адресу kengash.fti.uz и Информационно-образовательном портале “ZiyoNet” по адресу www.ziyo.net

Официальные оппоненты:

Расулев Уткир Хасанович

доктор физико-математических наук, академик

Эгамбердиев Бахром Эгамбердиевич

доктор физико-математических наук, профессор

Рахматов Ахмад Зайнидинович

доктор технических наук

Ведущая организация:

Национальный Университет Узбекистана

Защита состоится «_____» _____ 2016г. в _____ часов на заседании Научного совета 16.07.2013.ФМ/Т.12.01 при Физико-техническом институте и Самаркандском государственном университете по адресу: 100084, г.Ташкент, ул. Бодомзор йули - 2б. Тел./Факс: (+99871) 235-42-91, e-mail:lutp@uzsci.net.

Докторская диссертация в виде научного доклада зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Физико-технического института, за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ по адресу: 100084, г.Ташкент, ул. Бодомзор йули - 2б. Тел./Факс: (+99871) 235-30-41.

Диссертация в виде научного доклада разослана «_____» _____ 2016г.

(протокол рассылки № _____ от _____ 2016г.).

С.Л. Лутпуллаев

Председатель Научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

А.В. Каримов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

И. Г. Атабаев

Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению ученой степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации в виде научного доклада)

Актуальность и востребованность темы диссертации в виде научного доклада. В настоящее время для нужд электроники и солнечной энергетики в мире ежегодно производят 300 тысяч тонн поликристаллического кремния, подавляющую часть которого получают водородным восстановлением из хлорных соединений кремния. Из-за высокой энергоёмкости и отрицательного воздействия на окружающую среду хлорсилановых технологий, чрезвычайно актуальна разработка и внедрение в производство энергосберегающих и экологически безопасных технологий производства поликристаллического кремния.

Когда в мире в ближайшие пять лет ожидается двукратное увеличение³ спроса на поликристаллический кремний, особо актуально вместо хлорсилановых технологий внедрение новых производственных мощностей с моносилановыми технологиями, позволяющими резко сократить энергопотребление технологического процесса. Однако, предлагаемые сегодня моносилановые технологии базируются на всё том же хлорсилановом процессе, оставляя без решения проблемы, связанные с экологией и огромными капитальными расходами. Решение этой проблемы требует комплексных исследований условий и механизмов гетерогенных каталитических реакций, протекающих в моносилановом процессе получения кремния, процессов прямой реакции металлургического кремния и спиртов и диспропорционирования алкоксисиланов, а также механизмов действия катализаторов в этих процессах и условий их активации.

В Узбекистане принимается ряд мер по развитию использования солнечной энергии. В частности, проводимые работы по созданию новых заводов по выпуску металлургического кремния, первичного сырья солнечной энергетики на базе местных сырьевых ресурсов – кварцитов также имеют важное значение. Для соответствия выпускаемого металлургического кремния требованиям электроники и солнечной энергетики требуется его передел через процесс глубокой очистки в поликристаллический кремний и решение этой задачи является востребованным. Поэтому разработка в республике энергосберегающих и экологически безопасных моносилановых технологий, требующих меньших капитальных затрат при создании производств, имеет важное научное и практическое значение. Выполнение целевых научных исследований, в частности, исследований по разработке безхлорной моносилановой технологии получения поликристаллического кремния и создания технологического оборудования для качественного её осуществления; разработке ионно-стимулированных методов для создания кремниевых структур, служащих для формирования перспективных структур солнечных элементов на основе кремния, и применение этих

³ Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>

методов для повышения уровня легирования кремниевых структур во время их роста; для релаксации механических напряжений в гетероструктурах; для формирования сверхмалых и сверхплотных nanoостровков; для проявления тепловольтаических свойств в кремниевых структурах; а также для создания переходных слоев между функциональными покрытиями и подложками является весьма актуальной задачей.

Настоящая диссертация в виде научного доклада в определенной степени посвящена решению задач, указанных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4512 от 1 марта 2013 года «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии» и в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» от 15 декабря 2010 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики: II. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение» и III. «Развитие и использование возобновляемых источников энергии».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации в виде научного доклада⁴. По разработке новых моносилановых технологий производства поликристаллического кремния и по усовершенствованию свойств кремниевых структур, используя ионно-стимулированные методы, ведутся широкомасштабные исследования во многих научных центрах мира, в том числе R&D центрах компаний, таких как GCL Poly Energy (КНР), Wacker Chemie и SiTec Applied Research (Германия), OCI (Южная Корея), Hemlock Semiconductor Corporation (США), REC Silicon (Норвегия-США), SunEdison inc. (США), а также в Carnegie Mellon University и Iowa State University (США), Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS (Франция),

⁴ Обзор международных научных исследований по теме диссертации в виде научного доклада выполнен на основе Ch. Roselund “SunEdison begins production of electronic grade polysilicon using fluidized bed reactor technology”. PV magazine, 10/2014, <http://www.pv-magazine.com>; Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>; Ch. Roselund “The slow grind of FBR polysilicon” PV magazine, 09/2015, pp.89-91, www.pv-magazine.com; Ran Fu, Ted L. James, and Michael Woodhouse. Economic Measurements of Polysilicon for the Photovoltaic Industry: Market Competition and Manufacturing Competitiveness IEEE Journal of photovoltaics, Vol. 5, No. 2, 2015, pp.515-524; Wataru Shindo, Tadahiro Ohmi. Ion energy, ion flux, and ion mass effects on low-temperature silicon epitaxy using low-energy ion bombardment process. J. Appl. Phys. 79 (5), 1996, pp. 2347-2351; S. N. Chebotarev et al. Features in the Formation of Ge/Si Multilayer Nanostructures under Ion Beam Assisted Crystallization Technical Physics Letters, 2013, Vol. 39, No. 8, pp. 726–729; А.С. Пашенко и др. Особенности легирования сурьмой в процессе ионно-лучевой кристаллизации кремния. Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 4, с.553-556; T.S. Perova et al. Strain, composition and crystalline perfection in thin SiGe layers studied by Raman spectroscopy. Thin Solid Films, v.517 (2008) pp.265–268; D. Appy, H. Lei, Y. Han, C. Wang, M. C. Tringides, D. Shao, E. J. Kwolek, J. W. Evans, P. A. Thiel. Determining whether metals nucleate homogeneously on graphite: A case study with copper. Phys.Rev.B.90.195406 (2014); Novel Silicon Based Technologies. By editors: Roland Levy, Springer, (2012), DOI 10.1007/978-94-011-3430-9 и других источников.

Tohoku University (Япония), University Stuttgart (Германия), University of Basel (Швейцария), Dutch Institute For Fundamental Energy Research (Нидерландия), Telemark University (Норвегия), в Московском государственном университете, в Казанском федеральном университете, в Нижегородском государственном университете, в Томском государственном университете и в Институте физики полупроводников (Россия), в Национальном техническом университете (Украина), в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий и в Ташкентском государственном техническом университете (Узбекистан).

В мире по разработке моносилановых технологий производства поликристаллического кремния, а также по формированию сложных гетероструктур и других кремниевых структур с применением ионно-стимулированных методов получен ряд результатов, в том числе следующие: разработан вибрационный реактор кипящего слоя, работающий при высоком давлении и низких температурах (SiTec Applied Research, Германия); достигнуто резкое сокращение расхода энергии при производстве гранулированного поликристаллического кремния в реакторе кипящего слоя (REC Silicon, США); разработан способ получения в реакторе кипящего слоя гранулированного поликремния электронного качества из моносилана (SunEdison inc., США); уменьшено напряжение кремниевых структур при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) путем ионной стимуляции и управления ростовых процессов и сформирован интерметаллический слой с повышенной твердостью при ионно-активированом электронно-лучевом физическом осаждении пара (Stuttgart University, Германия); определена эффективность воздействия ионной составляющей на процессы зародышеобразования при степени ионизации потока от 10^{-4} (Iowa State University, АКШ); исследованы физические процессы, имеющие место при ионном облучении поверхности роста легированных широким спектром примесей слоев кремния в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, а также разработаны физические основы примесного легирования слоев кремния и слоев твердого раствора кремний-германий в условиях низкоэнергетического ионного облучения (Нижегородский государственный университет, Россия).

На сегодняшний день по разработке новых эффективных технологий синтеза моносилана, а также ионно-стимулированных методов создания структур на основе полупроводников и металлов проводится ряд исследований, в том числе по следующим направлениям: снижение удельного расхода энергии при получении гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя; разработка экологически безопасных и высокоэффективных моносилановых технологий; исследование ионно-стимулированного зародышеобразования металлов на поверхности графена; формирование пассивирующего слоя ионно-стимулированным методом из моносилана для структур высокоэффективных солнечных элементов на основе кремния *n*-типа.

Степень изученности проблемы. Сотрудниками Silicon Solar Inc. (США) разработан метод получения моносилана из триэтоксисилана на

катализаторах KF/Al_2O_3 (патент WO042445A2, 2008) где достигнута конверсия реагента близко к 100%. Showa Denko К.К. (Япония) также достигнуты максимально высокие результаты по конверсии триалкоксисиланов (JP2008281206, US20110200513), однако результат был достигнут только по отношению триметоксисилана. С 2000 по 2010 годы Momentive Performance Materials Inc. (США) запатентовал несколько технологий синтеза триметоксисилана с применением катализаторов на основе Cu_2O , $CuCN$ и $Cu(OH)_2$ (патенты US7429672, US7339068, US7652164), однако все реакции при этом протекают в непрерывно-циклическом режиме. Такой режим означает, что загрузка реагентов осуществляется периодически, реакция после индукционного периода до затухания идет непрерывно, затем прекращается. Проблема наличия индукционного периода прямой реакции металлургического кремния и низких спиртов сдерживает коммерческое освоение данной технологии. Поэтому разработка эффективной моносилановой технологии для производства поликристаллического кремния остается актуальной задачей.

Ионы для активации поверхностных процессов, в частности, для формирования структур на основе кремния, применяются достаточно широко, например, группы ученых из Штутгартского Университета (Германия) используют ионы для стимулирования ростовых процессов при молекулярно-лучевой эпитаксии (Э.Каспер и др.) и при электронно-лучевом физическом осаждении пара (К.Майле, А.Лютвич), К.Нордлунд и Ф.Джурабекова (Хельсинки, Финландия) ведут активные работы по изучению радиационных эффектов, меняющих коренным образом свойства материалов, на основе взаимодействия ионов с твердым телом.

Ионно-стимулированные методы успешно разрабатывается и применяются для исследований и в практических целях также группами ученых из Нижнего Новгорода (Россия). Исследование физических процессов, имеющих место при ионном облучении поверхности роста легированных широким спектром примесей слоев кремния в методе молекулярно-лучевой эпитаксии, а также разработка физических основ примесного легирования слоев кремния и слоев твердого раствора кремний-германий в условиях низкоэнергетического ионного облучения проводится группой В.Г.Шенгурова. А.И.Машин наблюдал, что облучение кристаллического кремния сверхбольшими дозами ионов инертного газа ведет к формированию новой аллотропной формы кремния. Процессы формирования при ионном облучении наноструктурированной системы, состоящей из нановключений кремния в матрице аморфного Si , активно изучается С.А.Трушиним. В большинстве случаев исследователи для воздействия на ростовую поверхность при МЛЭ использовали специальные источники ионов, как например, группой А.В.Двуреченского (Новосибирск) при изучении самоорганизация Ge nanoостровков на кремнии при импульсном облучении пучком низкоэнергетических ионов использован ионный источник на инертных газах. Несмотря на достигнутые успехи, для успешной реализации многих предложенных методов требуются сложные

системы ионных источников, не всегда совместимые со стандартным оборудованием высоковакуумного осаждения, особенно с установками молекулярно-лучевой эпитаксии. Поэтому разработка методов по использованию ионов, генерированных при электронно-лучевом испарении, для активации поверхностных процессов актуально и востребовано.

Связь темы диссертации в виде научного доклада с планами научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено по плану научно-технических работ Института ионно-плазменных и лазерных технологий в рамках научных проектов ГНТП ФА-А15-Ф126 «Разработка технологии и оборудования для получения поликристаллического кремния» (2009-2011), А4-ФА-Ф172 «Разработка технологии получения тонкослойных, гранулированных и объемных кристаллов кремния из моносилана» (2012-2014), ФА-А4-Ф057 «Разработка технологической схемы производства поликристаллического кремния» (2015-2017гг.), проектов ПФИ №ФА-Ф2-Ф097 «Исследование процессов роста наноостровков и центров кристаллизации органических и неорганических материалов» (2007-2011), Ф3-ФА-Ф158 «Процессы преобразования энергии в системах на основе органических и неорганических гранулированных полупроводников с примесными неоднородностями малого размера» (2012-2016), а также двухсторонних проектов, выполненных в рамках Межправительственного Соглашения о научно-техническом сотрудничестве между Республикой Узбекистан и Германией с Университетом г.Штутгарт USB001/99 – «Применение ионных пучков в молекулярно-лучевой эпитаксии» (1999-2001), UZB02/002 под названием «Формирование защитных покрытий на армированных углеродных подложках методами химического парового осаждения (CVD) и ионно-активированного физического парового осаждения (IA PVD)» (2003-2005), UZB 01/007 «Управление релаксацией в SiGe/Si гетероструктурах при in-situ ионной бомбардировке для сверхбыстродействующих полевых транзисторов» (2007-2009).

Целью исследования является разработка моносилановой технологии получения поликристаллического кремния и ионно-стимулированных методов для создания кремниевых структур.

Задачи исследования:

разработка эффективной технология синтеза алкоксисиланов путем исключения или минимизации индукционного периода прямой реакции металлургического кремния и этилового спирта;

поиск путей непрерывной активации реакционной среды при синтезе алкоксисиланов и исключение накопления в реакционной зоне нежелательных примесей, которые могут выступить катализаторами побочных реакций;

разработка метода приготовления катализатора для процесса диспропорционирования триэтоксисилана на основе доступных материалов;

разработка моносилановой технологии получения поликристаллического кремния на основе алкоксисиланового процесса;

разработка и создание экспериментальной установки для практической реализации моносилановой технологии получения поликристаллического кремния;

разработка способа разделения и контроля потока заряженных частиц, позволяющего использовать ионы, генерированных при электронно-лучевом испарении, для контроля и управления процессами на ростовой поверхности;

изучение процессов легирования слоев кремния в условиях низкоэнергетического ионного облучения во время роста;

исследование возможности управления релаксацией механических напряжений в сверхтонких гетероструктурах кремний-германия с использованием ионов кремния во время роста;

изучение процессов образования монокристаллических nanoостровков высокой плотности и малых размеров с использованием ионов при молекулярно-лучевой эпитаксии, а также определение оптимальных условий для достижения максимальной плотности и минимального размера nanoостровков;

исследование тепловольтаических свойств кремниевых пленочных *p-n* структур, полученных ионно-стимулированным вакуумным осаждением;

изучение возможности создания ионно-стимулированным методом промежуточных слоев для корректировки теплобарьерных покрытий.

Объектами исследования являются кристаллы кремния, кремний-органические соединения (три- и тетраэтоксисиланы), соединения кремния с водородом (силаны), эпитаксиальные, тонкопленочные и многослойные структуры на основе кремния и др.

Предметами исследования являются физико-химические процессы синтеза органических и гидридных соединений кремния, роста кристаллов, эпитаксиального роста, а также ионно-стимулированные процессы формирования слоев и покрытий.

Методы исследования – в диссертационной работе применены методы сканирующей электронной и сканирующей туннельной микроскопии, Рамановской и инфракрасной Фурье-спектрометрии, газовой хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Научная новизна исследования:

разработана технология синтеза алкоксисиланов на основе прямой реакции металлургического кремния и этилового спирта, которая отличается высокой селективностью по основному продукту (выше 95%) и высокой степени конверсии (близко к 100%);

впервые достигнуто полное исключение индукционного периода реакции взаимодействия металлургического кремния и этилового спирта, что позволило ведение технологического процесса в непрерывном режиме;

предложен и реализован способ непрерывной активации реакционной среды при синтезе алкоксисиланов и исключение накопления вредных примесей, которые могут выступить катализаторами побочных реакций;

разработана бесхлорная моносилановая технология получения поликристаллического кремния с применением алкоксисиланов;

показана возможность достижения высокой степени чистоты моносилана при однократной дистилляции благодаря исключению агрессивных прекурсоров и полупродуктов реакций в процессе синтеза;

предложен новый способ приготовления катализатора для каталитического диспропорционирования триэтоксисилана, позволяющий проводить процесс синтеза моносилана при комнатной температуре в непрерывном режиме;

разработана и создана экспериментальная установка для получения поликристаллического кремния на основе моносилановой технологии;

предложены способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство для его осуществления, позволяющие использовать ионы, генерированные при электронно-лучевом испарении, для контроля и управления процессом на ростовой поверхности;

достигнуто повышение уровня легирования до 10^{19} см⁻³ путем ионно-стимулированного встраивания атомов сурьмы в кристаллическую решетку кремния во время роста;

предложен метод ионно-стимулированной релаксации напряжения в гетероструктурах во время роста и экспериментально доказана возможность управления степенью релаксации напряжений в гетероструктурах;

установлено, что при формировании nanoостровков германия на поверхности кремния методом ионно-стимулированной молекулярно-лучевой эпитаксии максимальное увеличение плотности и сужение функции распределения по размерам достигается при энергии ионов 200эВ;

обнаружено проявление при температурах выше 500К тепловольтаических свойств кремниевых плёночных *p-n* структур, полученных ионно-стимулированным вакуумным осаждением;

предложен метод создания промежуточных слоев с химическим средством и градиентным переходом для корректировки тепловольтаических покрытий ионно-стимулированным методом.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Определено газохроматографическим методом начало протекания побочных реакций в процессе синтеза кремнийорганических соединений: три- и тетраэтоксисилана при повышении содержания воды от 0,02% в составе спирта.

Определено с помощью моделирования в программе SIMION 6 незначительное изменение эквипотенциальных поверхностей между источником потока и подложкой при выдвижении ионного зонда с размерами 30x30x35 в позицию подложки под ускоряющим напряжением.

Определено образование слоя, состоящего из интерметаллидных частиц размерами от 5 мкм до 20 мкм, и являющегося по данным рентгеноструктурного анализа интерметаллидом $TiAl_3$ при загрузке и нагреве в тигле электронно-лучевого испарителя *Ti* и *Al* в соотношении 10:1.

Определено увеличение в 2,5 раза доли интерметаллидов в составе осажденного слоя при электронно-лучевом испарении $TiAl_3$.

Достоверность полученных результатов обоснована тем, что в ходе исследований применены современные методы и подходы материаловедения и физической электроники. Тщательно проанализированы условия эксперимента, на каждом этапе работ использовано современное аналитическое оборудование с высокой точностью, скрупулёзно обработаны результаты экспериментов. Полученные результаты и выводы хорошо согласуются с основными положениями теоретических и экспериментальных работ других авторов, посвященных изучению физико-химических механизмов синтеза и роста пленок.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость результатов исследований настоящей диссертации заключается в выявление механизмов действия катализаторов на основе однохлорной меди при гетерогенном катализе и этилата натрия при каталитическом диспропорционировании. Знания, полученные в ходе выполнения этих работ, позволили лучше понять физико-химические процессы синтеза и подобрать оптимальные условия для протеканий химических реакций в нужном направлении. Выявленные механизмы воздействия ионов на растущий поверхность будут полезны для предсказания некоторых параметров формируемых структур.

Практическая значимость разработанной моносилановой технологии заключается в том, что данная технология позволяет существенно снизить себестоимость производимой продукции и повышает её конкурентоспособность на мировом рынке. Важную практическую значимость имеют также способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство ионного зонда для его осуществления. Потенциально этот прибор может применяться на каждой из высоковакуумных и ультравысоковакуумных ростовых установок, где имеются электронно-лучевые испарители, и расширит их функциональные возможности.

Внедрение результатов исследования. На основе разработок моносилановой технологии получения поликристаллического кремния, а также ионно-стимулированных методов создания кремниевых структур:

на базе разработанной новой технологии синтеза алкоксисиланов на основе прямой реакции металлургического кремния и спирта в семи странах получено 7 патентов на изобретения: «Способ получения алкоксисиланов» (IAP05023, 31.03.2015, Узбекистан), «A method for preparing trialkoxysilane» (US9156861, October 13, 2015, США), «A method for preparing trialkoxysilane» (JP5836489, Dec. 24, 2015, Япония), «A method for preparing trialkoxysilane» (EP2754664, July 16, 2014 Европейский союз), «A method for preparing trialkoxysilane» (TW201339094, October 01, 2013, Тайван), «A method for preparing trialkoxysilane» (CN103797018, May 14, 2014, КНР), «A method for preparing trialkoxysilane» (KR101422080, July 16, 2014, Корея), где одновременное применение предложенных технических решений по измельчению кремния в среде растворителя, дозированной подаче суспензии

в реактор и удалению излишек растворителя вместе с растворенными в нем посторонними примесями обеспечивает исключение индукционного периода прямой реакции металлургического кремния и спирта, сохранение постоянного количества кремния, катализатора и растворителя, а также активности реакционной среды во весь период протекания процесса синтеза и в конечном итоге реализации полностью непрерывного процесса синтеза алкоксисиланов;

на основе новой технологии синтеза моносилана каталитическим диспропорционированием триалкоксисиланов в семи странах получено 7 патентов на изобретения: «Способ получения моносиланов с применением алкоксисиланов» (IAP05179, 31.03.2016, Узбекистан), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane», (US9278864, March 8, 2016, США), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (JP2015535802, December 17, 2015, Япония), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (EP2905258, August 12, 2015, Европейский союз), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (TW201425222, July 01, 2014, Тайван), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (CN104797527, July 22, 2015, КНР), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (KR101532142, June 26, 2015, Корея), где предложенные технические решения по разделению продуктов реакции синтеза алкоксисиланов, выделению триалкоксисиланов, приготовлению катализатора и очистке моносилана обеспечивают глубокой очистки триалкоксисилана и моносилана в коротком технологическом цикле, увеличение производительности технологического процесса и реализации непрерывного технологического процесса.

на базе разработанного способа разделения и контроля потока заряженных частиц и устройства для его осуществления – ионного зонда получен патент на «Способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство для его осуществления» (IAP 02958, 31.12.2005). С помощью предложенных решений: достигнуто повышение уровня легирования путем ионно-стимулированного встраивания атомов сурьмы в кристаллическую решетку кремния во время роста; проведена ионно-стимулированная релаксация напряжения в гетероструктурах кремния-германий; сформирован массив nanoостровков германия на поверхности кремния методом ионно-стимулированной молекулярно-лучевой эпитаксии и показано увеличение плотности и сужение их функции распределения по размерам при ионном облучении; обнаружено проявление при температурах выше 500К тепловольтаических свойств кремниевых плёночных *p-n* структур, полученных ионно-стимулированным вакуумным осаждением; созданы промежуточные слои с химическим сродством и градиентным переходом для корректировки теплобарьерных покрытий ионно-стимулированным методом;

на разработку моносилановой технологии получения поликристаллического кремния и создание экспериментальной установки привлечена иностранная инвестиция со стороны южнокорейской компании

ОСИ на сумму 500 тысяч долларов США (Акт от 06.12.2012 года о завершении работ по Контракту между Институтом ионно-плазменных и лазерных технологий и Компанией ОСИ от 17.08.2010 года). Кроме подтверждения высокого уровня разработки интересом одной из ведущих компаний, входящая в первую тройку крупных производителей поликремния, привлеченная инвестиция позволила создать на базе лаборатории новую инновационную технологическую установку и оснастить лаборатории современными приборами и оборудованием;

заключен договор о предоставлении лицензии на изобретение по патенту «Способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство для его осуществления» IAP 02958 (Договор зарегистрирован в АИС РУз №SIP 4/2016 от 01.04.2016г, «Расмий ахборотнома», №5 (181), 2016 г., стр.238). Этим лицензионным договором открывается возможность внедрения разработки в производство, а также реализации высоко-технологическую продукцию на внутреннем и внешнем рынках.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и республиканских конференциях и симпозиумах: UzPEC-3, UzPEC-5, IPEC-5, IPEC-6 республиканские и международные конференции по физической электронике (2002, 2005, 2009, 2013, Ташкент); International Conference on Plasma Surface Engineering, (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2008); «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» (2006, 2010, Ташкент); International Workshop “Recent Advances in the Physics of Low-dimensional Nanoscale Systems” (2011, Tashkent); Международная конференция «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (2011, Ташкент); IX Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2012» (2012, С. Петербург); X Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2014», (2014, Иркутск), а также на общеинститутском семинаре Института ионно-плазменных и лазерных технологий и Научном семинаре при научном совете 16.07.2013.FM/T.12.01 по присуждению ученой степени доктора наук при Физико-техническом институте, Институте ионно-плазменных и лазерных технологий и Самаркандском государственном университете (09.06.2016г.)

Опубликованность результатов. Полученные результаты по теме диссертации изложены в 68 научных трудах, которые полностью отражают ее содержание, из них 15 патентов, в том числе 12 зарубежные, 13 научных статей опубликованы в журналах, в том числе 11 в реферируемых международных журналах и 2 в республиканских, 36 публикаций в виде тезисов и статей в трудах международных и республиканских конференций.

ДИССЕРТАЦИЯ В ВИДЕ НАУЧНОГО ДОКЛАДА

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам.

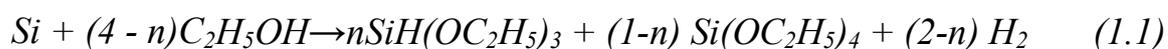
1. Моносилановая технология получения поликристаллического кремния

Производство поликристаллического кремния из моносилана является перспективным способом. Моносилан в обычных условиях является газом с температурой кипения -112°C . При температурах 700°C и выше моносилан интенсивно разлагается на кремний и водород, что является основой для получения высокочистого кремния.

Моносилановая технология по сравнению с традиционной трихлорсилановой имеет ряд преимуществ: низкая температура разложения моносилана и меньший расход энергии; в продуктах реакции отсутствуют химически агрессивные агенты, снижающие чистоту получаемого кремния; значительное различие физических и химических свойств моносилана и других соединений позволяет более эффективно проводить очистку моносилана от большинства вредных примесей; кроме того сам моносилан и его смеси является товарным продуктом, необходимым для изготовления полупроводниковых изделий, в том числе для выпуска солнечных батарей из аморфного кремния. Однако и эта технология имеет свои недостатки. Традиционные способы производства моносилана достаточно сложны, что обуславливает высокую стоимость моносилана высокой степени чистоты для полупроводниковой промышленности. Алкоксисилановый процесс получения моносилана является одним из перспективных способов, которые призваны заменить традиционные трихлорсилановые технологии производства поликристаллического кремния.

1.1. Технология синтеза алкоксисиланов

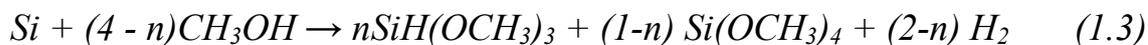
Прямая реакция металлургического кремния и этилового спирта идет по следующей схеме:



где n принимает значения от 0 до 1. Причем максимальная селективность реакции по триэтоксисилану $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ достигается при $n = 1$, и уравнение (1.1) при этом примет вид:



Уравнения (1.1.) и (1.2) справедливы также для других спиртов, при замене C_2H_5 на соответствующий радикал R , например, замена C_2H_5 на CH_3 приводит к уравнениям:



и



Причем увеличение числа атомов углерода в радикале R снижает реакционную способность спиртов. Поэтому все технические решения, полезные по отношению реакции с участием этилового спирта, априори работоспособны также для при использовании метилового спирта.

Долгое время развитие и применение алкоксисиланового способа сдерживалось наличием индукционного периода прямой реакции металлургического кремния и низких спиртов. Как вследствие, реакции проводились в лучшем случае в непрерывно-циклическом режиме при низких скоростях реакции, и процесс потреблял много энергии на выпуск единицы продукта.

Как известно, продолжительность индукционного периода прямой реакции металлургического кремния со спиртом может составить от нескольких до десятков часов. Основной причиной появления индукционного периода является окисная пленка на поверхности кремния вследствие быстрого окисления кремния при взаимодействии с кислородом атмосферного воздуха. С целью уменьшения длительности индукционного периода предлагалось введение в процесс синтеза алкоксисиланов дополнительную стадию активации реакционной среды [Пат. US5783720], где активация осуществляется при температуре до 400°C , а в качестве активирующего агента предлагается использовать совместно водород и азот. Как утверждают авторы, процесс активации на практике занимает достаточно длительный промежуток времени от 5 до 10 часов, что отрицательно сказывается на эффективности технологии. Для сокращения индукционного периода также была рекомендована предварительная обработка кремния, размолотого до порошкообразного состояния, фтористоводородной кислотой с целью удаления окисной пленки с поверхности частиц [JP511692, US5177234]. Эти решения приводят к дополнительным сложностям, так как после обработки порошка кремния фтористоводородной кислотой его необходимо очищать от ее остатков и просушивать в инертной среде, что резко усложняет процесс синтеза. В ряде работ предлагается проводить активацию реакционной массы путем выдержки ее при повышенной температуре в инертной среде: в атмосфере азота, аргона и других [US5177234, US4727173], или проводить предварительное смешение кремния с катализатором в инертной атмосфере в течение 8 часов

[US4487949]. Для активации кремния перед синтезом также предлагают вводить галоиды: хлоралкилы, хлористый водород, хлористый аммоний [US5177234] или NH_4HF_2 [EP517398]. Следует отметить, что при введении в реактор перед синтезом таких веществ, как галоиды или галоидалкилы, неизбежно требуется дополнительная операция очистки полученного целевого продукта от этих примесей, например, дистилляцией, что снижает производительность и усложняет технологию получения алкоксисиланов. Таким образом, анализ показывает, что отсутствует однозначное понимание причин и природы возникновения индукционного периода в процессе прямого синтеза алкоксисиланов, а тем более отсутствуют эффективные технические решения указанной проблемы. Предложения, основанные на применении в процессе синтеза дополнительных реагентов, естественно, требуют их удаления из конечного продукта, а это приводит к необходимости введения в техпроцесс дополнительных операций, что, в свою очередь, усложняет технологию получения алкоксисиланов и неизбежно ведет к удорожанию получаемого продукта.

Известно также, что параллельно основным реакциям синтеза алкоксисиланов в реакторе идут побочные реакции, приводящие к образованию олигоалкоксисилоксанов, воды и других побочных продуктов, которые постепенно накапливаются в реакционной среде и уменьшают скорость процесса [US5783720, JP511692, US6090965, US4931578]. Многие из этих побочных реакций катализируются металлами, большая часть которых присутствует в используемом исходном кремнии в виде примесей. Накопление отработанной кремниевой массы, содержащей остаточный кремний и примеси, а также алкоксисилоксаны, приводит к снижению скорости реакции. Эти процессы вызывают необходимость регенерировать растворитель для его дальнейшего использования в синтезе алкоксисиланов.

Таким образом, важнейшей задачей в пути практической реализации алкоксисиланового процесса является разработка способа, позволяющего проводить реакцию с высокой конверсией по кремнию и спирту, регулирование состава продуктов реакции, а также многократной регенерации растворителя и его повторного использования. Решить эту задачу можно путем исключения или минимизации индукционного периода реакции синтеза, активации реакционной среды, упрощения технологии и обеспечения непрерывного процесса синтеза алкоксисиланов.

Нами предложено направить усилие на исключение причины этой проблемы - исключение образования окисной пленки в процессе измельчения кремния на поверхности свежесколотых частиц. Измельчение исходного кремния осуществляют в среде высококипящего растворителя, а не на воздухе, что позволяет исключить образование на поверхности получаемых после измельчения частиц кремния слоя естественного окисла SiO_x , неизбежно возникающего на любых свежих сколах поверхности металлического кремния при их контакте с кислородом воздуха. Существует также проблемы влаги. Дело в том, что кремниевый порошок очень гигроскопичен и интенсивно поглощает влагу из окружающей среды. Эта

влаги в реакционной среде ведет себя с одной стороны, как блокирующий фактор начала целевой реакции, с другой стороны становится причиной нежелательных побочных реакций. Таким образом, подготовка кремния в защитной среде, в нашем случае в среде растворителя исключает не только образование окисной пленки, но также и попадание лишней влаги в реакционную среду.

В результате работ разработана новая технология и создана экспериментальная установка для синтеза алкоксисиланов на основе прямой реакции металлургического кремния и низких спиртов (метанола или этанола). Схема процесса синтеза алкоксисиланов представлена на рис. 1.1, общий вид экспериментальной установки представлен на рис. 1.2.

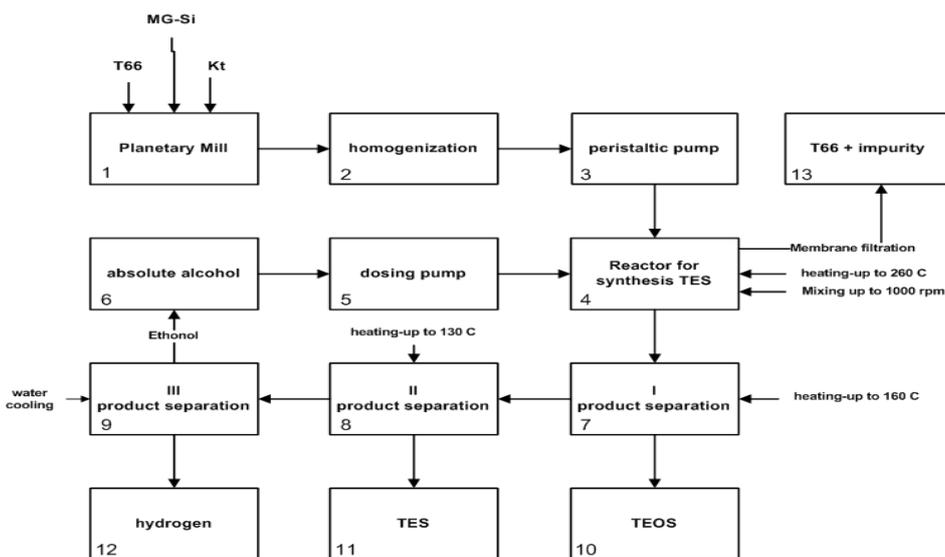


Рис.1.1. Схема процесса синтеза триэтоксисилана прямой реакцией металлургического кремния и этилового спирта.

Технология синтеза алкоксисиланов включает следующие процессы: подготовка технического кремния и катализатора, подготовка безводного спирта, прямая реакция технического кремния и этилового спирта в присутствии катализатора для синтеза этоксисиланов, разделение алкоксисиланов.

В целом новое решение заключается в проведении процесса измельчения кремния и катализатора до размеров 30-100 мкм в защитной среде, а именно в среде растворителя, в конкретном случае в среде Terminol 66. Измельчение производится на планетарно-шаровой мельнице. Далее суспензия с кремнием и катализатором в заданных соотношениях подается в реакционную камеру. Для стабилизации состава и механической активации смеси катализатора и кремния в схему синтеза триэтоксисилана (TES) включен гомогенизатор. Дозированная подача суспензии в реактор осуществляется с помощью перистальтического насоса.

Реактор снабжен четырехъярусной лопастной мешалкой с числом оборотов до 1000 rpm, электрическим обогревом до 260°C, вводами для подачи суспензии и абсолютного спирта. Реактор снабжен также с фланцами,

где устанавливаются мембранные фильтры для удаления излишков растворителя с растворенными в нем примесями. Фильтры представляют собой керамические диски со средними размерами пор около 5 мкм. Фильтрация проводится за счет разности давлений, создаваемой с помощью вакуумного насоса. Эти решения позволили исключить индукционный период реакции при синтезе триэтоксисилана. В качестве катализатора была использована однохлористая медь CuCl .



Рис. 1.2. Общий вид экспериментальной установки для осуществления процесса синтеза алкоксисиланов

На рис. 1.3 проиллюстрированы примеры реализации технологии с использованием этилового спирта.

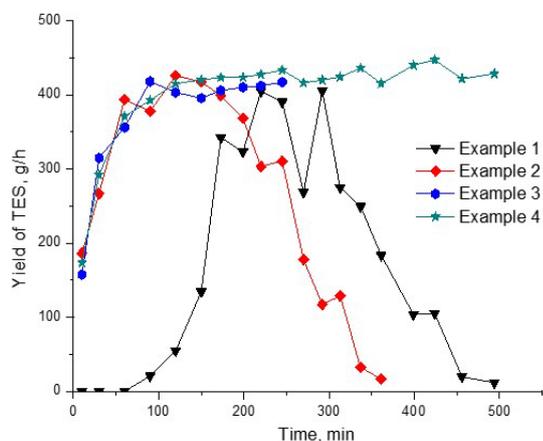


Рис.1.3. Зависимость скорости реакции по синтезу триэтоксисилана от продолжительности процесса синтеза

С целью сравнения результатов в первом случае металлургический кремний (чистотой 99%) измельчался в обычных условиях, т.е. сухим способом до размеров 30-100 мкм и загружался в реактор вместе катализатором, после достижения температуры реакционной среды 240°C в реактор подавался спирт – абсолютный этанол с расходом ~ 600 мл в час. В момент появления

жидкого продукта на выходе из реактора и последующие каждые 30 мин были сняты пробы. Анализ проб в газовом хроматографе Agilent® GC 7890A показал, что реакция синтеза триэтоксисилана в результате взаимодействия металлургического кремния и этилового спирта началась только через 150 мин после подачи спирта, и ее интенсивность постепенно увеличивалась (рис.1.3, кривая 1), а затем реакция затухла на 500-ой минуте после подачи спирта. Селективность по триэтоксисилану составила 70%.

Во втором случае опыт проводился в тех же условиях, что и в первом, но с принципиальным отличием среды подготовки реагентов, т.е. измельчение металлургического кремния велось мокрым способом непосредственно в среде растворителя. В процессе измельчения в суспензию ввелся катализатор. Реакция синтеза началась на десятой минуте после начала подачи спирта в реактор, и скорость реакции увеличивалась в течение первых 60 минут (рис.1.3, кривая 2). Скорость реакции синтеза триэтоксисилана начала уменьшаться после 180 минут процесса, и реакция полностью затухла через 260 минут после начала подачи спирта. Селективность по триэтоксисилану составила 94%. Причиной затухания реакции в этом случае являлся полный расход кремния, загруженного в начале процесса синтеза.

В третьем опыте при сохранении всех остальных условий расход кремния был компенсирован его подачей в составе суспензии из расчета по формуле:

$$m_{Si} = k_1 \cdot m_{TES} + k_2 \cdot m_{TEOS}, \quad (1.5)$$

где m_{TES} – масса триэтоксисилана, m_{TEOS} – масса тетраэтоксисилана, полученного в единицу времени в результате прямой реакции, коэффициенты k_1 и k_2 учитывают расход кремния при синтезе три- и тетраэтоксисилана соответственно. В рассматриваемом случае $k_1 = 0,171$ и $k_2 = 0,135$. Реакция синтеза началась на девятой минуте после начала подачи спирта в реактор, скорость реакции увеличивалась в течение первых 90 минут, затем стабилизировалась (рис.1.3, кривая 3) на уровне 400 г/час по триэтоксисилану. Реакция была намеренно остановлена на 250-ой минуте после начала подачи спирта из-за появления обильной пенной массы в продуктах реакции. Подача дополнительного количества растворителя в составе суспензии привела к увеличению объема контактной массы в реакторе, что и явилось причиной образования пенной массы. Селективность по триэтоксисилану составила 93%.

В четвертом случае мы реализовали все предложенные нами технические решения для ведения процесса синтеза алкоксисиланов: 1) измельчение кремния в защитной среде, 2) непрерывная компенсация расхода кремния, 3) непрерывный отбор излишек растворителя через керамическую пористую мембрану, установленную на стенке реактора. Реакция синтеза началась на десятой минуте после начала подачи спирта в реактор, скорость реакции увеличивалась в течение первых 60 минут резко,

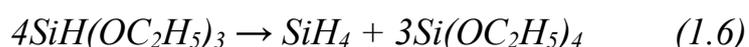
затем до ~ 120-й минуты имел место медленный рост, и далее скорость стабилизировалась (рис.1.2, кривая 4). За 500 минут непрерывной подачи в реактор суспензии, состоящей из 600 г кремния и 1200 г растворителя, было получено 3380 г триэтоксисилана и 141 г тетраэтоксисилана. Селективность по триэтоксисилану составила 96%.

Растворитель после фильтрации и очистки возвращался в технологический процесс. Анализ показал, что состав примесей фильтрационного осадка растворителя соответствует составу примесей исходного металлургического кремния. Отсюда можно сделать вывод, что примеси в составе частиц исходного кремния (твердая фаза) переходят в состав растворителя (жидкая фаза) и удаляются по мере вывода излишек растворителя через поры мембраны. Размеры пор в мембране составили 5мкм. При этом потеря кремния при удалении излишек растворителя составила менее 1%.

Таким образом, предложенные технические решения позволили исключить индукционный период реакции при синтезе триэтоксисилана, обеспечить непрерывную подпитку реакции расходуемыми реагентами, сохранить активность реакционной среды путем удаления примесей, и в конечном итоге осуществить полностью непрерывный процесс синтеза алкоксисиланов.

1.2. Синтез моносилана с применением алкоксисиланов

Изложенная в предыдущем разделе технология синтеза алкоксисиланов служит основой для разработки технологии синтеза моносилана, следующего шага в пути разработки моносилановой технологии получения поликристаллического кремния. Синтез моносилана при каталитическом диспропорционировании триэтоксисилана протекает по следующей схеме:



В результате исследований процессов синтеза моносилана каталитическим диспропорционированием, а также на основе анализа литературных и патентных данных определены следующие факторы, которые препятствуют эффективной реализации процесса:

стремление к очистке триэтоксисилана, полученного в результате прямой реакции металлургического кремния и спирта до чистоты 99,999% требует применения многоступенчатого процесса и сложного оборудования;

катализаторы, предлагаемые для осуществления процесса диспропорционирования или являются особо опасными веществами (например, трет бутилат калия) или обладают низкой активностью, требуя много время для протекания процесса и снизив его эффективность;

очистка моносилана осуществляется в многоступенчатом процессе и в результате это приводит к усложнению состава оборудования и повышению себестоимости продукции;

процесс синтеза моносилана осуществляется периодическим способом.

Проведенные исследования в первую очередь были направлены к решению указанных проблем. В результате разработана новая технология синтеза моносилана без указанных недостатков и экспериментальная установка её реализации. Общий вид экспериментальной установки для синтеза моносилана показано на рис.1.4.



Рис.1.4. Экспериментальная установка для реализации процесса синтеза моносилана

После разделения этоксисиланов в специальных колоннах, триэтоксисилан собирается в специальную емкость, откуда он подается дозировочным насосом в адсорбер. Достижимая степень очистки триэтоксисилана при его фактической температуре после адсорбера достигает $>99,99\%$, что вполне достаточно для синтеза моносилана.

В качестве катализатора был использован этилат натрия. Как известно, этилат натрия быстро схватывает влагу из атмосферы воздуха. Даже стандартные образцы этилата натрия от Sigma-Aldrich, поставляемые в специальной емкости под защитой инертного газа, вынужденно контактируют с атмосферой воздуха при их загрузке в реактор и частично теряют свою активность. Поэтому было предложено приготовление этилата натрия непосредственно перед использованием в защитной среде тетраэтоксисилана. Для приготовления катализатора металлический натрий с чистотой не менее $99,9\%$ медленно растворяют в безводном этиловом спирте, которого берут в избыточном количестве, превосходящем в 5 раз стехиометрическое. После полного растворения натрия, в раствор добавляют тетраэтоксисилана, далее из раствора отгоняют этиловый спирт, и раствор свежеприготовленного этилата натрия в тетраэтоксисилане помещают в реактор для синтеза моносилана. Среда тетраэтоксисилана полностью

защищает поверхность катализатора от воздействия влаги из атмосферы, сохранив исходную его активность.

Каталитическое диспропорционирование триэтоксисилана проводится в реакторе, куда с нижней части подается каталитический раствор – этилат натрия, растворенный в тетраэтоксисилан в пропорциях 1:15. Соотношение каталитического раствора и триэтоксисилана в наших экспериментах составило от 1:10 до 1:20. Использование в качестве катализатора свежеприготовленного этилата натрия позволило сократить время контакта более чем в 5 раз. Реакция синтеза моносилана проводилась при температуре в пределах от 0°C до 50°C при давлении от 1 до 2 бар. Для сравнения использовался этилат натрия от Sigma-Aldrich. Результаты, полученные в различных условиях синтеза моносилана, приведены в табл. 1.

Таблица 1.
Результаты опытов по синтезу моносилана

Пример	Катализатор	Температура, °C	Продолжительность реакции, минут	Конверсия триэтоксисилана, %
1	Этилат натрия, от Sigma-Aldrich	50	150	95%
2	Этилат натрия, свежеприготовленный	50	30	100%
3	Этилат натрия, свежеприготовленный	комнатная	30	> 99%, следы
4	Этилат натрия, свежеприготовленный	0	90	> 95%

Результаты показали высокую эффективность свежеприготовленного катализатора этилата натрия.

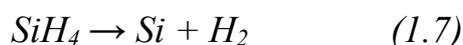
Далее для реализации процесса непрерывного синтеза триэтоксисилан с помощью дозирочного насоса GRUNDFOS®DME 60-10 AR подавался в реактор с постоянной скоростью, которая составила 2000 мл в час. Газохроматографический контроль проб из реактора показал, что содержание триэтоксисилана в реакционной массе оставалось постоянной в пределах $\pm 5\%$. Газообразный моносилан непрерывно отбирался в сборник, где он конденсировался в стенках сборника, охлаждаемых жидким азотом. Причем на выходе из реактора газообразный моносилан проходил через адсорбционную ловушку, где освобождался от паров этоксисиланов. Из сборника моносилан в жидком состоянии направлялся на дальнейшую очистку на абсорбер, где в качестве абсорбента использовался триэтоксисилан, охлажденный ниже -140°C. Время контакта в абсорбере составило 15 минут. Далее моносилан отделялся от триэтоксисилана разделением фаз при температуре -80°C. Очищенный моносилан направлялся в коллектор для сбора.

Таким образом, на примере экспериментов показано, что реализация предложенных технических решений по синтезу моносилана позволяет:

- увеличить производительность технологического процесса, за счет уменьшения времени контакта реагентов более чем в 5 раз;
- достичь максимальной конверсии триэтоксисилана;
- обеспечить ведение реакции синтеза моносилана в непрерывном режиме, с высокой и стабильной скоростью синтеза.

1.3. Рост поликристаллического кремния из моносилана

Моносилан из коллектора через газораспределительную систему направлялся в реактор для выращивания стержней на поверхности затравок, изготовленных из высокочистого кремния. Для получения поликристаллического кремния использовался метод пиролиза – термического разложения моносилана. Процесс идет по следующей схеме:



Термическое разложение моносилана начинается от 450°C и при температуре 950°C достигает 100% разложения молекул. Температура стержня задается прямым резистивным нагревом кремниевого прутка – затравки. Установленная оптимальная температура составляет 850°C, при которой достигли скорости роста кристалла 0,4 кг/м²·час и конверсии моносилана выше 99%. В более высоких температурах начинается гомогенное образование кремниевых частиц, что приведет к потерям моносилана.

Для косвенной оценки чистоты моносилана и качества поликристаллического кремния, в реакторе пиролиза расположили кремниевые подложки для эпитаксии. Удельное сопротивление кремниевых пленок, выращенных из моносилана при температуре 750°C, составило 0,96 - 1 кОм на см.

Поликристаллический кремний из моносилана можно получить также в реакторах кипящего слоя. В таком случае потребляемую энергию можно резко сократить и производить гранулы поликристаллического кремния с размерами от 1 до 3мм. На специально разработанном реакторе показана возможность получения гранул поликристаллического кремния в непрерывном режиме. Моносилан в реактор снизу подавался в смеси с водородом. Исходные частицы кремния с размером в пределах 63-100 мкм загружались сверху реактора. За счет резкого увеличения ростовой поверхности увеличилась скорость роста поликремния, за счет непрерывного удаления готовых гранул из кипящего слоя резко сократился расход энергии на единицу продукта.

Таким образом, новая технология позволила впервые реализовать в непрерывном режиме процесс синтеза моносилана алкоксисилановым бесхлорным способом и получения поликристаллического кремния его термическим разложением. Достигнута высокая селективность (выше 95%) по основному продукту и высокая конверсия реагентов (более 99%). Упрощение состава технологического оборудования позволит сократить

капитальные расходы на создание производства по предложенной технологии.

2. Ионно-стимулированные методы создания кремниевых структур

В настоящее время усиливается тенденция к использованию многослойных композиций, состоящих из чередующихся слоев полупроводников, металлов и диэлектриков нанометровой толщины. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) - один из основных методов при получении гетероструктур подобного типа. Он позволяет выращивать тонкие сплошные пленки, совершенные по структуре и морфологии поверхности. Однако, упругая деформация и дефекты при формировании гетероэпитаксиальных пленок существенно влияют на их механизм роста, особенно при большом несоответствии параметров решетки пленки и подложки. Это затрудняет реализацию преимуществ МЛЭ в применении к получению тонких, однородных по толщине гетероэпитаксиальных пленок.

Использование ионных пучков в комбинации с молекулярными пучками может существенно изменить ситуацию, так как ионы могут передавать атомам энергию и импульс непосредственно на поверхности подложки во время роста. Как известно, с помощью ионов можно существенно снизить температуру эпитаксии, и хорошо управляемыми параметрами ионов в нужный момент и в нужном месте создать или уничтожить структурные дефекты, воздействовать на механизм зарождения и роста гетероэпитаксиальных пленок. Теоретические основы ионного стимулирования ростовых процессов базируются на сочетании двух аспектов современной физики конденсированных сред: теории формирования эпитаксиальных структур и радиационной физики твёрдого тела. Основными атомными процессами на поверхности являются адсорбция, десорбция, поверхностная диффузия, встраивание в моноатомную ступень. Очевидно, что эта комбинация известных элементарных атомных процессов с факторами воздействия даёт колоссальную широту вариантов механизмов стимулированного роста, что, наряду с богатством эффектов, требует создания и других методов анализа, способных рассмотреть всю проблему ионно-стимулированного роста в целом.

Типичные установки МЛЭ имеют электронно-лучевой испаритель (ЭЛИ), например, для создания потока кремния при росте структур Si-Ge. Как известно, электронный луч, который используется в электронно-лучевых испарителях для нагрева рабочего вещества, при торможении теряет в нем почти всю энергию в результате различных упругих и неупругих процессов. Некоторая доля этой энергии уносится обратно рассеянными электронами, что кроме прочего уменьшает к.п.д. электронно-лучевых испарителей. Коэффициент обратно рассеянных электронов η зависит, хотя и слабо, от энергии первичных электронов и сильно от атомного номера элементов в веществе, с которого отражаются электроны.

При электронно-лучевом испарении поток электронов с энергией ускоряющего напряжения (обычно 6 - 10кВ), проходя через испаряемый поток, частично ионизирует его. Причем сечение ионизации атомов не зависит от плотности потока, и степень ионизации потока остается постоянной для конкретного значения энергии электронов. Именно эти ионы будут ускоряться к подложке приложением к ней отрицательного смещения. Этот поток ионов имеет при традиционном расположении испарителя и подложки в камере такое же пространственное распределение, как и основной поток материала, и не требует специального сканирования по подложке большого диаметра.

2.1. Использование ионов, генерированных при электронно-лучевом испарении, в качестве инструмента для активации поверхностных ростовых процессов

Предложен способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство для его осуществления. Проблема, на решения которой направлена данная разработка, состоит в том, что прямым измерением тока нельзя определить долю положительных ионов и электронов в смешанных потоках этих частиц. Например, такой поток возникает при электронно-лучевом испарении, когда в эффективном (рабочем) пространстве присутствуют как положительные ионы, так и электроны, отраженные от мешены, причем максимальная энергия которых равна энергии первичных электронов. В этом процессе положительные ионы возникают при столкновении электронов с атомами испаряемого вещества. Использование этих ионов в качестве инструмента для модификации свойств растущих слоев требует создания способов и приборов для контроля и управления параметрами ионных потоков.

Источник ионов

В случае использование электронной пушки для испарения кремния в качестве источника ионов кремния никакого дополнительного источника ионов не требуется, и загрязнение может быть предотвращено. В области выше расплава кремния поток испаряемых атомов частично ионизируется взаимодействием с электронным пучком (см. рис.2.1).

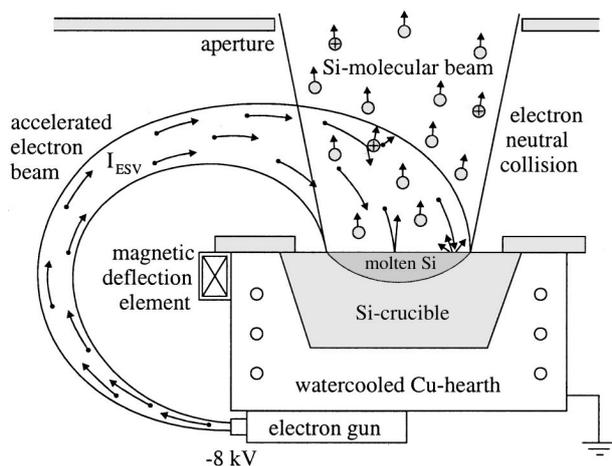


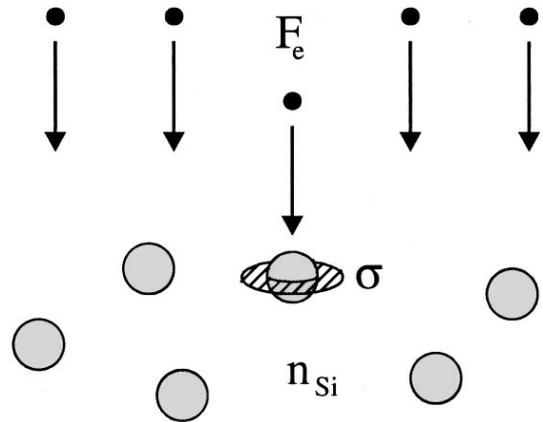
Рис.2.1. Ионизация в электронно-лучевом испарителе кремния

Вероятность того, что атом кремния будет ионизирован электронным ударом определяется произведением плотности потока пучка электронов F_e и сечение ионизации a . Эта вероятность умножается на

плотность атомов кремния n_{Si} дает значение ионизации на единицу времени и объема g_{ion} (см. урав. (1) и рис. 2.2).

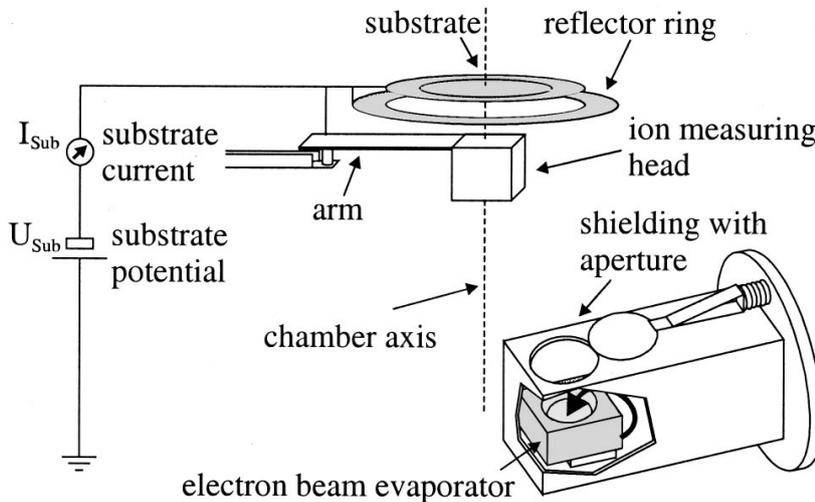
$$g_{ion} = F_e \cdot a \cdot r_{Si} \quad (1)$$

Рис. 2.2. Схема ионизации атомов кремния с плотностью n_{Si} и сечением a при взаимодействии потоком электронов F_e



Конструкция и условия эксплуатации электронной пушки (электронная фокусировка луча, ускоряющее напряжение, состояние кремниевого тигля) влияние испарения и генерация ионов, но основным параметром является ток эмиссии I_{esv} влияющий на плотность потока пучка электронов F_e также как температура и размер расплава, а также плотности атомов кремния n_{Si} .

Электронная пушка также излучает различные виды радиации и большое число отраженных и вторичных электронов. Эти электроны, попавшие в магнитное поле над расплавом, может повлиять на



подвижность ионов и срок службы испарителя. Для защиты элементов ростовой камеры от испарения и излучения электронной пушки и тигля установлен заземленный экран с апертурой (см. рис.2.3).

Рис.2.3. Положение ионно измерительной головки

Потенциал подложки

Плотность ионного потока, падающего на поверхность зависит от трех механизмов: во-первых, от числа генерируемых ионов в электронной пушке (генерация), во-вторых, от вероятности иона покинуть зону ионизации через апертуру экрана электронной пушки, прежде чем рекомбинировать или удариться об защитный экран (экстракция), и в-третьих, от вероятности поражение ионом центра подложки (фокусировка). Экстракция,

фокусировка, и энергия ионов могут быть существенно изменены путем подачи отрицательного напряжения U_{sub} к подложке, (см. рис.2.3). Ионно-лучевая фокусировка и относительное положение подложки и электронной пушки может вызвать неравномерного распределения плотности по подложке. Поток ионов, смешанный с электронами от электронной пушки вызывает ток I_{Sub} , который может быть измерен через контакта с подложкой во время роста. Для проведения точных измерений токов электронные и ионные потоки должны быть разделены.

Измерения ионного потока

Была разработана система мониторинга для отдельного измерения плотности ионного и электронного токов и была установлена в камере МЛЭ. Ионы и электроны разделены друг от друга с помощью электродов с противоположным потенциалом $\pm U_{pl}$ в экранированной коробке (см. рис. 2.4).

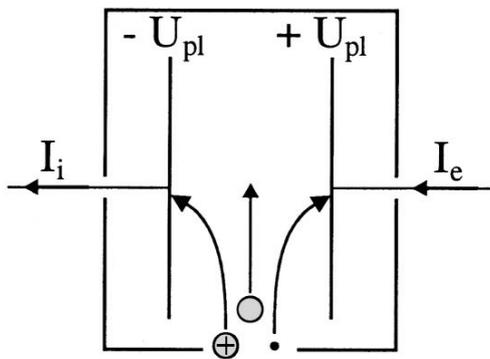


Рис. 2.4. Разделение атомов, электронов и ионов в измерительной головке.

Если предположить, что каждый электрон и ион попадает на электроды, плотности ионов и электронов определяются токами на электродах I_i и I_c и площадью апертуры коробки. Эта система мониторинга была установлена в центральном положении снизу подложки, (см рис.2.3). К корпусу системы мониторинга приложен также ускоряющий потенциал для минимизации нарушений эквипотенциальных поверхностей между подложкой и источником.

Плотность ионного потока, падающего на поверхность подложки зависит от интенсивности ионов, генерируемых в пучке электронов испарителя, от провисания электрического поля через апертуру для извлечения ионов из области источника, а также от фокусировки пучка ионов, извлеченного приложенным потенциалом U_{sub} . Зона генерации ионов ограничивается сравнительно небольшим объемом над расплавленным Si , где испаряющиеся атомы Si могут столкнуться электронами из пушки. (рис.2.1). Согласно формуле (2.1) генерация ионов пропорциональна F_e и n_{Si} . Генерирование ионов может быть описано в простой модели, предполагающей однородность в объеме расплавленного Si с базовой площадью A и высотой H . С учетом соотношения для тока эмиссии I_{ESV} :

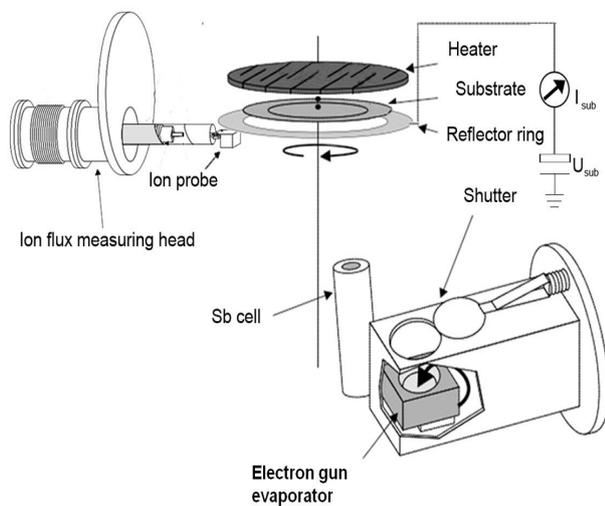
$$I_{ESV} = A \cdot F_e \cdot q \quad (2.2)$$

Система мониторинга была подключена к системе МВЕ для измерения ионной и электронной плотности в центре подложки. Была определена скорость роста кремния R в зависимости от токов эмиссии I_{ESV} . Ток I_{sub} измеряется через контакт с подложкой и дает среднюю плотность заряда потока частиц на всей

площади подложки, где доминируют электроны из электронной пушки. Линейная зависимость плотности тока электронов от тока эмиссии I_{ESV} , установленная с помощью системы мониторинга позволяет отделить ионную часть от тока подложки I_{sub} . Средняя плотность тока ионов I_{ion} близка к линейной к генерации ионов, представленного произведением I_{ESV} и R , но значение, измеренное в средней i_{ion} показывает более сложную зависимость от условий роста. Отношение I_{ion}/i_{ion} является мерой того, как ионный пучок фокусируется на центре подложки, или сфокусирован в точке вне центра. При стационарном ионном мониторе подробности фокусировки не могут выяснены, и чтобы прояснить этот момент для следующих задач ионный монитор был установлен подвижном линейном манипуляторе.

Линейно движущийся ионный зонд

Подсистемы МЛЭ, которые имеют значение для распределения ионов



показаны на рис.2.5. Пластина диаметром 100 мм, расположена на оси камеры. Она поддерживается держателем подложки диаметром 150 мм и сделан также из кремния.

Рис.2.5. Схема установки МЛЭ с изолированным подложкодержателем и подвижным ионным зондом

Чуть ниже этого держателя расположен кремниевое кольцо-отражатель, который улучшает однородность температуры радиационно нагретой подложки. Эти три

части установки изолированы от нагревателя, оси вращения, и тепловых экранов, и к ним могут быть приложен потенциал подложки между 0 и -1000В. Ниже (приблизительно 5 см) от плоскости подложки установлен на фланце подвижный зонд для измерения ионного потока и расположен к направлению движения перпендикулярно к плоскости подложки. Источники молекулярного пучка установлены в нижней части камеры на отдельных фланцев. Показанная электронная пушка для испарения Si окружена теплозащитой, которая устанавливается на потенциале земли. Апертура позволяет извлечение нейтральных и ионизированных пучков Si. Положение луча от оси смещено примерно на 70 мм.

На рис.2.6. ионный ток представлен как функция положения движущегося ионного зонда вдоль подложки. Середина подложки отмечена. Можно сразу рассмотреть три отличительные свойства.

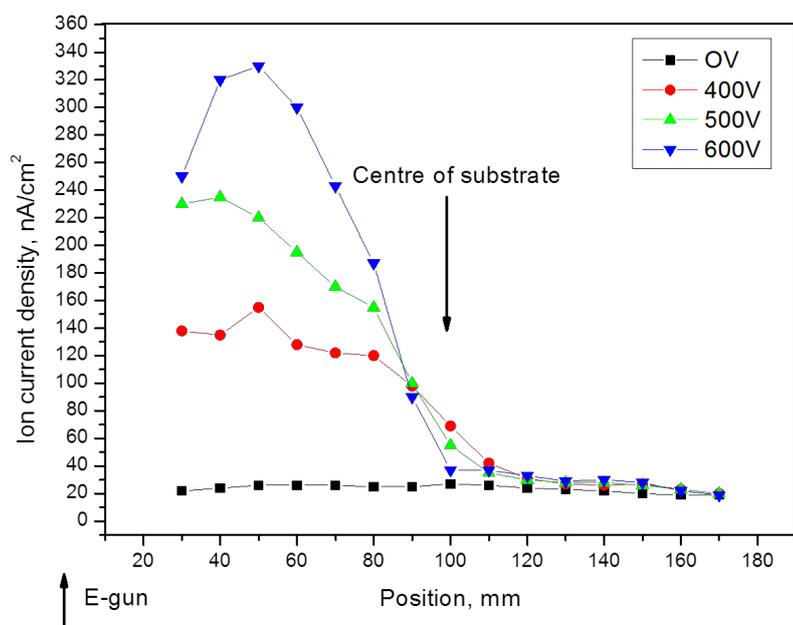


Рис.2.6. Зависимость плотности ионного тока от положения вдоль движущегося ионного зонда

(i) Низкий (около 20 нА/см²), но достаточно однородный поток ионов Si измеряется уже без приложенного напряжения (V=0). (ii) Сильный неоднородный поток положительных ионов Si измеряют при отрицательном напряжении подложки в несколько сотен вольт. Поток почти

полностью сосредоточен на одной стороне подложки от центра, который смещен в сторону расположения оси электронно-лучевого испарителя. (iii) Фокусировка потока ионов становится сильнее с увеличением напряжения, которая обеспечивает превышение максимальной плотности ионного тока более чем в два раза (330 нА/см² против 150 нА/см²) при повышении вытягивающего поля от -400В до -600В.

Использование ионов, генерированных при электронно-лучевом испарении, для управления процессами роста гетероструктур позволяет обходиться в установках молекулярно-лучевых установках без дополнительных источников ионов. Кроме того, применение ионов из электронно-лучевых испарителей для создания многоцелевых защитных покрытий существенно расширяет функциональные возможности электронно-лучевых испарителей и соответствующих установок. Предложенный способ и созданный прибор – ионный зонд не имеют аналогов в мире и полностью совместимы с техникой молекулярно-лучевой эпитаксии. Потенциально этот прибор может применяться в каждой из высоковакуумных и ультравысоковакуумных ростовых установок, где имеются электронно-лучевые испарители.

Одним из преимуществ прибора является простота его конструкции. Прямой экономический эффект от внедрения разработки образуется от экономии средств на покупку ионных источников и сложных электронных систем управления ионными источниками. Кроме того, минимизируются эксплуатационные расходы. Предлагаемый метод и прибор может быть использован в установках молекулярно-лучевых установках, где нецелесообразно использование дополнительных источников ионов.

В следующих разделах рассмотрены примеры наблюдаемых эффектов при применении ионно-стимулированных методов.

2.2. Дельта легирования при ионно-стимулированном осаждении, и оценка распределения плотности ионного тока на поверхности подложки

Сурьма является легирующей примесью *n*-типа для элементов IV группы. Её поведение при сегрегации сделало её модельным материалом для поверхностной сегрегации. Для целей данной работы два свойства сурьмы имеют важное значение. (i) При температуре подложки (около 600°C для эпитаксии *Si*), длина сегрегации настолько велика, что почти все атомы *Sb* сегрегируют на поверхность. (ii) *Si* ионный поток встраивает атомы сурьмы из поверхности в эпитаксиальный слой *n*-типа. Такой метод легирования в научной литературе называют легированием вторичными ионами (DSI), чтобы отличить его от прямого впрыска ионов легирующей примеси.

Для относительных измерений потока ионов определенное количество субмонослойного покрытия адатомов *Sb* ($0,2 \times$ монослоя (ML) = $1,356 \times 10^{14}$ атомов·см⁻² выпаривается из источника ячейки *Sb* молекулярного пучка на поверхность нагретой (600°C) подложки *p-Si* (10-20 Ом·см). Затем слои *Si* были выращены из частично ионизированных пучков без вращения подложки. Скорость роста *Si* составила 0.1 нм/сек. Поскольку слои кремния выращены без вращения подложки, наблюдалась некоторая неравномерность легирования на различных участках подложки в зависимости от их расположения по отношению к положению электронного испарителя, как и ожидалось.

По результатам измерений удельного сопротивления четырехзондовым методом были определены значения средней объемной концентрации примесей \bar{n} в соответствующих точках на поверхности подложки.

Длина сегрегации Δ определяется следующей формулой

$$\Delta = \frac{n_s}{n}, \quad (2.3)$$

где, n_s – поверхностная концентрация, n – объемная концентрация.

Изменение концентрации с толщиной определяется формулой:

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{z}{\Delta}}. \quad (2.4)$$

Проинтегрировав по всей толщине, найдем

$$\int_0^d n(z) dz = n_s(0) - n_s$$

или

$$n(0)\Delta \left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = n_s(0) - n_s. \quad (2.5)$$

Отсюда можно найти длину сегрегации Δ , если известно $n(0)$.

Параметр $n(0)$, ищем, связывая его с измеряемой величиной \bar{n} . По определению

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{N}{Sd} \quad (2.6)$$

S - поперечное сечение или площадь, d - толщина образца, N – число атомов примеси в объеме.

$$N = \int_0^d dN, \quad (2.7)$$

Здесь $dN = n(z)Sdz$, тогда

$$N = S \int_0^d n(z)dz = S \int_0^d n(0)e^{-\frac{z}{\Delta}}dz = Sn(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}) \quad (2.8)$$

Подставив (2.8) в (2.6), находим

$$\bar{n} = \frac{1}{d}n(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}})$$

или

$$n(0)\Delta\left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = \bar{n}d. \quad (2.9)$$

Подставив (2.9) в (2.5), получим:

$$\bar{n}d = n_s(0) - n_s$$

или

$$n_s = n_s(0) - \bar{n}d \quad (2.10)$$

Отсюда длина сегрегации:

$$\Delta = \frac{n_s(0)}{\bar{n}} - d \quad (2.11)$$

Используя значения \bar{n} и при $d = 3 \times 10^{-5}$ см определим согласно (2.11) значение длины сегрегации в соответствующих точках.

При дельта-легировании с участием ионов известно следующее выражение, которое характеризует зависимость концентрации встроенных в решетку атомов примеси от плотности потока ионов:

$$nR = F_{ion}\sigma_{inc}n_s \quad (2.12)$$

где n – объемная концентрация легирующих примесей, R – скорость роста, F_{ion} – ионный поток, σ_{inc} – сечение встраивания Sb , n_s - плотность атомов Sb .

Из (2.12) можно оценить плотность потока ионов как:

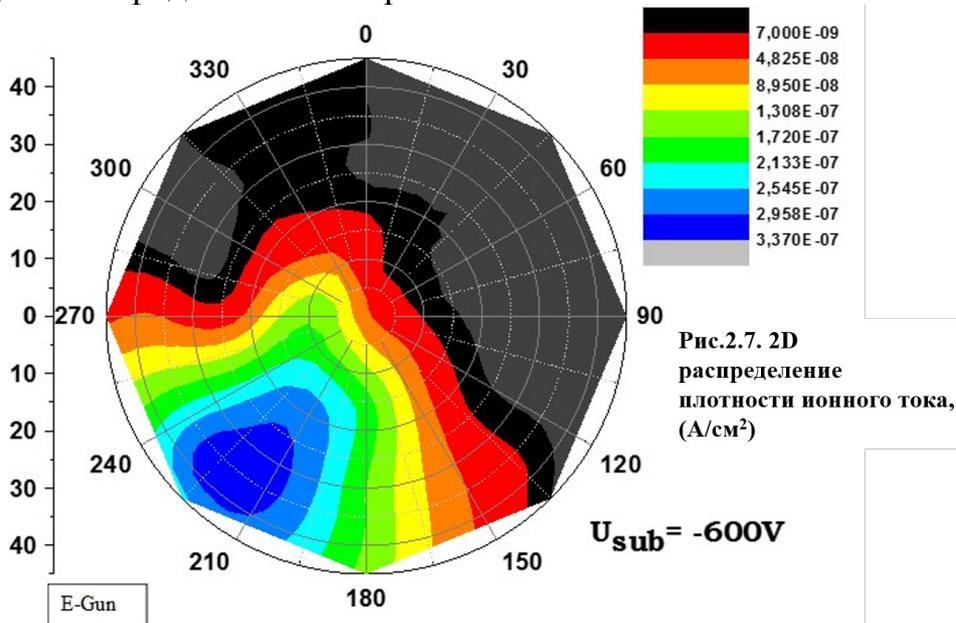
$$F_{ion} = \frac{Rn}{\sigma_{inc}n_s} = \frac{R}{\sigma_{inc}\Delta}$$

или плотность ионного тока $J_{ion} = F_{ion}q$:

$$J_{ion} = \frac{Rq}{\sigma_{inc}\Delta} \quad (2.13)$$

где $q=1,6 \times 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд. Для $R=1 \times 10^{-8}$ см/сек; $\sigma_{inc}=0,5 \times 10^{-16}$ см² (для 600эВ) и для значений Δ с помощью (2.13) получим значения плотности ионного тока в соответствующих точках.

Двумерное распределение плотности ионного тока на поверхности подложки представлено на рис.2.7.



Таким образом, создана картина распределения ионного тока на поверхности подложки. Как было отмечено, прямые измерения плотности ионного тока были проведены только по одной линии и эта линия соответствуют направлению $90^{\circ} \rightarrow 270^{\circ}$. Если сравнить данные, полученные с помощью ионного зонда, и соответственные данные из расчетов, совпадение значений ионного тока лежит в пределах 20%.

2.3. Формирование nanoостровков Ge на поверхности Si ионно-стимулированным методом

Интерес обусловлен уникальными физическими свойствами квантовых точек (КТ), связанными с атомоподобным энергетическим спектром и возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов нового поколения. С приборной точки зрения, атомоподобный электронный спектр носителей в квантовых точках в случае, если расстояние между уровнями заметно больше тепловой энергии, дает возможность устранить основную проблему современной микро- и оптоэлектроники – «размывание» носителей заряда в энергетическом окне порядка kT , приводящее к деградации свойств приборов при повышении рабочей температуры.

Облучение поверхности потоком низкоэнергетических ионов во время роста является перспективным способом управления плотностью формирующихся островков и распределением островков по размерам.

Однако механизмы влияния ионов на процессы зарождения и роста остаются во многом неясными.

Использование кинетических уравнений скоростей позволяет на атомном уровне описать зарождение наноразмерных островков на ранней (субмонослойной) стадии эпитаксиального роста в условиях, далеких от равновесия. В рамках диссертации данный подход применен для исследования влияния низкоэнергетических ионов, присутствующих в потоке адсорбирующихся атомов, на концентрацию образующихся островков.

Принималось, что столкновение ионов с поверхностью приводит к образованию дефектов – поверхностных вакансий или вакансионных кластеров – являющихся местами предпочтительной нуклеации. Рассматривались два механизма облегченного образования зародыша на дефекте:

а) зародыш с вероятностью, близкой к единице, образуется из атомов поверхности выбиваемых ионом;

б) атомы, выбиваемые ионом, не играют особой роли в образовании зародыша, но скорость образования зародыша на дефекте выше, чем на бездефектном участке поверхности (за счет меньшего размера или/и большей энергии диссоциации критического зародыша).

Проводилось численное интегрирование обобщенных кинетических уравнений при типичных для системы Ge/Si значениях температуры роста T , величины потока адсорбирующихся атомов F и энергии активации поверхностной диффузии. Результаты интегрирования показали, что, независимо от механизма образования зародышей, концентрация островков увеличивается с увеличением доли ионов в адсорбционном потоке A и уменьшается с уменьшением T или с увеличением F . При достаточно низких T или больших F концентрация островков соответствует росту в отсутствие ионов. Это связано с тем, что в указанных условиях адсорбированный атом не успевает достигнуть дефекта за счет поверхностной миграции до встречи с другим адсорбированным атомом.

Получены выражения, связывающие характерное значение доли ионов, при которой становится заметной роль ионной составляющей в образовании островков, с параметрами кристаллизации. В случае образования зародыша по механизму (а)

$$A \sim (F/D)^{1/3} \theta^{-1} \quad (2.14)$$

где D - коэффициент поверхностной диффузии, $\theta = Ft$ - степень покрытия поверхности за время t . При образовании зародыша по механизму (б)

$$A \sim (F/D)^{2(i-j)/(i+2)} \theta^{-(2i+2-j)/(i+2)} \exp\{[(j+2)E_i - (i+2)E_j]/(i+2)k_B T\} \quad (2.15)$$

где i и j - размер критического зародыша на бездефектной поверхности и на дефекте, соответственно; E_i и E_j - энергии диссоциации зародышей на отдельные атомы.

Известно, что максимальная плотность островков Ge при линейных размерах около 10 нм должна быть порядка 10^{12} см⁻² (при больших плотностях островки смыкаются в сплошной слой). Дальнейшее увеличение плотности наноструктур возможно только при уменьшении их линейных размеров. Эффекты, наблюдаемые при ионном облучении, такие как трансформация функции распределения зародышей по размерам и изменение концентрации островков на поверхности, обнадеживают в том, что с помощью ионного воздействия можно получить более плотные массивы квантовых островков за счет уменьшения размера критического зародыша. Облегченное зародышеобразование на заряженных дефектных центрах (генерированных ионным облучением) является результатом понижения активационного барьера зародышеобразования при электростатическом взаимодействии заряда с атомами зародыша. Мы рассмотрели также механизм, описывающий понижение активационного барьера зародышеобразования при захвате электрона метастабильной флуктуацией атомов. Приведенные оценки указывают на существенную роль свободных носителей заряда, генерированных ионным облучением в процессе роста из частично-ионизированных потоков, так размеры критического зародыша составляют $\frac{1}{4}$ от критического размера нейтрального зародыша. Также аналитическими и численными методами получены закономерности зародышеобразования при низкоэнергетическом ионном воздействии на процесс конденсации молекулярного потока Ge на Si. В результате этой работы подтверждено, что под воздействием ионного облучения плотность островков увеличивается и становится более однородной, т.е. функция распределения островков по размерам сужается.

Экспериментально исследованы процессы формирования наноразмерных Ge островков в гетеросистемах Ge/Si, получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для более широкого варьирования свойств массива наноструктур Ge на поверхности кремния использовался частично ионизированный поток германия. Создание положительно заряженных ионов германия реализовано в процессе формирования потока материала при его испарении из электронно-лучевого испарителя (ЭЛИ). Бомбардировка ионов поверхности растущей пленки модифицирует приповерхностный слой кристалла путем введения дефектов, создания заряженных комплексов, проникновением потенциально ускоренных частиц вглубь кристалла.

Структура и морфология островков Ge исследовались методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Данные СТМ позволили проследить эволюцию размеров и плотности островков германия в зависимости от энергии ионной составляющей потока (рис.2.8 и 2.9). Проведена оценка лимитирующих факторов, влияющих на плотность и размеры островков и их мест преимущественного зарождения.

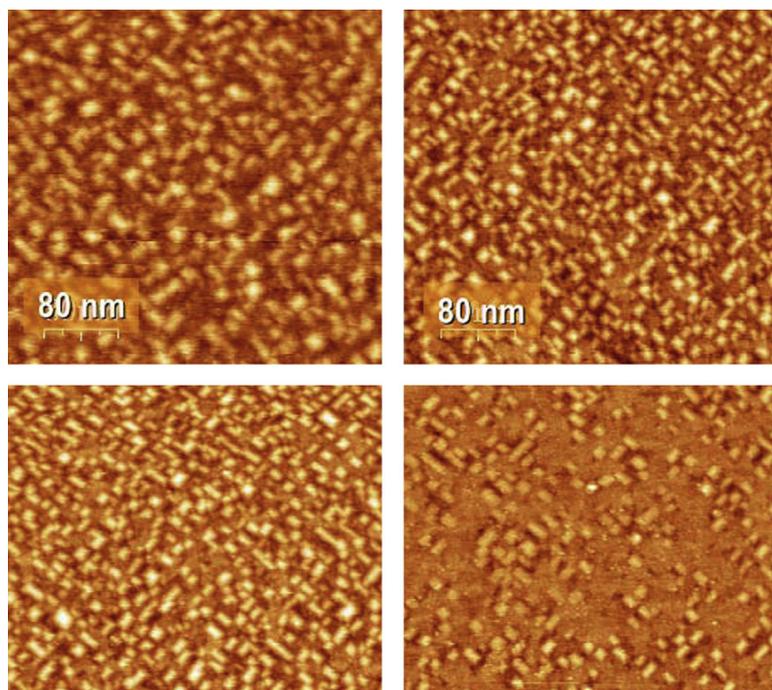


Рис.2.8. СТМ изображения наностроек при бомбардировке ионами различной энергии (0, 600, 1000, 1500В слева направо и сверху вниз)

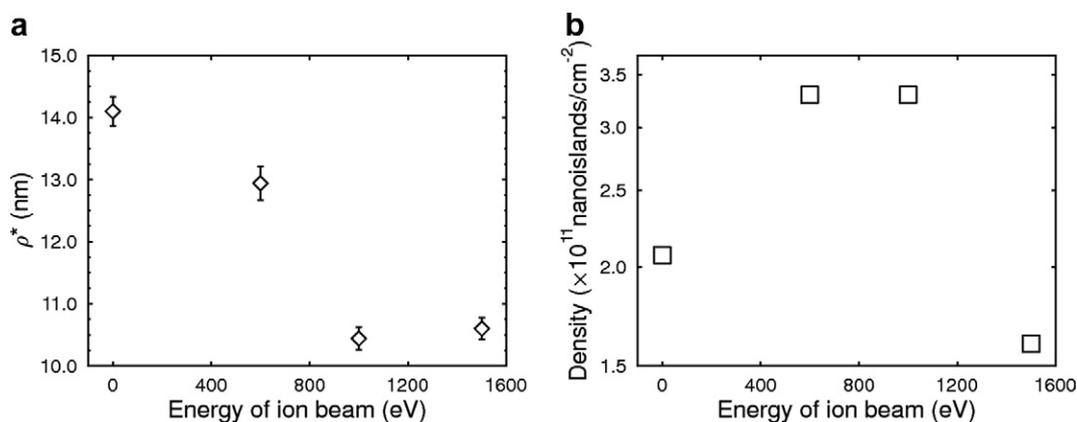


Рис.2.9. Зависимость линейного размера (а) и плотности (б) наностроек от энергии ионов

Изучена роль элементарного заряда в процессе зародышеобразования. Оценен вклад элементарного заряда, локализованного в зародыше на уменьшение свободной энергии зародыша. Методом Монте Карло изучено дефектообразование при бомбардировке германиевыми ионами поверхности кремния и распределение точечных дефектов по глубине слоев. Анализ массива островков германия, получаемых из частично ионизированных потоков, показал (рис.2.8 и 2.9), что ионы эффективно влияют процессы формирования островков и на плотность, размеры, формы и их распределения.

2.4. Ионно-стимулированная релаксация напряжения в гетероструктурах

Еще одним важным применением ионно-стимулированных методов является управление релаксацией напряжения в сверхтонких слоях.

Из-за большого несоответствия параметров решеток кремния и германия (4,12%), германий и кремний - германиевые сплавы, получаемые в процессе псевдоморфного эпитаксиального роста на кремниевых подложках, оказываются упруго напряженными и при дальнейшем росте или отжиге при повышенных температурах релаксируют. Известно, что релаксация упругих напряжений в эпитаксиальных кремний-германиевых слоях происходит при превышении критической толщины эпитаксиального слоя путем введения на межфазной границе дислокаций несоответствия. При этом пронизывающие сегменты вводимых дислокаций проходят через растущий эпитаксиальный слой. Наличие дислокаций в эпитаксиальном слое существенно ухудшает характеристики слоя, ограничивая использование таких структур для создания электронных или оптических приборов. Ещё известно, что эффекты напряжения в гетероструктурах могут также улучшать работу электронных устройств главным образом за счет деформации запрещенной зоны. Управлением подвижности носителей в каналах и других особенностей на базе гетероструктур SiGe могли быть получены высокоэффективные полевые транзисторы. Так называемые виртуальные подложки, содержащие слои SiGe на подложках кремния, позволяют обеспечить надежный способ приспособление гетероструктур, которые не подходят для этой цели из-за напряжения, вызванного несочетанием кристаллической решетки. Проблема, которая должна была решена: обеспечение достижения полного или до заданного значения снятия напряжения в сверхтонких слоях SiGe за счет управляемой его релаксации. В рамках исследований был предложен метод, который используя ионную бомбардировку во время роста слоев SiGe на кремнии, позволяет управлять релаксацией напряжения. Для этого проведен цикл экспериментов по изучению механизмов и процессов роста эпитаксиальных слоев под бомбардировкой ионами во время роста. Степень напряженности слоев определялась (рис.2.10) по спектрам комбинационного рассеяния на спектрометре Рамана.

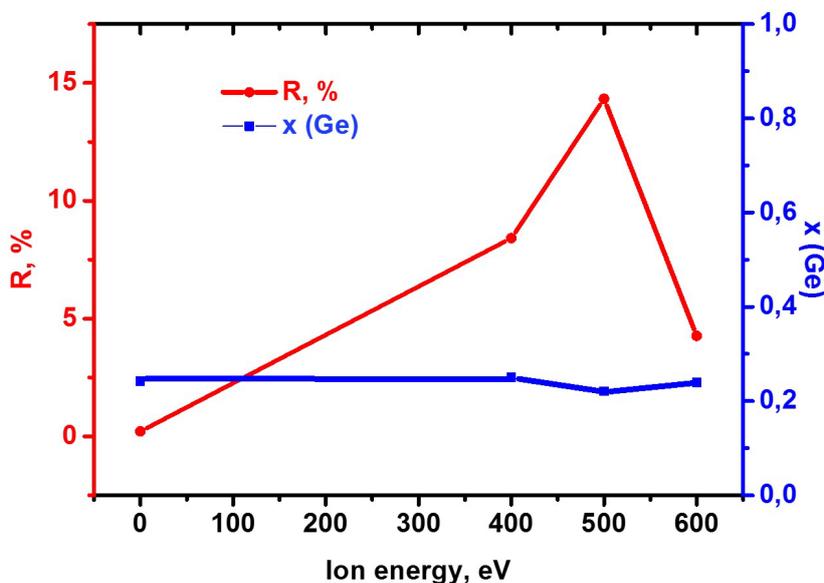


Рис.2.10. Степень релаксации напряжения в структурах Si/SiGe/Si в зависимости от энергии ионов и соответствующие концентрации германия в твердом растворе SiGe.

2.5. Тепловольтаические свойства кремниевых плёночных *p-n* структур, полученных ионно-стимулированным вакуумным осаждением

Ионно-стимулированные методы применялись также для создания кремниевых структур, позволяющих преобразовать тепловую энергию в электрическую. Прямое преобразование тепловой составляющей излучения Солнца и тепла нагретых тел, начиная от геотермальных источников до отходящих газов тепловых электростанций и металлургических производств, представляется актуальной инженерной задачей. Нами выдвинута и обоснована идея тепловольтаического преобразования, то есть создания преобразователей тепловой энергии (ПТЭ) с применением монокристаллического кремния. Одним из важнейших условий работы ПТЭ является необходимость введения в такой кремний примесей, дающих глубокие энергетические уровни в концентрации $\geq 10^{18} \text{см}^{-3}$.

Проводилась экспериментальная проверка возможности проявления тепловольтаического эффекта на плёночных кремниевых *p-n*-структурах, полученных в условиях, минимизирующих влияния легирующих примесей.

Структуры для ПТЭ изготавливали на установке ионно-стимулированного вакуумного осаждения. Плёнки осаждали на подложках испарением рабочего материала при его разогреве электронным пучком. Так, плёночные Si структуры с *p-n* переходом формировались испарением монокристаллического кремния марок КДБ-0,4 или КЭФ-20 соответственно на поверхность подложек КЭФ-20 (111) и КДБ-40 (100). Температуру подложек варьировали в пределах от 950К до 1100К. Был реализован режим осаждения с высокими скоростями ~ 1 мкм/мин. Время осаждения плёнок составляло в различных режимах всего от 1 до 5 мин.

Исследования проявлений тепловольтаического эффекта в полученных образцах были проведены в условиях равномерного нагрева и последующего плавного охлаждения всей системы в температурном диапазоне от 300К до 900К в отсутствие градиента температуры. Характерные температурные зависимости возникающего темнового напряжения и тока представлены на Рис.2.11.

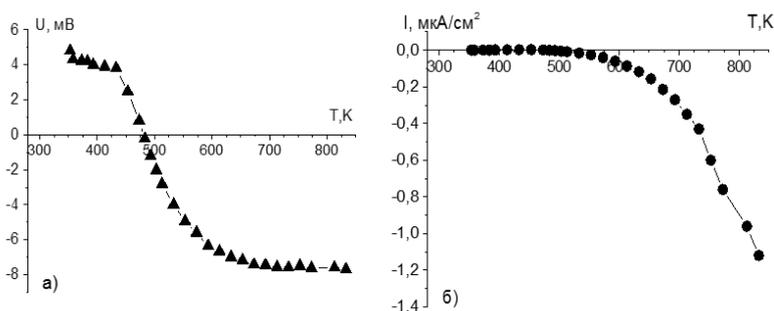


Рис.2.11 Температурные зависимости темнового напряжения холостого хода (а) и плотности тока короткого замыкания (б) при равномерном нагреве структуры

На основе полученных экспериментальных данных можно утверждать, что плёнки как *p*-типа, так и *n*-типа, осаждённые на подложки с

противоположным типом проводимости, имеют следующие характерные особенности.

1. При равномерном нагреве в отсутствие градиента температуры на этих плёночных структурах возникает темновое напряжение холостого хода, величина которого при температуре $\sim 800\text{K}$ составляет $\sim 5\text{-}10\text{ мВ}$.

2. Эффективная генерация носителей наблюдается при $T > 500\text{K}$ и сопровождается с увеличением температур до 900K ростом темнового тока, плотность которого достигает у различных образцов значений $\sim 1,2\text{-}2,5\text{ мкА/см}^2$.

3. Изменения темновых напряжения и тока короткого замыкания при росте температуры и охлаждении происходят плавно и по одной кривой с расхождением результатов не выше 5%.

Полученные результаты являются экспериментальным подтверждением роли глубоких энергетических уровней в возникновении тепловольтаического эффекта, а именно, возможности его проявления в структурах, сформированных в вакуумных условиях с заведомым исключением любых источников глубоких примесей, но при обеспечении возникновения упомянутых глубоких уровней в концентрациях, достаточных для проявления эффекта.

Необходимо отметить, высокий коэффициент Зеебека у ПТЭ может быть обусловлен не только высокой ($> 10^{18}\text{ см}^{-3}$) концентрацией глубоких уровней, но и наличием микропрослоек окисла, сквозь которые носители заряда туннелируют. Поэтому путь повышения этого и других термоэлектрических параметров ПТЭ на плёночной основе также, по-видимому, может быть связан с намеренным созданием подобных областей специальным легированием в процессе роста плёнок и, как показано в настоящей работе, ионно-стимулированные методы наиболее подходят для его осуществления.

2.6. Ионно-стимулированное электронно-лучевое физическое осаждение пара

Электронно-лучевое физическое осаждение пара (EB-PVD) представляет собой эффективный процесс для создания плотных покрытий, высокой тепловой эффективностью и относительно высокой скоростью осаждения. Дополнительные преимущества в этом процессе могут быть получены с одновременным использованием ионно-стимулированного осаждения. Ионная бомбардировка подложки обеспечивает лучший контроль над процессом осаждения, в результате достигаются необходимая морфология и улучшенная адгезия. Контролируя плотности тока и энергии ионов, можно получить пористые, столбчатые, текстурированные и эпитаксиальные слои.

Из общих соображений можно утверждать, что путем повышения электронного тока испарителя и ускоряющего потенциала можно увеличить количество ионизированных частиц, оседающих на подложке. Таким образом,

поток генерируемых ионов и эффективность их транспортировки к поверхности подложки соответственно увеличивается.

Обсуждая других физических факторов этого процесса, должны быть упомянуты следующие:

Процесс ре-испарение атомов за счет ионов, бомбардирующих подложку: из литературы известно, что при $U_b = 1$ кэВ коэффициент распыления составляет ~ 1 . В наших опытах степень ионизации составляет $\sim 0,15\%$. Поэтому это распыление не было принято во внимание, потому что оно составляет только $\sim 10^{-3}$ часть потока. Оценка влияния электронов на ионного тока: (а) в случае отраженных электронов от электронно-лучевого испарителя - специальная конструкция детектора позволяет отделить электронную и ионную составляющие в поле плоского конденсатора, и они регистрируются отдельно на разных электродах; (б) в случае вторичных процессов, включая ионно-электронной эмиссии - электрод ионного детектора изготовлен из чистого Та. При этом приборная погрешности для измерения ионного тока составила не более 10%.

Во многих случаях для ионно-стимулированного осаждения используются ускоренные ионы инертного газа. Тем не менее, после нейтрализации под поверхностью, ионы газа могут вызвать пузыри, которые могут разорвать и повредить структуру пленки. Использование ускоренных собственных ионов, образующихся в результате ионизации испаряемых атомов, преодолевает эту проблему. В процессе EB-PVD, используемый в нашей работе, ионы генерируются при столкновении электронов, которые присутствуют в области испарителя вместе с испаряемыми атомами. Эта ионизация происходит в области вблизи поверхности испаряемого материала, так как в этой области существуют высокая концентрация испарившихся атомов и высокая плотность электронов. В области ионизации имеются три группы электронов, вклады которых примерно на порядок величины различаются друг от друга: электроны электронной пушки, которые обладают энергией 10 кэВ; обратно рассеянные электроны с энергией 100 эВ - 10 кэВ; вторичные электроны с энергией 10 - 100 эВ.

Вакуумная установка, оснащенная турбомолекулярным насосом и 6 кВт электронно-лучевым испарителем с отклонением электронного пучка на 270° постоянным магнитом и с ускоряющим напряжением 10 кВ использовалась для осаждения металлических пленок и для измерения плотности ионного и электронного тока с помощью ионного детектора. В качестве материала подложки были использованы никелевые сплавы, которые являются важным конструкционным материалом для турбинных лопаток, труб и т.д. Толщина пленки Cr были от 6,5 мкм до 9,5 мкм. Специально сконструированный детектор ионов был установлен в вакуумной камере в положении, в котором обычно устанавливаются подложки. Работа электростатического детектора основан на разделении положительных ионов и электронов в поле параллельных пластин плоского конденсатора. Конструкция детектора и измерительного тракта позволяет доставлять к нему ионы при напряжении смещения до 1.2 кВ одновременно с применением

соответствующего потенциала к подложке. Структурные элементы детектора и потенциалов на его пластинах рассчитываются исходя из предположения, что полный поток ионов и электронов, пересекающий линию его входного окна разделяется и регистрируется. Размеры детектора: $35 \times 35 \times 40 \text{ мм}^3$, площадь входного окна 1 см^2 .

Результаты измерения плотности ионного тока J_i в зависимости от тока эмиссии электронной пушки испарителя I_e и потенциала смещения на подложке показаны на рис.2.12. Значение плотности ионного тока возрастает с увеличением потенциала смещения, как показано на рисунке. Очевидно, что это общая закономерность для *Cr* при ионно-стимулированным осаждении.

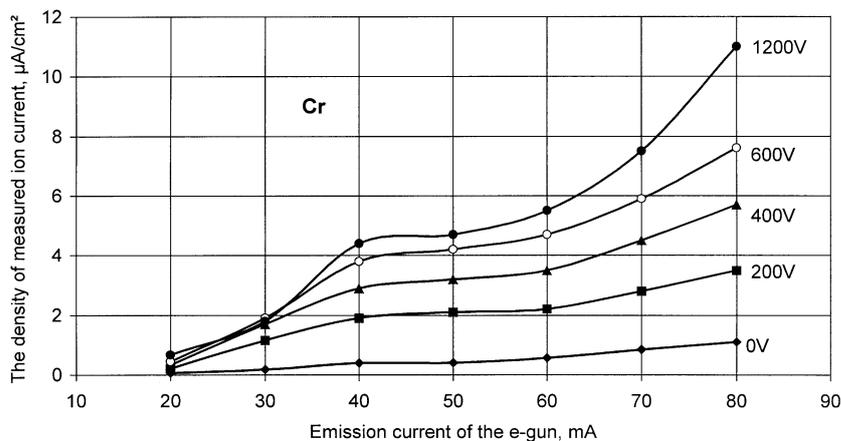
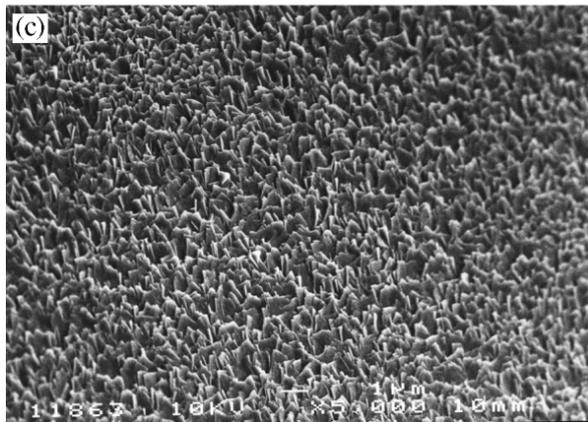
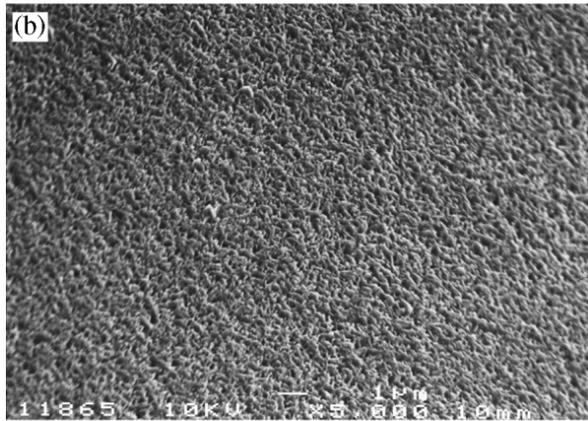
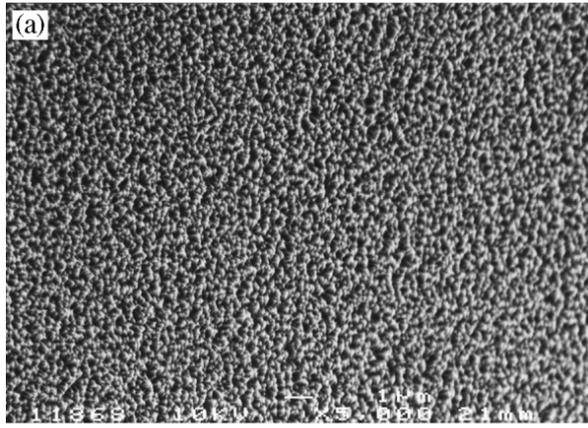


Рис. 2.12. Зависимость потока ионов от тока эмиссии для хрома.

При $I_{esv} = 80 \text{ мА}$ и $V_s = 1200 \text{ В}$ плотность ионного тока достигает максимального значения $11 \mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$. Кривые для *Cr* имеют в середине диапазона изменение характера зависимости тока эмиссии, когда скорость увеличения плотности тока с эмиссионным током уменьшается. Это снижение совпадает для подобных металлов началом формирования зоны плавления на поверхности материала в тигле. Все эти различия в генерации ионов с помощью EB-PVD для *Cr* зависят от его коэффициента испарения, потери тепла из-за теплопроводности и излучения, а также от эффективного поперечного сечения ионизации атомов *Cr*. Для вычисления коэффициента ионизации в процессе EB-PVD, толщина осажденных пленок измеряли микропрофилометром марки 'Dectac 3030ST', а поперечные сечение прямым анализом SEM. Измерением времени процесса осаждения, были вычислены поток осаждаемых атомов и коэффициент ионизации. Для *Cr* коэффициент ионизации потока осевших атомов составил 0,15% при токе эмиссии 40 мА.



Для практических проблем, важно оценить полный ток ионов, генерируемых в области ионизации вблизи поверхности испарителя. Используя средние эффективные значения физических величин, можно получить следующую формулу для полного ионного тока:

$$I_i = I_e \sigma_{eff} n L$$

где I_e ток электронной пушки (50-100 мА), σ_{eff} среднее значение эффективного сечения ионизации испаряемых атомов при столкновении с электронами ($\sim 10^{-17} \text{ см}^2$ при энергии электронов 10 кэВ), n средняя плотность атомов в области ионизации ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$), и L средняя длина траекторий электронов в области ионизации ($\sim 1-3 \text{ см}$).

Морфология пленок Cr на подложки из сверхпрочного никелевого сплава изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Рис. 2.13. SEM изображение Cr покрытий на подложки из никелевых сплавах: (а) без смещения, $I_{ems}=40 \text{ мА}$; (б) смещения 800 В, $I_{ems}=60 \text{ мА}$; (с) смещения 800 В, $I_{ems}=100 \text{ мА}$.

Рис. 2.13 дает иллюстрацию, как можно регулировать микроструктуру покрытий Cr путем регулирования параметров ускоренных ионов, влияющих на формирование структур покрытий. Рис. 2.13.а показывает морфологию покрытия Cr без смещения, при $I_{ems} = 40 \text{ мА}$. Зерна крупные и отдельно расположены. Рис. 2.13.б: смещение 800 В, $I_{ems} = 60 \text{ мА}$. Зерна имеют меньшие размеры и частично объединены. Рис. 2.13.с: смещение 800 В, $I_{ems} = 100 \text{ мА}$. Зерна объединены и имеют развитую структуру. При этом микрофотография на рис. 2.13.с показывает столбчатую структуру. Известно, что значительное преимущество имеют столбчатые микроструктуры для применения при высоких температурах, показывая лучшую устойчивость к деформации между покрытием и подложкой.

2.7. Создание промежуточных слоев для корректировки теплобарьерных покрытий ионно-стимулированным методом

Для совместимости керамических верхних слоев теплозащитных покрытий с подложками на основе никеля, необходимы переходные слои. Нами разработана архитектура переходных слоев, которые имеют химическое сродство и градиентные переходы между выбранными отдельными слоями.

Были созданы и исследованы градуированные теплозащитные покрытия (ТВС), состоящие из переходного слоя, связывающего слоя, барьерного слоя против окисления и коррозии, функционального верхнего слоя, нанесенного EB-PVD в одном цикле. Был предложен и экспериментально реализован химическое сродство между промежуточными слоями и верхнем керамическим слоем на подложки с помощью многослойного пакета, используемого в качестве адаптер-материала.

Предлагаемая архитектура многослойной структуры основана на следующие критерии:

- Каждый слой в своем составе имеет химический элемент общего с соседними слоями.
- Это химическое сродство способствует химической совместимости между слоями.
- Градиентный композиционный переход между слоями обеспечивает механическую совместимость.
- Использование ускоренных ионов для активации процессов роста пленок приводит к образованию необходимой морфологии и улучшенной адгезии.

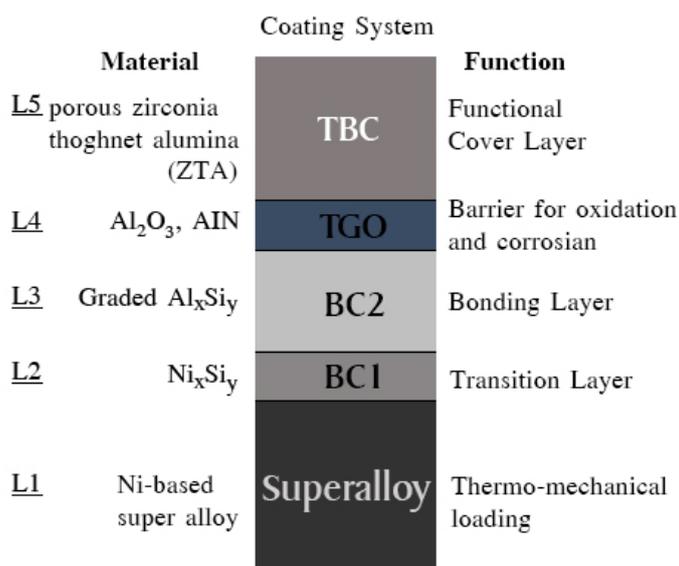


Рис. 2.14. Предлагаемая многослойная структура

На рисунке 2.14. представлена предлагаемая архитектура многослойного пакета:

- L1: Подложка на основе никелевого сплава.

•L2: Подложка на основе Ni силицирован для лучшего коррозионной стойкости и совместимости со следующим слоем, который также содержит Si.

•L3: Связывающий слой Si-Al, который может заменить традиционно используемого дорогого Pt-Al. Градиентная композиция обеспечивает хорошую регулировку коэффициентов теплового расширения.

•L4: Керамический слой служит барьером окисления.

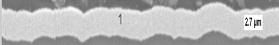
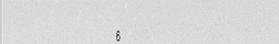
•L5: Тепло барьерный слой снизит теплопроводность и оптимизирует скорости охлаждения.

В ионно-стимулированной EB-PVD системе используется 6 kW электронно-лучевой испаритель с отклонением электронного пучка на 270° постоянным магнитом и с ускоряющим напряжением 10 kV. Для измерения плотности ионного и электронного тока, специальный детектор ионов был установлен в положении подложки. Основные данные процесса могут быть перечислены следующим образом: вакуум: 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-6}$ mbar; ток эмиссии электронной пушки: 15 mA до 400 mA в зависимости от испарившейся металла и этапы процесса; потенциал смещения: от 0 до 1000 В. В качестве покрытий был выбран: (Ti-Al), Si- (Si-Al); в качестве подложки - сплав на основе никеля 617. Расстояние между поверхностью испарения и подложкой составляло 150 мм. Толщины напыленных пленок были измерены с помощью прямых анализов поперечных сечений в SEM.

Приспособление верхнего слоя в стек промежуточного слоя осуществляется осаждением ($ZrO_2 + Al_2O_3$) и C - ZrO_2 на (Ni-Al-Si) подложку (Рис.2.14, Таблица 2.). Анализ полученных результатов показывает, что верхний слой 1 по своему стехиометрическому составу ZrO_2 , все остальные слои также соответствуют критериям, определённым выше.

Таблица 2.

Химический состав многослойного пакета и вид поперечного сечения

EDS-Measuring on Cross-Section of Sample, 25kV											ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -Al-Si-Ni	
№	Atom-%										Σ	EDX-Points
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Si	O	Zr		
1	3,49		0,00	0,00	-	0,13	-	6,52	59,86	30,0		
2	47,80	-	0,08	0,07	-	0,18	-	1,22	48,52	2,12	100,0	
3	52,25	-	0,03	0,13	-	0,12	-	1,78	45,33	0,37	100,0	
4	14,33	-	-	-	-	0,26	-	68,29	17,11	-	100,0	
5	67,10	0,05	8,07	0,52	5,29	17,28	1,69	-	-	-	100,0	
6	2,17	0,37	25,97	1,21	11,48	53,65	5,15	-	-	-	100,0	

Ионно-стимулированный EB PVD был использован для получения композиции градуированных Ti и Al и Si-Si-(Al) покрытий. Многослойные структуры с заданными свойствами были получены с помощью контролируемых параметров процесса, такие как температура подложки, энергии ионов и плотность ионного потока (рис. 2.15). В результате взаимной

диффузии Ni, Ti, Al, Si, обеспечивается улучшенная адгезия промежуточного слоя (адаптация материала) с подложкой на основе никеля.

Была подтверждена возможность изготовления многослойных покрытий металл-керамика с промежуточными слоями ионно-стимулированным методом в одном технологическом цикле. Верхние керамические слои ZrO_2 / AlO_2 были осаждены в том же оборудовании, показали отличную совместимость с промежуточными слоями и продемонстрировали необходимые параметры для теплозащитных покрытий. Этот факт дает возможность создания теплозащитных покрытий на основе широко распространенных материалов с помощью ионно-стимулированного метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по докторской диссертации на тему «Моносилановая технология получения поликристаллического кремния и ионно-стимулированные методы создания кремниевых структур» представлены следующие выводы:

1. Разработана моносилановая технология получения поликристаллического кремния на основе синтеза алкоксисиланов в результате прямой реакции металлургического кремния и спирта и создано экспериментальное технологическое оборудование для его осуществления.

2. Впервые проведен процесс измельчения кремния до размеров от 30 до 100 мкм в среде жидкости, применяемой в последующем в качестве растворителя в синтезе алкоксисиланов, что защищает новые поверхности кремниевых частиц от воздействия кислорода и влаги, в результате исключается индукционный период прямой реакции металлургического кремния и спирта, а также исключается протекания побочных реакций под влиянием воды.

3. Предложен способ дозированной подачи суспензии, состоящей из частиц металлургического кремния, порошка катализатора и растворителя, в реактор, который компенсирует израсходованный в процессе реакции кремний, и показано стабильное протекание реакции синтеза.

4. Предложен метод активации реакционной среды, где посторонние примеси, поступающие в реакционную среду в составе металлургического кремния, уносятся из реактора с избытком растворителя, в результате чего уровень растворителя и активность реакционной среды остаются постоянными, причем избыток растворителя непрерывно удаляется из реактора через керамическую мембрану, установленную в стенках реактора.

5. Установлено, что одновременное применение технических решений по измельчению кремния в среде растворителя, дозированной подаче суспензии в реактор и удалению избытка растворителя вместе растворенными в нем посторонними примесями обеспечивает сохранение постоянного количества кремния, катализатора и растворителя на весь

период протекания процесса синтеза и реализацию полностью непрерывного процесса синтеза алкоксисиланов.

6. Предложен метод приготовления этилата натрия в защитной среде тетраэтоксисилана и в результате применения свежеприготовленного этилата натрия в качестве катализатора при синтезе моносилана достигнуто увеличение производительности технологического процесса за счет уменьшения времени контакта реагентов более чем в 5 раз.

7. Впервые предложено очищение моносилана на абсорбере, где в качестве абсорбента используется триэтоксисилан, охлажденный ниже -140°C и моносилан отделяется от триэтоксисилана разделением фаз при температуре -80°C на разделителе, установленном в верхней части абсорбера, в результате чего обеспечивается глубокая очистка моносилана в коротком технологическом цикле.

8. Предложены способ разделения и контроля потока заряженных частиц и устройство для его осуществления, позволяющие использовать ионы, генерированные при электронно-лучевом испарении, для контроля и управления процессами на ростовой поверхности.

9. Достигнуто повышение уровня легирования до 10^{19} см^{-3} путем ионно-стимулированного встраивания атомов сурьмы в кристаллическую решетку кремния во время роста при дельта легировании.

10. Экспериментально доказана возможность целенаправленного управления степенью релаксации напряжений в гетероструктурах во время их формирования при ионно-стимулированной молекулярно-лучевой эпитаксии.

11. Установлено, что при формировании nanoостровков германия на поверхности кремния методом ионно-стимулированной молекулярно-лучевой эпитаксии максимальное увеличение их плотности и сужение функции распределения по размерам достигается при энергии ионов 200эВ .

12. Обнаружено при температурах выше 500К проявление тепловольтаических свойств кремниевых плёночных *p-n* структур, полученных ионно-стимулированным вакуумным осаждением.

13. Предложено создание промежуточных слоев с химическим средством и градиентным переходом для корректировки теплобарьерных покрытий ионно-стимулированным методом.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES 16.07.2013.FM/T.12.01 at PHYSICAL-
TECHNICAL INSTITUTE AND SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY

ASHUROV KHATAM BAKHRONOVICH

**A MONOSILANE TECHNOLOGY OF POLYSILICON PRODUCTION
AND ION-STIMULATED METHODS FOR CREATION OF SILICON
STRUCTURES**

01.04.04- Physical electronics (technical sciences)

DOCTORAL DISSERTATION AS A SCIENTIFIC REPORT

Tashkent – 2016

The subject of doctoral dissertation as a scientific report is registered at Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number 30.06.2015/B2015.2.T522

The doctoral dissertation as a scientific report has been carried out at the Institute of Ion-plasma and laser technologies of Uzbekistan Academy of Sciences.

The dissertation as a scientific report in three languages (Uzbek, Russian, English) has been posted on the website at www.kengash.fti.uz and on Information-educational portal “Ziyonet” at www.ziyonet.uz.

Official opponents:

Rasulev Utkir Khasanovich

doctor of physical and mathematical sciences, professor,
academician UzAS

Egamberdiev Bakhrom Egamberdievich

doctor of physical and mathematical sciences, professor

Rakhmatov Akhmad Zaynidinovich

doctor of technical sciences

Leading organization:

National University of Uzbekistan

The defense will take place on «__» _____ 2016 at ____ o'clock at the meeting of scientific council 16.07.2013.FM/T.12.01 at the Physical Technical Institute and Samarkand State University (address: 2B Bodomzor street, Tashkent, 100084, Uzbekistan, phone/fax: (+99871) 235-42-91, e-mail: lutp@uzsci.net).

The doctoral dissertation as a scientific report can be looked through at the Information Resource Centre of the Physical and Technical Institute (registration No ____) (2B Bodomzor street, Tashkent, 100084, Uzbekistan. Phone: (+99871) 235-30-41).

The dissertation as a scientific report is sent out on «__» _____ 2016.

(mailing report № _____ dated on _____ 2016).

S.L. Lutpullayev

Chairman of the Scientific council
on award of scientific degree of doctor of sciences
doctor of physical and mathematical sciences, professor

A.V. Karimov

Scientific secretary of the Scientific Council
on award of scientific degree of doctor of sciences
doctor of physical and mathematical sciences, professor

I.G. Atabayev

Chairman of the Scientific seminar at Scientific council
on award of scientific degree of doctor of sciences
doctor of physical and mathematical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation as a scientific report)

Topicality and relevance of the subject of dissertation as a scientific report. To meet the demand of electronic and solar PV productions, manufacturers produce a big part of 300MT silicon production by hydrogen reduction of chlorine compounds. Unfortunately, this technology is power consuming and not ecology-safe owing to toxic wastes of production. For this reason, alternative ecology-safe technologies of polysilicon production with low-energy consumption and low cost of production are in great demand.

Considering the growth of silicon demand in next 5 years⁵, it is necessary to apply a monosilane technology instead of trichlorosilane one in new plants. Since the monosilane technology is realized for lower temperatures and has high conversion of precursors, it is possible to spare up to 90% of energy in production of granulated polysilicon in boiling-layer reactors as compared to the traditional Siemens process. But today monosilane technology which is applied in industry also based on chlorosilane processes and requires big CAPEX and still remains not ecology-safe, that's why this problem still needs a solution. A cardinal solution of this problem could be a monosilane technology based on direct reaction of metallurgical silicon and low alcohols. The presence of the induction period in the direct reaction of metallurgical silicon and low alcohols prevents the application of this technology in the industry. A big knowledge about the mechanism and conditions of heterogeneous catalysis reaction need to solve this problem. A direct reaction of metallurgical silicon and low alcohols and disproportionation of alcoxysilanes, mechanism of influence of catalysis, activation process are not studied enough.

A number of works have been done to develop the using renewable energy resources in Uzbekistan. For example, starting the company on primary raw material of solar energy - metallurgical silicone, based on local quartzite. Compliance of the let-out metallurgical silicon to requirements of electronics and solar power requires its repartition through process of deep purification into polycrystalline silicon and this task waits for its decision. Proceeding from this, developing of low energy consuming, ecology-safe technology of monosilane with less capital expenditure is actual in our Republic. Performance of target scientific researches, in particular, researches on Research on the development of non-chlorine monosilane technology of polycrystalline silicon production and creation of processing equipment for its high-quality implementation; development of ion-stimulated methods for creation of the silicon structures for formation of perspective structures of solar elements on the basis of silicon and application of these methods: for increase the level of alloying of silicon structures during their growth; for a relaxation of mechanical stress in heterostructures; for formation of midjet and superdense nanoislands; for manifestation of thermovoltaic properties

⁵ Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>

in silicon structures; and also the creating the intermediate layers between functional coating and substrate are an actual tasks. The dissertation is devoted to a certain extent the tasks specified in the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan by UP-4512 of March 1, 2013 "About measures for further development of alternative energy sources" and in the Resolution of the President of the Republic of Uzbekistan PP-1442 "About priorities of development of a promydennost of the Republic of Uzbekistan in 2011-2015" of December 15, 2010 and also in other standard and legal documents accepted in this area.

Conformity of the research with the main priorities of development of science and technology development in the Republic. The dissertation work has been carried out in accordance with the priorities of development of science and technologies in the Republic: II. «Power engineering, energy and resource saving» and III. «Development and use of renewable energy sources».

Review of international scientific researches on theme of the dissertation as a scientific report⁶. New monosilane technologies for polysilicon production are developed in many research centers in the world. All the leading companies – producers of polycrystalline silicon, such as GCL Poly Energy (China), Wacker Chemie (Germany), OCI (South Korea), Hemlock Semiconductor Corporation (USA), REC Silicon (Norway-USA), SunEdison inc. (USA), and the research centers such as Carnegie Mellon University, Iowa State University (USA), Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS (French), Tohoku University (Japan), University Stuttgart (Germany), University of Basel (Swiss), Dutch Institute For Fundamental Energy Research (Holland), Telemark University (Norway), Moscow state university and Kazan federal university, Nijegorod state university, Tomsk state university, Institute of physics of semiconductors Siberian filial of Russian Academy of science (Russia), National technical university (Ukraine), Institute of Ion-plasma and laser technologies Uzbek academy of science, Tashkent state technical university (Uzbekistan) have begun to actively develop and use a monosilane technology of polycrystalline silicon.

⁶ Review of international scientific researches was done based on theme of the dissertation Ch. Roselund "SunEdison begins production of electronic grade polysilicon using fluidized bed reactor technology". PV magazine, 10/2014, <http://www.pv-magazine.com>; Jens Ulltveit-Moe. REC Silicon – Nordic Energy Summit 2016, Oslo, 17 March 2016, <http://hugin.info/136555/R/1995001/734790.pdf>; Ch. Roselund "The slow grind of FBR polysilicon" PV magazine, 09/2015, pp.89-91, www.pv-magazine.com; Ran Fu, Ted L. James, and Michael Woodhouse. Economic Measurements of Polysilicon for the Photovoltaic Industry: Market Competition and Manufacturing Competitiveness IEEE Journal of photovoltaics, Vol. 5, No. 2, 2015, pp.515-524; Wataru Shindo, Tadahiro Ohmi. Ion energy, ion flux, and ion mass effects on low-temperature silicon epitaxy using low-energy ion bombardment process. J. Appl. Phys. 79 (5), 1996, pp. 2347-2351; S. N. Chebotarev et al. Features in the Formation of Ge/Si Multilayer Nanostructures under Ion Beam Assisted Crystallization Technical Physics Letters, 2013, Vol. 39, No. 8, pp. 726–729; А.С. Пашенко и др. Особенности легирования сурьмой в процессе ионно-лучевой кристаллизации кремния. Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 4, с.553-556; T.S. Pergova et al. Strain, composition and crystalline perfection in thin SiGe layers studied by Raman spectroscopy. Thin Solid Films, v.517 (2008) pp.265–268; D. Appy, H. Lei, Y. Han, C. Wang, M. C. Tringides, D. Shao, E. J. Kwolek, J. W. Evans, P. A. Thiel. Determining whether metals nucleate homogeneously on graphite: A case study with copper. Phys.Rev.B.90.195406 (2014); Novel Silicon Based Technologies. By editors: Roland Levy, Springer, (2012), DOI 10.1007/978-94-011-3430-9 and the other sources.

In a world on the area of development of polysilicon production by monosilane technology, and the formation of complex heterostructures and other silicon structures using methods of ion stimulated obtained a number of results, including the following: developed a vibrating fluidized bed reactor operating at high pressures and low temperatures (SiTec Applied Research, Germany); achieved a sharp reduction in energy consumption in the production of granular polycrystalline silicon in a fluidized bed reactor (REC Silicon, USA) developed a process for producing granular electronic grade polysilicon from monosilane in a fluidized bed reactor (SunEdison inc, USA.); reduced the stress of the silicon structures at the molecular beam epitaxy (MBE) by ion stimulation and control of growth processes and formed intermetallic layer with increased hardness in ion-activation of electron beam physical vapor deposition (Stuttgart University, Germany); determined the effectiveness of the impact of the ionic component in the nucleation process at a degree of ionization of the flow of 10^{-4} (Iowa State University, USA); was developed the physical processes that occur under ion irradiation surface growth alloyed wide range of silicon layers of impurities in the method of molecular beam epitaxy, and developed the physical basis of the impurity doped silicon layers and layers of silicon-germanium solid solution in a low-energy ion irradiation (Nizhny Novgorod State University, Russia).

Nowdays, the development of new effective technologies for the synthesis of monosilane, and the ion-stimulated methods of creating structures based on semiconductors and metals is conducted a number of studies, including the following areas: reduction of specific energy consumption in the preparation of the granular silicon from monosilane in the fluidized bed reactor; development of environmentally safe and high efficient monosilane technologies; study of ion-stimulated nucleation of graphene on metal surfaces; the formation of the passivation layer by ion-stimulated method of monosilane for structures of high-performance solar cells based on silicon *n*-type and obtained important experimental and theoretical results.

Degree of study of the problem. The scientist of Silicon Solar Inc. (USA) developed a method of monosilane production from triethoxysilane with catalyst $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Patent WO042445A2, 2008) where the reagent conversion was achieved close to 100%. Showa Denko K.K. (Japan) also achieved the maximally high results for trialkoxysilane conversion (JP2008281206, US20110200513); however, the result was achieved for trimethoxysilane only. From 2000 to 2010 Momentive Performance Materials Inc. (USA) patented several technologies of triethoxysilane synthesis with catalysts on the basis of Cu_2O , CuCN and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Patents US7429672, US7339068, US7652164); however, all the reactions run in a continuous-cyclic mode. Such a mode means that the reagent feeding is realized periodically; the reaction after the induction period runs non-continuously and then stops. The problem of induction period of direct reaction of metallurgical silicon and low spirits restrains commercial application of this technology. Therefore, development of an effective monosilane technology for polysilicon production remains an actual problem.

The ions for activation of surface processes, particularly for formation of silicon-based structures, have been used for a long time. The scientific group from Stuttgart University (Germany) applies ions for stimulation of the growth processes of molecular-beam epitaxy (E.Kasper and others) and electron-beam deposition of vapor (K.Maile, A.Lyutovich). K.Nordlund and F.Dzhurabekova (Helsinki, Finland) are actively engaged in the study of radiation effects, changing radically the properties of materials based on the interaction of ions with solids.

The ion-stimulated methods are successfully developed and used for studies and applications by the scientific group from Nijniy Novgorod (Russia). The studies of the physical processes under ion irradiation of the silicon surface implanted with different impurities and the development of physical fundamentals for impurity doping of silicon layers and those of solid solutions silicon-germanium under low-energy ion irradiation are carried on by the scientific group of Shengurov V.G. Irradiation of crystalline silicon with super-high doses of rare gas leads to formation of a new allotropic form of silicon (Mishin A.I.). The formation processes of nanostructural systems composed of silicon nano-inclusions in an amorphous Si matrix are actively studied by Trushin S.A. In most cases the researchers use special sources of ions to make an effect on the growth surface in molecular-beam epitaxy, for example the group of Dvurechenskiy A.V. (Novosibirsk) studies self-organization of Ge nano-islands on silicon under pulse irradiation with a beam of low-energy ions. Despite the success achieved, for many proposed methods to be realized it is necessary to have complicated systems of ion sources that can be incompatible with standard equipment of high-vacuum deposition, particularly set-ups of molecular-beam epitaxy. Therefore, developments of methods of ion generation by electron-beam evaporation for activation of the surface processes are of great demand.

Connection of the dissertational research with the plans of scientific research works. The dissertation research is carried out according to the plan of scientific and technical work of the Institute of ion-plasma and laser technologies in the framework of research projects FA-A4-F057 «Development of technological scheme of polysilicon production» (2015-2017), A4-FA-F172 «Development of technology of production of thin-layer, granulated and volume crystals of silicon from monosilane» (2012-2014), FA-A15-F126 «Development of technology and equipment for production of polycrystalline silicon» (2009-2011), FA-F2-F097 “Study of growth processes of nano-islands and centers of crystallization of organic and inorganic materials” (2007-2011), bilateral projects under Intergovernmental agreement about scientific-technical cooperation between the Republic of Uzbekistan and Germany USB001/99 “Application of ion beams in molecular-beam epitaxy” jointly with Stuttgart University (1999-2001), UZB02/002 “Formation of protective covers on reinforced carbon substrates by methods of chemical vapor deposition (CVD) and ion-activated physical vapor deposition (IA PVD)” (2003-2005), UZB 01/007 “Relaxation control in SiGe/Si heterostructures under in-situ ion bombardment for ultraspeed field transistors” (2007-2009).

The purpose of the research is to develop a monosilane technology of polysilicon production and ion-stimulated methods for creation of silicon structures.

To achieve the purpose the following **tasks of the research** were formulated:

to develop of an effective technology of alkoxyasilane synthesis by way of exclusion or minimization of an induction period of the direct reaction of metallurgical silicon and ethyl alcohol;

to search of ways of continuous activation of reaction medium in alkoxyasilane synthesis and exclusion of accumulation of non-desirable impurities that can be catalysts of the side reactions in the reaction zone;

to develop catalyst preparation for catalytic disproportionation of triethoxyasilane based on local raw materials;

to develop of a monosilane technology of polysilicon production on the basis of the alkoxyasilane process;

to develop and create of an experimental set-up for practical realization of monosilane technology of polysilicon production;

to develop of a method of separation and control of charged particle flows with the help of ions generated under electron-beam evaporation for control and management of the processes on the growth surface;

to study of the processes of silicon doping under low-energy ion irradiation during the growth;

to study of a possibility of controlling the relaxation of mechanical stresses in super-thin heterostructures silicon-germanium with the use of silicon ions during the growth;

to study of the formation processes of high-density and small-sized monocrystalline nano-islands with the use of ions under molecular-beam epitaxy and determination of optimal conditions for maximal density and minimal size of nano-islands to be achieved;

to study of thermovoltaic properties of silicon film *p-n* structures produced under ion-stimulated vacuum deposition;

to study of a possibility of creating the intermediate layers by the ion-stimulated method for adjusting of thermal barrier coatings.

The objects of the research are silicon crystals, silicon-organic compounds (tri- and tetraethoxyasilanes), silicon compounds with hydrogen (silanes), epitaxial thin-film and multi-layer structures based on silicon etc.

The subject of the research is the physical-chemical processes of synthesis of organic and hydride compounds of silicon, crystal growth, epitaxy growth and ion-stimulated processes of layer and cover formation.

The methods of the research are scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscopy (STM), Raman and Fourier transform infrared spectroscopy (*FTIR*), gas chromatospectrometry and mass spectrometry with inductively coupled plasma (*ICP-MS*).

The scientific novelty of the research consists of the following results:

developed a technology of alkoxyasilane synthesis on the basis of direct reaction of metallurgical silicon and alcohol. The technology is high selectivity

relative to the main product (over 95%) and has a high degree of conversion (close to 100%);

excluded, for the first time, an induction period of the direct reaction of metallurgical silicon and ethyl alcohol, which allowed the technological process to run in a continuous mode;

proposed and realized a method of continuous activation of the reaction medium in alkoxysilane synthesis by way of removing the soluble impurities together with a solvent excess through a porous ceramic membrane;

developed a monosilane technology of polysilicon production with the use of alkoxysilanes.

the absence of aggressive precursors and reaction intermediate products in the synthesis process allows a high degree of monosilane purity for single stage distillation;

proposed a new method of catalyst preparation for catalytic disproportionation of triethoxysilane. Sodium ethylate prepared in a medium of tetraethoxysilane, as a result of interaction of metallic sodium and absolute ethyl alcohol, has high activity and is easily regenerated owing to which the process of monosilane synthesis can be performed at room temperature in continuous mode;

developed and created an experimental set-up for polysilicon production on the basis of the monosilane technology where the new technology was successfully tested and all the proposed technical solutions were realized;

proposed a method of separation and control of charged particle flows and an device for its realization, which allowed the ions generated under electron-beam evaporation to be used for control and management of the processes on the growth surface;

increasing doping level reached to 10^{19} cm^{-3} by ion-stimulated antimony atoms embed in the crystal lattice of the silicon during the growth;

proposed and realized a method of ion-stimulated relaxation of stresses in Si/Ge heterostructures during the growth;

it was found that the formation of germanium nanoislands on the silicon surface by ion-stimulated molecular beam epitaxy maximizing the density and narrowing of the size distribution function is achieved at 200eV an energy of ions;

it found that at temperatures above 500K the thermovoltaic properties of thin film silicon p-n structures obtained by the ion-stimulated by vacuum deposition is manifested;

proposed a method of creation of intermediate layers with chemical affinity and gradient transition for adjustment of thermal barrier coatings by the ion-stimulated method.

Practical results of the research:

It has been found a chromatography that when water in the alcohol increases more than 0.02% may occur side reactions during the synthesis of organosilicon connections tri- and tetraethoxysilane;

Was established using the simulation program SIMION 6 that when approaching ion probe with dimensions 30x30x35mm to position of the substrate

does not change the state of equipotential surfaces between the flow source and substrate;

It has been found that due e-beam evaporator where crucible was loaded with Ti and Al in a ratio of 10: 1 in the upper part of the crucible a layer composed of many particles with sizes ranging from 5 microns to 20 microns has been formed and X-ray structural analysis revealed that its composition comprises mainly of intermetallic $TiAl_3$;

It has been found that vaporizing the layer consisting of particles of $TiAl_3$ by electron beam can be increased a share of intermetallics in proportion 2.5 in the layer growth by ion-stimulation.

Reliability of the obtained results is confirmed by the fact that modern methods and approaches of material science and physical electronics have been used for the studies. The experimental conditions have been thoroughly analyzed. For every stage of work the modern analytical equipment with high accuracy has been used. The experimental results have been scrupulously processed. The results obtained and the conclusions are in good agreement with other authors' theoretical and experimental works devoted to physical-chemical mechanisms of synthesis and film growth.

Scientific and practical values of the research results. The theoretical significance of the study results of this dissertation lies in revealing the mechanisms of operation of one-chlorine-based catalyst in heterogeneous catalysis and sodium ethylate in catalytic disproportionation. The knowledge obtained in the course of the work implementation allowed better understanding of the physical-chemical processes of synthesis and selection of optimal conditions for chemical reactions in the required direction. The revealed mechanisms of the ion effect on the growth surface will be useful for prediction of some parameters of formed structures.

Practical significance of the developed monosilane technology is that this technology allows a significant decrease in cost price of the products and an increase in its competitive ability at the world market. Important practical significance has a method of separation and control of charged particle flows and an apparatus for its realization. The proposed method and created device has no analogs in the world and fully compatible with the equipment of molecular-beam epitaxy. Potentially this device can be used for each of the high-vacuum and ultrahigh-vacuum installations of growth where there are electron-beam evaporations. The direct economic effect of the applied development is formed by saving the funds for purchase of ion sources and complicated electronic systems of ion source control. Besides, the operating costs are minimized.

Application of the research results. Due the process of developing of monosilane technology of polycrystalline silicon, and ion-stimulated methods of creation of silicon structures:

on the basis of the new developed technology of alkoxysilanes synthesis by direct reaction metallurgical silicon and alcohol were received 7 patents in seven countries: «A method for preparing trialkoxysilane» (IAP05023, 31.03.2015, Uzbe-kistan), «A method for preparing trialkoxysilane» (US9156861, October 13,

2015, USA), «A method for preparing trialkoxysilane» (JP5836489, Dec. 24, 2015, Japan), «A method for preparing trialkoxysilane» (EP2754664, July 16, 2014, EU), «A method for preparing trialkoxysilane» (TW201339094, October 01, 2013, Taiwan), «A method for preparing trialkoxysilane» (CN103797018, May 14, 2014, China), «A method for preparing trialkoxysilane» (KR101422080, July 16, 2014, Korea Republic). Simultaneous application of technical solutions such as milling of silicon in a solvent medium, dosed feed of suspension into the reactor, removing excess of solvent together with dissolved therein impurities and excluded the induction period provides maintain a constant amount of silicon, catalyst, and solvent in the entire period of a synthesis process and ultimately implement fully continuous process of alkoxy silane synthesis;

on the basis of the new developed technology of monosilane synthesis by catalytic disproportionation of trialkoxysilanes were received 7 patents in seven countries: «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (IAP05179, 31.03.2016, Uzbekistan), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane», (US9278864, March 8, 2016, USA), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (JP2015535802, December 17, 2015, Japan), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (EP2905258, August 12, 2015, EU), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (TW201425222, July 01, 2014, Taiwan), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (CN104797527, July 22, 2015, China), «A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane» (KR101532142, June 26, 2015, Korea Republic). The proposed technical solutions the separation of the products of alkoxy silanes synthesis, trialkoxysilanes selection, preparation of the catalyst and purification of monosilane provide deep purification of trialkoxysilane and monosilane in a short manufacturing cycle, increasing the productivity of the process and the implementation of a continuous process;

on the basis of the developed method of separation and control the flow of charged particles and device for its implementation - ion probe received a patent “A method of separation and control the flow of charged particles and device for its implementation” (IAP 02958, 29 Dec., 2005, Uzbekistan). With the help of the proposed solutions: increased the doping level of antimony atoms embed in a silicon crystal lattice by ion-stimulated method during the growth; carried out an ion-stimulated relaxation of stresses in the heterostructures, and experimentally demonstrated the possibility of controlling the degree of stress relaxation in heterostructures; it was formed an array of germanium nanoislands on the silicon surface by ion-stimulated molecular beam epitaxy, and the increase in density and narrowing of the size distribution function under ion irradiation was shown; it was found the expression at temperatures above 500K thermovoltaic properties of film silicon p-n structures obtained by the ion-stimulated vacuum deposition; created an intermediate layers with a chemical affinity and gradient transition to adjust of thermal barrier coatings by ion-stimulated method.

the development of monosilane technology of polycrystalline silicon and the establishment of the experimental plant was attracted foreign investment from South Korean company OCI in the amount of 500,000 US dollars. (Act of

06.12.2012, on the completion of the Contract between the Institute of ion-plasma and laser technologies and OCI Company from 17.08.2010 years). Beside the interest one of the leading companies and one of the top three largest producers of polysilicon, confirming the high level of development, attracted investment allowed to create a new innovation technology and the installation, and equipped a laboratory with modern devices and equipments;

an agreement on granting a license for an invention patent IAP 02958 the "Method of separation and control the flow of charged particles and device for its realization" (The contract is registered in the AIS Uzbekistan №SIP 4/2016 from 01.04.2016, "Rasmiy Ahborotnoma", No.5 (181), 2016, p.238). This license agreement allows the possibility of application the development in production, and also the implementation of high-tech products in the internal and foreign markets.

Approbation of the research results. The main results of the dissertation study have been reported and discussed at republican and international conferences on physical electronics UzPEC-3, UzPEC-5, IPEC-5, IPEC-6 (Tashkent 1999, 2002, 2005, 2009, 2013), International Conference on Plasma Surface Engineering, (Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2008); problems of fundamental and applied physics (2006, 2010, Тошкент); International Workshop "Recent Advances in the Physics of Low-dimensional Nanoscale Systems" (2011, Tashkent); at international conferences "Science on Polymers: contribution to innovation development of economy" (Tashkent, 2011), IX Conference on actual problems of physics, materials science and silicon diagnostics, nanoscale structures and devices based on it "Silicon-2012" (2012, S.-Petersburg); X Conference on actual problems of physics, materials science and silicon diagnostics, nanoscale structures and devices based on it "Silicon-2014" (2014, Irkutsk), and at the seminar of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (15.04.2016), and at the seminar of the Scientific Council on Award of Scientific Degree of Doctor of Sciences 16.07.2013.FM/T.12.01 at the Physical-Technical institute, Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies and Samarqand state University (09.06.2016.).

Publication of the research results. The dissertation results were published in 68 scientific works that fully reflect the dissertation content. Of them, 13 papers in journals including 11 in reviewed international ones, 15 patents including 12 foreign ones, 36 abstracts in Proceedings of international and republican conferences.

THE MAIN CONTENT OF DOCTORAL DISSERTATION AS A SCIENTIFIC REPORT

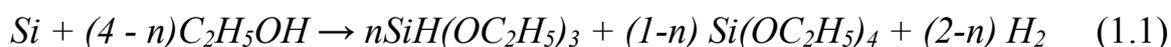
In the introduction of the dissertation, the topicality and relevance of the research are substantiated, the aim and objectives of the research, its object and subject are formulated, its conformity with the priorities of development of science and technology of the Republic of Uzbekistan is shown, the scientific novelty and practical results of the study are described, the theoretical and practical significance of the obtained results are revealed, a list of introducing the research results into practice, published works are provided.

1. A monosilane technology of polysilicon production

Production of polycrystalline silicon from monosilane is a promising way. Monosilane under normal conditions is a gas with a boiling point -112°C . At temperatures above 700°C and monosilane decomposes rapidly on silicon and hydrogen, which is the basis for the production of high purity silicon. Silane as compared with traditional technology trichlorosilane has several advantages: low decomposition temperature of monosilane and lower energy consumption; the reaction products are no aggressive chemical agents that reduce the purity of silicon; a significant difference in physical and chemical properties of the silane and other compounds allows for more effective purification of monosilane from the most harmful impurities; besides himself monosilane and mixtures is a commercial product, necessary for the manufacture of semiconductor devices, including the release of solar cells made of amorphous silicon. However, this technology has drawbacks. Traditional methods of production of monosilane are quite complicated, which leads to the high cost of high-purity monosilane for the semiconductor industry. Alkoxysilane process for producing monosilane is one of the promising methods, which are designed to replace traditional trichlorosilane polysilicon production technology.

1.1. Technology of alkoxysilane synthesis

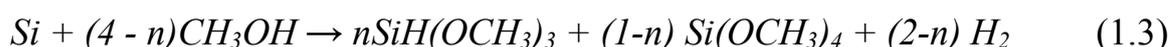
A direct reaction of metallurgical silicon and ethyl alcohol runs according to the following scheme:



where n is from 0 to 1. And the maximal selectivity to triethoxysilane $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ is achieved with $n = 1$ and the equation (1.1) becomes:



Equations (1.1.) and (1.2) are also valid for other alcohols with C_2H_5 substitution of the corresponding radical R; for example, replacement of C_2H_5 by CH_3 leads to the equations:



and



Moreover, increasing the number of carbon atoms in R reduces the reaction ability of alcohols. Therefore, all the technical solutions useful for reactions with ethyl alcohol a priori are also operable for methyl alcohol.

For a long time the development and application of the alkoxysilane method was restricted by the presence of an induction period of the direct reaction of

metallurgical silicon and low alcohols. As a result, the reactions were carried out, at best, in a continuous-cyclic mode for low reaction rates, and the process consumes a lot of energy per unit of product.

As known, the induction period of the direct reaction of metallurgical silicon with alcohol can be from several hours to tens of hours. The main cause of the induction period is an oxide film on the silicon surface due to rapid oxidation of silicon with atmospheric oxygen. In order to reduce the induction period duration an additional step of reaction medium activation was proposed to be introduced into the alkoxysilane synthesis process [Pat.US 5783720] where the activation is made at temperatures up to 400° C and hydrogen and nitrogen are proposed to be used as an activating agent. The authors state that the activation process in practice takes much time from 5 to 10 hours, which affects the technology efficiency. To shorten the induction period, silicon in form of powder was recommended to be preliminary treated with hydrofluoric acid to remove an oxide film from the surface of particles [Pat. JP511692, Pat. US5177234]. These solutions lead to additional complications because after treatment with hydrofluoric acid the silicon powder must be cleaned and dried in an inert atmosphere, which dramatically complicates the synthesis process. Some papers proposed to make the activation of the reaction mass by holding it at higher temperature in the atmosphere of nitrogen, argon and others [US5177234, US4727173] and to preliminarily mix silicon with a catalyst in the inert atmosphere for 8 hours [US4487949]. To activate silicon before synthesis, haloids: chlorinealkily, hydrogen chlorides, ammonium chlorides [US5177234] or NH_4HF_2 [ER517398] were proposed to be introduced.

It should be noted that introduction of substances such as haloids or alkylhaloids into the reactor before synthesis, there is an additional operation of cleaning of the target product from these impurities, for example by distillation, which reduces productivity and complicates the technology of alkoxysilane production. Thus, the analysis shows that there is no clear understanding of the causes and nature of the induction period during the direct synthesis of alkoxysilanes, especially when there are no effective solutions of this problem. The proposal of additional reagents to be used in synthesis naturally requires their removal from the final product, but it leads to additional operations in the manufacturing process, which complicates the technology of alkoxysilane production and inevitably increases the cost of the final product.

We have proposed to exclude the causes of this problem – no oxide film formation on the surface of just ground particles of silicon during the milling process. There is also a problem of moisture. The point is that the silicon powder is very hygroscopic and intensively absorbs moisture from the environment. In the reaction this moisture behaves, on the one hand, as a factor blocking the start of the target reaction and, on the other one, causes undesirable side reactions. Thus, the preparation of silicon in a protective environment, in our case in a solvent, eliminates not only from oxide film formation, but also from excess of moisture in the reaction medium.

It is also known that besides the main reactions of alkoxysilane synthesis in the reactor there are side reactions leading to formation of oligoalkoxysiloxane,

water and other by-products that are gradually accumulated in the reaction medium and reduces the process rate [US5783720, JP511692, US6090965, US4931578]. Many of these side reactions are catalyzed by metals, most of which is present in initial silicon as impurities. The used silicon mass comprised by initial silicon, impurities and alkoxyisiloxane is accumulated in the reactor, which reduces the reaction rate. These processes make it necessary to regenerate the solvent for further use in the synthesis of alkoxyisilanes.

Thus, a key challenge in the practical implementation of the alkoxyisilane process is to develop a method allowing the synthesis reaction with high conversion in silicon and alcohol, regulation of a composition of the reaction products and multiple recovery of solvent and its reuse. This problem can be solved by eliminating or minimizing the induction period of the synthesis reaction, activating the reaction medium, simplifying the technology and running the reaction of alkoxyisilane synthesis in a continuous mode.

As a result, a new technology of alkoxyisilane synthesis by direct reaction of metallurgical silicon and low alcohols (methanol or ethanol) has been developed. The physical basis of the proposed technical solutions of how to activate the reagents is that the milling of raw silicon is performed in the environment of a high boiling solvent, not in the air, which makes it possible to avoid a layer of natural oxide SiO_x inevitably formed on the surface of just ground particles of metallurgical silicon during their contact with atmospheric oxygen. This reaction runs at any temperature, including room one, and is independent of chemical purity of silicon. A scheme of the alkoxyisilane synthesis process is presented in Fig. 1.1. and General view of the experimental setup for the implementation of the process of synthesis of monosilane is presented in Fig. 1.2.

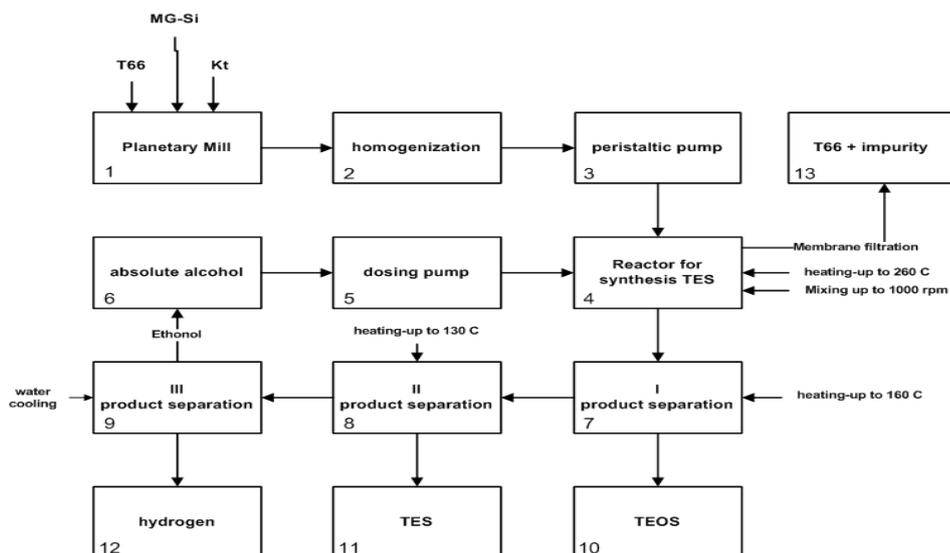


Figure 1.1. A scheme of the process of triethoxysilane synthesis by direct reaction of metallurgical silicon and ethanol

The alkoxyisilane synthesis technology includes the following processes: preparation of technical silicon and catalyst, preparation of absolute alcohol, the

direct reaction of silicon and ethanol in the presence of a catalyst to synthesize ethoxysilanes, separation of alkoxy silanes.

In general, a new solution is that the process of silicon and catalyst milling up to a size of particles 30-100 micrometers is performed in a protective environment, namely in a solvent medium, in our case Terminol 66. Milling is performed with a planetary ball mill. Further, a suspension with silicon and catalyst in predetermined proportions feeds into the reaction chamber. There is a homogenizer in the scheme of triethoxysilane (TES) synthesis to stabilize the composition and mechanically activate a mixture of catalyst and silicon. Dosing suspension feed into the reactor is realized with a peristaltic pump.

The reactor is equipped with a four-tier blade mixer with the speed of rotation up to 1000 rpm, electric heating up to 260°C, and inlets for suspension and absolute alcohol feeding. The reactor is also equipped with flanges where the membrane filter for removal of extra solvent with impurities is mounted. The filter is the ceramic disk with the average sizes of pores about 5 μm. Filtration is made by the difference of pressures created by a vacuum pump. These solutions allowed excluding the induction period of the reaction of triethoxysilane synthesis. The copper monochloride CuCl was used as a catalyst.



Fig.1.2. General view of the experimental setup for the implementation of the process of synthesis of alkoxy silane

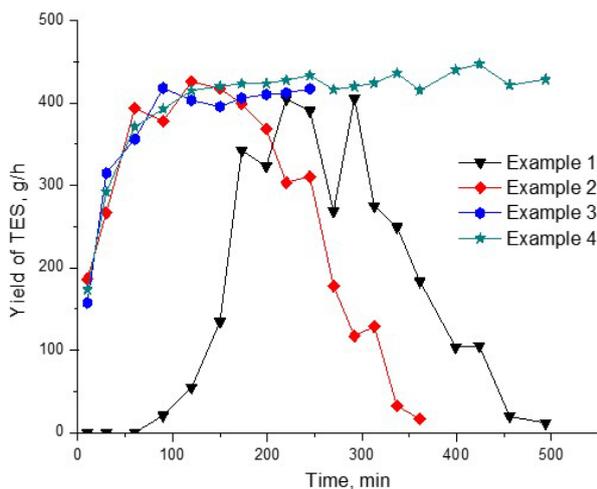


Fig. 1.3 illustrates the examples of technology operation with ethanol.

Fig 1.3. The dependence of the reaction rate on duration of triethoxysilane synthesis process

In order to compare the results, in the first case, metallurgical silicon (purity 99%) was ground under normal

conditions, i.e. by a dry method to a size of particles up to 30-100 microns, and loaded with a catalyst into the reactor, after reaching a temperature of 240° C of the reaction mixture, alcohol - absolute ethanol was fed to the reactor with the rate of about 600 ml per hour. At the moment of appearance of the liquid product from the reactor and then every 30 min the samples were taken. Analysis of the samples with a gas chromatograph Agilent® GC 7890A showed that the triethoxysilane synthesis reaction of metallurgical silicon and ethyl alcohol began only 150 minutes after alcohol feeding, and its intensity gradually increases (Fig. 1.3, Curve 1), then the reaction damped at 500 minutes after the beginning of the alcohol feeding. Selectivity in triethoxysilane was 70%.

The second experiment was carried out under the same conditions as in the first one, but with the fundamental difference in environment of reagent preparation. Milling of metallurgical silicon was made by a wet method directly in the solvent environment - THERMINOL® 66. During the milling process a catalyst was introduced into the suspension. The synthesis reaction started at the beginning of the tenth minute after the alcohol feeding into the reactor and the reaction rate increased for the first 60 minutes (Fig. 1.3, Curve 2). The reaction rate of triethoxysilane synthesis began to decrease after 180 minutes of the process, and the reaction completely damped at 260 minutes after the start of the alcohol feeding. Selectivity in triethoxysilane was 94%. The reason for the reaction damping in this case is complete consumption of silicon loaded in the beginning of the synthesis process.

In the third experiment under the same conditions the silicon consumption was compensated by silicon feeding into the suspension according to the formula:

$$m_{Si} = k_1 \cdot m_{TES} + k_2 \cdot m_{TEOS}, \quad (1.5)$$

where m_{TES} is the mass of triethoxysilane, m_{TEOS} is the mass of tetraethoxysilane obtained in units of time as a result of the direct reaction k_1 and k_2 are the coefficients taking into account consumption of silicon in the synthesis of tri- and tetraethoxysilane, respectively. In this case, $k_1 = 0.171$ and $k_2 = 0.135$. The synthesis reaction started nine minutes after the beginning of the alcohol feeding into the reactor, the reaction rate increased for the first 90 minutes and then stabilized (Fig. 1.3, Curve 3) at 400 g/h of triethoxysilane. The reaction was deliberately stopped at the 250th minute after the start of alcohol feeding because of the appearance of an abundant mass of foam in the reaction products. Feeding of additional amounts of solvent in the suspension resulted in increasing the reaction mass in the reactor, which caused foam formation. Selectivity in triethoxysilane was 93%.

In the fourth case, we have implemented all the proposed technical solutions for the alkoxysilane synthesis process: 1) silicon milling in a protective environment, 2) continuous compensation of silicon consumption, 3) continuously removal of excess solvent through the porous ceramic membrane mounted on the reactor wall. The synthesis reaction started ten minutes after the start of the alcohol feeding into the reactor, the reaction rate sharply increased for the first 60 minutes,

then after the ~120th minute there was a slow growth, and further the rate stabilized (Fig. 1.3, Curve 4). For 500 minutes of continuous feeding of the suspension consisting of 600 g of silica and 1200 g of solvent - THERMINOL® 66 into the reactor, 3380 g of triethoxysilane and 141 g of tetraethoxysilane were obtained. Selectivity in triethoxysilane was 96%.

After filtration and cleaning, the solvent is returned to the technological process. Analysis showed that the impurity composition of filtercake solvent corresponds to that of initial metallurgical silicon. It can be concluded that the impurities in the initial silicon particles (solid phase) go to the solvent (liquid phase) and they are removed as the excess solvent through the membrane pores. The size of the pores in the membrane was 5 microns. The loss of silicon after removal of the excess solvent was less than 1%.

1.2. Synthesis of monosilane by using alkoxysilanes

The procedure described in the previous section - alkoxysilanes synthesis technology is the basis for the development of technologies of monosilane synthesis, which is the next step in the way of development silane technology of polycrystalline silicon.

As a result of studying the processes of monosilane synthesis by catalytic disproportionation, also analysis of the literature and patent data identified the following factors that impede to the effective implementation of the process:

- desire to purification of triethoxysilane obtained by the direct reaction of metal silicon and alcohol up to 99.999% purity requires complicated multi-stage process and equipment;

- catalysts proposed for disproportionation process are or especially dangerous substances (for example, tert butoxide) or have low activity, requiring much time for the process flowing and reducing its effectiveness;

- monosilane purification is carried out in a multistage process and as result, it leads to complication of structure of the equipment and increases production costs;

- monosilane synthesis process is a batch process.

Studies have primarily were aimed to solving these problems. As a result, we developed a new technology of synthesis of monosilane without these disadvantages and experimental installation of its implementation (fig.1.4).

Monosilane synthesis by catalytic disproportionation of triethoxysilane is as follows:



After separation of ethoxysilanes in special columns, triethoxysilane is collected in a special container; from this container triethoxysilane goes to the adsorber by dosing pump. A degree of triethoxysilane cleaning with the real temperature of the adsorber reaches >99.99% that is sufficient for monosilane synthesis.

Sodium ethylate was used as a catalyst. Sodium ethylate quickly captures moisture from the air atmosphere. Even the standard samples of sodium ethylate

from Sigma-Aldrich delivered in a special container under inert gas protection forcedly contact with atmosphere air when the samples are loaded into a reactor and partially lose their activity. Therefore, the sodium ethylate preparation was proposed to be performed before its use in a protective environment of tetraethoxysilane. For a catalyst to be prepared, metallic sodium with purity of at least 99.9% is slowly dissolved in absolute ethanol alcohol taken in an excess amount exceeding the stoichiometric one by 5 times. After full dissolution of sodium, tetraethoxysilane is added to the solution, then ethyl alcohol is distilled off and the solution of just prepared sodium ethylate in tetraethoxysilane goes to the reactor for monosilane synthesis. The environment of tetraethoxysilane fully protects the catalyst surface from atmospheric moisture with its initial activity.



Fig.1.4. General view of the experimental setup for the implementation of the process of synthesis of monosilane

The catalytic disproportionation of triethoxysilane is performed in a reactor where the catalyst solution - sodium ethylate dissolved in tetraethoxysilane in 1:15 proportions - is fed from the bottom. The ratio of catalyst solution and triethoxysilane in our experiments was between 1:10 and 1:20. The use of just prepared sodium ethylate as a catalyst makes it possible to reduce the contact time more than 5 times. The monosilane synthesis reaction was performed at a temperature ranging from 0 to 50 C at a pressure of 1 to 2 bar. Sodium ethylate from Sigma-Aldrich was used for comparison. The results obtained under different conditions of monosilane synthesis are shown in Table. 1.

The results showed the high efficiency of the just prepared catalyst of sodium ethylate.

Table 1
The experimental results of monosilane synthesis

Sample	Catalyst	Temperature, °C	The reaction period, min	Conversion of triethoxysilane, %
1	Sodium ethylate of Sigma-Aldrich	50	150	95%
2	Sodium ethylate, freshly prepared	50	30	100%
3	Sodium ethylate, freshly prepared	Room temp.	30	> 99%, marks
4	Sodium ethylate, just prepared	0	90	> 95%

Further, for realization of the continuous process of synthesis, triethoxysilane was fed into the reactor at the constant rate of 200 mL per hour with a dosing pump GRUNDFOS® DME 60-10 AR. Gas-chromatographic control of the samples from the reactor showed that the content of triethoxysilane in the reaction mixture remained constant within $\pm 5\%$. Gaseous monosilane was continuously withdrawn into the collector where it was condensed on the collector walls cooled by liquid nitrogen. Moreover, at the reactor outlet gaseous monosilane passed through an adsorption trap where it was freed from ethoxysilane vapors. From the collector liquid monosilane was directed to further purification on the absorber where triethoxysilane cooled below -140°C was used as an absorbent. The contact time in the absorber was 15 minutes. Then monosilane was separated from triethoxysilane at -80°C . Purified monosilane was directed into a reservoir for accumulation.

Thus, the proposed technical solutions for the monosilane synthesis allows:

- increasing the productivity of the technological process by reducing the contact time of the reactants more than 5 times;
- maximizing the conversion of triethoxysilane;
- ensuring the monosilane synthesis reaction in a continuous mode with the high and stable rate of synthesis.

1.3. Growth of polycrystalline silicon by monosilane

Monosilane was directed from the collector to the reactor through the gas distribution system for growing the rods on the surface of seeds made of high-purity silicon. A pyrolysis method - thermal decomposition of monosilane - was used to obtain polycrystalline silicon. The process follows the following scheme:



Thermal decomposition of monosilane starts at a temperature of 450°C and reaches 100% decomposition of molecules at 950°C . The rod temperature is given by direct resistive heating of the silicon rod - seed. The optimal temperature is 850°C for which the rate of crystal growth was $0.4 \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$ and monosilane

conversion was above 99%. At higher temperatures the homogeneous formation silicon particles begins, which leads to loss of monosilane.

For indirect estimation of monosilane purity and polycrystalline silicon quality the silicon substrates for epitaxy were placed in the pyrolysis reactor. The resistivity of silicon films grown from monosilane at 750°C was 0.96 ohm per cm.

Polycrystalline silicon from monosilane can be also obtained in fluidized bed reactors. In this case, power consumption can be dramatically reduced and the polycrystalline silicon granules with sizes from 1 to 3 mm can be produced. With a specially designed reactor, the possibility of obtaining polycrystalline silicon granules in a continuous mode is shown. Monosilane in a mixture with hydrogen was supplied into the reactor from the bottom. The initial particles of silicon with the size within the range 63-100 microns were loaded into the reactor from the top. Due to the sharp increase in the growth surface the rate of polysilicon growth increases; due to the continuous removal of ready granules from the fluidized bed power consumption of product unity was sharply reduced.

Thus, a new technology has allowed for the first time realization of the process of monosilane synthesis by a chlorine-free alkoxysilane way in a continuous mode and production of polycrystalline silicon by its thermal decomposition. The high selectivity in main product has been achieved (over 95%), as well as the high conversion of the reactants (over 99%). Simplification of technological equipment has allowed reducing the capital costs for creation of manufacture according to the proposed technology.

2. Ion-stimulated methods of creation of silicon structures

Now there is a great tendency of the using a multilayer compositions consisting of alternating layers of semiconductors, metals and dielectrics of nanometer thickness. A method of molecular-beam epitaxy (MBE) is one of the main methods for creation of such heterostructures; it allows growing thin continuous films perfect in structure and surface morphology. However, elastic deformation and defects when the heteroepitaxial films are formed have an influence on a mechanism of film growth, particularly for great mismatch of the lattice parameters of film and substrate, which makes it difficult to use MBE for producing thin thickness-homogeneous heteroepitaxial films.

The use of ion beams in combination with molecular beams can significantly change the situation, since ions can transmit energy of the atom, the pulse directly on the substrate surface during growth. As known, with the ions it is possible to significantly decrease epitaxy temperature, to create or destroy structural defects with well-controlled parameters of ions in right moment and at right place, to have effect on a mechanism of nucleation and growth of heteroepitaxial films. Theoretical basis of the ion to stimulate growth processes are based on a combination of the two aspects of modern condensed matter physics: theory of epitaxial structure formation and radiation physics of solid. On the surface the main atomic process are adsorption, desorption, surface diffusion and inclusion in a monoatomic chain. It is evident that these known elementary atomic process

along with the influence factors provide a variety of the mechanisms of stimulated growth, which requires, however, development of other methods of analysis allowing consideration of ion-stimulated growth as a whole.

The typical MBE setups have an electron-beam evaporator (EBE), for example for creation of a silicon flow to grow the Si-Ge structures. As known, an electron beam used in EBE to heat a working substance loses its energy while deceleration as a result of different elastic and inelastic processes. Some part of this energy is taken away by in inversely scattered electrons, which reduces the EBE efficiency. The coefficient of inversely scattered electrons η depends weakly on primary electron energy and strongly on the atomic number of elements being in a substance from which the electrons are reflected.

While electron-beam evaporation, the electrons with energy of accelerating voltage 6-10 kV partially ionize the evaporated flow; the cross section of atom ionization is independent of the flow density and a degree of ionization remains constant for a given value of electron energy. These ions will be accelerated to the substrate by applying negative voltage to it. For a traditional arrangement of evaporator and substrate this ion flow has the same spatial distribution as the main flow of material and requires no special scanning along the substrate of large diameter.

2.1. Application of ions generated under electron-beam evaporation as a tool to activate surface growth processes

A method of separation and control of charged particles and an apparatus for its realization has been proposed. The problem to be solved by this development lies in the fact that the direct current measurement is impossible to determine the proportion of positive ions and electrons in mixed streams of particles. For example, under electron-beam evaporation there is such a flow when in the effective space there are both positive ions and electrons reflected from a target; their maximal energy is equal to the energy of primary electrons. In this process the positive ions appear as a result of collisions of electrons with atoms of evaporated materials. The use of these ions as a tool of modification of growing layer properties requires creation of methods and devices for control of ion flow parameters.

Ion source

Using the silicon electron gun as a source for silicon ions no additional ion source is needed and contamination can be prevented. In the area above the silicon melt the flux of evaporated atoms is ionized partially by the interaction with the electron beam, see Fig. 2.1. The probability for a silicon atom to be ionized by electron impact is given by the product of the flux density of the electron beam F_e and the cross section for ionization a . This probability multiplied with the density of evaporated silicon atoms n_{Si} gives the number of ionizations per time and volume g_{ion} , see Eq. (1) and Fig. 2.2.

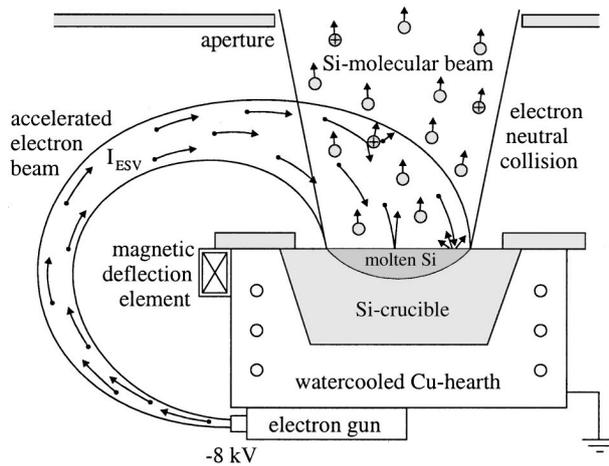
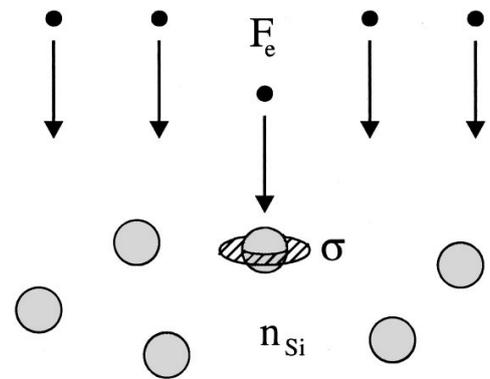


Fig. 2.1. Ionization in the silicon electron beam evaporator

The probability for a silicon atom to be ionized by electron impact is given by the product of the flux density of the electron beam F_e and the cross section for ionization a . This probability multiplied with the density of evaporated silicon atoms n_{Si} gives

the number of ionizations per time and volume g_{ion} , see Eq. (1) and Fig. 2.2.

Fig. 2.2. Impact ionization of silicon atoms with the density n_{Si} and the cross section a by an electron flux F_e



$$g_{ion} = F_e \cdot a \cdot n_{Si} \quad (1)$$

The design and the operating conditions of the e gun (e-beam focusing, acceleration voltage, condition of the silicon crucible) influence evaporation and the generation of ions but the major parameter is the emission current I_{ESV} affecting the flux density of the electron beam F_e as well as the temperature and size of the melt and so the density of evaporated silicon atoms n_{Si} . The e gun also produces different kinds of radiation and a high number of reflected and secondary electrons. These electrons, caught in the magnetic field above the melt,

can affect ion mobility and lifetime. To protect the growth chamber from evaporation and radiation the e gun and crucible are enclosed by a grounded shielding with an aperture pointing towards the substrate, see Fig. 2.3.

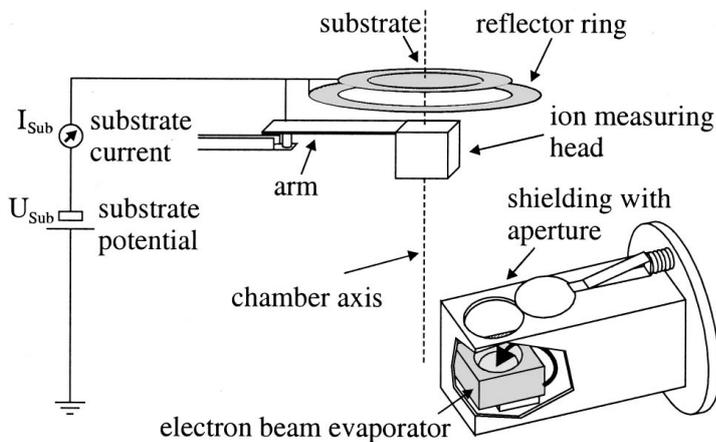


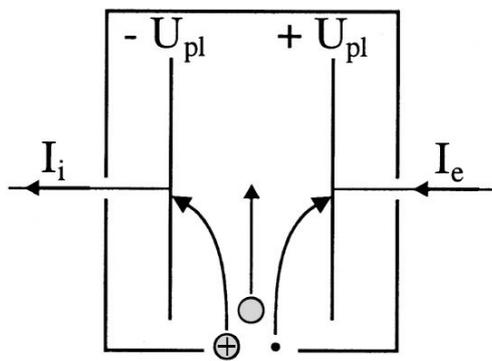
Fig. 2.3. Position of the ion measuring head

Substrate potential

The density of the ion flux impinging on the surface depends on three mechanisms: first the number of generated ions in the e gun (generation), second the probability for an ion to leave the e-gun aperture before recombining or hitting the shielding (extraction), and third the chance for an ion to hit the substrate center (focusing). Extraction, focusing, and the ion energy can be substantially modified by applying a negative voltage U_{sub} to the substrate, see Fig. 2.3. Ion beam focusing and the relative position of substrate and e gun can cause a density distribution over the substrate. The ion flux superposed by electrons from the e gun causes a current I_{sub} that can be measured at the substrate contact during growth. For exact measurements electron and ion currents must be separated.

Ion flux measurement

To measure the ion and electron densities separately a monitoring system was developed and attached in the MBE growth chamber. Silicon atoms, ions, and electrons are separated by electrodes with opposite potential $\pm U_{\text{pl}}$ in a shielded



box, see Fig. 2.4.

Fig. 2.4. Separation of atoms, electrons, and ions in the measuring head

Assuming that every electron and ion hits the electrodes, the densities of ions and electrons are given by the currents on the electrodes I_i and I_e and the area of the aperture of the box.

This monitoring system was mounted in the center position below the substrate, see Fig.2.3. The substrate potential was applied to the box and arm to disturb the electric field as little as possible compared to growth conditions without the monitoring system.

The ion flux impinging on the substrate surface depends on the net rate of ions generated in the electron beam evaporator, on the punch through of the electric field through the aperture for extraction of ions from the source region, and on focussing the extracted ion beam by the applied potential U_{sub} . The generation of ions is restricted to a rather small volume above the molten Si where the evaporated Si atoms may be hit by the magnetically deflected emission current electrons (Fig.1). According to Eq. (1) the generation of ions is proportional to F_e and n_{Si} . The generation of ions can be described in a simple model assuming uniformity in a volume with the base area A of the molten Si and a height h defined by the electron beam deflection. Considering the relations for the emission current I_{ESV} :

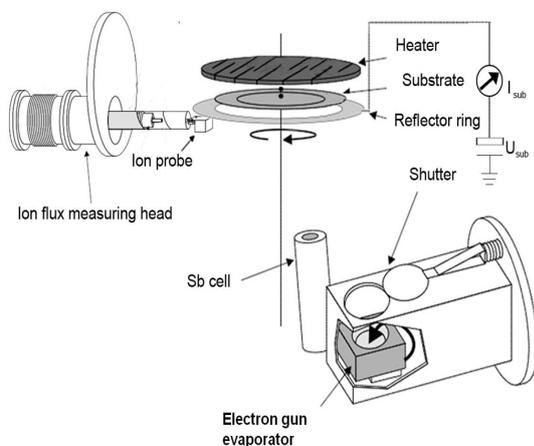
$$I_{\text{ESV}} = A \cdot F_e \cdot q \quad (2)$$

A monitoring system was developed and attached to the MBE system to measure ion and electron density in the substrate center. The Si growth rate R depending on the emission currents I_{ESV} was determined. The current I_{sub} measured

at the substrate contact gives the average charged particle flux density on the whole substrate area which is dominated by electrons from the e gun. The linear dependence of the electron current density, proven with the monitor on the emission current I_{ESV} , enables to separate the ion part from the substrate current I_{sub} . The average ion current density I_{ion} is nearly linear to the ion generation represented by the product of I_{ESV} and R , but the value measured in the middle i_{ion} shows a more complicated dependency on the conditions. The ratio I_{ion} / i_{ion} is a measure of whether the ion beam is focussed to the substrate center, or focused to a point outside the center. Details of focusing are not understood and a moveable ion monitor was installed for the next investigations to clarify this point.

Linear Motion Ion Probe

The MBE subsystems which are relevant for the ion distribution are sketched in Fig.2.5. The 100 mm diameter wafer is positioned at the chamber axis. It is supported by a 150 mm diameter wafer holder made also from silicon. Slightly below that holder is a silicon reflector ring which improves the temperature homogeneity of the radiative heated wafer. These three silicon parts are insulated from the heater, the rotation axis and the heat shieldings, and a substrate potential between 0V and -1000V may be applied to them. Below (about 5cm) the substrate plane the moving arm with the ion flux measuring head is mounted on a flange and positioned that the moving direction is perpendicular to the wafer flat. The

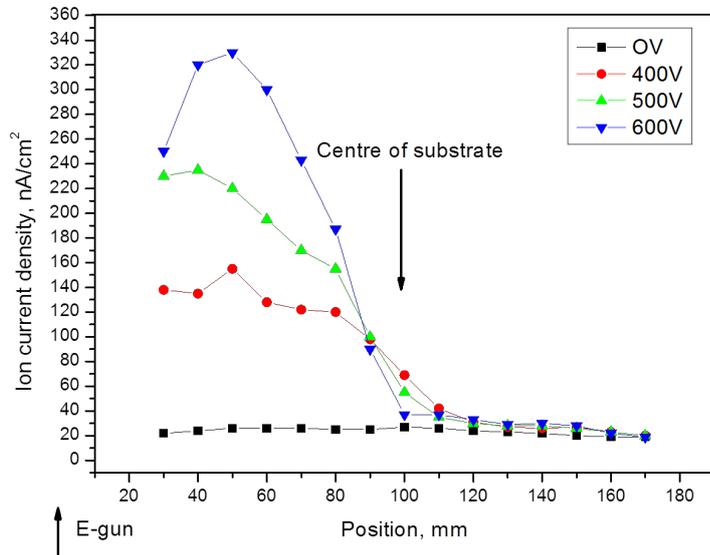


the molecular beam sources are mounted at the bottom of the chamber on separate flanges. The shown Si electron gun evaporator is surrounded by a heat shielding which is set at ground potential. An aperture allows the extraction of neutral and ionized Si beams. The beam position is off axis by around 70mm.

Fig. 2.5. MBE setup with an isolated holder of the substrate and a mobile ion probe

In Fig. 2.6 the ion current is represented as a function of position along the moving ion probe. The substrate middle is given in the figure. It is possible to see three distinctive features. (i) The low (about 20 nA/cm²) but rather homogeneous flow of Si ions is measured with no applied voltage ($V=0$). (ii) The strong inhomogeneous flow of positive Si ions is measured for negative voltage of substrate several hundreds Volts. The flow is fully concentrated on one side of the substrate from the center that is shifted to the axis of electron-beam evaporator. (iii) The focusing of the ion flow becomes stronger with the raise in voltage up to 330 nA/cm² versus 150 nA/cm² with the sweeping field from - 400 V to -600 V.

The use of ions generated by electron-beam evaporation for control of the processes of heterostructure growth allows no additional source of ions in molecular-beam setups. Moreover, the use of ions from electron-beam evaporators for creation of multi-purpose protective coatings significantly expands the functional possibilities of electron-beam evaporators and appropriate setups. The proposed method and ion probe have no analogs in the world and is fully



compatible with equipment of molecular-beam epitaxy. One of the advantages of the ion probe is simplicity of its design. Potentially this device can be used for every high-vacuum and ultrahigh-vacuum setups of growth where there are electron-beam evaporators.

Fig. 2.6. The dependence of of ion current density on position along moving ion probe

In the next sections the examples of the observed effects and applications of the ion-stimulated methods are under consideration.

2.2. Delta-doping under ion-stimulated deposition and estimation of distribution of ion current density on substrate surface

Stibium is a doping impurity of the *n*-type for IV group elements. Its segregation behavior makes it a model material for surface segregation. Two features of stibium is very important for the purpose of this work. (i) For substrate temperature of about 873K the segregation length is so large that almost all the Sb atoms segregate on the surface in Si epitaxy. (ii) The Si ion flow builds the Sb atoms from the surface into the epitaxial *n*-type layer. This method of doping is called as doping with secondary ions (DSI) to differ it from direct injection of doping impurity ions.

For relative measurements of the ion flow some amount of sub-monolayer coating of Sb adatoms ($0.2 \times \text{monolayer (ML)} = 1.356 \times 10^{14} \text{ atom}\cdot\text{cm}^{-2}$) was evaporated from the Sb source onto the *p*-Si substrate surface 10-20 Ohm·cm heated up to 873K. Then the Si layers were grown from the partially ionized beams without substrate rotation. The growth rate was 0.1 nm/s. Since the silicon layers were grown without substrate rotation, some non-uniformity of doping on different substrate parts was observed depending on their position relative to electronic evaporator position, as expected.

As a result of resistivity measurements by the four-probe method, the values of the mean bulk concentration of impurities \bar{n} were defined at appropriate points of the substrate surface.

The segregation length is defined by the following formula

$$\Delta = \frac{n_s}{n}, \quad (2.3)$$

where n_s is the surface concentration, n is the bulk one.

The change in concentration is defined by the formula

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{z}{\Delta}}. \quad (2.4)$$

Integrating over thickness, we obtain

$$\int_0^d n(z) dz = n_s(0) - n_s$$

or

$$n(0)\Delta\left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = n_s(0) - n_s. \quad (2.5)$$

From there it is possible to find the segregation length Δ if we know $n(0)$.

The parameter $n(0)$ we can find from the following relation

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{N}{Sd} \quad (2.6)$$

where S is the cross section or area, d is the sample thickness, N is the number of impurity atoms in bulk.

$$N = \int_0^d dN, \quad (2.7)$$

Here $dN = n(z)Sdz$, then

$$N = S \int_0^d n(z) dz = S \int_0^d n(0)e^{-\frac{z}{\Delta}} dz = Sn(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}) \quad (2.8)$$

Substituting (2.8) in (2.6) we obtain

$$\bar{n} = \frac{1}{d} n(0)\Delta(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}})$$

or

$$n(0)\Delta\left(1 - e^{-\frac{d}{\Delta}}\right) = \bar{n}d. \quad (2.9)$$

Substituting (2.9) in (2.5) we obtain

$$\bar{n}d = n_s(0) - n_s$$

or

$$n_s = n_s(0) - \bar{n}d \quad (2.10)$$

From there the segregation length is

$$\Delta = \frac{n_s(0)}{\bar{n}} - d \quad (2.11)$$

With the values of \bar{n} and $d = 3E^{-5}cm$ we define, according to (2.11), the segregation length at appropriate points.

For delta-doping with ion participation one knows the following expression that characterizes the concentration dependence of impurity atoms built into the lattice on ion flow density

$$nR = F_{ion}\sigma_{inc}n_s \quad (2.12)$$

where n is the bulk concentration of doping impurities, R is the growth rate, F_{ion} is the ion flow, σ_{inc} is the cross section of Sb inbuilding, n_s is the density of Sb adatoms.

From (2.12) it is possible to estimate the ion flow density as

$$F_{ion} = \frac{Rn}{\sigma_{inc}n_s} = \frac{R}{\sigma_{inc}\Delta}$$

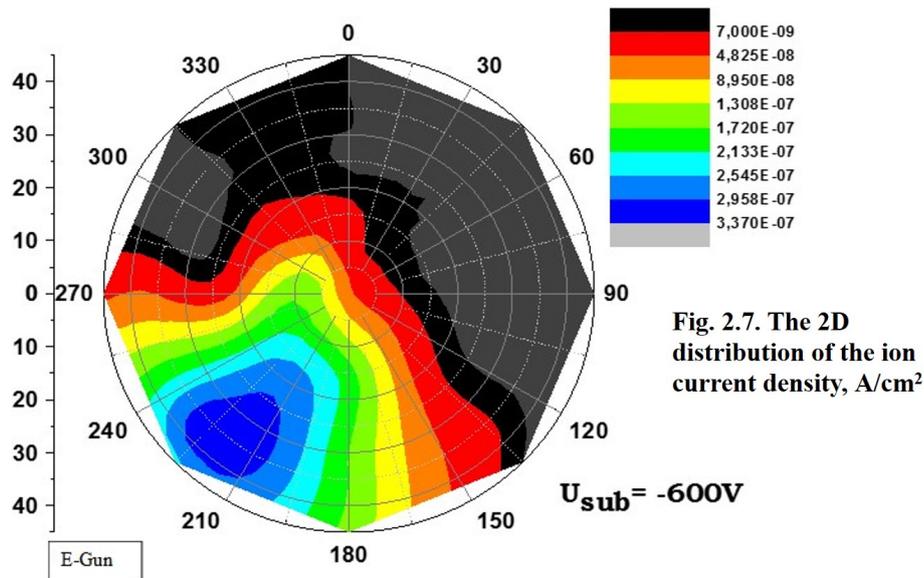
or the ion current density $J_{ion}=F_{ion}q$:

$$J_{ion} = \frac{Rq}{\sigma_{inc}\Delta} \quad (2.13)$$

where $q = 1,6E^{-19} C$ is the elementary charge. For $R=1E^{-8}cm/sec$; $\sigma_{inc}=0,5E^{-16}cm^2$ (for 600 eV) and for Δ with (2.13) we obtain the density of ion current at appropriate points.

The two-dimensional distribution of the ion current density on the substrate surface is presented in Fig. 2.7.

Thus, we have a picture of the distribution of ion current on the substrate surface. As noted, the direct measurements of the ion current density were performed with one line and this line corresponds to the direction $90^0 \rightarrow 270^0$. The data obtained with the ion probe and the calculation data are in agreement within 20% accuracy.



2.3. Formation of Ge nano-islands on Si surface by ion-stimulated method

Interest is due to unique physical features of quantum dots associated with an atomic-like energy spectrum and due to a possibility of producing optoelectronic devices of a new generation on their basis. From the point of view of devices, in the case when the distance between the levels is much greater than thermal energy an atomic-like electronic spectrum of charges at quantum dots makes it possible to remove the main problem of present-day micro- and optoelectronics, namely “smearing” of charge carriers in an energy window of an order of kT , which leads to degradation of device features for higher temperature.

Surface irradiation with low-energy ions during the growth is a perspective method of controlling the density of formed islands and the island distribution in size. However, the mechanisms of ion effect on the processes of nucleation and growth remains unclear in many respects.

The use of kinetic rate equations allows at an atomic level describing nucleation of nano-dimensional islands in the early (submonolayer) stage of the epitaxial growth under conditions far from equilibrium. In this dissertation, this method is used to study the effect of low-energy ions present in a flow of adsorbed atoms on concentration of formed islands.

It was accepted that ion collisions with surface leads to defect formation – surface vacancies or vacancy clusters – being points of preferable nucleation. Two mechanisms of facilitated formation of nucleus on defects were considered:

- a) a nucleus is formed from the surface atoms knocked-out by an ion with the probability close to 1;
- b) knocked-out atoms play no special role in nucleus formation but the nucleus formation rate at a defect is higher than that at a defect-free area (owing to less size or/and higher energy of dissociation of critical nucleus).

Numerical calculations of generalized kinetic equations for the values of growth temperature T , adsorbed atom flow F and activation energy of surface diffusion typical for the Ge/Si structure were performed. The integration results

showed that irrespective of a mechanism of nucleus formation the island concentration increases with the raise in a share of ions in the adsorption flow A and decreases with the decrease in T or with the raise in F . For rather low T or high F the island concentration corresponds to the growth when there are no ions. That is associated with the fact that under indicated conditions an adsorbed atom has no time to reach defect owing to surface migration until it meets another adsorbed atom (the similar effect for the initially defected surface was found by P. Jensen et al, Surf. Sci. 412/413, 1998, p. 458).

The expressions connecting a characteristic value of the ion share for which the ion component plays a vivid role in island formation with crystallization parameters were obtained. In the case of nucleus formation according to the mechanism (a)

$$A \sim (F / D)^{1/3} \theta^{-1} \quad (2.14)$$

where D is the coefficient of surface diffusion, $\theta = Ft$ is the degree of surface coating for time t . For the nucleus formation under mechanism (b)

$$A \sim (F / D)^{2(i-j)/(i+2)} \theta^{-(2i+2-j)/(i+2)} \exp\{[(j+2)E_i - (i+2)E_j]/(i+2)k_B T\} \quad (2.15)$$

where i and j are the size of critical nucleus on the defect-free surface and on the defect, respectively; E_i and E_j are the energy of nucleus dissociation into separate adatoms.

It is known that the maximal density of Ge islands with linear size of about 10 nm is to be an order of 10^{12} cm^{-2} (for higher density the islands are collected in a continuous layer). Further increase in the nano-island density is possible only when their linear sizes decrease. The effects observed under ion irradiation such as transformation of the function of nucleus distribution in size and change in island concentration on surface give hopes that under ion action it will be possible to obtain denser blocks of quantum islands by decreasing a size of the critical nucleus. The facilitated nucleus formation at charged defect centers (generated under ion irradiation) is a result of decreasing an activation barrier of nucleus formation in electrostatic interaction of charge with nucleus atoms.

A mechanism describing a decrease in activation barrier of nucleus formation in electron capture by a metastable fluctuation of adatoms was also considered. The estimations points to a significant role of free carriers of charges generated under ion irradiation in the process of growth from partially ionized flows; the sizes of critical nucleus are $1/4$ of the critical size of neutral nucleus. Also by analytical and numerical methods the regularities of nucleus formation under low-energy ion irradiation during the process of condensation of Ge molecular flow to Si were obtained. As a result, it was confirmed that under ion irradiation the island density increases and becomes more homogeneous, i.e. the function island distribution in size is narrowed.

The formation processes of nano-dimensional Ge islands in Ge/Si heterosystems obtained by molecular-beam epitaxy have been experimentally studied. A partially ionized flow of Ge was used to vary the features of a block of

Ge nano-islands of the silicon surface. Positively charged ions of Ge were obtained in the process of flow formation of a material evaporated from electron-beam evaporator (EBE). Ion bombardment of growing film surface modifies a near-surface layer of crystal by defect formation, charged complex creation, penetration of potentially accelerated particle into crystal.

Structure and morphology of Ge islands were studied by scanning tunneling microscopy (STM). The STM data allowed the evolution of sizes and density of Ge islands to be observed depending on ion component energy (fig.2.8 and 2.9). The estimation of the limiting factors influencing the density and sizes of islands and their places of preferable nucleation was made.

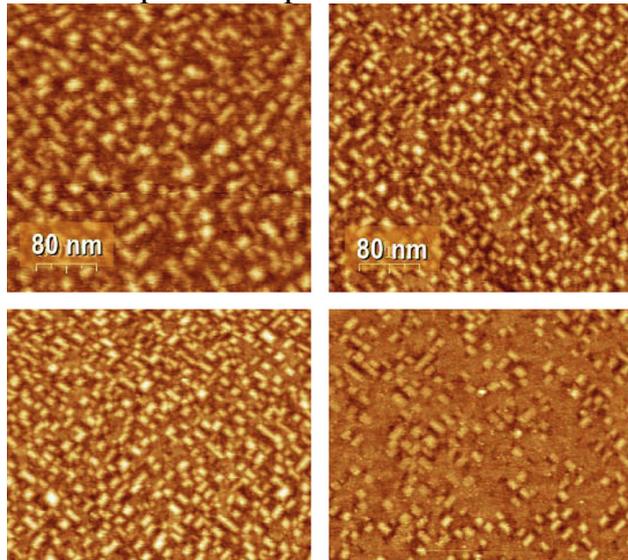


Fig. 2.8. The STM images of nano-islands under bombardment by ions of different energy (0, 600, 1000, 1500 V B from right to left and from top to bottom)

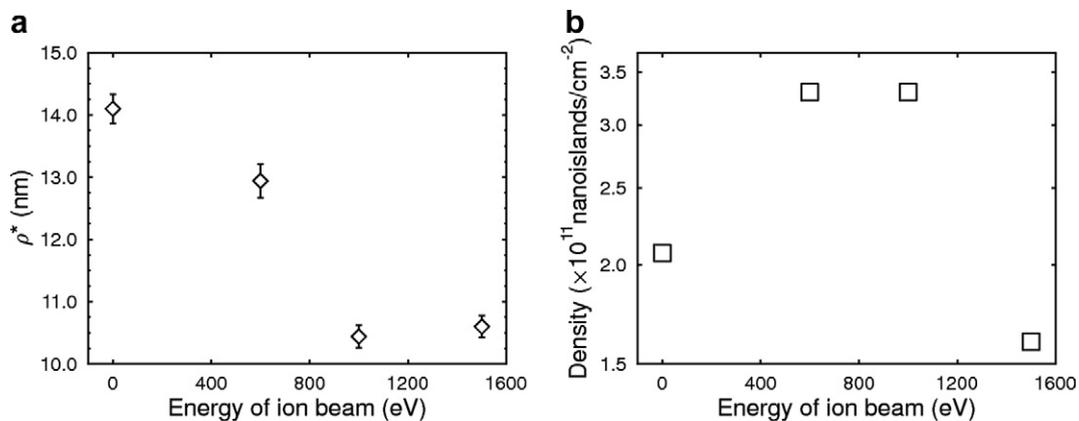


Fig. 2.9. The dependence of linear size (a) and density (b) of nano-islands on ion energy

The role of the elementary charge in the process of nucleation was studied. The contribution of the elementary charge, localized in the nucleus to reduce the free energy of the nucleus. The defect formation due the bombardment of the silicon surface by germanium ions and the distribution of point defects in depth layers was studied by Monte Carlo method. Analysis of a block of Ge islands obtained from partially ionized flows showed that the ions effectively influence the processes of formation of islands, their density, size and distribution. The following experiments were carried out at relatively low ion energies of about 100-

600 eV. At the same time, super-dense array of islands ($5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) maximum narrowing of the distribution function were formed at ion energy of 200 eV.

2.4. Ion-stimulated relaxation of stresses in heterostructures

Another important application of ion-stimulated method is the management of stress relaxation in ultrathin layers. Because of great parameter mismatch of the lattice of Ge and Si (4.12 %), the germanium and silicon-germanium alloys produced in the process of pseudomorphic epitaxial growth on the silicon substrates are elastically stressed and during the further growth or annealing for higher temperatures they relax. It is known that relaxation of elastic stresses in the epitaxial silicon-germanium layers takes place when the thickness of the epitaxial layer exceeds a value of the critical one; that can be done by introducing mismatch dislocations at the boundary. The segments of introduced dislocations go through the growing epitaxial layer. Dislocations in the epitaxial layer significantly worsen the layer characteristics, which leads to limiting the use of such structures for creation of electronic and optical devices. It is also known that the effects of stresses in heterostructures can also improve operation of electronic devices owing to deformation of the forbidden zone. The high-effective field transistors could be obtained by controlling carrier mobility in channels and other parameters of SiGe structures. The so called virtual substrates containing the SiGe layers of the silicon substrates provide a reliable method of heterostructure arrangements unsuitable for this purpose because of stresses caused by lattice mismatch. The problem to be solved is full or partial removal of stresses in superthin layers of SiGe owing to relaxation control. Within this study a method of controlling stress relaxation under ion bombardment during the growth of the SiGe layers on silicon has been proposed. The experiments were performed to study the mechanisms and processes of epitaxial layer growth under ion bombardment during the growth. A degree of the layer stresses was defined (Fig. 2.10) with the use of the spectra of combination scattering by a Raman spectrometer.

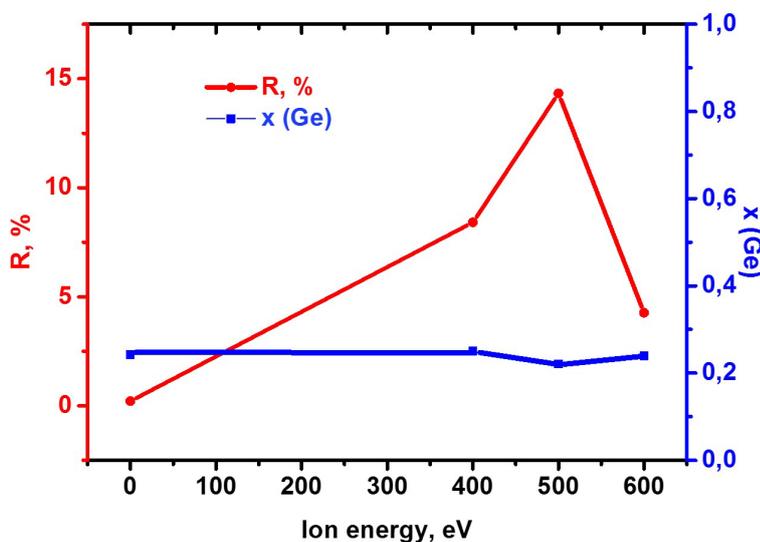


Fig.2.10. A degree of stress relaxation in Si/SiGe/Si structures depending on ion energy and the concentrations of Ge in solid solutions of SiGe

2.5. Thermovoltaic features of silicon film *p-n* structures produced by ion-stimulated vacuum deposition

The ion-stimulated methods were used to create silicon structures allowing conversion of thermal energy into electric one. Direct conversion of solar energy and heat of heated bodies, beginning from geothermal sources, waste gases of thermal electric power stations and metallurgical productions is an actual and topical engineering problem. We have proposed and justified an idea of thermovoltaic conversion, i.e. creation of thermal energy converters (TEC) with the use of polycrystalline silicon. One of the most important conditions of TEC operation is introducing impurities with deep energy levels of $\geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$ into such silicon.

The thermovoltaic effect was experimentally tested for the film silicon *p-n* structures produced under conditions minimizing the effect of doping impurities. The TEC structures were produced with the setup of ion-stimulated vacuum deposition. The films were deposited on the substrates by evaporation of a working material with its heating by an electron beam. The film Si structures with the *p-n* transition were formed by evaporation of monocrystalline silicon of quality KDB-0.4 or KEF-20 onto the surface of substrates of KEF-20 (111) and KDB-40 (100), respectively. The substrate temperature was varied within the range 950-1100K. A mode of deposition with the high rates $\sim 1 \text{mkm/min}$ was realized. The time of film deposition was from 1 to 5 min for different modes.

The thermovoltaic effect was studied in the samples under conditions of uniform heating and subsequent smooth deposition of the whole system within the temperature range 300-900K with no temperature gradient. The characteristic temperature dependences of dark voltage and current are presented in Fig. 2.11.

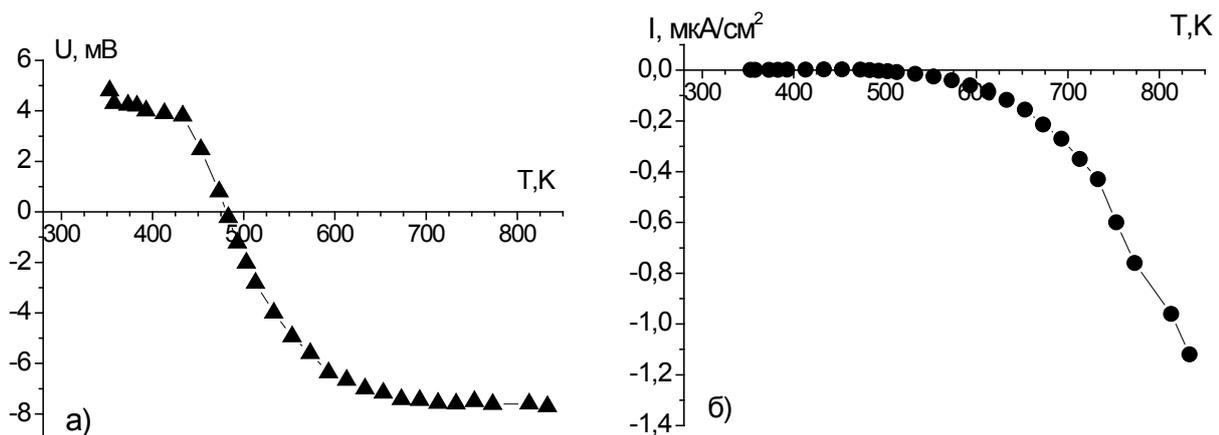


Fig. 2.11. The temperature dependences of idling dark voltage (a) and short-circuit current density (b) for uniform heating of the structure being a KEF-20 film on the surface of the KDB-40 (100) substrate

On the basis of the experimental data obtained one can state that the films of both *p*-type and *n*-type deposited on the substrates with opposite type of conductivity have the following characteristic features.

1. For uniform heating with no temperature gradient on these film structures there is idling dark voltage; its value is $\sim 5\text{-}10$ mV for temperature $\sim 800\text{K}$.

2. Effective generation of carriers is observed for $T > 500\text{K}$ and when the temperature increases up to 900K there is dark current; its density is $\sim 1,2\text{-}2,5$ mA/cm² for different samples.

3. Changes in dark voltage and short-circuit current with the raise in temperature and cooling take place smoothly and along one curve with discrepancy of results not higher than 5%.

The results obtained experimentally confirm a role of the deep energy levels in appearing the thermovoltaic effect, namely its manifestation in structures formed under vacuum conditions with exclusion of any sources of deep levels but when the concentration of the indicated levels is sufficient for their appearing.

It should be noted that the high Zeebek coefficient of TEC can be caused not only by the high concentration of deep levels but also by the presence of microlayers of oxide through which the charge carriers are tunneled. Therefore, an increase in this parameter and in other thermovoltaic parameters of film-based TECs can be connected with purposeful creation of specially doped areas in the process of film growth and, as shown by this work, the ion-stimulated methods are more suitable for this goal.

2.6. Ion stimulated electron beam physical vapour deposition

Electron beam physical vapour deposition (EB-PVD) is an effective process for dense coatings, high thermal efficiency, and relatively high deposition rates. Additional benefits can be gained in this process with the simultaneous usage of ion-assisted deposition. Ion bombardment of the substrate provides a better control of the deposition process and the resulting adhesion of the films, their morphology and chemical composition. By controlling the current density and energy of ions, porous, columnar, textured and epitaxial coatings may be obtained.

From common reasons it can be confirmed that the increase of the degree of ionisation of particles depositing on the substrate, is possible by magnification of the electron current of the evaporator (at constant power) and accelerating potential on the substrate. Thus, the current of generated ions and efficiency of the extraction them on the substrate accordingly increases.

Discussing of other physical factors of this process the following must be mentioned:

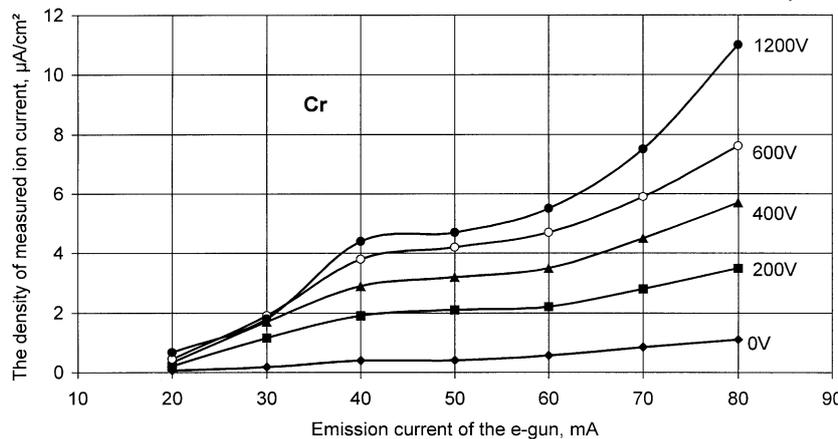
Atoms re-evaporation (scattering) process due to the ions bombarding the substrate: in the literature it is shown that by $U_b = 1$ keV the scattering coefficient is ~ 1 . In our experiments the degree of ionization is $\sim 0.15\%$. Therefore this scattering has not been taken into account because it is only $\sim 10^{-3}$ part of the flow. The estimation of the electrons effect on the ion current: (a) In the case of reflected electrons from the e-beam evaporator - special construction design of the detector

allows us to separate the ionic and electronic constituents in the field of a parallel-plate capacitor and they are detected separately at different electrodes. (b) In the case of secondary processes including ion-electron emission — the ion detecting electrode is constructed from pure Ta. In so doing the assessment of the instrumental error by measuring the ion current is not more than 10%.

In many cases accelerated gas ions are used for ion- assisted deposition. However, after neutralizing under the surface, the gas ions can cause bubbles, which can tear and damage the structure of the film. Usage of the accelerated ‘self’ ions, generated as a result of ionization of evaporated atoms, overcomes this problem. In the EB-PVD process, used in the present work, the ions are generated by the collision of electrons, which are present in the field of the evaporator, with the evaporated atoms. This ionization takes place in the area near to the surface of evaporated material, because in this area there is a high concentration of evaporated atoms and a high current density of electrons. There are three groups of electrons, whose contributions are approximately the same order of magnitude in the process of ionization:

- electrons of the e-gun, which have energy 10 keV;
- back-scattered electrons with energies 100 eV–10 keV;
- secondary electrons with energies 10–100 eV.

A vacuum chamber equipped with a turbomolecular pump and a 6 kW electron beam evaporator with a 270° beam deflection by a permanent magnet and 10 kV acceleration voltage were used for the deposition of metal films and to measure the density of ionic and electronic current with the ion detector. The substrates used were nickel-based alloys, which are an important structural material for turbine blades, tubes and pipes, etc. The thickness of the Cr films were from 6.5 μm up to 9.5 μm. A specially designed ion detector was installed in the vacuum chamber in the position, where the substrates are usually mounted. The operation of the electrostatic detector is based on the separation of positive ions and electrons in the field of a parallel - plate capacitor. The construction of the detector and the measuring tract allows delivery of ions to it of a bias potential of up to 1.2 kV simultaneously with the application of a corresponding potential to the substrate. Structural elements of the detector and the potentials on its plates are calculated by assuming that the complete collection of all ions and electrons, acting on its input window is realised. The dimensions of the detector are: 35x35x40 mm³, the area of the input



windows 1cm².

Fig. 2.12. Ion fluxes as a function of emission current for chromium

The results of the measured ion current density J_i as a function of the emission current of the electron gun of the

evaporator I_e and bias potential on a substrate are shown in Fig. 2.12. Magnification of the density of the ion current increases with an increase in the bias potential as seen in the figure. Obviously, it is a common regularity for Cr in ion assisted deposition process.

At $I_{esv} = 80$ mA and $V_s = 1200$ V the ion current density reaches a maximum value $11 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The curves for Cr has in the middle of the range the emission currents change, the rate of increase of current density with emission current decreases. This decrease coincides for these metals with the beginning of formation of a melting area on the surface. All these distinctions in ion generation by EB-PVD for Cr are bound to depend on its coefficient of the evaporation, the heat losses by means of a thermoconductivity and radiation, as well as from the effective cross-section of ionisation of atoms of Cr. To calculate an ionisation coefficient of the ion assisted EB-PVD process, the thickness of the deposition films was measured with a 'Dectac 3030ST' microprofilometer and with direct SEM examinations of sections. Measuring the time of the deposition process, the flow of deposited atoms was obtained and the calculation of the ionisation coefficient was possible. For Cr the ionisation coefficient of the flow of settled atoms is 0.15% at the emission current 40 mA.

For practical problems it is important to estimate the complete ion current, generated in the field of ionization near the surface of the evaporator. Using average effective values of physical quantities it is possible to obtain the following phenomenological formula for a complete ion current:

$$I_i = I_e \sigma_{eff} n L \quad (2.16)$$

where I_e is the current of the electron gun (50–100 mA), σ_{eff} the average value of effective cross-section of ionisation of the evaporated atoms at collision with electrons ($\sim 10^{-17} \text{cm}^2$ at energy of electrons 10 keV), n the average density of atoms in the field of ionisation ($\sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$), and L the average length of trajectories of electrons in the field of ionisation ($\sim 1-3$ cm).

The morphology of the Cr films on nickel-based supper alloy substrates was studied using scanning electron microscopy (SEM). Fig. 2.13 gives an illustration, how the microstructure of a Cr coating can be controlled by controlling the parameters of the accelerated ions, influenced to the formation of the structure of coatings.

Fig. 2.13a shows the Cr coating without bias, $I_{ems} = 40$ mA. The grains are large and separate. Fig. 2.13b: bias 800 V, $I_{ems} = 60$ mA. The grains are smaller and partially united. Fig. 2.13c: bias 800 V, $I_{ems} = 100$ mA. The grains are united and higher. The micrograph in Fig. 2.13c shows a columnar (dendrite) structure. It is known that the significant advantage of the columnar microstructure for high temperature application gives better strain tolerance between the coating and the substrate.

Effects of ion beam assisted deposition, beam sharing and pivoting in EB-PVD processing of graded thermal barrier coatings was investigated. Processing

technology was developed to form graded TBCs by coupling ion beam assisted deposition with substrate pivoting in the alumina-YSZ system.

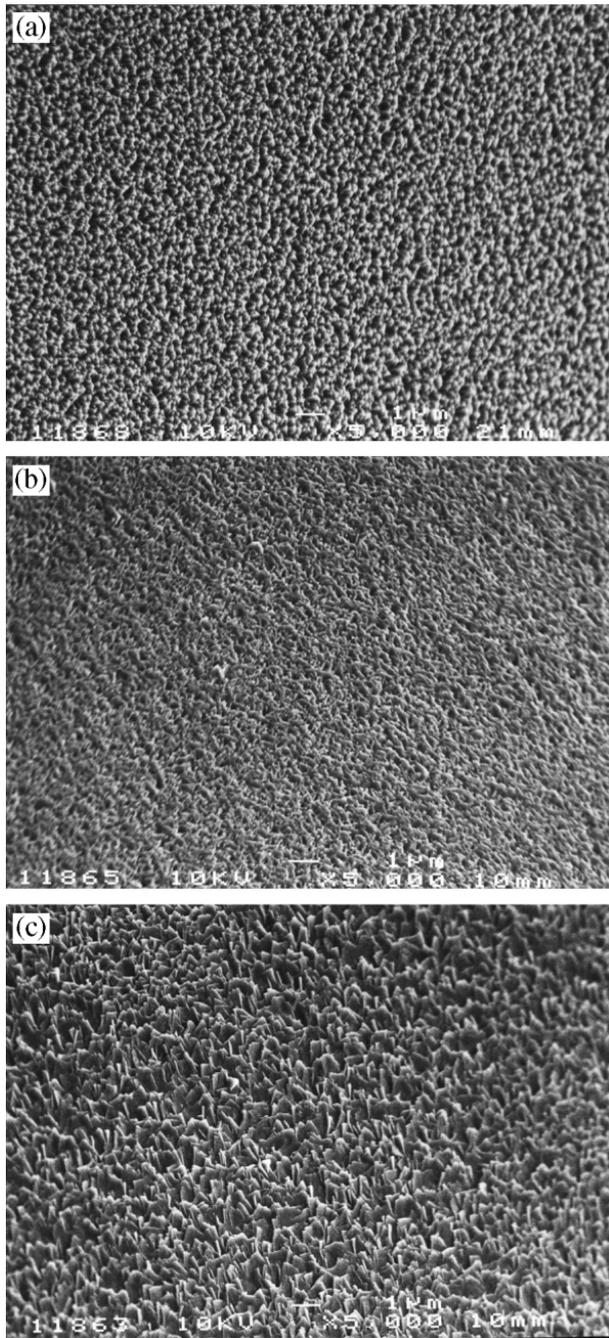


Fig. 2.13. SEM image of Cr coating on Ni-based alloys: (a) without bias, $I_{ems} = 40$ mA; (b) bias 800 V, $I_{ems} = 60$ mA; (c) bias 800 V, $I_{ems} = 100$ mA.

Graded thermal barrier coatings, which consist of transition layer, bonding layer, barrier for oxidation and corrosion functional cover layer deposited by EB-PVD in a one-step cycle were investigated. The chemical affinity between the intermediate layers and the adjustment of the ceramic top layer to the substrate via this multilayer stack as a material adapter is proposed and experimental realized.

Proposed for the multilayer stack architecture is:

each layer has a chemical element in common with neighbouring layers;

this chemical affinity ensures the chemical compatibility between the layers;

the graded compositional transition between the layers ensures mechanical compatibility;

the use of accelerated ions for activating the growth of the films leads to formation of the necessary morphology and improved adhesion.

Here is the proposed architecture of the multilayer stack shown (Fig.2.14):

- L1: Ni-based substrate;
- L2: Ni-based substrate is siliconized for better corrosion resistance and for the compatibility to the next layer which contains Si, too;
- L3: is a bonding AlSi which will replace conventionally used expensive PtAl. The graded composition provides a good adjustment of thermal expansion coefficients;
- L4: serves as an oxidation barrier;
- L5: has to lower the thermal conductivity and to optimize the cooling rates.

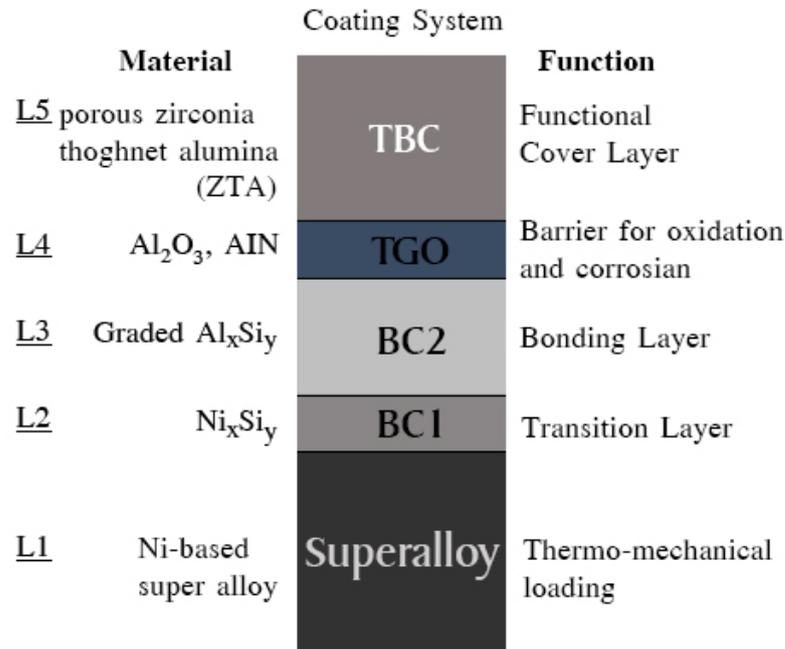


Fig. 2.14. The proposed multilayer stack.

In the Ion Assisted EBPVD system, a 6 kW electron beam evaporator is used with a 270° beam deflection by a permanent magnet and with a 10 kV acceleration voltage. To measure the density of the ionic and electronic current, a special ion detector was installed in the position of the substrate. The main process data can be listed as follows: vacuum: 10⁻⁵-5·10⁻⁶mbar; emission current of the e-gun: 15 mA to 400mA dependent on the evaporated metal and stages of the process run; bias potential: 0 V to 1000 V. As coatings: (Ti-Al), Si-(Si-Al) was chosen; as substrates- nickel-based alloy 617. The distance between the evaporation surface and the substrate was 150 mm. The thicknesses of the deposited films were measured by direct SEM examinations of cross-sections.

The adjustment of the top layer to the intermediate layer stack is exhibited by the deposition of (ZrO₂+ Al₂O₃) and C -ZrO₂ on the (Ni-Al-Si) substrate. (Fig.2.15, Table 2.)

The top layer 1 shows a stoichometric composition of ZrO₂.

Table 2. Chemical composition and cross-sectional view of the multilayer stack

EDS-Measuring on Cross-Section of Sample, 25kV											ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -Al-Si-Ni		
№	Atom-%										EDX-Points		
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Si	O	Zr	Σ		
1	3,49		0,00	0,00	-	0,13	-	6,52	59,86	30,0		1	21µm
2	47,80	-	0,08	0,07	-	0,18	-	1,22	48,52	2,12	100,0	2	53µm
3	52,25	-	0,03	0,13	-	0,12	-	1,78	45,33	0,37	100,0	3	21µm
4	14,33	-	-	-	-	0,26	-	68,29	17,11	-	100,0	4	53µm
5	67,10	0,05	8,07	0,52	5,29	17,28	1,69	-	-	-	100,0	5	12µm
6	2,17	0,37	25,97	1,21	11,48	53,65	5,15	-	-	-	100,0	6	

A method of ion-stimulated electron-beam physical deposition of vapors was used to produce the compositions of Ti-Al and Si-Al coatings.

The multi-layer structures with the preset features were grown with the controlled parameters of the process such as substrate temperature, ion energy and ion flow density (Table 2).

As a result of mutual diffusion of Ni, *Ti*, *Al*, *Si*, improved adhesion of an intermediate layer (adapting material) with nickel-based substrates is used at the boundaries.

The possibility of producing multi-layer coatings of metal-ceramic by ion-stimulated method in a one-step cycle was confirmed.

The upper ceramic layers ZrO_2 / AlO_2 deposited in the same equipment showed the excellent compatibility with the intermediate layers and demonstrated the necessary parameters for thermal barrier coatings. This fact enables the creation of thermal barrier coatings based on the widespread materials by ion-stimulated growth.

CONCLUSION

On the basis of the research on a doctoral thesis on «A monosilane technology of polysilicon production and ion-stimulated methods for creation of silicon structures» provided the following conclusions:

1. Developed a monosilane technology of polycrystalline silicon production, based on the alkoxysilanes synthesis by the direct reaction of metallurgical silicon and alcohol, and created an experimental process equipment for its implementation.

2. For the first time held a silicon milling process to the size from 30 to 100 microns in the liquid medium used subsequently as solvent in the alkoxysilanes synthesis, that protects the new surfaces of the silicon particles from exposure to oxygen and moisture, as a result excluded the induction period of the direct reaction of metallurgical silicon and alcohol, and excludes flow of side reactions under the influence of water.

3. A method for dosed supply of suspension, which is consisting of particles of metallurgical silicon, catalyst, solvent and the powder was proposed, whereby, the silicon consumed in the reaction process is compensated and provided a stable reaction;

4. A method is proposed for the activation of the reaction medium, where impurities entering the reaction medium composed of metallurgical silicon, entrained from the reactor with excess of solvent, whereby level of the solvent and the activity of the reaction medium remains constant, the excess solvent is continuously removed from the reactor through the ceramic membrane which is mounted in the walls of the reactor.

5. It has been found that the simultaneous use of technical solutions for milling silicon in a solvent, dosed supply of suspension into the reactor and removing excess solvent together with dissolved therein impurities provides maintains the constant amount of silicon, a catalyst and a solvent for the duration

of the process of synthesis and realization of a fully continuous process of alkoxysilane synthesis.

6. A method is proposed for preparing sodium ethoxide in a shielding medium of tetraethoxysilane and the application of freshly prepared sodium ethylate as catalyst in the synthesis of monosilane provides increasing of the process productivity by reducing the contact time of the reactants in more than 5 times.

7. For the first was proposed the purification of monosilane in the absorber, where triethoxysilane cooled below 133K used as an absorbent and separated from triethoxysilane by the phase separation at a temperature of 193K in the separator which is established in the top of the absorber, whereby the deep purification of monosilane is provided in a short manufacturing cycle.

8. A method of separation and control the flow of charged particles and device for its implementation, which allowed the ions generated by electron-beam evaporation to control and management of the processes on the growth surface were proposed.

9. Increasing doping level reached to 10^{19} cm^{-3} by ion-stimulated antimony atoms embed in the crystal lattice of the silicon during the growth with delta doping;

10. Experimentally proved the possibility of purposeful management of the degree of stress relaxation in heterostructures during their formation in ion-enhanced molecular beam epitaxy.

11. It was established that the formation of germanium nanoislands on the silicon surface by ion-enhanced molecular beam epitaxy maximizing the density and narrowing of the size distribution function is achieved at 200eV of an ions energy.

12. It is found that at temperatures above 500K the thermovoltaic properties of thin film silicon p-n structures obtained by the ion-stimulated by vacuum deposition is manifested;

13. The creation of intermediate layers with a chemical affinity and gradient transition to adjust the thermal barrier coatings by ion-stimulated method was proposed.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Ashurov Kh.B., Adilov M.M., Maksimov S.E., Oksengendler B.L. Influence of the radius of the quantum dot and the nonquilibrium degree on the conversion efficiency of light emitting diodes // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2015, Volume 6, Issue 6, pp.833-836 (01.00.00; №5)
2. Ashurov Kh.B., Arustamov V. N., Kadyrov Kh. Kh., Khudoikulov I. Kh., Complex technology of vacuum-arc processing of structural material surface // *Technical Physics*. 2015, Volume 60, Issue 8, pp.1208-1213 (№4. Journal Citation Report; IF = 0.524)
3. Ashurov Kh.B., Abdurakhmanov B. M., Adilov M.M., Kuchkanov Sh. K., Maksimov S.E., Oksengendler B.L., M. Kh. Ashurov. Thermoelectrical characteristics of granular semiconductors with resonance-tunnelling charge carriers for conversion of the solar radiation heat component// *Applied Solar Energy*. 2015, 51(4), pp.253-257 (01.00.00; №3)
4. Ashurov Kh.B., Abdurakhmanov B.M., Adilov M.M., Kutlimurotov B.R., Maksimov S.E., Klychev Sh. I., Ashurov M.Kh. Improvement of profitability of production of silicon solar energy products // *Applied Solar Energy*, 2015, 51(1), pp.69-73 (01.00.00; №3)
5. Ashurov Kh.B., Maksimov S.E., Oksengendler B.L., Abdurakhmanov B.M. Nanoelectricity and thermodynamics of inconvertible processes // *Applied Solar Energy*, 2013, Volume 49, Issue 2, pp.70-72 (01.00.00; №3)
6. Ashurov Kh.B., Djurabekova F., Maksimov S.E., Nikiforov A.I., Tadjimuratov S., Oksengendler B.L. Epitaxial growth of Ge nanoislands on Si/Ge heterostructure by ion-assisted MBE method. // *Nucl.Instr.Meth.B*. 2012. – V.282. – Pp.38–42 (№4. Journal Citation Reports; IF = 1.216)
7. Ashurov Kh.B., Abdurakhmanov B. M., Nimatov S. Zh., Kuchkanov Sh. K., Maksimov S.E. Heat-voltaic properties of silicon film-type p-n structures generated by vacuum deposition // *Applied Solar Energy*, 2012, Volume 48, Issue 4, pp.245-247 (01.00.00; №3)
8. Ашуров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Адиллов М.М., Ашуров М.Х. Термоэлектрические характеристики преобразователей тепловой энергии с изотипным рабочим телом из микрозернистого кремния. // *ДАН РУз*, 2012, № 1, с.27-30. (01.00.00; №7)
9. Ashurov Kh.B., Oksengendler B.L., Sidorenko O. E., Guseva M. B., Maksimov S.E. Simulation of Fractal Cluster Growth on a Substrate under Ion Bombardment // *Journal of Surface Investigation X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, Vol. 5, No. 3, pp.587–590 (№11. Springer; IF = 0.359)
10. Ашуров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Адиллов М.М., Ашуров М.Х., Курбанов М.Ш. Оптимизация технологии переработки узбекистанских

- кварцитов в кремниевое сырье для солнечной энергетики // Проблемы энерго и ресурсосбережения (специальный выпуск). – 2011, с.83-87. (04.00.00; №8)
11. Ashurov Kh.B., Abdurakhmanov B. M., M. Kh. Ashurov., Abdurakhmanov K. P. Prospects for the research and technology of silicon production for solar power engineering in the Republic of Uzbekistan. // Applied Solar Energy, 2010, Volume 46, Issue 2, pp.83-88 (01.00.00; №3)
 12. Eifler G., Kasper E., Ashurov Kh., Morozov S. Investigation of the silicon ion density during MBE growth // J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002), pp.945-949 (№4. Journal Citation Reports; IF = 2.322)
 13. Maile K., Lyutovich A., Gusko A., Ashurov Kh., Morozov S. Characterisation of the generation of ions in an electron beam evaporator for the control of metal deposition processes // Surface and Coatings Technology 2002, v.151-152 pp.105-109 (№4. Journal Citation Reports; IF = 2.374)
 14. Патент РУз № IAP 05179, «Расмий ахборотнома», №3, от 31.03.2016 г. Способ синтеза моносилана с применением триалкоксисиланов. Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, X.Б.Ашуров; В.Н.Ротштейн; Ш.И.Салихов; X.Г. Ашурова; А.Т. Курбонов; Р.Х. Ашуров; И.Ж. Абдисаидов; С.Т. Азизов
 15. US9278864 (B2) Патент США от 08.03.2016. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il, KIM Kyung Yeol, KIM Deok Yun, Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 16. JP5836489 (B2) патент Японии от 24.12.2015. A method for preparing trialkoxysilane. Авторы: YANG Se In; KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun; Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; B.Abdurakhmanov; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev; S. Azizov; S. Saidov
 17. JP2015535802 Патент Японии от 17.12.2015. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov, Kim Taek Joong, Kim Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun
 18. US 9156861 B2 Патент США от 13.10.2015. Method for preparing trialkoxysilane Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov; R. Ashurov; I.Abdisaidov; S. Azizov
 19. KR101532142 (B1) Патент Кореи от 26.06.2015. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы Kh.Ashurov, KIM Taek Joong, KIM Yong Il, KIM Kyung Yeol, KIM Deok Yun, V.Rotshteyn, Sh. Salikhov, Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 20. CN104797527 Патент КНР от 22.07.2015. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 21. EP2905258. Европейский патент от 12.08.2015. Bulletin 2015 (33) A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: KIM

- Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov, V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
22. Патент РУз №IAP 05023 от 31.03.2015г, Бюллетень «Расмий ахборотнома» №3. Способ получения алкоксисиланов. Авторы: Ашуров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Ротштейн В.М., Салихов Ш.И., Ашурова Х.Г., Салимбоев А.М., Азизов С.Т., Саидов С.М., Янг Се Ин, Ким Йонг Ил, Ким Кюнг Йеол, Ким Деок Юн.
 23. EP2754664. Европейский патент от 16.07.2014. Bulletin 2014 (29). Method for preparing trialkoxysilane. Авторы: YANG Se In; KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun; Kh. Ashurov; B. Abdurakhmanov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev, S. Azizov, S. Saidov
 24. TW201425222 Патент Тайвань от 01.07.2014. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: Kim Taek Joong, Kim Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 25. KR101422080(B1) Патент Кореи от 22.06.2014. A method for preparing trialkoxysilane. Авторы: YANG Se In; KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun; Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; B.Abdurakhmanov; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev; S. Azizov, S. Saidov
 26. CN103797018 Патент КНР от 14.05.2014 A method for preparing trialkoxysilane Авторы: YANG Se In; KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun; Kh. Ashurov; V.Rotshteyn; B.Abdurakhmanov; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev; S. Azizov, S. Saidov
 27. TW201339094 Патент Тайвань от 01.10.2013 Method for preparing trialkoxysilane. Авторы: Yang Se In; Kim Yong Il; Kim, Kyung Yeol; Kim Deok Yun; B.Abdurakhmanov; Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev; S. Azizov, S. Saidov
 28. Патент РУз. № 02958, бюллетень “Rasmiy axbarotnoma”, Nr. 6, 2005, 30.12.2005. Способ разделения и контроля смещенных потоков частиц, генерированных при электронно-лучевом испарении и устройство для его осуществления. Авторы: Э.Каспер, Х.Ашуров, С.Н. Морозов, Г. Айфлер

II бўлим (II часть; part II)

29. K.Maile, A.Lyutovich, Kh.Ashurov, R.Ashurov. Intermediate Layers with Chemical Affinity and Graded Transitions For Adjusting of Thermal Barrier Coating//Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE), September, 2015, Jeju/Korea. O-26
30. В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов, Б.Р.Кахрамонов. Формирование тонких пленок при осаждении их из плазмы вакуумного дугового разряда // Труды XXII Международной конференции ВИП-

- 2015 «Взаимодействие ионов с поверхностью», 20–24 августа 2015 г. г.Москва, Россия. Т.3 с.204-207
31. WO2014054889(A1) Международная патентная заявка от 10.04.2014. A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 32. WO2014054843(A1) Международная патентная заявка от 10.04.2014 A method for preparing monosilane by using trialkoxysilane. Авторы: KIM Taek Joong, KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun, Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova, A. Kurbanov, R. Ashurov, I.Abdisaidov, S. Azizov
 33. М.Ш. Курбанов, Х.Б. Ашуров, Б.М. Абдурахманов. Особенности технологии получения технического кремния с учетом сырьевой базы Республики Узбекистан // В кн.: «Сборник тезисов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2014». Иркутск, 7-12 июля». Иркутск, Россия. С.98.
 34. Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Некоторые решения по технологии производства кремния // В кн.: «Сборник тезисов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе "Кремний 2014", 7-12 июля 2014, Иркутск». С.99.
 35. Ashurov Kh.B., Djurabekova F., Maksimov S.E., Turaeva N.N., V.L.Oksengendler. Fundamental processes of radiation modification of semiconductor nanostructures // Phys. Status Solidi C © WILEY-VCH Verlag GmbH, 10, No. 4, 2013, pp.685–688
 36. Х.Б.Ашуров, Б.М. Абдурахманов, С.Е. Максимов, Б.Л. Оксенгендлер. Термодинамические флуктуации и нанотермоэлектричество // Труды международной конференции, посвященной 70-летию Физико-технического института, Ташкент, 2013, стр.100-102
 37. Арустамов В.Н., Х.Б.Ашуров, Кадыров Х.Х., Худайкулов И.Х. Влияние капельной фракции потока на морфологию медных пленок при вакуумно-дуговом осаждении // Сборник тезисов 6-ой Международной конференции по Физической электронике IPES-6, Ташкент, 23-25 октября, 2013, стр.78-79
 38. Arustamov V.N., Ashurov Kh., Kadirov Kh.Kh., Khudaykulov I.Kh. Strengthening of anticorrosive stability of heat-carrier pipes of solar power stations by ion-plasma vacuum-arc method // Сборник тезисов 6-ой Международной конференции по Физической электронике IPES-6, Ташкент, 23-25 октября, 2013, стр.80-81
 39. Кучканов Ш.К., Ашуров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Ашуров М.Х., Максимов С.Е., Ниматов С.Ж. Дефекты и тепловольтаический эффект в плёночных кремниевых р-п структурах, полученных вакуумным осаждением // Сборник тезисов 6-ой Международной конференции по

- физической электронике IPES-6, Ташкент, 23-25 октябрь, 2013, стр.93-94
40. WO2013035956(A1) Международная патентная заявка от 14.03.2013 Method for preparing trialkoxysilane. Авторы: YANG Se In; KIM Yong Il; KIM, Kyung Yeol; KIM Deok Yun; Kh. Ashurov; V. Rotshteyn; B. Abdurakhmanov; Sh. Salikhov; Kh. Ashurova; A. Salimboev; S. Saidov.
 41. S.E.Maksimov, Kh.B.Ashurov, V.N.Nikiforov, B.L.Oksengendler, N.N.Turaeva. Doping and segregation of impurities in nanoparticles // Proceedings of International Workshop "Recent Advances in the Physics of Low-dimensional Nanoscale Systems" November 10-11, 2011, Tashkent. 2011. P.126-137
 42. Х.Б.Ашуров, Б.М. Абдурахманов, М.М. Адиллов, М.Х. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Оптимизация технологии переработки узбекистанских кварцитов в кремниевое сырье для солнечной энергетики // Тезисы докладов на Межд. Конф. «Современные научно-технические решения эффективного использования возобновляемых источников энергии», Ташкент 14 - 15 апреля 2011 г. с.44
 43. С.Е.Максимов, Х.Б.Ашуров, Б.Л.Оксенгендлер, Н.Н.Тураева Об эффективности преобразования электрической энергии в световую при обратном эффекте МГЭ в светодиодах на основе полимеров с примесными нанонеоднородностями // сб. «Труды Международной конференции «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» Ташкент, ноябрь 2011. с.23-25
 44. Х.Б.Ашуров, Абдурахманов Б.М., Адиллов М.М., Ашуров М.Х., Курбанов М.Ш. //Задачи и перспективы кремниевого и фотоэлектрического производств в Республике Узбекистан. Международный научный симпозиум «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы» 24 - 26 мая 2011г., г.Худжанд, Республика Таджикистан. с 19-30
 45. Х.Б.Ашуров, Ф.Г.Джурабекова, С.Е.Максимов, А.И.Никифоров, Б.Л.Оксенгендлер, С.Таджимуратов. Ионно-стимулированный эпитаксиальный рост плёнок Ge на поверхности Si: эксперименты, модель // В кн.: "Фундаментальные и прикладные вопросы физики. Материалы Международной Конференции, посвященной 80-летию академика Саидова М.С. Ташкент, 22-35 ноября 2010 г." Ташкент. 2010. С.175-177
 46. Х.Б.Ашуров, С.Е.Максимов, Б.Л.Оксенгендлер, Н.Н.Тураева. Фундаментальные свойства наночастиц, и проблема их легирования // В кн.: "Фундаментальные и прикладные вопросы физики. Материалы Международной Конференции, посвященной 80-летию академика Саидова М.С. Ташкент, 22-35 ноября 2010 г." Ташкент. 2010. С.177-179
 47. Х.Б.Ашуров, А.И.Журабоев, Ш.К.Кучканов, С.Е.Максимов, С.Ж.Ниматов. Получение и некоторые свойства тепловольтаических преобразователей на основе поликристаллических плёнок кремния на

- металле // В кн.: "Фундаментальные и прикладные вопросы физики. Материалы Международной Конференции посвященной 80-летию академика Саидова М.С. " Ташкент. 2010. С.67-69
48. Maile K., Roos E., Lyutovich A., Böse J., Ashurov Kh., Itskov M., Mirkarimov, A. Kazantsev S., Kadirov Kh. Protective coating of inner surface of steel tubes via vacuum arc deposition // Proceedings of 9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Sept. 27-29, 2010, p.128-132
 49. Kasper E., Ashurov Kh., Lyutovich K., Oehme M., Kirfel O., Bahouichi B. Strain control by in-situ ion bombardment of SiGe/Si structures // V Uzbekistan Physical Electronics Conference, Book of Abstracts, Tashkent, 2009, p.96
 50. Oksengendler B., Tadjimuratov S., Ashurov Kh. Delta doping semiconductors: radiophysical aspect //V Uzbekistan Physical Electronics Conference, Book of Abstracts, Tashkent, 2009, p.99
 51. Roos E., Maile K., Ashurov Kh., Lyutovich A. Processing-Microstructure-Mechanical Properties Relations by Ion Assisted Deposition of Ti and Zr Films // V Uzbekistan Physical Electronics Conference, Book of Abstracts, Tashkent, 2009, p.97
 52. Roos E., Maile K., Ashurov Kh., Lyutovich A., Ashurov R. Intermediate layers for a multilayer stack obtained by ion assisted EB PVD. // V Uzbekistan Physical Electronics Conference, Book of Abstracts, Tashkent, 2009, p.98
 53. Роос Э., Майле К., Лютович А., Боезе Й., Миркаримов А.М., Ашууров Х.Б., Казанцев С.И., Кадыров Х.Х. Создание антикоррозионных покрытий на внутренней поверхности стальных труб методом комбинированного вакуумно-дугового осаждения // Тезисы докладов 5-ой конференции по Физической Электронике UzPEC-5, 28-30 октября, 2009 г, с11.
 54. Миркаримов А.М., Ашууров Х.Б., Нагайбеков Р.Б., Кадыров Х.Х. Критерий механизмов эмиссии электронов в катодных пятнах вакуумной дуги // Тезисы докладов 5-ой конференции по Физической Электронике UzPEC-5, 28-30 октября, 2009 г, с.95.
 55. Ашууров Х.Б., Абдурахманов Б.М., Абдурахманов К.П. Состояние и перспективы развития НИР, НИОКР и производства кремния в Узбекистане для электроники и солнечной энергетики // Тезисы докладов 5-ой конференции по Физической Электронике UzPEC-5, 28-30 октября, 2009 г, с.36.
 56. Ashurov Kh., Roos E., Maile K., Lyutovich A., Berreth K. Possibilities of Ion Assisted EB PVD to design functionally graded coatings // PSE 2008, International Conference on Plasma Surface Engineering, September, 2008, Garmisch-Partenkirchen, Germany. p.128 (3|1307-OR)
 57. Ashurov Kh, Tadjimuratov S. Creation of the nucleation center by the ion bombardment // 15th Int.Conf. on Ion Beam Modification of Materials, IBMM 2006, September,18-22,2006, Taormina, Italy, p - 295

58. С.Ш.Таджимуратов, Х.Б.Ашуров. Кинетика образования nanoостровков при осаждения из частично-ионизованного молекулярного пучка // «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» Материалы международной конференции. 26-27 октября, 2006, Ташкент, стр.378-380
59. Ashurov Kh., Roos E., Maile K., Lyutovich A., Berreth K., Morozov S. Ion Assisted Deposition of Ti, Zr, and (Ti-Al) alloys on Nickel and Carbon Composites // Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering September 10-15, 2006, Garmisch-Partenkirchen, Germany. p.163
60. Ashurov Kh., Djurabekova F., Tajimuratov S. Study of Ge islands formation processes on Si substrate at the deposition from partially ionized molecular flow // European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA'05 Vienna, September 25-30, 2005 Book of Abstracts, p.93
61. С.Ш.Таджимуратов, Х.Б. Ашуров, Ф.Г.Джурабекова. Влияние ионов на процессы формирования nanoостровков германия на кремнии // UzPEC-4, Ташкент, 2005, 2-4 ноябрь, Тезисы докладов. с.45
62. E. Roos, K. Maile, Kh. Ashurov, A. Lyutovich, K. Berreth, S. Morozov. Ion Assisted Physical Vapour Deposition: A Role of the Ion Current Density // UzPEC-4, Ташкент, 2005, 2-4 ноябрь, Тезисы докладов. с.78
63. Г.Айфлер, Э.Каспер, Х.Ашуров, К.Лютович, Ф.Джурабекова, С.Таджимуратов. Влияние ионной бомбардировки на сегрегацию сурьмы в кремнии при дельта-легировании // UzPEC-4, Ташкент, 2005, 2-4 ноябрь, Тезисы докладов. с.79
64. С.Ш.Таджимуратов, Х.Б. Ашуров, А.И. Никифоров. Влияние заряда на образования зародышей Ge на поверхности Si // UzPEC-4, Ташкент, 2005, 2-4 ноябрь, Тезисы докладов. с.85
65. Ashurov Kh., Roos E., Maile K., Lyutovich A., Berreth K., Morozov S. Ion Beam Assisted Coating of Metals on Ni-alloy and Carbon composites // IVC-16 (16th International Vacuum Congress), ICSS-12 (12th International Conference on Solid Surfaces), NANO-8 (8th International Conference on Nanometer-scale Science and Technology), Jun.-Jul. 2004, Venice, Italy. P-105
66. Eifler G., Kasper E., Ashurov Kh. Silicon ion density and distribution using an electron beam evaporator as an ion source // 12th EURO-MBE WORKSHOP Bad Hofgastein, Austria, Feb. 16 - 19, 2003. p.72
67. С.Ш.Таджимуратов, Г. Айфлер, Х.Б. Ашуров, М.Р. Джумаев, А.К.Омонов. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов плавления кремния при электронно-лучевом испарении // UzPEC-3, Ташкент, 2002, 6-8 ноябрь, Тезисы докладов, стр. 111
68. Х.Б. Ашуров, М.Р. Джумаев, А.К. Омонов. Влияние флуктуаций на эффекты ионно-активированного роста пленок // UzPEC-3, Ташкент, 2002, 6-8 ноябрь, Тезисы докладов, стр. 151