ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

материалы электронной 2′14 техники

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

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

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции: 119119, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС. Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии Издательского дома «МИСиС, г. Москва, тел.: (499) 236-76-17.

Подписано в печать 10.12.2014. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 4402. Бумага офсетная. Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (ПИ № ФС 77-59522 от 23.10.2014), предыдущее свидетельство № 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова Корректор К. С. Чарчян Набор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, д–р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Заместители главного редактора ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.–мат. наук, доц.;, КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д–р физ.–мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

> **Ответственный секретарь редакции** Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия) Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) Гармаш В. М., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФГУП НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стельмаха, Россия) Гуляев Ю.В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия) Дашевский М. Я., проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) **Двуреченский А. В.,** проф., член-кор. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кузнецов Г. Д., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина) Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия) Наими Е.К., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия) Орликовский А.А., акад. РАН (ФТИАН, Москва, Россия) Петров С. В., канд. техн. наук (ОАО «ЭЛМА», Зеленоград, Россия) Сафаралиев Г.К., проф., член-кор. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия) Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия) Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь) Чаплыгин Ю. А., проф., член-кор. РАН (ИИЭТ, Москва, Россия) Vazquez Luis, Ph. D., professor (Complutense University of Madrid, Madrid, Spain)

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

@«Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2014 @ НИТУ
«МИСиС», 2014

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY ELEKTRONNOI 2'14 TEKHNIKI



Founders: National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2014, vol. 17, no. 2

The Magazine was founded in 1998 and is published once in 3 months.

Address of correspondence: National University of Science and Technology «MISis», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4. Tel./fax: +7(495)638-45-31, e-mail: met.missi@jinbox.ru.

The magazine «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering» is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications (PI number FS 77-59522 of 10.23.2014), the previous certificate number 016108 from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova Corrector K. S. Charchyan Typesetting A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri Nikolaevich Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC, Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Deputy Editor-in-Chief

Yuri Vasil'evich Osipov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

> Vladimir Grigor'evich Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS Assistant Editor

Arina Aleksandrovna Kosmynina

EDITORIAL BOARD

Akchurin R. Kh., Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow, Russia Aseev A. L., Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Novosibirsk, Russia Bublik V. T., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Chaplygin Yu. A., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Moscow, Russia Garmash V. M., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Gulyaev Yu. V., Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia Dashevskii M. Ya., Prof., Moscow, Russia Dvurechenskii A. V., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Novosibirsk, Russia Kazanskii A. G., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Moscow, Russia Kaloshkin S. D., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Kobeleva S. P., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Moscow, Russia Kovalev A. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Kozhitov L. V., Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia Kozlova N. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Moscow, Russia Kuznetsov G. D., Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow, Russia Litovchenko V. G., Academician of the Ukrainian Academy of Sciences (Ukraina), Kiev, Ukraine Manyakhin F. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Mordkovich V. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Chernogolovka, Russia Naimi E. K., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Novotortsev V. M., Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia Orlikovskii A. A., Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia Petrov S. V., Cand. Sci. (Eng.), Moscow, Russia Safaraliev G. K., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia Todua P. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Moscow, Russia Fedotov A. K., Prof., Minsk, Belarus Vul' A. Ya., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Saint Petersburg, Russia Vazquez Luis, Ph. D, Madrid, Spain

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Magazine is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ
В. А. Терехов, Д. Н. Нестеров, Э. П. Домашевская, С. Ю. Турищев, Г. Н. Камаев, А. Х. Антоненко Особенности электронного строения нанослоев «кремний–на–изоляторе» и их взаимодействие с излучением нанометрового диапазона
А. А. Мельников, В. Г. Костишин, С. А. Кичик, В. В. Аленков Изучение структурных и размерных свойств спиннингованных порошков <i>p</i> –Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃ , скомпактированных горячим вакуумным прессованием и искровым плазменным спеканием
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ
Д. В. Рощупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин, С. А. Сахаров, А. Н. Забелин Акустические свойства кристалла La ₃ Ga _{5,3} Ta _{0,5} Al _{0,2} O ₁₄ 92
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И. И. Канева , В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова Влияние добавок висмута на свойства Mn—Zn-ферритов
А. С. Курочка, А. А. Сергиенко, С. П. Курочка, В. И. Колыбелкин Особенности ионно–электронной эмиссии с поверхности полупроводниковых материалов в процессе реактивного ионно–лучевого травления
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ
Г. Я. Красников, Н. А. Зайцев, И. В. Матюшкин, С. В. Коробов Клеточно–автоматная модель разделения фаз при отжиге слоев нестехиометрического оксида кремния
Т. В. Семенистая, С. П. Коноваленко, В. В. Петров Моделирование значений сопротивления и коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего полиакрилонитрила
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман Процессы во время отжига контактных систем Ti—Al—Ni и Ti—Al—Ni—Au
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
И. Е. Кононова, А. С. Леньшин, М. Г. Аньчков, В. А. Мошников Наночастицы оксидов металлов, полученные на подложках пористого кремния
И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов, Н.А. Аникеев, О.А. Давлетова, Д. Г. Муратов, А.В. Попкова, Е.В. Якушко Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
А. Н. Терещенко, Э. А. Штейнман, А. А. Мазилкин, М. А. Хорошева, О. Конончук Структура и электронные свойства дефектов на границе соединенных пластин кремния
А. В. Колесников, Е. М. Труханов, А. С. Ильин, И. Д. Лошкарев Формирование малоугловой границы в вицинальной гетеросистеме GeSi/Si (001)
АЛЕКСЕЮ НИКОЛАЕВИЧУ КОВАЛЕВУ — 80 лет
ВЛАДИМИРУ ТИМОФЕЕВИЧУ БУБЛИКУ — 80 лет 152
ЛЬВУ ВАСИЛЬЕВИЧУ КОЖИТОВУ — 75 лет

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2.

CONTENTS, 2(66), 2014

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTOR
Terekhov V. A., Nesterov D. N., Domashevskaya E. P., Turishchev S. Y.,
Kamaev G. N., Antonenko A. Kh.
and Their Interaction with Synchrotron Radiation
Melnikov A. A., Kostishin V. G., Kichik S. A., Alenkov V. V.
Study of Structural and Dimensional Characteristics of the Melt Spun p -Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ Powders Compacted
by Vacuum Hot Pressing and Spark Plasma Sintering
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS
Roshchupkin D. V., Irzhak D. V., Emelin E. V., Sakharov S. A., Zabelin A. N.
Acoustic Properties of La ₃ Ga _{5.3} Ta _{0.5} Al _{0.2} O ₁₄ Crystal92—98
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS
Kaneva I. I., Kostishin V. G., Andreev V. G., Nikolaev A. N., Volkova E. I.
The Effect of Additives on the Properties of Bismuth Mn—Zn–ferrite
Kurochka A. S., Sergienko A. A., Kurochka S. P., Kolybelkin V. I.
Properties of Ion–Electron Emission From the Surface of Semiconductor Material
During the Reactive Ion–Beam Etching
SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS
Krasnikov G. Y., Zaitsev N. A., Matyushkin I. V., Korobov S. V.
Cellular Automation Model of Phase Separation during Annealing
of Non–Soichiometric Silicon Oxide Layers
Semenistaya T. V., Konovalenko S. P., Petrov V. V.
Modelling of Resistance and Gas-Sensitivity Coefficient of Copper-Containing Polyacrylonitrile Films 116-121
EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS
Vanyukhin K. D., Zakharchenko R. V., Kargin N. I., Pashkov M. V., Seidman L. A.
Processes during Annealing of Ti—Al—Ni and Ti—Al—Ni—Au Contact Metallization Systems
NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY
Kononova I. E., Lenshin A. S., An'chkov M. G., Moshnikov V. A.
Nanoparticles of Metal Oxides Obtained on Porous Silicon Substrates
Zaporotskova I. V., Kozhitov L. V., Anikeev N. A., Davletova O. A.,
Popkova A. V., Muratov D. G., Yakushko E. V.
Metalcarbon Nanocomposites Based on Pyrolysed Polyacrylonitrile
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY
Tereshchenko A. N., Shteinman E. A., Mazilkin A. A., Khorosheva M. A., Kononchuk O.
Structures and Electronic Properties of Defects on the Borders of Silicon Bonded Wafers
Kolesnikov A. V.; Trukhanov E. M., Ilin A. S., Loshkarev I. D.
Tilt Boundary Formation in GeSi/Si (001) Vicinal Heterosystem
For the 80th anniversary of the birth of Aleksei Nikolaevich Kovalev
For the 80th anniversary of the birth of Vladimir Timofeevich Bublik152
For the 75th anniversary of the birth of Lev Vasil'evich Kozhitov

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

УДК 621.315.592+004.942

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОСЛОЕВ «КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ» И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ИЗЛУЧЕНИЕМ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

© 2014 г. В. А. Терехов, Д. Н. Нестеров, Э. П. Домашевская, С. Ю. Турищев, Г. Н. Камаев*, А. Х. Антоненко*

Воронежский государственный университет, Университетская пл., д. 1, Воронеж, 394006, Россия, *Институт физики полупроводников СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия

Методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения исследованы структуры КНИ (кремний-на-изоляторе) с растянутым и нерастянутым слоями кремния. Выявлена заметная перестройку электронно-энергетического спектра и локальной паршиальной плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости растянутого слоя кремния структуры КНИ. На основе анализа Si L_{2,3} спектров USXES показано уменьшение энергетического расстояния между точками L'2v и L1v в валентной зоне растянутого слоя кремния, в котором наблюдался и сдвиг первых двух максимумов первой производной спектра XANES в сторону больших энергий относительно дна зоны проводимости Ес. Обнаружено, что при этом стоячие рентгеновские волны синхротронного излучения нанометрового диапазона длин волн (λ ~ 12—20 нм) формируются в структурах кремний-на-изоляторе как с растянутым, так и с нерастянутым нанослоем кремния. Более того, установлено, что изменение угла скольжения синхротронного излучения θ на 2° приводит к смене фазы электромагнитного поля на противоположную.

Ключевые слова: электронное строение, кремний–на–изоляторе, «растянутый» кремний, ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, синхротронное излучение.

Введение

Структуры «кремний-наизоляторе» (КНИ) являются удобными исходными материалами при создании прототипов активных элементов на квантоворазмерных эффектах для супербыстродействующих вычислительных средств. Кроме того, они обладают существенными преимуществами по сравнению с обычными пластинами кремния и необходимы для разработки радиационно-стойких, термостойких, низкоэнергопотребляющих, высоковольтных интегральных схем, а также различных микроэлектромеханических устройств, мембран для сенсоров давления и панелей акселерометров. Особая роль принадлежит приборам и интегральным схемам на основе структур КНИ, работающим при повышенных температурах. Основное же применение структуры КНИ находят в коммерческих КМОП СБИС, дающих существенный выигрыш в быстродействии и снижении потребления энергии (примерно в 3 раза) по сравнению со схемами на основе кремния [1]. Если технология формирования КНИ сопровождается высокотемпературным отжигом, то из-за различия в линейном коэффициенте температурного расширения кремния и оксида кремния (SiO₂) слой кремния, граничащий с оксидным, испытывает растяжение [2]. Это может привести к изменению некоторых параметров зонного спектра, обусловленных изменением параметра кристаллической решетки кремния при растяжении, сопровождающимся снижением ее симметрии [3]. Ниже рассмотрено влияние растяжения

Терехов Владимир Андреевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, е-mail: ftt@phys.vsu.ru; Нестеров Дмитрий Николаевич — аспирант; Домашевская Эвелина Павловна — доктор физ.-мат. наук, профессор; Турищев Сергей Юрьевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Камаев Геннадий Николаевич* — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, е-mail: kamaev@isp.nsc.ru; Антоненко Александр Харитонович* ведущий инженер, e-mail: antuan@isp.nsc.ru. слоя кремния на параметры зонного спектра путем исследования плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии.

Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли структуры типа КНИ двух типов (рис. 1):

I тип — со слоем кремния, находящегося под воздействием механических напряжений в плоскости слоя — «растянутый» кремний;

II тип — со слоем «нерастянутого» кремния.

Структура I-го типа содержала на подложке с-Si (100) слой SiO₂ толщиной 150 нм, а затем слой растянутого кремния толщиной 100 нм, покрытый тонким слоем естественного оксида толщиной менее 2 нм. Методом рентгеновской дифракции было установлено уменьшение параметра решетки нанослоя растянутого кремния в направлении, перпендикулярном к направлению растяжения, в результате упругой деформации [4].

Структура II-го типа содержала на подложке c-Si (100) КДБ-20 слой SiO₂ толщиной 300 нм, а затем слой кремния тощиной 100 нм, покрытый тонким слоем естественного оксида толщиной менее 2 нм. Методом рентгеновской дифракции установлено отсутствие каких-либо изменений параметров кристаллической решетки в нанослое кремния.



Рис. 1. Схематический вид структуры КНИ (а) и изображение профиля реальной КНИ, полученное с помощью электронного микроскопа (б) Энергетический спектр электронов валентной зоны растянутого и нерастянутого кремния в структурах КНИ исследовали методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — ultrasoft X-ray emission spectroscopy). Исследования $L_{2,3}$ -спектров кремния методом USXES проводили на лабораторном ультрамягком рентгеновском спектрометре-монохроматоре PCM-500. Измерения выполняли при энергии электронов, возбуждающих Si $L_{2,3}$ -спектр, 3 кэВ; глубина анализа при этом составляла 60 нм. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра достигал ~10⁻⁶ торр (~10⁻⁴ Па).

Энергетический спектр электронов в зоне проводимости растянутого и нерастянутого кремния исследовали методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения (СИ). Экспериментальные рентгеновские спектры XANES вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения Si были получены на канале Mark V Grasshopper синхротрона SRC (Synchrotron radiation center) Университета Висконсин — Мэдисон (г. Стоутон, США). Глубина информативного слоя при получении XANES Si $L_{2,3}$ -спектров составляла ~5 нм [5]. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра достигал 10^{-10} торр (~ 10^{-8} Па).

Согласно работе [6], спектры USXES позволяют получить информацию о локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении связана с плотностью состояний в валентной зоне соотношением:

$$I_z(h\nu) \sim \nu^3 \Sigma_{\nu} |\mathbf{M}_{i\nu}|^2 \,\delta(E_i - E_\nu - h\nu),\tag{1}$$

где $M_{iv} = \int \phi_i \cdot H' \phi_v dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией ϕ_v и собственным значением E_v (E_v — потолок валентной зоны) на вакансию остовного уровня атома сорта *z* с волновой функцией ϕ_i и собственным значением E_i ; H' — оператор возмущения; hv — энергия испускаемого рентгеновского кванта; h — постоянная Планка; v — волновое число.

Спектры XANES отражают данные о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости. Коэффициент поглощения СИ рентгеновского диапазона µ(*h*v) можно определить по формуле

$$\mu(h\nu) \sim \nu^3 \Sigma_{\rm c} |\mathbf{M}_{\rm ci}|^2 \delta(E_{\rm c} - E_{\rm i} - h\nu), \qquad (2)$$

где $M_{ci} =]\phi_c \cdot H'\phi_i dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона с остовного уровня с волновой функцией ϕ_i и собственным значением E_i в зону проводимости на уровень с волновой функцией ϕ_c и собственным значением *E*_c[6]. Плотность состояний в зоне проводимости можно выразить как:

$$g_{z}(E) = \frac{1}{V} |\varphi_{c}\varphi_{zi}|^{2} \delta(E_{c} - E_{zi} - hv). \qquad (3)$$

В то же время, согласно работе [7], при данном угле скольжения θ квантовый выход χ электронов пропорционален коэффициенту поглощения μ , но зависит также и от коэффициента отражения R излучения

$$\chi = \frac{\left[1 - R(\theta)\right]hc}{4E\lambda}\frac{\mu}{\sin\theta},\tag{4}$$

где E — средняя энергия, расходуемая на образование электронов; λ — длина волны излучения; h — постоянная Планка; c — скорость света. Известно, что при малых углах скольжения влияние коэффициента отражения $R(\theta)$ становится значительным [8].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены эмиссионные рентгеновские $\mathrm{Si}L_{2,3}$ -спектры монокристаллической пластины кремния с-Si, структур КНИ со слоями растянутого [4] и нерастянутого кремния (см. рис. 2, а), а также рассчетная плотность состояний (см. рис. 2, б) в валентной зоне [9]. Анализ данных, приведенных на рис. 2, показал, что в случае слоя нерастянутого кремния энергетическое положение всех основных особенностей плотности состояний не меняется по сравнению с монокристаллическим кремнием. Тогда как в структуре КНИ с растянутым слоем кремния наблюдается смещение максимума L'_{2v} в сторону главного максимума плотности состояний L_{1v}. Уменьшение расстояния между этими двумя максимумами, согласно работе [4], обусловлено увеличением межатомного расстояния Si—Si при формировании слоя растянутого кремния. Кроме того, в эмиссионном спектре растянутого кремния вблизи Е, появляется «хвост» плотности состояний в запрещенной зоне (см. рис. 2, а).

Результаты синхротронных исследований тонкой структуры Si $L_{2,3}$ -спектров поглощения XANES вблизи края E_c показали (рис. 3), что в растянутом кремнии происходят заметные изменения в распределении плотности свободных состояний вблизи E_c . Для этой области были рассчитаны первые производные dI/dE (в области краев поглощения элементарного кремния), приведенные на рис. 4, *а*. Анализ хода производной в области энергий 0—1,5 эВ от E_c показал, что наиболее сильные изменения наблюдаются на участке $E_c < E < E_c + 0,8$ эВ, что соответствует направлению Δ выше E_c на дисперсионной кривой E(k) (рис. 4, б).

Следует отметить, что ранее подобную перестройку, наблюдали авторы работы [11] в напряженных структурах Si/Si_{1-x}Ge_x. Согласно работе [11], при растяжении слоя кремния в результате внедрения



Рис. 2. Эмиссионные рентгеновские SiL_{2,3}-спектры КНИструктур (*a*) и рассчетная плотность состояний (б) в валентной зоне (B3) [9]:

а: 1 — пластина монокристаллического кремния с-Si;

- 2 КНИ-структура с растянутым слоем кремния;
- 3 КНИ–структура с нерастянутым слоем кремния. Врезка — увеличенное изображение фрагмента спектров в области E ~ 95÷102 эВ;





Рис. 3. XANES SiL_{2,3}-спектры краев поглощения кремния образцов с-Si (1) и КНИ (2, 3):

- 1 пластина монокристаллического кремния с-Si;
- 2 КНИ–структура с растянутым слоем кремния;
- 3 КНИ–структура с нерастянутым слоем кремния



Рис. 4. Первая производная (dl/dE) от экспериментальных XANES спектров, показывающая перестройку особенностей плотности состояний в зоне проводимости (точки ∆ и L₁) SiL_{2,3}-краев (a) и зонная диаграмма кристаллического кремния [10] (б):

- *а*: 1 пластина монокристаллического кремния с-Si;
- ?— КНИ–структура с растянутым слоем кремния;





Рис. 5. XANES SiL_{2,3}-спектры образца КНИ с растянутым (*a*) и нерастянутым (б) слоем кремния при различных углах скольжения θ СИ в широком диапазоне энергий: 1 — θ = 5°; 2 — 13; 3 — 17; 4 — 19; 5 — 25; 6 — 60

атомов германия в его кристаллическую решетку происходит уменьшение ширины запрещенной зоны.

Как следует из рис. 3 и 4, в области E_c изменяется наклон в нарастании плотности состояний, что соответствует изменению кривизны дисперсионной кривой в направлении Δ . Кроме того, на рис. 3 можно отметить «затягивание» плотности разрешенных состояний в запрещенную зону ниже E_c , т. е. появление в запрещенной зоне кремния разрешенных локализованных состояний.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в структуре КНИ с растянутым слоем кремния в результате увеличения параметра решетки в латеральном направлении структуры происходит перестройка энергетического спектра и плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Кроме того, в напряженном растянутом кремнии, вблизи потолка валентной зоны $E_{\rm v}$ и дна зоны проводимости $E_{\rm c}$ наблюдаются «хвосты» плотности локализованных состояний, возможно, обусловленные флуктуациями межатомных расстояний, углов связей Si—Si и соответствующих атомных потенциалов. Ранее [4] на структуре КНИ с растянутым слоем кремния было обнаружено формирование стоячей волны в предкраевой области излучения спектра XANES. Поэтому для структуры с нерастянутым слоем кремния провели подобные исследования SiL_{2.3}-спектра XANES в широком диапазоне углов и энергий (рис. 5).

Как видно из рис. 5, в структуре КНИ с нерастянутым слоем кремния при углах скольжения СИ $\theta < 21^\circ$ обнаруживается образование стоячих рентгеновских волн с длиной волны $\lambda \sim 12{\div}20$ нм с плавными колебаниями интенсивности поля, как и в КНИ

> с растянутым слоем кремния [4, 12]. Возможность образования стоячей рентгеновской волны и рентгеновского волновода в структуре «пленка-подложка» впервые была показана в работе [13]. Изменение угла скольжения θ на ~ 2° (см. рис. 5) также приводит к смене максимума интенсивности электромагнитного поля СИ на поверхности структуры на минимум.

Заключение

Установлено, что в случае КНИ с растянутым слоем кремния происходит перестройка энергетического спектра и плотности состояний как в валентной зоне вблизи точек L_{1v} и L'_{2v} , так и в зоне проводимости вблизи E_c , особенно заметная по первой производной dI/dE и обусловленная изменениями параметров кристаллической решетки напряженного слоя кремния и как следствие флуктуациями кристаллического потенциала. Показано, что вне зависимости от наличия или отсутствия напряжения в нанослое кремния структур КНИ происходит формирование стоячих рентгеновских волн СИ с длиной волны $\lambda \sim 12 \div 20$ нм. Изменение угла скольжения СИ примерно на 2° приводит к смене фазы электромагнитного поля на противоположную.

Библиографический список

1. **Суворов, А. Л.** Технологии структур кремний-наизоляторе / А. Л. Суворов, Б. Ю. Богданович, А. Г. Залужный, В. И. Графутин, В. В. Калугин, А. В. Нестерович, Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенков, Ю. А. Чаплыгин. – М.: МИЭТ, 2004. – 408 с.

2. Lee, J. W. Effects of buried oxide stress on thin-film siliconon-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor / J. W. Lee, M. H. Nam, J. H. Oh, J. W. Yang, W. C. Lee, H. K. Kim, M. R. Oh, Y. H. Koh // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, N 6. – P. 677– 679.

3. Бир, Г. Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус. – М. : Наука, 1972. – 584 с.

4. Домашевская, Э. П. Интерференция синхротронного излучения перед краем поглощения кремния в структурах кремний-на-изоляторе / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, С. Ю. Турищев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2011. - № 2. - С. 42—50.

5. Kasrai, M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L– and K–edge absorption spectroscopy /

M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, K. H. Tan // Appl. Surf. Sci. – 1996. – V. 99, N 4. – P. 303–312.

6. Зимкина, Т. М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1971. – 132 с.

7. **Румш, М. А.** К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1961. – Т. 25, № 8. – С. 1060—1065.

8. **Филатова, Е. О.** Спектроскопия зеркального отражения и рассеяния мягкого рентгеновского излучения поверхностями твердых тел: дисс. ... д-ра физ.– мат. н. – С.–Пб., 2000. – 374 с.

9. **Chelikowsky, J.** Calculated valence–band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc–blende semiconductors / J. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, N 6. – P. 2786—2794.

Chelikowsky, J. R. Electronic structure of silicon /
 J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen // Phys. Rev. B. - 1974. - V 10, N 12.
 - P. 5095—5107.

11. **Euaruksakul, C.** Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes / C. Euaruksakul, F. Chen, B. Tanto, C. S. Ritz, D. M. Paskiewicz, F. J. Himpsel, D. E. Savage, Zheng Liu, Yugui Yao, Feng Liu, M. G. Lagally // Ibid. – 2009. – V. 80. – P. 115323.

12. Andreeva, M. A. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon–on–insulator structure / M. A. Andreeva, E. P. Domashevskaya, E. E. Odintsova, V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev // J. Synchrotron Radiation. – 2012. – V. 19, iss. 4. – P. 609–618.

 Zheludeva, S. I. The role of film thickness in the realization of X-ray waveguide effects at total reflection / S. I. Zheludeva, M. V. Kovalchuk, N. N. Novikova, A. N. Sosphenov // Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn. – 1995. – V. 26s. – P. 181–186.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы», а также частично при поддержке NSF гранта To. DMR-0537588 (The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison).

Статья поступила в редакцию 18 октября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 81–86.

Peculiarities of Electronic Structure of Silicon-on-Insulator Structures and Their Interaction with Synchrotron Radiation

Vladimir Andreevich Terekhov¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, (ftt@phys.vsu.ru); Dmitrii Nikolaevich Nesterov¹ — Postgraduate Student; Evelina Pavlovna Domashevskaya¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor; Sergey Yurievich Turishchev¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher; Gennadii Nikolaevich Kamaev² — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (kamaev@ isp.nsc.ru); Aleksandr Kharitonovich Antonenko² — Leading Engineer

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya Sq., Voronezh 394006, Russia

²Institute of Semiconductor Physics,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 13 Lavrentieva Ave., Novosibirsk 630090, Russia

Abstract. Structures with strained and unstrained silicon layers were studied by ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray absorption near edge structure spectroscopy with the use of synchrotron radiation techniques the SOI (silicon-on-insulator). Analysis of X-ray data has shown a noticeable transformation of the electron energy spectrum and local partial density of states distribution in valence and conduction bands in the strained silicon layer of the SOI structure. USXES Si $L_{2,3}$ spectra analysis revealed a decrease of the distance between the $L'_{2v} \mu L_{1v}$ points in the valence band of the strained silicon layer as well as a shift of the first two maxima of the XANES first derivation spectra to the higher energies with respect to conduction band bottom E_c . At the same time the X-ray standing waves of synchrotron radiation $(\lambda \sim 12-20 \text{ nm})$ are formed in the silicon-on-insulator structure with and

without strains of the silicon layer. Moreover the synchrotron radiation grazing angle θ changing by 2° leads to a change of the electromagnetic field phase to the opposite.

Keywords: electronic structure, silicon–on–insulator, strained silicon, ultrasoft *X*–ray spectroscopy, synchrotron radiation.

References

1. Suvorov A. L., Bogdanovich B. Yu., Zaluzhnyi A. G., Grafutin V. I., Kalugin V. V., Nesterovich A. V., Prokop'ev E. P., Timoshenkov S. P., Chaplygin Yu. A. *Tekhnologii struktur kremnii-naizolyatore* [Technology silicon-on-insulator]. Moscow: MIET, 2004. 408 p. (In Russ.)

2. Lee J. W., Nam M. H., Oh J. H., Yang J. W., Lee W. C., Kim H. K., Oh M. R., Koh Y. H. Effects of buried oxide stress on thinfilm silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 1998, vol. 72, no. 6, pp. 677—679.

3. Bir G. L., Pikus G. E. *Simmetriya i deformatsionnye effekty* v poluprovodnikakh [Symmetry and Deformation Effects in Semiconductors]. Moscow: Nauka, 1972. 584 p. (In Russ)

4. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. Interference of synchrotron radiation to the absorption edge of silicon in silicon-on-insulator. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation:* X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2011, no. 2, pp. 42—50. (In Russ.)

5. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L– and K–edge absorption spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 1996, vol. 99, no. 4, pp. 303–312. 6. Zimkina T. M., Fomichev V. A. Ul'tramyagkaya rentgenovskaya spektroskopiya [Ultrasoft X–ray spectroscopy]. Leningrad: Leningrad State University, 1971. 132 p. (In Russ.)

7. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., Shchemelev V. N. On the question of the application of vtorichnoelektronnyh multipliers for the study of soft X-ray spectra. *Math. USSR Academy of Sciences. Ser. Nat.* 1961, vol. 25, no. 8, pp. 1060—1065. (In Russ.)

8. Filatov E. O. Spektroskopiya zerkal'nogo otrazheniya i rasseyaniya myagkogo rentgenovskogo izlucheniya poverkhnostyami tverdykh tel [Spectroscopy specular reflection and scattering of soft X-ray solid surfaces]: Diss. ... Doctor of Physics and Mathematics. S.-Pb., 2000. 374 p. (In Russ.)

9. Chelikowsky J., Chadi D. J., Cohen M. L. Calculated valenceband densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1973, vol. 8, no. 6. pp. 2786—2794.

10. Chelikowsky J. R., Cohen M. L. Electronic structure of silicon. *Phys. Rev. B.* 1974, vol. 10, no. 12, pp. 5095—5107.

11. Euaruksakul C., Chen F., Tanto B., Ritz C. S., Paskiewicz D. M., Himpsel F. J., Savage D. E., Liu Zheng, Yao Yugui, Liu

УДК 537.323:621.315.592

Feng, Lagally M. G. Relationships between strain and band structure in Si(001) and Si(110) nanomembranes. *Phys. Rev. B.* 2009. vol. 80, pp. 115323.

12. Andreeva M. A., Domashevskaya E. P., Odintsova E. E., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. Interference phenomena of synchrotron radiation in TEY spectra for silicon-on-insulator structure. J. Synchrotron Radiation. 2012, vol. 19, iss. 4, pp. 609—618. DOI: 10.1107/S0909049512022844

13. Zheludeva S. I., Kovalchuk M. V., Novikova N. N., Sosphenov A. N. The role of film thickness in the realization of X–ray waveguide effects at total reflection. *Adv. X–ray Chem. Anal. Jpn.* 1995, vol. 26s, pp. 181—186.

Acknowledgements. This work was supported by the Federal Target Program «Scientific and pedagogical personnel of innovative Russia in 2009–2013», and supported in part by NSF Grant To. DMR-0537588 (The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin–Madison).

Received October 18, 2012

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И РАЗМЕРНЫХ СВОЙСТВ СПИННИНГОВАННЫХ ПОРОШКОВ *p*-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃, СКОМПАКТИРОВАННЫХ ГОРЯЧИМ ВАКУУМНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ И ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

© 2014 г. А. А. Мельников^{1,2}, В. Г. Костишин¹, С. А. Кичик², В. В. Аленков²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия, ²000 НПО «Кристалл».

ул. Станционная, д. 45-Б, Королев, Московская обл., 141060, Россия

Получены порошки термоэлектрического материала Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ *p*-типа проводимости методом спиннингования расплава (сверхбыстрой закалки из жидкого состояния). Определены их структурные и размерные характеристики. Установленная кристаллографическая группа и параметры решетки порошкового материала соответствуют материалу p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, закристаллизованному в равновесных условиях, что свидетельствует об идентичности их кристаллической структуры. Из порошков методами горячего вакуумного прессования и искрового плазменного спекания скомпактированы образцы. Установлено, что при компактировании спиннингованных порошков *p*-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ возможно возникновение частичной аксиальной текстуры [001], направленной влоль оси приложения лавления. Электрофизические и термоэлектрические свойства образцов измерены в направлении. перпендикулярном к оси приложения давления, в диапазоне температур 100-700 К. Показано, что образцы, приготовленные указанными методами, обладают низкой теплопроводностью, сохраняя при этом значения электропроводности и коэффициента Зеебека, сравнимые с аналогичными величинами для традиционных закристаллизованных материалов. За счет этого термоэлектрическая эффективность *ZT* достигает значений 1,05—1,15 при 330350 К, что говорит о высокой перспективности применения указанных технологий.

Ключевые слова: термоэлектричество, спиннингование, спиннингованные порошки, теллуриды висмута и сурьмы, искровое плазменное спекание.

Введение

Термоэлектричество в последнее время вызывает все больший интерес как альтернативный способ преобразования тепловой энергию в электрическую и наоборот. Расширение области применения термоэлектрических материалов связано с увеличением безразмерной величины термоэлектрической эффективности *ZT*, равной

где α — коэффициент Зеебека, В/К; σ — удельная электропроводность, Ом⁻¹ · м⁻¹; κ — удельная теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; T — температура материала, К.

Научные исследования, направленные на увеличение термоэлектрической эффективности, ведут в направлениях как опти-

 $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T,$ (1)

Мельников Андрей Андреевич^{1,2} — аспирант(1), ведущий специалист(2); Костишин Владимир Григорьевич¹ — доктор физ.–мат. наук, доцент, заведующий кафедрой; Кичик Сергей Александрович² — ведущий специалист; Аленков Владимир Владимирович² — генеральный директор.

мизации используемых составов материалов и технологий (нормально направленная кристаллизация, горячее вакуммное прессование, экструзия), так и поиска новых материалов (клатраты, скуттерудиты, наноматериалы) и технологий (спиннингование, искровое плазменное спекание).

Спиннингование (англ. melt spinning) — перспективная технология приготовления материала, основанная на сверхбыстром охлаждении расплава, применяемая в основном для получения припоев и аморфных сплавов в металлургии [1, 2]. Метод заключается в подаче на круглый охлаждаемый барабан расплавленного материала и получения его в виде тонких закристаллизовавшихся лент или порошка. Скорости охлаждения материала могут достигать 10⁴—10⁷ (К/с) [1], за счет чего структурные свойства и размеры кристаллитов приготавливаемого материала отличаются от материала, закристаллизованного в равновесных условиях.

Получение термоэлектрического материала методом спиннингования впервые было описано в работах [3, 4]. В работах [5—8] были получены материалы с эффективностью *ZT* до 1,5. В последнее время значения *ZT* спиннингованных материалов до 1,3 подтверждены в работе [9]. Однако в работах [3—9] недостаточно внимания уделено объяснению подобных результатов.

Цель работы — предварительный структурный анализ спиннингованных порошков, пробная прессовка методами горячего вакуумного прессования (ГВП) и искрового плазменного спекания (ИПС) и оценка свойства полученных материалов.

Образцы и методы исследования

Процесс спиннингования проводили при температуре расплавленного материала 923 К. Частота вращения барабана составляла 1200 об/мин, что приводило к скоростям кристаллизации порядка 10^5-10^6 K/c.

Оценку морфологии, размеров и формы спиннингованных порошков выполняли на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) FEI Phenom. Порошки подвергали горячему вакуумному прессованию при температуре 743 К в течение 20 мин и искровому плазменному спеканию при температуре 743 К в течение 5 мин при одинаковом приложенном давлении. Стабилизирующий отжиг спрессованных образцов осуществляли при температуре 593 К в течение 12 ч.

Рентгенографические исследования спиннингованных порошков с разными размерами частиц, а также спрессованного материала проводили с помощью дифрактометра ДРОН–УМ (СиК_α–излучение). Параметры решетки элементарной ячейки определяли методом Ритвельда по дифрактограмме с наименьшей фракцией порошка (< 40 мкм) ввиду наибольшего усреднения. Размеры области когерентного рассеяния **(ОКР)** были определены по формуле Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{2}$$

где d — средний размер кристаллитов, нм; λ — длина волны использованного рентгеновского излучения, λ (Cu K_{α}) = 0,154051 нм; β — ширина пика на половине высоты, рад; θ — угол дифракции, рад; k — константа Шерера = 0,9.

Измерения предела прочности на сжатие спрессованных образцов выполняли на электродинамической системе ElectroPuls E1000 при комнатной температуре.

Коэффициент Зеебека, удельные электро- и теплопроводность образцов размером 5 × 5 × 10 мм³ измеряли при комнатной температуре до и после отжига и в интервале температур 100—700 К после отжига. Решеточную составляющую теплопроводности определяли как

$$\kappa_{\rm p} = \kappa - \kappa_{\rm ext}; \tag{3}$$

$$\kappa_{\rm DR} = A\sigma T, \tag{4}$$

где
 $\kappa_{\rm p}$ — решеточная составляющая теплопроводности;
 A— число Лоренца; T— температура.

Параметр термоэлектрической эффективности материалов *ZT* рассчитывали по формуле (1).

Результаты и их обсуждение

РЭМ-изображения частиц спиннингованного материала Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ представлены на рис. 1. Большинство частиц имеет форму плоских пластин с размерами от десятков до сотен микрометров и толщиной от единиц до десятков микрометров, более мелкие частицы имеют объемную форму (см. рис. 1, а). Плоские стороны частиц-пластин параллельны охлаждаемой плоскости барабана, их поверхности могут быть полностью заполнены материалом (см. рис. 1, г) или иметь промежутки между кристаллитами (см. рис. 1, б и в). Такое различие в виде поверхностей одних и тех же частиц объясняется особенностью кристаллизации материалов в процессе спиннингования. При попадании на охлаждаемый барабан расплав кристаллизуется в каждой точке поверхности соприкосновения, образуя сплошную, полностью заполненную материалом поверхность. Далее за счет высоких скоростей кристаллизации и свойственной халькогенидам висмута и сурьмы анизотропии роста материал кристаллизуется по преимущественным кристаллографическим направлениям, в результате чего на поверхности наблюдаются субмикрометровые кристаллиты в виде пластин или многоугольников (см. рис. 1, б и в).

РЭМ–изображения, снятые в перпендикулярном направлении к частицам (см. рис. 1, *д* и *e*) позволяют



Рис. 1. РЭМ-изображения спиннингованных частиц p-Bi0,5 Sb1,5 Te3

сделать вывод о слоистой структуре спиннингованных частиц. Частицы порошка состоят из множества не строго ориентированных кристаллитов в форме чешуек, толщина которых составляет от десятков нанометров до единиц микрометров.

Рентгеновские дифрактограммы спиннингованных порошков разных размеров представлены на рис. 2. В качестве размера указан больший линейный размер частичек. Набор основных пиков отражений по углу 20 полностью соответствует отражениям от образца материала Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, закристаллизованного в равновесных условиях. Кристаллографическая группа — R3m. Небольшое несоответствие интенсивностей пиков исследованных и эталонного Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, особенно в порошках с более крупными фракциями, связано с частичной текстуризацией порошков при проведении измерений. Идентичность кристаллической структуры спиннингованных порошков и эталонного Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ дает основание полагать, что пластины-кристаллиты, из которых состоит спиннингованная частица, представляют собой набор чередующихся монослоев атомов — Te⁽¹⁾ — Bi,Sb — Te⁽²⁾ — Bi,Sb — Te⁽¹⁾ —, как и в материале $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, закристаллизованном в равновесных условиях [10]. Расслоения по плоскостям спайности, вероятно, также преимущественно происходят между соседними слоями атомов Te⁽¹⁾ ввиду наименьшей энергии связи. Таким образом, можно

сделать вывод, что структура спиннингованных частиц отличается от структуры равновесно закристаллизованных материалов ориентацией кристаллографических плоскостей, морфологией поверхностей, а также размером и формой кристаллитов.

Параметры ячейки спиннингованных частиц $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ были определены методом Ритвельда и составили следующие значения: a = 0,439592 нм, c = 3,051287 нм.

Размеры ОКР спиннингованных порошков $p-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ разных фракций представлены ниже.

Размер зерна, мкм	ОКР, нм
< 40	37,4
40—94	44,7
94—315	40,2
315 - 500	51.6

Так как установлено, что размеры ОКР составляют порядка десятков нанометров, есть основания сделать предположение о нанофрагметированности кристаллитов, наличии дефектов, двойниковании.

Спиннингованные порошки с размерами кристаллитов 40—94 мкм были скомпактированы методами ГВП и ИПС. Дифрактограммы горячепрессованных образцов, снятые с их граней, перпендикулярных и параллельных оси приложения давления,



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спиннингованных порошков *p*-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ разных размеров: *a* - 315-500 нм; *б* - 94-315 нм; *в* - 40-94 нм; *г* - <40 нм

представлены на рис. 3. На дифрактограмме, снятой с боковой грани, параллельной оси прессования, наблюдается повышение интенсивности отражения от плоскостей [110], на дифрактограмме, снятой с торцевой грани, перпендикулярной к оси прессования, — повышение интенсивности отражений [003]. Таким образом, при компактировании спиннингованных порошков возможно образование частичной



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы прессованного спиннингованного образца *p*-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ в плоскости, перпендикулярной (*a*) и параллельной (б) оси приложения давления

Образец	α, мкВ/К	σ, Ом ^{−1} · см ^{−1}	к · 10 ³ , Вт/(см · К)	$Z \cdot 10^3, \ \mathrm{K}^{-1}$	α, мкВ/К	σ, Ом⁻¹ · см⁻¹	к · 10 ³ , Вт/(см · К)	$Z \cdot 10^3, \ \mathrm{K}^{-1}$
	До отжига			После отжига				
ГВП	201	965	12,3	3,17	209	763	10,0	3,33
ИПС	180	1220	11,2	3,53	198	1101	12,8	3,37

Термоэлектрические характеристики при 300 К скомпактированных спиннингованных порошков до и после отжига

аксиальной текстуры [001], направленной вдоль оси приложения давления, что может быть связано как с образованием текстур укладки, так и с деформационными процессами. Более подробное изучение образования текстуры во время компактирования спиннингованных порошков — цель дальнейших исследований.

Механическая прочность на сжатие материала, спрессованного из спиннингованных порошков, составила 65—75 МПа, что оказалось немногим выше средней прочности горячепрессованных механически измельченных порошков — 55—60 МПа [11]. Указанные свойства свидетельствуют о применимости материала для изготовления термоэлементов и микротермоэлементов для модулей Пельтье.

Термоэлектрические характеристики при 300 К скомпактированных спиннингованных порошков до и после 12-часового отжига представлены в таблице. После отжига термоэлектрическая эффективность Z увеличилась для горячепрессованного образца, однако уменьшилась для ИПС-образца, что может быть объяснено различными структурно-размерными изменениями в процессе отжига.

Графики зависимостей термоэлектрических характеристик отожженных образцов в направлении, перпендикулярном к оси приложения давления, показаны на рис. 4. Наблюдаемые значения теплопроводностей на 10—30 % ниже средних значений для закристаллизованных материалов, что объясняется рассеянием тепловых фононов на границах зерен вследствие структурных особенностей спиннингованных порошков. Значения коэффициентов Зеебека и электропроводностей исследованных образцов и кристаллизованных материалов примерно соответствуют друг другу. За счет этого параметр *ZT* скомпактированных спиннингованных материалов достигает значений 1,05—1,15 в области 330—350 К.

Заключение

Исследованы структурные и размерные характеристики порошков *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, полученных методом спиннингования расплава. Установлено, что закристаллографическая группа и параметры решетки идентичны кристаллизованному в равновесных условиях материалу. Ключевыми особенностями спиннингованных порошков, способствующими повышению термоэлектрических свойств, по-видимому, являются размер и форма кристаллитов, их ориентация в пространстве, морфология поверхностей.

Определены размеры ОКР частиц порошков; их значения составили десятки нанометров. Это дает основания полагать, что кристаллиты спиннингованного Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ нанофрагментированы.

Установлено, что при компактировании спиннингованных порошков возможно возникновение частичной аксиальной текстуры [001], направленной вдоль оси приложения давления.



Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрических характеристик спиннигованных образцов p-Bi0.5 Sb1.5 Te3, скомпанованных методами ГВП (1) и ИПС (2):



Измерены температурные зависимости термоэлектрических характеристик спиннингованного материала, скомпактированного методами ГВП и ИПС. Показано, что образцы обладают более низкой теплопроводностью по сравнению с кристаллизованными материалами, за счет чего параметр *ZT* достигает значений 1,05—1,15 при 330—350 К.

Библиографический список

1. **Cahn, R. W.** Physical Metallurgy / Ed. R. W. Cahn, P. Haasen. – New York : Elsevier Sci. Publ., 1983. – 1042 p.

2. **Белов, А. Ф.** Получение однородных твердых растворов методом сверхбыстрого охлаждения / А. Ф. Белов, В. М. Глазов, Ю. З. Ятманов, А. Я. Потемкин // ДАН СССР. – 1984. – Т. 277, № 5. – С. 1155—1160.

3. Глазов, В. М. Структурные особенности сплавов системы Ві-Те, полученных при сверхбыстрой закалке жидкой фазы / В. М. Глазов, Ю. В. Ятманов, А. Б. Иванова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22, № 4. – С. 596—599.

4. Гогишвили, О. Ш. Получение сплавов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом сверхбыстрого охлаждения расплавов / О. Ш. Гогишвили, С. П. Лалыкин, С. П. Криворучко // VII Всесоюз. конф. «Химия, физика и техническое применение халькогенидов». – Ужгород, 1988. – С. 368.

5. **Xie**, **W. J.** Nanostructure and thermoelectric properties of p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ compound prepared by meltspinning technique /

W. J. Xie, X. F. Tang, G. Chen, Q. Jin , Q. J. Zhang // The 26th Internat. Conf. on Thermoelectrics. – Jeju Island (Korea), 2007. pp. 23—26.

6. Xie, W. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt–spun BiSbTe alloys / W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. Tritt // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 94 – P. 102111/1–3.

7. Xie, W. High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure / W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. Tritt // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 105. - P. 113713/1-8.

8. Xie, W. Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of (Bi, Sb)₂Te₃ nanocomposites / W. Xie, J. He, H. Kang, X. Tang., S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang, T. Tritt // Nano Lett. - 2010. - V. 10. - P. 3283-3289.

9. **Иванова, Л. Д.** Спиннингование расплава — перспективный метод получения материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы / Л. Д. Иванова, Л. И. Петрова, Ю. В. Гранаткина, В. Г. Леонтьев, А. С. Иванов, С. А. Варламов, Ю. П. Прилепо, А. М. Сычев, А. Г. Чуйко, И. В. Башков // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С. 34—45.

Гольцман, Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃ / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов – М.: Наука, 1972

11. Кичик, С. А. Исследование механических и термоэлектрических свойств материалов ${\rm Bi}_{0,5}{
m Sb}_{1,5}{
m Te}_3$, полученных методом вакуумного прессования / С. А. Кичик, А. А. Мельников, И. С. Маракушев, А. Н. Корякин // XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». – С.–Пб, 2012.

Статья поступила в редакцию 23 июня 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 86–91.

Study of Structural and Dimensional Characteristics of the Melt Spun *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Powders Compacted by Vacuum Hot Pressing and Spark Plasma Sintering

Andrei Andreyevich Melnikov^{1,2} — Postgraduate Student (1), Leading Specialist (2); Vladimir Grigorievich Kostishin¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of Chair «Technology of Materials of Electronics»; Sergey Aleksandrovich Kichik² — Leading Specialist; Vladimir Vladimirovich Alenkov² — General Director.

¹National University of Science and Technology «MISiS»,

4 Leninskiy prospekt, Moscow, 119049 Russia

²Crystal Ltd.,

45B Stantsionnaya Str., Korolev, Moscow Region, 141060 Russia

Abstract. P-type thermoelectric $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ powders were obtained by the melt spinning technique (extremely rapid quenching from the liquid state) and their structural and dimensional characteristics were characterized. The crystallographic group and the lattice parameters of the powders correspond to those for $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ crystallized in equilibrium conditions which suggests the identity of the crystal structure. The powders were compacted by vacuum hot pressing and spark plasma sintering. We found that the partial axial texture [001] directed along the axis of pressure application could be formed during the compacting of the powders. Temperature dependences of the thermoelectric characteristics of the compacted material were measured in a direction perpendicular to the pressure application axis in the 100-700 K range. It is demonstrated that the compacted samples possess low thermal conductivity while retaining the Seebeck coefficient and the electrical conductivity values comparable to crystallized material; therefore ZT reaches 1,05-1,15 in the 330-350 K range which indicates high prospects of applying these technologies.

Keywords: thermoelectricity, melt spinning, melt–spun powders, bismuth antimony telluride, spark plasma sintering.

References

1. Physical Metallurgy. Ed. Cahn R. W., Haasen P. New York: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1983. 1042 p.

2. Belov A. F., Glazov V. M., Yatmanov Yu. Z., Potemkin A. Ya. Obtaining of homogeneous solid solutions by rapid quenching. *Dokladi* Akademii Nauk SSSR. 1984, vol. 277, no. 5, pp. 1155—1160. (In Russ.)

3. Glazov V. M., Yatmanov Yu. Z., Ivanova A. B. Structural peculiarities of alloys of Bi—Te system, obtained by rapid quenching of liquid phase. Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy. 1986, vol. 22, no. 4, pp. 596—599. (In Russ.)

4. Gogishvili O. Sh., Lalykin S. P., Krivoruchko S. P. Production of Alloys Based on Bismuth and Antimony Chalcogenides by Superfast Cooling of Melts. VII vsesoyuznaya konferentsiya» Khimiya, fizika i tekhnicheskoe primenenie khal'kogenidov». Uzhgorod, 1988. p. 368

5. Xie W. J., Tang X. F., Chen G., Jin Q., and Zhang Q.J. Nanostructure and thermoelectric properties of p-type $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ compound prepared by melt spinning technique, *The 26th International Conference on Thermoelectrics*. Jeju Island, Korea, 2007. pp. 23—26. DOI: 10.1109/ICT.2007.4569414

6. Xie W., Tang X., Yan Y., Zhang Q., Tritt T. Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun BiSbTe Alloys. J. Appl. Phys. 2009. vol. 94, pp. 102111/1-3. DOI: 10.1063/1.3097026

7. Xie W., Tang X., Yan Y., Zhang Q., Tritt T. High Thermoelectric Performance BiSbTe Alloy with Unique Low-Dimensional Structure. J. Appl. Phys. 2009, vol. 105, pp. 113713/1-8. DOI: 10.1063/1.3143104

8. Xie W., He J., Kang H., Tang X., Zhu S., Laver M., Wang S., Copley J., Brown C., Zhang Q., Tritt T. Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of (Bi, Sb)₂Te₃ Nanocomposites. *Nano Lett.* 2010, vol. 10, pp. 3283—3289. DOI: 10.1021/nl100804a

9. Ivanova L. D., Petrova L. I., Granatkina Yu. V., Leontyev V. G., Ivanov A. S., Varlamov S. A., Prilepo Yu. P., Sychev A. M., Chuiko A. G., Bashkov I. V. Melt spinning as a promising method for preparation of bismuth and antimony telluride solid solution materials. *Journal of Thermoelectricity*, 2013, vol. 1, pp. 31–40

10. Goltzman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Poluprovodnikoviye termoelektricheskiye materiali na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka, 1972. (In Russ.)

11. Kichik S. A., Melnikov A. A., Marakushev I. S., Koryakin A. N. Investigation of mechanical and thermoelectric properties of $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ materials prepared by vacuum pressing. XIII Mezhgosudarstvennyi Seminar «Termoelektriki i ikh primeneniya» = XIII Interstate Workshop «Thermoelectrics and their applications». St. Petersburg, 2012. (In Russ.)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

УДК 535.312:548.7:621.38

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА La₃Ga_{5,3}Ta_{0,5}Al_{0,2}O₁₄

© 2014 г. Д. В. Рощупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин, С. А. Сахаров*, А. Н. Забелин*

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, ул. Акад. Осипьяна, д. 6, Черноголовка, 142432, Россия, *ОАО «ФОМОС Материалс»,

Разработка и поиск новых перспективных материалов группы лантангаллиевого силиката с уникальными термическими свойствами имеет большое значение для развития акустоэлектроники на основе объемных и поверхностных акустических волн. Процессы возбуждения и распространения поверхностных акустических волн в La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ исследованы методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии на источнике синхротронного излучения BESSY II. На основе анализа дифракционных спектров акустически промодулированных кристаллов продемонстрировано, что интенсивности дифракционных сателлитов на кривой качания кристалла ЛГТА изменяются по осциллирующему закону с увеличением амплитуды входного сигнала на ВШП (увеличение амплитуды ПАВ). На основе анализа дифракционных спектров определены скорости распространения ПАВ в Y-срезе (V = 2220 м/с), X-срезе (V = = 2340 м/с) и *ухI*/+36°-срезе кристалла ЛГТА (V = 2622 м/с). Проведено исследование распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности по поверхности кристалла, промодулированного ПАВ, что позволило построить карту распределения акустического волнового поля на поверхности У-, X– и yxl/+36°–срезов кристалла LGTA. Продемонстрировано, что в кристалле ЛГТА отсутствует снос потока акустической энергии в У–срезе, а в Х– и yxl/+36°-срезах снос потока акустической энергии составляет 6,3° и 4,0° соответственно.

Ключевые слова: пьезоэлектрический кристалл, поверхностные акустические волны, двухкристальная рентгеновская дифрактометрия.

Введение

Разработка и поиск новых перспективных материалов группы лантангаллиевого силиката с уникальными термическими свойствами имеет большое значение для развития акустоэлектроники на основе объемных и поверхностных акустических волн. Кристаллы группы лантангаллиевого силиката относятся к классу симметрии 32, как и кристалл пьезокварца SiO₂. В этой группе можно синтезировать несколько сотен кристаллов, которые могут найти применение не только в акустоэлектронике, но и в акустооптике, оптоэлектронике, магнитооптике и магнитоакустике. Материалы данной группы обладают хорошей термостабильностью [1-4].

Значения коэффициентов электромеханической связи и пьезоэлектрических констант для кристаллов группы лантангаллиевого силиката, конечно, уступают значениям аналогичных параметров для кристаллов LiNbO₃, но превышают соответствующие значения для кристаллов кварца в несколько раз. Ранее детально были исследованы акустические свойства кристаллов лангасита La₃Ga₅SiO₁₄ [5—7] и лангатата $La_{3}Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ [8], которые сегодня являются базовыми материалами при создании высокотемпературных датчиков на поверхностных и объемных акустических волнах. Следует отметить, что интерес к кристаллам группы лангасита также связан с отсутствием в этих кристаллах фазовых переходов, вплоть до температуры плавления

ул. Буженинова, д. 16, Москва, 105023, Россия

Ниже представлены результаты изучения акустических свойств кристалла $La_3Ga_{5,3}Ta_{0,5}Al_{0,2}O_{14}$ (ЛГТА), полученные на синхротронном источнике рентгеновского излучения с помощью метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии.

Рощупкин Дмитрий Валентинович — зам. директора по научной работе, доктор физ.мат. наук, e-mail: rochtch@iptm.ru; Иржак Дмитрий Вадимович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: irzhak@iptm.ru; Емелин Евгений Валерьевич — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: eemelin@iptm.ru; Сахаров Сергей Александрович* — старший научный сотрудник, e-mail: sakharov@newpiezo.com; Забелин Алексей Николаевич* — старший научный сотрудник, e-mail: zabelin@newpiezo.com

Экспериментальная схема исследования распространения поверхностных акустических волн в кристалле La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄

Процесс распространения поверхностных акустических волн (**IIAB**) в кристалле ЛГТА исследовали методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии на источнике синхротронного излучения BESSY II на оптической линии КМС 2. Изучение акустических свойств было основано на анализе дифракционных спектров, полученных в процессе брэгговской дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле ЛГТА. На рис. 1 приведена схема двухкристального рентгеновского дифрактометра. Угловое разрешение дифрактометра составляло 0,5", что позволило разрешать дифракционные сателлиты на кривой качания.

Энергию рентгеновского излучения E = 12,5 кэВ (длина волны рентгеновского излучения $\Lambda = 0,101$ нм) выделяли с помощью двойного Si(111) монохроматора. Для коллимации рентгеновского излучения использовали первичные и вторичные щели, размеры которых по вертикали и горизонтали составили 1×1 мм² и 60×60 мкм² соответственно. Дифрагированное рентгеновское излучение регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора Cyberstar NaI.

Процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле LGTA исследовали на Y-, X- и yxl/+36°-срезах (атомные плоскости (100), (110) и (101) соответственно, параллельны поверхности кристалла). Для возбуждения рэлеевских ПАВ на поверхности кристалла LGTA методом электронно-лучевой литографии были сформированы встречно-штыревые преобразователи (**BIIII**), состоящие из 50 пар электродов с периодом 3 мкм, что соответствует длине волны ПАВ $\Lambda = 6$ мкм. Амплитуду ПАВ на поверхности кристалла можно изменять линейно от 0 до нескольких десятых нанометра путем изменения амплитуды входного высокочастотного электрического сигнала, подаваемого на ВШП.

Распространение ПАВ приводит к синусоидальной модуляции кристаллической решетки. Рэ-

леевская волна обладает эллиптической поляризацией. В случае симметричной брэгговской дифракции на процесс дифракции влияют только нормальные компоненты смещений кристаллической решетки [5, 9, 10].

Так как скорость ПАВ на пять порядков меньше скорости рентгеновских фотонов, то акустические деформации кристаллической решетки можно рассматривать как квазистатические. Акустические деформации кристаллической решетки характеризуются только длиной волны ПАВ Λ и амплитудой h. Распределение деформаций, участвующих в процессе дифракции, может быть записано как

$$h = h_0 u_1 \sin(Kx),\tag{1}$$

где K — волновой вектор ПАВ; x — направление распространения ПАВ; h_0 — амплитуда ПАВ на поверхности кристалла, которая контролируется амплитудой входного высокочастотного сигнала на ВШП; u_1 — нормальная компонента смещений кристаллической решетки.

Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решетке, промодулированной ПАВ, приводит к появлению дифракционных сателлитов с двух сторон от брэгговского пика. Угловую расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания можно определить как [8—10]

$$\delta\Theta_{mRC} = \frac{md}{\Lambda},\tag{2}$$

где
 m — номер дифракционного сателлита; d — меж-плоскостное расстояние;
 Λ — длина волны ПАВ.

Для исследования процесса распространения ПАВ в Y-, X- и yxl/+36°-срезах кристалла ЛГТА снимали кривые качания в условиях резонансного возбуждения ПАВ при энергии рентгеновского излучения E = 12,5 кэB, выделенной с помощью двойного кристалла-монохроматора Si(111) (см. рис. 1). Большое влияние на процесс дифракции рентгеновского излучения на акустически промодулированном кристалле оказывает соотношение глубины проникновения рентгеновского излучения и ПАВ в кристалл [5, 9]. Глубина проникновения ПАВ в кристалл обычно не превышает двух длин волн ПАВ. Если глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл превышает глубину проникновения ПАВ, то процесс дифракции рентгеновского излучения является сложным, так как рентгеновское излучение дифрагирует как на акустически промодулированной кристаллической решетке, так и на более глубокой не промодулированной кристаллической решетке. Для проведения дифракционных исследований наиболее оптимальной является ситуация, когда глубина проникновения рентгеновского излучения существенно





Рис. 2. Зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения µ_z⁻¹ в кристалл ЛГТА от энергии рентгеновского излучения для различных отражений: 1 — (100); 2 — (110); 3 — (101)

меньше глубины проникновения ПАВ. В этом случае рентгеновское излучение взаимодействует только с акустически промодулированной приповерхностной областью кристалла. Данный процесс соответствует кинематической дифракции на кристалле и легко реализуется в кристаллах семейства лангасита [5, 9] из–за сильного поглощения рентгеновского излучения вблизи К-края поглощения Ga. В кинематическом приближении глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл ЛГТА определяется в виде функции энергии рентгеновского излучения [10]

$$\mu_z^{-1}(E) = \frac{\sin \Theta_{\rm B}(E)}{2\mu_I(E)},\tag{3}$$

где µ_l — линейный коэффициент поглощения; Θ_B — брэгговский угол падения рентгеновского излучения.

Зависимости глубины проникновения рентгеновского излучения в кристалл ЛГТА для различных отражений представлены на рис. 2. Наличие К-края поглощения Ga при энергии 10,26 кэВ и L-кра поглощения Та при 9,9 кэВ приводит к сильному изменению коэффициента поглощения. При энергии *E* = = 12,5 кэВ глубина проникновения рентгеновского излучения в кристалл ЛГТА составляет μ_z^{-1} = = 0,3 мкм для отражения (100) и $\mu_z^{-1} = 0,53$ мкм для отражений (110) и (101), что существенно меньше глубины проникновения ПАВ в кристалл. В этом случае рентгеновское излучение дифрагирует на тонком приповерхностном слое кристалла, равномерно промодулированном ПАВ, что соответствует кинематическим условиям дифракции и позволяет наблюдать погасания дифракционных сателлитов на кривой качания при определенных значениях амплитуды ПАВ [5, 9].

Как уже было отмечено выше, синусоидальная модуляция кристаллической решетки ПАВ приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой качания. Количество и интенсивность дифракционных сателлитов определяются амплитудой ПАВ, а их угловое положение — длиной волны ПАВ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты исследования брэгговской дифракции рентгеновского излучения на У-срезе кристалла ЛГТА (отражение (100), межплоскостное расстояние $d_{(100)} = 0,72203$ нм), промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, при энергии рентгеновского излучения *E* = 12,5 кэВ. Брэгговский угол падения рентгеновского излучения составляет $\Theta_{\rm B} = 3,990^\circ$. Анализ дифракционных спектров позволил определить резонансную частоту возбуждения ПАВ, при которой на кривой качания наблюдается максимальное количество дифракционных сателлитов. Для Ү-среза кристалла ЛГТА резонансная частота возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм составляет f = 370 МГц. Таким образом, значение скорости ПАВ в У-срезе кристалла ЛГТА вдоль оси X можно оценить как $V = f\Lambda = 2220$ м/с.

На рис. 3, а представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов (m = 0, 1, 2, 3) в виде функции амплитуды входного высокочастотного синусоидального сигнала U на ВШП. Дифракционные сателлиты (за исключением нулевого дифракционного сателлита, m = 0) появляются на кривой качания при определенных амплитудах ПАВ, возрастающих с увеличением номера дифракционного сателлита. После появления на кривой качания дифракционные сателлиты (m = 1, 2, 3) начинают быстро возрастать с увеличением амплитуды ПАВ, достигают максимума и затем начинают спадать по осциллирующему закону. Нулевой порядок дифракции (m = 0) вначале с увеличением амплитуды ПАВ спадает, достигает минимума (U = 5 В) и затем опять начинает возрастать до следующего максимума (U = = 7 В), т. е. интенсивность нулевого порядка дифракции тоже изменяется по осциллирующему закону. Дифракционные сателлиты достигают максимального значения при различных амплитудах входного сигнала на ВШП:

— при m = 1 дифракционный сателлит достигает максимального значения 36 % при амплитуде входного сигнала U = 3 B;

– при m = 2 дифракционный сателлит достигает максимального значения 24 % при амплитуде U = 6 B;

– при m = 3 дифракционный сателлит достигает максимального значения 19 % при амплитуде U = 8 В.

Из рис. 3, *а* видно, что поведение дифракционных сателлитов описывается функциями Бесселя [5, 9]. На рис. 3, б представлена кривая качания, измеренная при амплитуде входного высокочастотного сигнала U = 5 В. Наблюдается погасание нулевого порядка дифракции. Согласно выражению (2),



Рис. 3. Дифракция рентгеновского излучения на Y-срезе кристалла ЛГТА, промодулированного ПАВ: а — зависимости интенсивности / дифракционных сателлитов от амплитуды ПАВ на ВШП (1 — m = 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3); б — кривая качания при амплитуде входного сигнала U = 5 В; в — распределение акустического волнового поля на поверхности кристалла.

Энергия рентгеновского излучения E = 12,5 кэВ, длина волны ПАВ $\Lambda = 6$ мкм, отражение (100), угол Брэгга $\Theta_{\rm B} = 3,990^\circ$

расчетное значение угловой расходимости между дифракционными сателлитами на кривой качания должно составлять $\delta\Theta_{mRC} = 0,0067^\circ$, что находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением $\delta\Theta_{mRC} = 0,0068^\circ$. Из рис. 3, *а* и б хорошо видно, что в кристалле ЛГТА не наблюдается полное подавление дифракционных сателлитов. Это связано с затуханием амплитуды ПАВ по глубине кристалла по экспоненциальному закону.

В работах [5, 6, 8] было продемонстрировано, что в ряде срезов кристаллов группы лантангаллиевого силиката процесс распространения ПАВ характеризуется сносом потока акустической энергии, когда направление распространения потока акустической энергии не совпадает с волновым вектором ПАВ. Для исследования процесса распространения ПАВ в У-срезе кристалла ЛГТА была измерена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной во второй порядок дифракции, по поверхности кристалла при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 6 В, когда максимум рентгеновской интенсивности дифрагирует во второй дифракционный сателлит на кривой качания (см. рис. 3, а). В этом случае угловое положение образца соответствует дифракции рентгеновского излучения во второй порядок дифракции и осуществляется перемещение образца вдоль и перпендикулярно направлениям распространения ПАВ по поверхности кристалла [8]. На рис. 3, в представлена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной на ПАВ. Темный контраст на рисунке соответствует акустическому волновому полю ПАВ на поверхности У-среза кристалла ЛГТА. Из рис. 3, в видно, что в У-срезе отсутствует снос потока акустической энергии ($\alpha = 0^{\circ}$).

На рис. 4 представлены результаты исследования процесса распространения ПАВ в Х-срезе кристалла ЛГТА (плоскости (110) параллельны поверхности кристалла, межплоскостное расстояние $d_{(110)} =$ = 0,41453 нм), промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, при энергии рентгеновского излучения Е = 12,5 кэВ. Брэгговский угол падения рентгеновского излучения составляет $\Theta_{\rm B} = 7,030^{\circ}$. Для Х-среза кристалла ЛГТА резонансная частота возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм, при которой на кривой качание наблюдается максимальное количество дифракционных сателлитов, что соответствует оптимальным условиям возбуждения ПАВ, составляет f = 390 МГц. Таким образом, значение скорости ПАВ в Х-срезе кристалла ЛГТА вдоль оси Y составляет $V = f\Lambda = 2340$ м/с.

На рис. 4, *а* представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов от амплитуды входного высокочастотного сигнала на ВШП. Так как коэффициент электромеханической связи в *X*-срезе существенно превышает значение в *Y*-срезе, то дифракционные сателлиты на кривой качания появляются при меньших значениях амплитуды входного сигнала на ВШП. Так, для m = 1 дифракционный сателлит достигает своего первого максимума при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 1 В, для m = 2дифракционный сателлит достигает максимума при *U* = 2 В, а для *m* = 3 — при *U* = 3 В. На рис. 4, б представлена кривая качания, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 5 В, на которой вокруг брэгговского пика (m = 0) можно наблюдать с каждой стороны по 8 дифракционных сателлитов $(m = \pm 1, \pm 2, ..., \pm 8)$. В Y-срезе аналогичное количество дифракционных сателлитов наблюдается на кривой качания при амплитуде входного сигнала U = 12 В. В Х-срезе кристалла ЛГТА ширина брэгговского пика на половине высоты для отражения (110) составляет $FWHM = 0.002^{\circ}$, а угловая расходимость между дифракционными сателлитами на кривой качания — $\delta \Theta_{mRC} = 0,004^{\circ}$, что соответствует значению, полученному из выражения (2).

В отличие от У-среза кристалла ЛГТА распространение ПАВ в Х-срезе характеризуется сносом потока акустической энергии. Для исследования процесса распространения ПАВ в Х-срезе кристалла ЛГТА была измерена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной во второй порядок дифракции, при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 2 В, когда максимум рентгеновской интенсивности дифрагирует во второй дифракционный сателлит на кривой качания (см. рис. 4, а). На рис. 4, в представлена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной на ПАВ. Темный контраст соответствует акустическому волновому полю ПАВ на поверхности Х-среза кристалла ЛГТА. Из рис. 4, в видно, что снос потока акустической энергии в Х-срезе кристалла ЛГТА составляет $\alpha = 6,3^{\circ}$.

На рис. 5 представлены результаты исследования процесса распространения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 6$ мкм в $yxl/+36^{\circ}$ -срезе кристалла ЛГТА вдоль оси Х. Для исследования процесса дифракции использовали отражение от плоскостей (101), параллельных поверхности кристалла в *yxl*/+36°-срезе. Межплоскостное расстояние составляет $d_{(101)} =$ = 0,42050 нм, что соответствует значению угла Брэгга $\Theta_{\rm B} = 6,996^{\circ}$ при длине волны рентгеновского излучения $\Lambda = 0,1127$ нм. В $yxl/+36^{\circ}$ -срезе оптимальная частота возбуждения ПАВ составляет f = 437 МГц, что соответствует значению скорости распространения ПАВ вдоль оси $XV = f\Lambda = 2622$ м/с. На рис. 5, а представлены зависимости интенсивности дифракционных сателлитов (m = 0, 1, 2, 3) в виде функции амплитуды входного высокочастотного сигнала на ВШП. Интенсивности дифракционных сателлитов изменяются по осциллирующему закону. На рис. 5, б приведена кривая качания, полученная при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 15 В, при которой наблюдается частичное погасание первых дифракционных сателлитов *m* = 1 на кривой качания. В отсутствии возбуждения ПАВ FWHM = 0,002°. Возбуж-



Рис. 4. Дифракция рентгеновского излучения на *X*-срезе кристалла ЛГТА, промодулированного ПАВ: *а* — зависимости интенсивности / дифракционных сателлитов от амплитуды ПАВ на ВШП (1 — m = 0; 2 — 1; *3* — 2; *4* — 3); *б* — кривая качания при амплитуде входного сигнала *U* = 5 B; *в* — снос потока акустической энергии, *α* = 6,3°.

Энергия рентгеновского излучения E = 12,5 кэВ, длина волны ПАВ $\Lambda = 6$ мкм, отражение (110), угол Брэгга $\Theta_{\rm B} = 7,030^{\circ}$



Рис. 5. Дифракция рентгеновского излучения на *yxl*/+36°срезе кристалла ЛГТА, промодулированного ПАВ: *а* — зависимости интенсивности / дифракционных сателлитов от амплитуды ПАВ на ВШП (*1* — *m* = 0; *2* — 1; *3* — 2; *4* — 3); *б* — кривая качания при амплитуде входного сигнала *U* = 5 В; *в* — снос потока акустической энергии, *α* = 4,0°.

Энергия рентгеновского излучения E = 12,5 кэВ; длина волны ПАВ $\Lambda = 6$ мкм; отражение (101); угол Брэгга $\Theta_{\rm B} = 6,996^{\circ}$

дение ПАВ приводит к появлению дифракционных сателлитов на кривой качания, угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет $\delta \Theta_{mRC} = 0,004^{\circ}$, что соответствует расчетному значению из выражения (2). Для исследования сноса потока акустической энергии ПАВ в *yxl/*+36°-срезе кристалла ЛГТА была измерена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной во второй порядок дифракции, при амплитуде входного сигнала на ВШП U = 12 В, когда максимум рентгеновской интенсивности дифрагирует во второй дифракционный сателлит (см. рис. 5, а). На рис. 5, в представлена карта распределения рентгеновской интенсивности, дифрагированной на ПАВ. Темный контраст соответствует акустическому волновому полю ПАВ на поверхности yxl/+36°-среза кристалла ЛГТА. Из рис. 5, в видно, что снос потока акустической энергии в yxl/+36°-срезе кристалла ЛГТА составляет $\alpha = 4,0^{\circ}$.

Заключение

С помощью метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии продемонстрировано, что интенсивности дифракционных сателлитов на кривой качания кристалла ЛГТА изменяются по осциллирующему закону с увеличением амплитуды входного сигнала на ВШП (увеличение амплитуды ПАВ). На основе анализа дифракционных спектров определены скорости распространения ПАВ в Y-срезе (V = 2220 м/с), X-срезе (V = 2340 м/с) и *yxl/*+36°-срезе кристалла ЛГТА (*V* = 2622 м/с). Проведено исследование распределения дифрагированной рентгеновской интенсивности по поверхности кристалла, промодулированного ПАВ, что позволило построить карту распределения акустического волнового поля на поверхности Y-, X-и yxl/+36°-срезов кристалла LGTA. Продемонстрировано, что в кристалле ЛГТА отсутствует снос потока акустической энергии в Y-срезе, а в X- и yxl/+36°-срезах снос потока акустической энергии составляет 6,3° и 4,0° соответственно.

Библиографический список

1. **Da Cunha**, **M. P.** Investigation on recent quartz–like materials for SAW applications / M. Pereira da Cunha, **S**. A. Fagundes // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr. – 1999. – V. 46. – P. 1583—1590.

2. Smythe, R. C. Langasite, langanite, and langatate bulk– wave Y–cut resonators / R. C. Smythe, R. C. Helmbold, G. E. Hague, K. A. Snow // Ibid. – 2000. – V. 47. – P. 355–360.

3. Fritze, H. Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications / H. Fritze, H. L. Tuller // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 78. – P. 976—978.

4. Naumenko, N. Optimal cuts of langasite, $La_3Ga_5SiO_{14}$ for SAW devices / N. Naumenko // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr. - 2001. - V. 48. - P. 530-537.

5. **Roshchupkin, D. V.** X–ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave / D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, R. Tucoulou, O. A. Buzanov // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P. 6692—6696.

6. **Roshchupkin**, **D**. **V**. X–Ray topography analysis of acoustic wave fields in the SAW–resonators structures / D. V. Roshchupkin,

H. D. Roshchupkina, D. V. Irzhak // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr. – 2005. – V. 52. – P. 2081—2087.

⁷. **Roshchupkin**, **D**. Diffraction of a focused x-ray beam from La₃Ga₅SiO₁₄ crystal modulated by surface acoustic waves / D. Roshchupkin, D. Irzhak, A. Snigirev, I. Snigireva, L. Ortega, A. Sergeev // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – P. 124902(6).

8. **Roshchupkin**, **D. V.** X–ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal / D. V. Roshchupkin,

A. I. Erko, L. Ortega, D. V. Irzhak // Appl. Phys. A. – 2009. – V. 94. – P. 477–484.

9. **Tucoulou, R.** X–ray diffraction from perfect silicon crystals distorted by surface acoustic waves / R. Tucoulou, R. Pascal, M. Brunel, O. Mathon, D. V. Roshchupkin, I. A. Schelokov, E. Cattan, D. Remiens // J. Appl. Cryst. – 2000. – V. 33. – P. 1019–1022.

10. **Tucoulou, Ř.** X–ray Bragg diffraction of $LiNbO_3$ crystals excited by surface acoustic waves / R. Tucoulou, F. de Bergevin, O. Mathon, D. Roshchupkin // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 134108(9).

Исследования по измерению пьезоэлектрических модулей кристалла ЛГТА выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 16.513.12.3027).

Статья поступила в редакцию 27 июня 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 92–98.

Acoustic Properties of La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ Crystal

Dmitry Valentinovich Roshchupkin¹ — Deputy Head (Science), Dr. Sci. (Phys.–Math.) (rochtch@iptm.ru); Dmiry Vadimovich Irzhak¹ —Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (irzhak@iptm.ru); Eugeny Valerievich Emelin¹—Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (eemelin@iptm.ru); Sergei Alexandrovich Sakharov² — Senior Researcher (sakharov@newpiezo.com); Alexey Nikolaevich Zabelin² — Senior Researcher (zabelin@newpiezo.com).

¹Institute of Microelectronics Technology and High–Purity Materials Russian Academy of Sciences,

6 Academician Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Regiont 142432, Russia

²FOMOS Materials Co

16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

Abstract. Development and search for new advanced materials of the lanthanum gallium silicate group with unique thermal properties is of great importance for the development of acoustoelectronics based on volume and surface acoustic waves. The processes of surface acoustic wave excitation and propagation in the La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ crystal was studied using a double–crystal X–ray diffractometer with a BESSY II synchrotron radiation source. The X–ray diffraction spectra of acoustic ave velocity and power flow angles in different acoustic cuts of the La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ crystal.

Keywords: piezoelectric crystal, surface acoustic wave, synchrotron radiation.

References

1. Da Cunha M. P., Fagundes S. A. Investigation on recent quartz-like materials for SAW applications. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.* 1999, vol. 46, pp. 1583—1590.

2. Smythe, R. C., Helmbold R. C., Hague G. E., Snow K. A. Langasite, langanite, and langatate bulk-wave Y-cut resona-

tors. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr. 2000, vol. 47, pp. 355-360.

3. Fritze H., Tuller H. L. Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications. *Appl. Phys. Lett.* 2001, vol. 78, pp. 976— 978.

4. Naumenko N. Optimal cuts of langasite, $\rm La_3Ga_5SiO_{14}$ for SAW devices. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr. 2001, vol. 48, pp. 530—537.

5. Roshchupkin D. V., Irzhak D. V., Tucoulou R., Buzanov O. A. X–ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave. J. Appl. Phys. 2003, vol. 94, pp. 6692—6696. 6. Roshchupkin D. V., Roshchupkina H. D., Irzhak D. V. X–Ray

6. Roshchupkin D. V., Roshchupkina H. D., Irzhak D. V. X–Ray topography analysis of acoustic wave fields in the SAW–resonators structures. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* 2005, vol. 52, pp. 2081–2087.

7. Roshchupkin D., Irzhak D., Snigirev A., Snigireva I., Ortega L., Sergeev A. Diffraction of a focused x–ray beam from $La_3Ga_5SiO_{14}$ crystal modulated by surface acoustic waves. *J. Appl. Phys.* 2011, vol. 110, pp. 124902(6).

8. Roshchupkin D. V., Erko A. I., Ortega L., Irzhak D. V. X–ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal. *Appl. Phys. A.* 2009, vol. 94, pp. 477–484.

9. Tucoulou R., Pascal R., Brunel M., Mathon O., Roshchupkin D. V., Schelokov I. A., Cattan E., Remiens D. X-ray diffraction from perfect silicon crystals distorted by surface acoustic waves. *J. of Appl. Cryst.* 2000, vol. 33, pp. 1019–1022.

10. Tucoulou R., de Bergevin F., Mathon O., Roshchupkin D. X-ray Bragg diffraction of LiNbO₃ crystals excited by surface acoustic waves. *Phys. Rev. B.* 2001, vol. 64, pp. 134108(9).

Acknowledgements. Research on the measurement of the piezoelectric crystal modules LGTA performed with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 16.513.12.3027).

Received June 27, 2013

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

УДК 621.318.134:548.4

Mn—Zn-ферриты широко применяют

в радиоэлектронике. Однако при получении по стандартной технологиче-

ской схеме в ферритах формируется

текстура вдоль оси прессования, значительно снижающая их магнитную

проницаемость и вызывающая анизо-

тропию свойств. Различие магнитной проницаемости вдоль и поперек оси

прессования из-за текстуры достигает

10-20 %. Текстура в сырых заготовках,

полученных прессованием, обусловлена

пластинчатой формой ферритовых частин и ориентацией кристаллографиче-

ских осей [111] вдоль оси прессования.

В процессе спекания степень текстуры

увеличивается из-за преимущественно-

го роста ориентированных при прессо-

ных. В результате в спеченном феррите

формируется ось легкого намагничива-

ния, совпадающая с осью прессования. Ферритовые изделия большинства

типоразмеров изготавливают так, чтобы

плуатации не совпадали с осью прессования, что значительно снижает их экс-

плуатационные параметры. Для умень-

использована короткая технологическая

шения текстуры в настоящей работе

схема (КТС), включающая только одну термическую обработку — спекание

заготовок, спрессованных непосред-

ственно из смеси исходных феррито-

Показано, что получение изотропных

Mn—Zn-ферритов с требуемыми маг-

при использовании добавок оксида

зующего вещества при прессовании

нитными свойствами по КТС возможно

висмута и более сложного состава свя-

образующих оксидов, частицы которых слабо ориентируются при прессовании.

магнитные силовые линии при их экс-

вании частиц за счет неориентирован-

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВИСМУТА НА СВОЙСТВА Mn—Zn-ФЕРРИТОВ

© 2014 г. И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев*, А. Н. Николаев*, Е. И. Волкова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия, *Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета) ул. Маяковского, д. 57а, г. Кузнецк, Пензенская обл., 442600, Россия

Ввеление

Мп-Zn-ферриты - керамические магнитные материалы, широко применяемые в технике, в том числе в электронике и микроэлектронике. Благоприятное сочетание магнитных свойств с высоким электросопротивлением делает их незаменимыми в многочисленных устройствах, работающих на низких и высоких частотах. Только в Китае производство Mn-Znферритов достигло 9 млн т в год.

Поиск путей удешевления технологии получения магнитных керамических материалов всегда являлся актуальной задачей, а в последние годы — особенно, в связи с ростом конкуренции на рынке сбыта. Одним из направлений упрощения технологии ферритов является использование короткой технологической схемы (КТС), в которой две операции (диффузионный обжиг и спекание) совмещены в одной — спекании пресс-заготовок из смеси исходных оксидов.

диционной для керамики технологической схемы к короткой необходим для получения ферритов с изотропными свойствами. При прессовании ферритов, получаемых по стандартной технологической схеме (СТС), вдоль оси прессования возникает текстура из-за пластинчатой формы частиц феррошпинели [1]. Это приводит к анизотропии свойств ферритовых изделий. При прессовании смеси оксидов (по КТС), состоящих из значительно более мелких круглых частиц, формирование текстуры затруднено, что позволяет повысить изотропность параметров.

В работе [2] показано, что Мп—Zn-феррит может быть получен по КТС при использовании добавок меди и цинка. При высокой термостабильности значение магнитной проницаемости соответствовало нижнему допустимому пределу феррита марки 2000НМ. Для увеличения магнитной проницаемости необходимо получить

взамен обычно употребляемого поливинилового спирта. Ключевые слова: Mn—Zn-ферриты, оксид висмута, магнитные свойства,

текстура

Канева Ирина Ивановна — кандидат техн. наук, доцент; Костишин Владимир Григорьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; Андреев Валерий Георгиевич* — доктор техн. наук, профессор, е-mail: ilem58@mail.ru; Николаев Алексей Николаевич — технолог; Волкова Евгения Игоревна.

Кроме того, переход от тра-

плотную, однородную, крупнозернистую микроструктуру, формирующуюся путем собирательной рекристаллизации [3]. Эта задача затруднена из-за наложения процессов ферритизации, усадки и рекристаллизации при отсутствии предварительной операции диффузионного обжига.

Известно [3], что для получения высокоплотных ферритов в ферритовую шихту специально вводят добавки $\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3$ (~0,5 % (масс.). Оксид висмута $\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3$ образует с основными компонентами системы легкоплавкую эвтектику при температуре $T = 700 \div 800$ °C. Жидкая фаза смачивает формирующиеся структурные образования (частицы и зерна) и образует на них тонкий слой расплава, препятствующий ускоренному росту зерен, обеспечивая их равномерный рост путем более медленного процесса диффузии через жидкую фазу.

Жидкая фаза равномерно распределяется между частицами исходного порошка, что уменьшает межчастичное трение и облегчает взаимное перемещение частиц. Кроме того, из–за частичного растворения пор, неровностей с малым радиусом кривизны изменяется форма твердых частиц в жидкой фазе. В результате происходит интенсивная упаковка частиц, их переориентация, усадка и увеличение плотности ферритов.

Развитая микроструктура в присутствии Bi_2O_3 формируется при температуре на 200—300 °C ниже, чем в ферритах без добавок [4].

В работе [5] представлены результаты зависимости степени ферритизации от продолжительности процесса ферритизации τ в системе MgO—Fe₂O₃ в присутствии легкоплавкой добавки Bi₂O₃ (рис. 1). Введение добавки приводит к увеличению скорости твердофазного взаимодействия. Значительное увеличение площади контактов между частицами исходных оксидов, повышение диффузионной подвижности ионов по поверхности кристаллов приводят к заметному уплотнению порошкообразной прессовки в присутствии жидкой фазы. Степень ферритизации в исходной смеси гематита с оксидом магния при $\tau =$ = 3 ч не превышает 75 %. Введение 2 % (мол.) Bi₂O₃ сокращает время полного превращения $\tau =$ до 1 ч.

Ниже приведены результаты исследования влияния добавок оксида висмута (Bi₂O₃)на формирование микроструктуры и свойств Mn—Zn-ферритов марок 2000HM и 6000HM, полученных по KTC.

Образцы и методы исследования

Образцы готовили по КТС. Оксид Bi₂O₃ в количестве 0,03—0,5 % (масс.) вводили при смешении в вибрационной мельнице одновременно с исходными ферритоообразующими компонентами. В полученную смесь оксидов вводили связку на основе 5%-ного (масс.) водного раствора поливинилового спирта, дополнительно содержащего 2 % (масс.) полиакрилата триэтаноламмония в количестве 18 % (масс.) Смесь

со связкой сушили в сушильном шкафу при 80 °С до влажности 3 % (масс.) и протирали через сетку с размером ячеек 0,5 мм для получения гранул. Гранулы сушили на воздухе до влажности 1 % (масс.) После введения стеарата цинка в количестве 0,2 % (масс.) из гранулированных порошков прессовали заготовки на гидравлическом прессе под давлением 200 МПа. Спекание проводили при $T = 1270 \div 1350$ °С с охлаждением в контролируемой газовой атмосфере.

Фрактографический анализ выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000. Средний размер зерна рассчитывали по методу случайных секущих.

Магнитную проницаемость рассчитывали по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита [7]. Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ 18–2. Температурный интервал измерений обеспечивали с помощью камеры тепла и холода КТХ.

Анизотропию свойств оценивали, сравнивая значения магнитной проницаемости, измеренные на Ш–образных сердечниках, полученных путем спекания заготовок, прессование которых проводили двумя способами: в положении «стоя» ножками (μ |) и «лежа» ножками (μ].

Рентгеноспектральный анализ выполняли на установке IKF-4.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В работе [2] показано, что при использовании КТС наиболее существенное увеличение магнитной проницаемости наблюдается при легировании феррита марки 2000HM оксидом цинка. На рис. 2 представлена зависимость начальной магнитной проницаемости $\mu_{\rm H}$ в системе ${\rm Mn}_{1-x}{\rm Zn}_x{\rm Fe}_2{\rm O}_4$ от состава [6]. Первоначальная формула исследуемого феррита имела вид ${\rm Mn}_{0,6}{\rm Zn}_{0,3}{\rm Fe}_{2,1}{\rm O}_4$. При увеличении содержания ZnO до 0,5 следует ожидать возрастания $\mu_{\rm H}$,



Рис. 1. Зависимости степени превращения α от продолжительности процесса ферритизации τ при 1000 °С (в системе MgO—Fe₂O₃ (MgO : Fe₂O₃ = 1 : 1)) при различном содержании добавки Bi₂O₃, % (мол.) [5]: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0





что и подтверждают полученные нами результаты. Однако для этого состава $\mu_{\rm H}$ резко изменялась при увеличении температуры, а характер микроструктуры был далек от идеального [8].



Рис. 3. Изображения микроструктуры литиевого феррита с добавкой Bi₂O₃ (×5000), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с излома (*a*) и с поверхности шлифа (б)







Рис. 5. Температурные зависимости магнитной проницаемости образцов феррита марки 2000НМ, полученных по КТС: *а* — без добавки Bi₂O₃ (партия 9КР); *б* — с 0,5 % (масс.) Bi₂O₃ (партия 9КР 2)

Для улучшения качества микроструктуры проведено легирование партии, содержащей 10 % (масс.) ZnO (партия 9КР), оксидом висмута Bi_2O_3 . В работе [3] показано, что в присутствии добавки Bi_2O_3 при T == 817 °С происходит образование жидкой фазы. Тонкая пленка легкоплавкой эвтектики располагается

> по границам зерен (рис. 3) и создает равновесные условия при рекристаллизации [3].

> На рис. 4 представлены результаты фрактографического анализа исследованных образцов. Технологической схеме СТС соответствует мелкозернистая неоднородная микроструктура (см. рис. 4, а). В случае технологической схемы КТС с добавкой Ві₂О₃ получена однородная крупнозернистая микроструктура (см рис. 4, б). По границам зерен видны слои закристаллизовавшейся жидкой фазы аналогично данным, полученным в работе [3]. Для получения крупнозернистого феррита необходимо замедлить рост зерен на начальной стадии спекания для удаления пористости. Тонкий слой расплава, препятствуя ускоренному росту зерен, обеспечивает их равномерный рост путем более медленного процесса диффузии через жидкую фазу.

> Партия, содержащая Bi_2O_3 , имеет высокие, стабильные в температурном интервале значения $\mu_{\rm H}$, удовлетворяющие требованиям ТУ, тогда как для партии без добавки $Bi_2O_3 \mu_{\rm H}$ находится на нижнем допустимом пределе при комнатной температуре и убывает с повышением температуры (рис. 5). В случае добавки CuO [2] формируется плотная, но мелкозернистая микроструктура. В случае добавки ZnO наблюдается укрупнение размеров зерен, но уменышается температура Кюри. Следовательно, возрастает температурная зависимость $\mu_{\rm H}$.

	Условия получения	Содержание $\operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3$,масс $\%$	Свойства при 20 °С			
Гехноло- гическая схема			μ_{H}	$\mu_{\rm H} /\mu_{\rm H\perp}$	$tg(\delta / \mu_{\rm H}) \cdot 10^{6}$ (f = 100 кГц, H = 0,8 A/м)	
СТС	Печь «Гипербола», T = 1270 °C		5700	1,2	11	
		0,03	5770	1,2	10	
		0,5	5100	1,2	12	
CTC (1270)			5000	1,2	12	
КТС	Вакуумная печь, T = 1350 °C		5900	1	13	
		0,03	6050	1	11	
		0,5	2300	1	21	

Свойства феррита марки 6000 НМ



Рис. 6. Температурные зависимости магнитной проницаемости феррита марки 6000HM, полученного в печи «Гипербола» при 1270 °С с различными добавками Bi₂O₃ (СТС): 1 — без добавки Bi₂O₃; 2, 3 — с добавкой 0,03 и 0,05 % Bi₂O₃ соответственно

Наиболее эффективной является добавка Bi₂O₃, позволяющая получать требуемые свойства феррита.

В таблице и на рис. 6 представлены сравнительные результаты измерения свойств феррита



Рис. 8. Температурные зависимости магнитной проницаемости феррита марки 6000HM с добавками Bi₂O₃ (КТС), полученного при разных условиях:

1 — вакуумная печь, без Bi₂O₃; 2 – вакуумная печь, 1350 °C с 0, 03 % Bi₂O₃; 3 — вакуумная печь, 1350 °C с 0,5 % Bi₂O₃; 4 — печь «Гипербола», 1270 °C с 0,5 % Bi₂O₃

марки 6000HM с добавками Bi₂O₃. В случае СТС лучшие результаты достигаются при спекании в печи «Гипербола». Рентгеноспектральный анализ показал, что при содержании не более 0,03 % (масс.) в процессе спекания в печи «Гипербола» Ві2О3 полностью удаляется из феррита потоком азота и воздуха, продувающих печь: его нет ни в объеме, ни по границам зерен. Однако, видимо, он успевает активировать спекание перед удалением (рис. 7, см. вторую стр. обложки), что согласуется с литературными

данными (см. рис. 1). Оптимальные результаты получены при содержании $Bi_2O_3 0,03 \%$ (масс.). При более высоком содержании Bi_2O_3 не полностью удаляется из феррита на начальной и промежуточной стадиях спекания, тем самым тормозя процессы рекристаллизации и снижая магнитную проницаемость. Отношение $\mu || / \mu_{\perp} = 1,2$, что свидетельствует об анизотропии свойств феррита.

В случае КТС температура спекания должна быть повышена, лучшие результаты достигнуты при спекании в вакуумной печи при T = 1350 °С. При этом магнитная проницаемость образцов с 0,03 % Bi₂O₃ при всех исследованных температурах выше, чем в образцах без Bi₂O₃ (рис. 8). Отношение $\mu_{||}/\mu_{\perp} = 1$, что свидетельствует об изотропности свойств феррита.

Рентгеноспектральный и металлографический анализы образцов, содержащих остаточный Bi₂O₃, показали, что пленка Bi₂O₃ располагается по границам зерен (рис. 9, см. вторую стр. обложки).

Заключение

Проведенное исследование возможности получения Mn—Zn-феррита марки 6000HM с изотропными свойствами при использовании КTC и добавок Bi₂O₃ показало следующее.

Установлено, что при использовании СТС требуемые свойства ферритов достигаются при спекании в туннельной азотной печи «Гипербола». Добавка Bi_2O_3 при содержании 0,03 % (масс.) позволяет несколько увеличить магнитную проницаемость и улучшить ее температурную стабильность. При этом значения магнитной проницаемости вдоль оси прессования и в перпендикулярном направлении отличаются на 10—20 %.

Обнаружено, что использование КТС позволило получить ферритовый материал с изотропными свойствами. При этом без добавки Bi₂O₃ в печи «Гипербола» получены низкие значения свойств, что объясняется высокой пористостью феррита при низких температурах (рабочая температура в этой печи составляет 1270 °C). Наилучшие свойства достигнуты при содержании $Bi_2O_3 0,03 \%$ (масс.). В вакуумной печи при более высокой температуре спекания (1350 °C) получены требуемые значения магнитной проницаемости как без добавок, так и с добавкой 0,03 % (масс.) Bi_2O_3 . Увеличение содержания Bi_2O_3 более 0,03 % (масс.) приводит к резкому снижению свойств, что, очевидно, связано с торможением роста зерен на заключительной стадии спекания из–за полного обволакивания зерен добавкой, а также со снижением подвижности доменных стенок на границах зерен, содержащих оксид висмута.

Библиографический список

1. Анциферов, В. Н. Проблемы порошкового материаловедения / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. // Части IV, V. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 394 с., 407 с.

2. Костишин, В. Г. Влияние добавок на микроструктуру и свойства марганец–цинкового феррита / В. Г. Костишин, В. Г. Ан-

дреев, И. И. Канева, А. Н. Николаев, Е. И. Лысенко // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Тр. VIII Междунар. конф. – Алматы, 2011. – С. 421—427.

 Горелик, С. С. Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации / С. С. Горелик,
 Э. А. Бабич, Л. М. Летюк – М.: Металлургия, 1984. – С. 505—509.

4. Дугар-Жабон, К. Д. / К. Д. Дугар-Жабон. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1972. – Т. 8, № 3.

5. **Левин, Б. Е.** Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – М. : Металлургия, 1979. – 471 с.

6. **Летюк, Л. М.** Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев – Ленинград, Химия 1983. – 256 с.

 Справочник «Ферриты и магнитодиэлектрики» / Под ред. Н. Д. Горбунова, Г. А. Матвеева – М. : Советское радио, 1969. – 165 с.

8. Костишин, В. Г. Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме / В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, И. И. Канева, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 23—27.

Статья поступила в редакцию 21 мая 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 99–103.

The Effect of Additives on the Properties of Bismuth Mn-Zn-ferrite

Irina Ivanovna Kaneva¹ — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor; **Vladimir Grigorievich Kostishin**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of Chair «Technology of Materials of Electronics»; **Valerii Georgievich Andreev**² — Dr. Sci. (Eng.), Professor (ilem58@ mail.ru); **Aleksei Nikolaevich Nikolaev**¹ — technologist; **Evgeniya Igorevna Volkova**¹ (evg.volkova777@gmail.com)

¹National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia

²Kuznetsk Institute of Informatics and Management Technologies (branch of Penza State University), 57a Mayakovsky Str., Kuznetsk 442600, Russia

Abstract. Ferrite-ceramic materials are widely used in electronics. The most widely used is Mn-Zn-ferrite due to its high permeability. However, Mn-Zn-ferrites obtained by the standard process flow (ITS) have the texture along the pressing axis which significantly reduces their permeability and causes anisotropic properties. The difference in the magnetic permeability along and perpendicular to the pressing axis reaches 10-20 % due to the texture. The texture of the raw blanks is caused by lamellar ferrite particles [1] and the orientation of the [111] crystallographic axes along the compression axis. During sintering the degree of texture increases due to the preferential growth of pressing-oriented particles at the expense of non-oriented ones. As a result, an easy magnetization axis formed in the sintered ferrite which coincides with the compression axis. Most sizes of ferrite products are manufactured in such a way that the magnetic field lines in their operation do not coincide with the compression axis (ring, *P*-and *R*-core), which significantly reduces their operating parameters. To reduce the texture in this study we used a short process flow diagram including only one heat treatment i.e. sintering of the blanks pressed directly from the mixture of the raw ferrite oxide particles that are oriented but slightly when pressed. We show that isotropic Mn-Zn-ferrite with the desired magnetic properties at CCC can be obtained using bismuth oxide additives and a complex composition of binder during compaction instead conventionally used polyvinyl alcohol.

Keywords: Mn—Zn–ferrite, bismuth oxide, magnetic properties, textures.

References

1. Antsiferov V. N., Letyuk L. M., Andreev V. G., Dubrov A. N., Gonchar A. V., Kostishin V. G., Satin A. I. *Problemy poroshkovogo materialovedeniya* [Problems Powder Materials]. Pt. IV, V. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 394 p., 407 p. (In Russ.)

2. Kostishin V. G., Andreev V. G., Kaneva I. I., Nikolaev A. N., Lysenko E. I. Vliyanie dobavok na mikrostrukturu i svoistva marganets-tsinkovogo ferrita [Effect of additives on the microstructure and properties of manganese-zinc ferrite]. *Perspektivnye tekhnologii*, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov. Tr. VIII Mezhdunar. konf. Almaty, 2011. pp. 421—427. (In Russ.)

3. Gorelik S. S., Babich E. A., Letyuk L. M. Formirovanie mikrostruktury i svoistv ferritov v protsesse rekristallizatsii [Formation of the microstructure and properties of iron in the process of recrystallization]. Moscow: Metallurgiya, 1984. pp. 505—509. (In Russ.)

4. Dugar–Zhabon K. D. Izv. AN SSSR. Neorganich. materialy = Inorganic Materials. 1972, vol. 8, no. 3. (In Russ.)

5. Levin B. E., Tret'yakov Yu. D., Letyuk L. M. Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya, svoistva i primenenie ferritov [Physico-chemical bases of reception, properties and applications of ferrites]. Moscow: Metallurgiya, 1979. 471 p. (In Russ.)

6. Letyuk L. M., Zhuravlev G. I. *Khimiya i tekhnologiya ferritov* [Chemistry and technology of ferrites]. Leningrad: Khimiya, 1983. 256 p. (In Russ.)

7. Spravochnik «Ferrity i magnitodielektriki» [Handbook «Ferrite and Magnetodielectrics»] / Ed. N. D. Gorbunova, G. A. Matveeva. Moscow: Sovetskoe radio, 1969. 165 p. (In Russ.)

8. Kostishin V. G., Andreev V. G., Kaneva I. I., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Research Opportunities Ferrite 2000NM the Short Process Flow. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering.* 2013, no. 1, pp. 23—27. (In Russ.)

Received May 21, 2013

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ РЕАКТИВНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2014 г. А. С. Курочка¹, А. А. Сергиенко², С. П. Курочка², В. И. Колыбелкин¹ ¹ОАО «НПП «ИСТОК» им. А. И. Шокина»,

ул. Вокзальная, д. 2а, Фрязино, Московская область, 141190, Россия ²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Рассмотрены существующие методы диагностики поверхности твердых тел при ионно-плазменных процессах. Установлено, что наиболее эффективным методом оценки состояния поверхности, определения перехода процесса травления от одного слоя к другому и окончания процесса травления является регистрация ионно-электронной эмиссии в процессе ионно-лучевого травления. Представлены результаты исследований значения тока вторичных электронов при ионно-лучевом травлении различных полупроводников. Приведена электрическая схема эксперимента, описан узел регистрации вторичных электронов. Экспериментально определены зависимости тока вторичных электронов от ширины запрещенной зоны Е_q и высоты потенциального барьера (сродства к электрону) χ полупроводниковых материалов Ge, Si, GaAs, GaP, SiC. Четко выраженной зависимости интегрального сигнала ионно–электронной эмиссии от E_g и χ не установлено. Показано, что в условиях ионно-лучевого травления под влиянием поверхностного потенциала происходит проникновение электрического поля в объем полупроводника, что приводит к смещению уровней энергии электронов в приповерхностном слое и изменению значения тока вторичных электронов за счет возникновения автоэлектронной эмиссии. Установлено, что сигнал ионно-электронной эмиссии для кремния *п*-типа проводимости выше, чем для кремния р-типа. Представлена модель ионно-электронной эмиссии с поверхности полупроводников в условиях ионно-лучевого травления, состоящая из: эмиссии с участием электронов зоны проводимости, эмиссии за счет прямого перехода электронов системы ион — атом, автоэлектронной эмиссии под влиянием поверхностного потенциала.

Ключевые слова: ионно-электронная эмиссия, ионно-лучевое травление, ток вторичных электронов, автоэлектронная эмиссия, сродство к электрону, поверхностные электронные состояния, область пространственного заряда.

Введение

Развитие микроэлектроники и переход к наноэлектронике связаны с использованием в том числе наноразмерных слоистых материалов, созданных на основе последних достижений физики тонких пленок. Разработаны нанотехнологии, которые позволяют достигать атомной точности при получении, прежде всего, полупроводниковых наноструктур и включают методы контроля и управления технологическими процессами.

К таким процессам относятся методы ионно-плазменной обработки, в частности ионно-лучевое (ИЛТ) и реактивное ионнолучевое травление (РИЛТ) [1, 2], применяемые при изготовлении изделий электронной техники (ультрафиолетовые светодиоды, логические устройства нового поколения, полевые гетеротранзисторы) [3].

Стремительное внедрение ионно-плазменных процессов обработки для создания тонкопленочных устройств вызвало развитие методов диагностики поверхности. К ним можно отнести фотометрический и эллипсометрический методы [4], метод лазерной интерферометрии [5], эмиссионно-спектральный и масс-спектрометрический методы [6], а также зондовые методы [7].

Анализ методов получения информации о динамике ионноплазменных процессов показал, что в своей основе они или неприемлемы для управления процессом травления, или их применение связано со значительными техническими трудностями [8]. В тоже время проблема автоматизации ионно-плазменных процессов не может быть решена без создания достаточно простых, точных и надежных методов контроля и управления. В процессе ионноплазменной обработки необходимо иметь информацию о состоянии поверхности, о переходе процесса травления от одного слоя к другому и об окончании процесса травления.

Особенностью процессов ионно-плазменной обработки материалов является воздействие на поверхность энергетических и химически активных частиц плазмы, сопровождающееся возникновением ряда физических явлений. Анализ физических эффектов, возникающих в твердом теле при ионном воздействии на поверхность, позволяет заключить, что наиболее эффективным для контроля и управления процессом травления является использова-

Курочка Александр Сергеевич¹ — кандидат техн. наук, инженер, e-mail: aka_72@bk.ru; Сергиенко Андрей Алексеевич² — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: kramz@fryazino.net; Курочка Сергей Петрович² — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: kursp@bk.ru; Колыбелкин Виктор Иванович¹ — инженер.

ние вторичных явлений, свойственных процессам ИЛТ и РИЛТ. Одним из вторичных эффектов, сопровождающих ионную бомбардировку твердого тела, является ионно-электронная эмиссия, т. е. выбивание электронов налетающими ионами [9].

Механизм электронной эмиссии с поверхности полупроводников в условиях ИЛТ рассмотрен в литературе не достаточно полно. Авторы работы [10] полагали, что значение тока вторичных электронов с поверхности полупроводников при ИЛТ определяется тремя факторами: энергией, переданной электронам ионным пучком, количеством электронов, получивших дополнительную энергию, и вероятностью выхода вторичного электрона в вакуум. Однако в условиях ИЛТ на поверхности обрабатываемого материала наводится положительный заряд, который проникает на некоторое расстояние в глубь кристалла и оказывает влияние на значение эмиссионного тока в зависимости от типа проводимости полупроводника. Цель работы — установление особенностей

ионно–электронной эмиссии в процессе РИЛТ полупроводниковых материалов и влияния таких важнейших для полупроводниковых материалов параметров, как ширина запрещенной зоны E_g , равновесная концентрация носителей заряда $(n_0 \cdot p_0)$ при определенной температуре и высота потенциального барьера (сродство к электрону) χ , характеризующая вероятность выхода электрона в вакуум, на величину тока вторичных электронов.

Образцы и методы исследования

В качестве образцов использовали полированные пластины диаметром 50 мм толщиной 0,3 мм из полупроводниковых монокристаллических материалов Ge, Si, GaAs, GaP, SiC собственной проводимости. Исследования по определению зависимости тока вторичных электронов от ширины запрещенной зоны, высоты потенциального барьера и типа проводимости различных полупроводников при РИЛТ проводили на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1. Электрическая схема эксперимента представлена на рис. 2 [11].

Эксперименты проводили в смеси газов Ar (80 %) и CF₄ (20 %). Применяли Ar марки «OЧ». Технические характеристики CF₄ соответствовали требованиям ТУ 301–14–78–92. Рабочее давление в камере составляло 10^{-2} — 10^{-1} Па, плотность потока ионов — 1—2 мA/см².

Узел регистрации 3 (см. рис. 2) вторичных электронов представлял собой металлический цилиндрический контейнер, в котором перпендикулярно к его центральной оси расположен подложкодержатель с образцом. За подложкодержателем параллельно его поверхности размещен приемник электронов, находящийся под положительным относительно «зем-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — ионный источник; 2 — вакуумная камера; 3 — блок питания; 4 — форвакуумный насос; 5 — диффузионный насос; 6 — баллоны с газом; 7 — автоматическая система напуска





1 — образец; 2 — металлическая сетка; 3 — приемник электронов; 4 — металлический контейнер с диафрагмой БП — блок питания; РС Scope — осциллограф; А — амперметр; V — вольтметр; R — резистор

ли» потенциалом (300 В). Входное окно для ионного пучка оснащено металлической сеткой, которая находилась под отрицательным относительно «земли» потенциалом.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены экспериментальные значения тока вторичных электронов $I_{\text{в.э}}$, а также справочные данные по E_{g} и χ для исследованных в работе полупроводников [12].

Четко выраженной зависимости тока вторичных электронов от параметров E_g и χ не установлено.

Относительно механизма выхода в вакуум электронов можно ожидать появления вторичной эмиссии за счет двухэтапного механизма с участием свободных электронов: непосредственно возбуждаемый электрон переходит на уровень Ферми, освободившийся после его ухода уровень занимает электрон зоны проводимости с передачей выделившейся энергии другому электрону, который переходит в вакуум (эффект Оже). Возможен прямой переход в вакуум электронов системы «ион — атом мишени» в результате непосредственного возбуждения за счет энергии, приобретенной при столкновении частиц.

Для уточнения механизма электронной эмиссии с поверхности полупроводников проведено измерение интегрального сигнала электронной эмиссии при травлении кремния *n*-и *p*-типа проводимости (КЭФ 7.5 и КДБ 10 соответственно) в смеси газов:

Экспериментальные значения I_{в.э} и параметры E_g и χ для исследованных образцов полупроводниковых материалов

Материал	I _{в.э} , мкА	Е _g , эВ [12]	χ, эВ [12]
Ge	18	0,67	0,5
Si	22	1,1	0,7
GaAs	4	1,43	0,9
GaP	8	2,24	1,1
SiC	17	3	1,2



Рис. 3. Зависимости тока вторичных электронов I_{в.Э} от времени травления *t* при травлении кремния *n*– (1) и *p*– (2) типа проводимости в смеси газов: Ar (80 %) и CF₄ (20 %)

Аг (80 %) и CF₄ (20 %). Зависимости $I_{\text{в.э}}$ от времени травления t для кремния n- и p-типа проводимости представлены на рис. 3.

Значение $I_{\text{в.э}}$ для n-Si выше, чем для p-Si. В рамках физики поверхности это превышение объясняется следующим образом. Поверхность является одним из основных дефектов трехмерной структуры кристалла. Обрыв химических связей на поверхности приводит к изменению координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации их валентных орбиталей. Во всех практических аспектах физики поверхности используют модель однородной поверхности, в которой все физические свойства однородны в плоскости (x, y), и все изменения физических параметров происходят по направлению нормали к этой плоскости (вдоль оси z).

Общий подход к проблеме электронных свойств как объема, так и приповерхностных областей базируется на зонной теории. В рамках этой теории принято считать, что появление поверхности не приводит к изменению структуры энергетических зон, делокализованных по всему кристаллу состояний, а возникают лишь новые, поверхностные электронные состояния, локализованные на поверхности раздела и способные захватить заряд. Ввиду электронейтральности кристалла в целом в его приповерхностной области накапливается компенсирующий заряд противоположного знака — возникает область пространственного заряда [13].

Кроме того, нарушение электронейтральности приповерхностной области может происходить под действием внешнего электрического поля. Наводимый на поверхности обрабатываемого ионами материала положительный заряд проникает на некоторое расстояние в глубь кристалла. Область пространственного заряда «экранирует» электронейтральный объем кристалла от внешнего поля. Глубина проникновения электрического поля $l_{\rm д}$ определяется выражением [14]

$$l_{\rm II} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2 \left(n_0 + p_0\right)}},\tag{1}$$

где n_0, p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме соответственно; ε_0 и ε — диэлектрическая проницаемость вакуума и полупроводника соответственно; q — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Глубина экранирования зависит от концентрации свободных носителей (n_{ε}). Если для металлов ($n_i = 10^{22} \,\mathrm{cm^{-3}}$) дебаевская длина l_{J} составляет 0,1 нм, то для собственного кремния ($n_i = 1,5 \cdot 10^{10} \,\mathrm{cm^{-3}}$) $l_{\mathrm{J}} \approx 25$ мкм, для несобственного кремния n-типа проводимости ($n_0 = 10^{15} \,\mathrm{cm^{-3}}$) $l_{\mathrm{J}} = 0,13$ мкм.

Проникновение поля в полупроводник приводит, во-первых, к неопределенности сил, действующих на электрон у поверхности кристалла, и, во-вторых, к смещению уровней энергии электронов в приповерхностном слое вниз (в случае эмиссии электронов). В условиях ионной бомбардировки поверхности при накоплении положительного заряда в полупроводнике *n*-типа проводимости создается режим обогащения, при котором основные носители (электроны) притягиваются к поверхности и образуют тонкий слой повышенной концентрации свободных носителей заряда. Таким образом, создаются условия для появления дополнительной составляющей интегрального сигнала эмиссионного тока — автоэлектронной эмиссии.

В настоящее время нет полной физической теории автоэлектронной эмиссии полупроводников. Сложность явления автоэлектронной эмиссии в случае полупроводников заключается в том, что, в отличие от металлов, у которых электроны эмитируются только из зоны проводимости, у полупроводников источником электронов может быть валентная зона, генерирующая электроны за счет ударной ионизации. Кроме того, у некоторых полупроводников поверхностный барьер χ невелик, и он может быть полностью снят внешним полем. Данные предположения выполняются в определенном диапазоне значений напряженности электрического поля *E*, который составляет $3 \cdot 10^6 < E < 3 \cdot 10^7$ В/см.

В этих условиях концентрация свободных электронов в приповерхностном слое у границы с вакуумом определяется формулой Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{\Delta R}{kT}\right),\tag{2}$$

где ΔR — величина изгиба зон.

Заключение

Исследованы зависимости тока вторичных электронов от ширины запрещенной зоны $E_{\rm g}$ и высоты потенциального барьера (сродства к электрону) χ полупроводниковых материалов Ge, Si, GaAs, GaP, SiC. Четко выраженной зависимости интегрального сигнала ионно–электронной эмиссии от $E_{\rm g}$ и χ не установлено.

Выявлено, что в условиях ИЛТ происходит смещение уровней энергии электронов в приповерхностном слое. Равновесная концентрация электронов n_0 в полупроводнике *p*-типа проводимости значительно меньше, чем в полупроводнике *n*-типа проводимости. Этим обстоятельством объяснено меньшее значение интегрального сигнала электронной эмиссии с поверхности кремния *p*-типа проводимости.

Показано, что механизм ионно-электронной эмиссии с поверхности полупроводников в условиях ИЛТ можно разделить на три составляющие:

 эмиссия с участием электронов зоны проводимости;

эмиссия за счет прямого перехода электронов системы ион—атом;

 автоэлектронная эмиссия под влиянием поверхностного потенциала.

Библиографический список

1. Киреев, В. Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии / В. Ю. Киреев. – М. : ФГУП «ЦНИИХМ», 2008. – 428 с.

Броудай, И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай, Дж. Мерей – М.: Мир, 1985. – 496 с.

3. Ковалев, А. Н. Современные направления и проблемы создания полевых транзисторов на AlGa N/GaN-гетероструктурах / А. Н. Ковалев // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2002. – № 2. – С. 4—15.

4. **Орликовский**, **А.** А. Диагностика *in situ* плазменных технологических процессов микроэлектроники: современное состояние и ближайшие перспективы / А. А. Орликовский // Микроэлектроника. – 2001. – Т. 30. – № 5. – С. 323—344.

5. **Коронкевич, В. П.** Современные лазерные интерферометры / В. П. Коронкевич, В. А. Ханов. – М. : Наука, 1985. – 180 с.

6. Митрофанов, Е. А. Масс-спектрометрические методы контроля технологических процессов травления и формирования пленок / Е. А. Митрофанов, Ю. П. Макшев // Вакуумная техника и технология. – 1992. – Т. 11. – № 4. – С. 59—68.

 Дудин, С. В. Диагностика плазменных технологических схем: методическое пособие по курсу С. В. Дудин, А. В. Зыков, В. И. Фареник. – Харьков : Харьковский нац. ун–т им. В. Н. Казина, 2009. – 32 с.

8. **Курочка, А. С.** Особенности электронной эмиссии для контроля процесса реактивного ионно–лучевого травления пленочных гетерокомпозиций: дисс. ... канд. тех. наук / А. С. Курочка – М., 2013. – 149 с.

9. Петров, Н. Н. Эмиссионные процессы при ионной бомбардировке твердых тел / Н. Н. Петров // XXII конф. по эмиссионной электронике. – М., 1994. – Т. 1. – С. 9.

 Сергиенко, А. А. Особенности кинетической ионноэлектронной эмиссии с поверхности металлических и полупроводниковых пленочных материалов в процессе ионно-лучевого травления: дисс. ... канд. техн. наук. / А. А. Сергиенко – М. : МИСиС. 2006. – 144 с.

 Симакин, С. Б. Неразрушающий контроль процесса ионно-лучевого травления наноразмерных гетероструктур / С. Б. Симакин, А. А. Сергиенко, Г. Д. Кузнецов, А. С. Курочка, С. П. Курочка, Ю. А. Ходос, Н. А. Харламов, М. А. Пушкарев // Заводская лаборатория. – 2011. – Т. 77. – № 3. – С. 28—34.

12. Гольдберг, Ю. А. Омический контакт металл—полупроводник $A^{\rm III}B^{\rm V}$: методы создания и свойства / Ю. А. Гольдберг // ФТП. – 1994. – Т. 28, вып. 10. – С. 1681—1698.

 Киселев, В. Ф. Основы физики поверхности твердого тела
 Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Затеев А. В. – М. : МГУ, 1999. – 284 с. 14. Добрецов, Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добре-

цов, М. В. Гомоюнова – М. : Наука, 1996. – 564 с.

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 104–108.

Properties of Ion–Electron Emission from the Surface of Semiconductor Material During Reactive Ion–Beam Etching

Aleksandr Sergeevich Kurochka¹ —Cand. Sci. (Eng.), Engineer (aka_72@bk.ru); Andrei Alekseevich Sergienko² — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (kramz@fryazino.net); Sergei Petrovich Kurochka² — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (kursp@bk.ru); Viktor Ivanovich Kolybelkin¹ —Engineer ¹JSC «RPC «Istok» named after Shokin»,

2A Vokzalnaya Str., Fryazino, Moscow Region 141190, Russia,

²National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia Abstract. The existing methods of diagnosis of solid surfaces in ionplasma processes have been analyzed. We found that the most efficient method of estimating surface condition, determining the transition of the etching process from one layer to another and determining the end of the etching process is the registration of ion-electronic emission during ion-beam etching. Results on secondary electron current for ion beam etching of various semiconductors have been reported. We show the experimental setup and describe the electric circuit for the detection of secondary electrons. An experimental study has been carried out to determine the dependence of secondary electron current on the band gap E_{α} and the height of the potential barrier (electron affinity) χ of Ge, Si, GaAs, GaP and SiC semiconductor materials. We found no clearly expressed dependence of integral signal of ion-electronic emission on E_{α} and χ . We show that under the conditions of ion beam etching under the influence of the surface potential the electric field penetrates in the semiconductor volume, leading to a shift in the energy levels of electrons in the surface layer and a change in the secondary electron current due to the appearance of autoelectronic emission. We found that the signal of ion-electronic emission in *n*-type silicon is higher than in *p*-type silicon. A model of ion-electronic emission from the surface of semiconductors is presented for the conditions of ion-beam etching, consisting of: emission with the participation of conductivity band electrons, emission due to the direct transition of electrons in the ion - atom system, and autoelectronic emission under the influence of surface potential.

Keywords: ion–electronic emission, ion–beam etching, secondary electron current, autoelectronic emission, electron affinity, surface electron states, the space charge region.

References

1. Kireev V. Y. Vvedenie v tekhnologii mikroelektroniki i nanotekhnologii [Introduction to the technology of microelectronics and nanotechnology]. Moscow: FGUP «TsNIIKhM», 2008. 428 p. (In Russ.)

2. Brouday I., Merey J. *Fizicheskie osnovy mikrotekhnologii* [Physical basis of microtechnology]. Moscow: Mir, 1985. 496 p. (In Russ.)

3. Kovalev A. N. Modern trends and challenges of creating fieldeffect transistors AlGaN/GaN-heterostructures // *Izvestiya vuzov*. *Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2002, no. 2, pp. 4—15. (In Russ).

4. Orlikovskii A. A. Diagnosis of in situ plasma processes in microelectronics: current state and prospects for the next. *Microelec*- *tronics* = *Russian Microelectronics*. 2001, vol. 30, no. 5, pp. 323—344. (In Russ.)

5. Koronkevich V. P., Khanov V. A. *Sovremennye lazernye interferometry* [Modern laser interferometers]. Moscow: Nauka, 1985. 180 p. (In Russ.)

6. Mitrofanov E. A., Makshev Yu. P. Mass spectrometric methods for control of technological processes of etching and film formation. *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya*. 1992, vol. 11, no. 4, pp. 59—68. (In Russ.)

7. Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I. *Diagnostika plazmennykh tekhnologicheskikh skhem: metodicheskoe posobie po kursu* [Plasma diagnostics of technological schemes: textbook for the course]. Khar'kov: Khar'kovskii natsional'nyi universi-tet im. V. N. Kazina, 2009. 32 p. (In Russ.)

8. Kurochka A. S. Osobennosti elektronnoi emissii dlya kontrolya protsessa reaktivnogo ionno-luchevogo travleniya plenochnykh geterokompozitsii [Features of electronic emission for control of process of a reactive ion-beam etch of thin film heterocompositions]: dis. kand. tekh. nauk. Moscow, 2013. 149 p. (In Russ.)

9. Petrov N. N. Emissionnye protsessy pri ionnoi bombardirovke tverdykh tel [Emission processes during ion bombardment of solids]. XXII konf. po emissionnoi elektronike. Moscow, 1994, vol. 1, p. 9. (In Russ.)

10. Sergienko A. A. Osobennosti kineticheskoi ionno-elektronnoi emissii s poverkhnosti metallicheskikh i poluprovodnikovykh plenochnykh materialov v protsesse ionno-luchevogo travleniya [Features kinetic ion-electronic emission from the surface of the metal and semiconductor thin film materials in the process of ion beam etching]: dis. kand. tekh. nauk. Moscow, 2006. 144 p. (In Russ.)

1. Simakin S. B., Sergienko A. A., Kuznetsov G. D., Kurochka A. S., Kurochka S. P., Khodos Yu. A., Kharlamov N. A., Pushkarev M. A. Nondestructive Control of Ion-Beam Etching of Nanoscale Heterostructures. *Zavodskaya Laboratoriya*. *Diagnostika Materialov = Industrial Laboratory*. 2011, vol. 77, no. 3, pp. 28—34. (In Russ.)

12. Goldberg Y. A. Ohmic contact metal-semiconductor $A^{III}B^{V}$: Methods establishment and properties. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* = *Semiconductors*. 1994, vol. 28, iss. 10. pp. 1681—1698. (In Russ.)

13. Kiselev V. F., Kozlov S. N., Zateev A. V. *Osnovy fiziki poverkhnosti tverdogo tela* [Basic physics solid surface]. Moscow: Moscow State University, 1999. 284 p. (In Russ.)

14. Dobretsov L. N., Gomoyunova M. V. *Emissionnaya elektroni*ka [Emission electronics]. Moscow: Nauka, 1996. 564 p. (In Russ.)

Received February 22, 2013



Издательский Дом МИСиС предлагает:

Научно-образовательные центры МИСиС / Колл. авторов. – М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 176 с. ISBN 978-5-87623-363-9

Представлена информация о научно-образовательных центрах различного профиля Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», ориентированных на потребителя как научной продукции, так и образовательных услуг. Подобные центры — новая форма организации научно-исследовательской и учебной работы в системе высшего образования в современных рыночных условиях.

Книга представляет большой интерес для научных и инженернотехнических работников, производителей наукоемкой продукции и специалистов, занятых в областях разработки новых материалов и высоких технологий, а также для руководителей организаций и предприятий, заинтересованных в целевой подготовке высококвалифицированных специалистов.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

УДК 621.315.592

КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНАЯ МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ ПРИ ОТЖИГЕ СЛОЕВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

Предложена модель, имитирующая эволюцию структуры слоя SiO_m (m < 2) толщиной порядка 3—30 нм и формирование в нем нанокластеров кремния в процессе термического отжига при температурах 900—1200 °С. Модель не принимает в расчет кристалличность или аморфность структуры нанокластера. Трехмерный клеточный автомат (КА) на кубической сетке, построенный в программе SoftCAM, является синхронным, не использует блочную окрестность Марголуса и открыт для внедрения данных ab initio расчетов Si_xO_v-кластеров. Состояние ячейки КА задано тремя переменными (x, y, z), принимающими значения 0, 1, 2, ..., 255 и соответствующими числу атомов кремния, кислорода и условному свободному объему в ячейке с ребром 0,54 нм, а также четвертой переменной δ, принимающей значения 0, 1, 2 и соответствующей принадлежности ячейки нанокластеру, матрице SiO, или границе между ними. Функции локального перехода КА определены из следующих соображений:

1) для каждой ячейки вычисляется скаляр «свободная энергия», аналогичный термодинамическим потенциалам, поскольку зависит только от состояния ячейки; 2) «свободная энергия» есть сумма трех энергий: внутренней U(x, y), упругой G(z) и поверхностной $E(\delta)$; 3) обмен вещества между ячейками определяется вероятностями, зависящими от разности «свободных энергий» по соотношению Ферми-Дирака. В модели отслежена динамика общего числа нанокластеров, их средний размер и среднее расстояние между ними. Установлено, что результаты моделирования согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Ключевые слова: клеточные автоматы, кремний, оксид кремния, самоорганизация, нанокластеры. © 2013 г. Г. Я. Красников, Н. А. Зайцев, И. В. Матюшкин, С. В. Коробов

ОАО «НИИ молекулярной электроники», 1-й Западный проезд, д. 12/1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия

Введение

В последнее десятилетие получили распространение приборные структуры на основе нанокристаллитов, внедренных в матрицу широкозонного диэлектрика. Прежде всего, это касается системы «нанокристаллический кремний — диоксид кремния» (nc-Si:SiO₂), используемой в элементах флэш-памяти [1] в качестве среды хранения электрического заряда. Наряду с изучением сверхрешеток Si/SiO_2 , интенсивно исследуют фото- и электролюминесцентные свойства системы nc–Si : SiO₂ для светоизлучающих диодов [2] и солнечных элементов [3].

Оптические и электронные свойства системы $nc-Si : SiO_2$ определяются размером, количеством и степенью бездефектности нанокристаллитов кремния. Одним из способов получения такой системы является термический отжиг слоя оксида кремния, обогащенного кремнием (SiO_m, m < 2) при температуре $T = 900 \div 1200$ °C в течение 30—90 мин в инертной среде [4]. Во время отжига происходит самоорганизация слоя нестехиометрического SiO_m через частичную или полную сепарацию фаз [5]. При этом в области температур, находящихся вблизи нижнего предела (вплоть до 700 °С), образуются аморфные преципитаты кремния, а вблизи верхнего предела — они кристаллизуются.

Ниже рассмотрена клеточноавтоматная (КА) модель сепарации фаз для этих условий. Толщину исходного оксида считали равной 20 нм, что типично для общей толщины подзатворного оксида в элементах флэш-памяти. Сечение модельного параллелепипеда с целью экономии компьютерного времени — 50×50 нм². Заметим, что созданная авторами КА-модель в принципе не может отследить процессы, происходящие внутри ячейки, в том числе кристаллизацию аморфных преципитатов. Однако она позволяет имитировать перераспределение вещества между его нанообъемами, на которые разделен слой,

Красников Геннадий Яковлевич — генеральный директор, академик РАН; Зайцев Николай Алексеевич — начальник отдела, доктор техн. наук; Матюшкин Игорь Валерьевич — начальник лаборатории, кандидат физ.-мат. наук, e-mail: imatyushkin@sitronics.com; Коробов Сергей Владимирович — инженер-программист. и смоделировать происходящее в первые секунды отжига выделение аморфной фазы кремния [6], что практически нельзя обнаружить экспериментальными методами [7].

Общая характеристика модели. Предварительные расчеты

Классические модели, описывающие неоднородные динамические системы, в частности модели кристаллизации, которые представлены в виде дифференциальных уравнений (например, Фоккера-Планка), достаточно сложны и не учитывают атомарные особенности среды. Выходом из сложившейся ситуации может служить применение других методов моделирования, прежде всего КА. Применение же для этой цели методов молекулярной динамики (атомистический подход) требует слишком больших вычислительных ресурсов. С этой точки зрения КА-модели можно рассматривать как промежуточные. Еще одно преимущество КА-моделей — их имитационный характер, т. е. возможность учитывать локальные особенности вещества по всему слою SiO_m

Однако высокий уровень абстракции клеточного автомата вызывает иногда большие трудности в сопоставлении КА-модельных величин с реальными физическими, а именно: размеров ячеек КА, его начального состояния, правил переходов, вероятностей их применения, а также определение масштабов квантов пространства и времени, зависимых от характера моделируемых физических процессов и связывающих безразмерные КА-переменные с физическими параметрами.

В отличие от известных КА-моделей диффузии, хотя и имеющая общее основание с моделью Ооно-Кохомото [8], развиваемая авторами КА-модель является синхронной по времени, гомогенной по 3D-пространству (не использует блочноповоротности; этот прием впервые предложен Н. Марголусом) и детерминированной, несмотря на введение вероятностей. Первая и третья особенности заставляют нас уделить внимание выполнению закона сохранения вещества при формулировке парных взаимодействий в уравнениях локального перехода. Авторы отказались от использования блочноповоротности ввиду сильной гетерогенности среды, где проходит диффузия. Особо следует отметить, что при переходе к аморфным средам и наномасштабам понятия «коэффициент диффузии» и «соотношение Эйнштейна» перестают нести ясный физический смысл. Детерминированность модели связана с тем, что мы рассматриваем не случайный единичный прыжок [9] атома из одной ячейки (кластера) в другую, а сразу вычисляем, исходя из соображений энергии, сколько атомов переходит за «квант времени». В этом тоже заключается отличие от большинства КА-моделей агрегации, лимитированной диффузией (DLA, [10, 11]). Все локальные неоднородности системы отнесены на счет начальной конфигурации КА.

Центральным понятием рассматриваемой КАмодели является «энергия ячейки» как функция состояния, в первом приближении интерпретируемая как энтальпия образования Si_xO_y-кластера (а точнее, потенциал Гиббса) в слабоменяющемся во времени элементарном объеме V, соответствующем КА-ячейке. Подчеркнем, что это понятие порождено языком КА-модели, и отсылка к принятым в химии энергетическим величинам требует осторожности. Примем предположение об однозначном соответствии «молекулярный кластер — ячейка», а также о независимости «энергии ячейки» от параметров состояния соседних ячеек. Поскольку в реальности химически выделенный кластер вида Si_xO_u может простираться за пределы ячейки КА (форма которой определена как куб), то отождествление «энергии ячейки» с каким-либо термодинамическим потенциалом только помогает понять модель, хотя и в достаточной степени условно. Такой подход перспективен с точки зрения наполнения абстрактной КА-модели конкретными значениями, взятыми из квантовохимических расчетов Si_xO_y -кластеров.

Сетка принята кубической — 26 соседей, но для учета неравноценности их расположения при расчете переходов атомов введены весовые коэффициенты a_i . Для угловых ячеек вес, очевидно, меньше; сумма весов равна 1 для всех ячеек, кроме граничных, где она меньше 1 (чтобы сохранить взаимность потоков и удовлетворить закону сохранения вещества). Это позволяет избежать отрицательных значений x и y.

Примем физический размер ячейки за L = = 0,5 нм, что является компромиссом между наименьшим радиусом nc-Si, наблюдаемымэкспериментально (~1 нм), и длиной связи Si—О или Si—Si (~0,17 нм). Эта величина близка к параметру решетки ячейки кристалла Si — 0,54 нм. «Квант времени», т. е. КА-аналог масштабу времени при дискретизации дифференциальных уравнений, примем за $\tau = 10^{-3}$ с, что является компромиссом между оценкой из соотношения Эйнштейна $L^2/\tau \sim 6D$ и приемлемым машинным временем. Коэффициент самодиффузии кремния при температуре ~ 1000 °C составляет $D = 10^{-15} \div 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ (по данным работы [6] для рассматриваемой системы, что гораздо выше значения 10^{-21} — 10^{-22} см²/с, приводимого обычно для монокристаллического кремния). Это на несколько порядков меньше остальных диффузионных параметров [6] (например, для кислорода в ${\rm SiO}_2 - 10^{-8} - 10^{-9}~{\rm cm}^2/{\rm c}$). Механизмы, обычно несколько действующих одновременно, диффузии кремния и кислорода в силикатных стеклах, и тем более в SiO_m, остаются неясными и сегодня [12]. Исходя из значения D = = 10⁻⁹ см²/с получим нижнюю границу для кванта времени — 10⁻⁶ с, а верхняя, основанная на характер-



Рис. 1. Сохранение вещества в КА-модели разделения фаз в слое SiO_m (m < 2). Число ячеек постоянно и равно N

ном времени самодиффузии кремния, составляет 1 с. За квант времени взято среднее геометрическое из этих двух значений. Поскольку существующие данные квантово-химических расчетов Si_xO_y -кластеров фрагментарны, то приходится удовлетвориться принятой параметризацией и надеяться на ее улучшение, а также на повышение точности моделирования в дальнейшем.

Перед формулировкой непосредственно КАмодели полезно провести некоторые простые оценки. Допустим, вначале имелся однородный слой нестехиометрического оксида кремния, разбитый на N ячеек, каждая из которых содержит по x атомов кремния и y атомов кислорода. Требуется определить, какая часть ячеек α перейдет в состояние чистого кремния (рис. 1). Причем учтем, что общее число атомов в Si- и SiO₂-ячейках различаются за счет способа упаковки. Это отличие учитывается в модели при помощи коэффициента β . Таким образом, имеем следующую, вытекающую из закона сохранения вещества, систему уравнений:

$$\begin{cases} y = mx; \\ y_1 = 2x_1; \\ N(\alpha x_2 + (1 - \alpha)x_1) = Nx; \\ Ny_1(1 - \alpha) = Nmx; \\ x_1 + y_1 = \beta x_2. \end{cases}$$
(1)

Она легко решается и дает ответ:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{1 + 3m/(2 - m)\beta}; \\ x_1 &= x \frac{3m + \beta(2 - m)}{6}; \\ x_2 &= x \frac{3m + \beta(2 - m)}{2\beta}. \end{aligned}$$
 (2)

Для точного решения нужно знать значение величины β . Плотность монолитного кремния, как известно, составляет $\rho_{Si} = 2,33$ г/см³, что в пересчете на число атомов равно 50 ат/нм³. Поскольку физический линейный размер ячейки КА приняли за 0,5 нм, то в Si-ячейке будет содержаться не более 6—8 атомов. Это позволяет сохранить детализацию при расчете малых nc-Si радиусом меньше 1—2 нм и более четко провести дискрети-

зацию процессов переноса (в частности, придав далее функции потенциала U(x, y) в уравнении (9) табулированный вид, удобный для инкорпорации данных *ab initio* расчетов Si_xO_y-кластеров).

Плотность аморфного диоксида кремния варьируется от 2,21 г/см³ (значения, характерного для стекла и β -кристобаллита) к 2,65 г/см³ (кремнезем) и 3—4 г/м³ (для более редких разновидностей SiO₂). Для дальнейших расчетов примем значение $\rho = 2,23$ г/см³

для плотности вещества в SiO₂-ячейке. С учетом различия в атомарных массах (для кремния $A_{\rm Si} = 28$ и кислорода $A_{\rm O} = 16$) соотношение для β запишем как

$$\beta = \frac{3A_{\rm Si}}{A_{\rm Si} + 2A_{\rm O}} \frac{\rho}{\rho_{\rm Si}} = 1, 4\frac{\rho}{\rho_{\rm Si}} \approx 1,33.$$
(3)

Заметим, что из подобных расчетов получено известное значение коэффициента 0,44 для отношения толщин слоев исходного и термически окисленного кремния. Количество атомов в SiO₂-ячейке можно оценить из значения плотности $\rho = 66,5$ ат/нм³.

Полезно также оценить, насколько значим фактор изменения объема (и в частности, объема V ячейки КА) слоя SiO_m при сепарации фаз. Пусть m = 1 (SiO) и $\beta = 4/3$. Тогда, согласно системе уравнений (2), $\alpha = 4/13$, $x_1/x = 13/18$, $x_2/x = 13/8$. Разобьем весь исходный объем на 130 ячеек по 104 атома Si и 104 атома О каждая. После сепарации фаз, если она прошла до конца, стало, округляя до целых единиц, чистого кремния по 169 атомов в 40 ячейках и чистого SiO₂ в 90 ячейках (в каждой по 75 атомов Si и 150 атомов О). Суммарный объем составил 441 нм³. Начальный же объем, в зависимости от принятой плотности SiO, которую удобно рассматривать промежуточной между ρ и ρ_{Si} , составил от 411 до 468 нм³. Таким образом, изменение объема при сепарации не превышает по модулю 7,5 %. Следовательно, при пересчете в единицы атомов изменение свободного объема, коррелирующее с изменением V, ожидается не более 1.

Формулировка модели

Поле КА составляет $100 \times 100 \times 40$ ячеек. Введем также номинальный объем ячейки $V_0 = 10$. Состояние каждой ячейки определяется четырьмя величинами:

- $x = \{$ число атомов Si в ячейке, ед. $\};$
- *у* = {число атомов О в ячейке, ед.};
- z = {свободный объем в терминах вакансий, ед.}; (4)
- $\delta = \begin{cases} 1 \text{граница, } 2 \text{внутри nc-Si,} \end{cases}$

0 = 10 — вне nc-Si}.

Первые две имеют целый беззнаковый тип и лежат в пределах 0—V₀. Третья имеет вещественный тип и может принимать отрицательное значение (границы изменения лежат в пределах –2 … +2). Переменная δ является маркером на принадлежность ячейки нанокластеру, аморфной фазе или границе раздела.

Перед тем как задать правила перехода КА, необходимо провести предварительные вычисления. Для исчисления потоков вещества введем коэффициенты интенсивности обмена r_x , r_y , r_z , связанные с диффузией Si и O в условном SiO₂ и процессами релаксации свободного объема. Также введем номинальный свободный объем, соответствующий текущему состоянию ячейки и Si_xO_y-кластеру:

$$\overline{z} = V_0 \left(1 + \gamma y \right) - \left(x v_{\rm Si} + y v_{\rm O} \right). \tag{5}$$

Здесь у ~ 0,01 — коэффициент связи между физическим объемом ячейки и содержанием в ней кислорода, которая предполагается линейной; $v_{\rm Si}$, $v_{\rm O}$ ~ 1 — атомные объемы кремния и кислорода соответственно.

Затем вычислим «энергию» ячейки *E*, состоящую из трех слагаемых:

$$E = U(x,y) + G(z-\overline{z})^2 + E_{\text{surf}}(\delta - 1).$$
(6)

Первое слагаемое представляет собой внутреннюю энергию (энтальпию образования кластера), задаваемую аналитически, например, в виде степенной функции $U(x, y) = U_0 |x - 2y|^a y^b$ или, что предпочтительнее для малых кластеров, таблично (рис. 2 (см. четвертую стр. обложки)).

Поскольку вся «физика» скрыта в правильном выборе *U*(*x*, *y*), полезно рассмотреть случай непрерывного описания функции *U*(*x*, *y*) и найти необходимое условие сепарации фаз в бинарной системе. Такой подход находится в русле парадигмы многомасштабного (multiscale) моделирования, когда ключевые параметры наследуются из результатов моделирования на более низком уровне. Для простоты предположим, что «энергия» ячейки определяется только через U(x, y). Тогда наименьшая термодинамическая энергия слоя вещества достигается при таких x и y ячейки КА, которые соответствуют чистым фазам. То есть в рассматриваемом случае должны быть локальные минимумы $U(x, y = 0) \rightarrow \min$ и $U(x, y = 2x) \rightarrow \min$ на двух прямых. Рассмотрим две одинаковые ячейки. Начало сепарации фаз предполагает перенос, по крайней мере, одного атома (h = 1) из одной ячейки в другую. При этом перенос должен быть выгоден энергетически, т. е.

$$U(x,y) + U(x,y) > U(x+h,y) + U(x-h,y) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{U(x+h,y) - 2U(x,y) + U(x-h,y)}{h^2} < 0.$$
(7)

Левая часть уравнения (7) совпадает с разностным аналогом второй производной. Уравнение (7) верно и при обратной логике, когда сохранению неоднородностей благоприятствует энергетическая невыгодность переноса. Таким образом, дополнительным условием на функцию U(x, y) будет выполнение системы уравнений (2) в достаточно широкой области определения переменных:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} < 0; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} < 0. \tag{8}$$

В частности, для степенной функции, как легко показать, эти условия ведут к выполнению нера-



Рис. 3. Тест для алгоритма поиска кластеров в виде V–образной фигуры. Последовательность переходов. Находится клетка с 0–номером, создается список 1, в который заносится текущая клетка; у клетки оказался сосед с тем же δ, клетка заносится в список 1; находится клетка с 0–номером, на этот раз заносится в список 2; выбирается сосед с минимальным номером кластера; у клетки оказался сосед с номером кластера больше, чем у текущей клетки, весь список клеток кластера добавляется в список кластера 1, сам список кластера 2 элиминируется
венств a < 1, b < 1 вдали от прямых y = 2x, y = 0. Формально можно записать условие сохранения границы фаз, рассмотрев две КА–ячейки разных фаз (знак неравенства будет противоположным!):

$$\begin{cases} U(x_1,0) + U(x_2,2x_2) < U(x_1,h) + U(x_2,2x_2-h); \\ U(x_1,0) + U(x_2,2x_2) < U(x_1-h,0) + U(x_2+h,2x_2). \end{cases}$$
(9)

Однако для случая ячеек на границе фаз суммарная энергия перестает быть аддитивной величиной, поэтому лучше условие (9) не налагать, а ввести поверхностную энергию $E_{\rm surf}$, как это было сделано в выражении (6). К сожалению, не удалось подобрать физически обоснованную таблицу U(x, y) ввиду неполноты литературных данных [9, 13—15].

Второе слагаемое в формуле (6) определяет механическую по смыслу энергию ячейки, задаваемую квадратично по закону Гука. В роли упругой переменной выступает z, а в роли равновесного значения — \overline{z} . Это позволяет также предотвратить избыточный отток/приток вещества в ячейку. Третье слагаемое в уравнении (6) учитывает поверхностную энергию нанокристалла. Однако не представляется возможным ввести в КА-модель без существенного усложнения расчета ее зависимость от радиуса кривизны. Вычислительно дорогостоящее решение состоит в анализе глобальной конфигурации КА после каждого хода КА-расчета для получения радиусов всех нанокластеров (реализация, предложенная авторами, предусматривает это только после заключительного хода).

Теперь определим вероятности ухода атомов Si и O из заданной *j*-й ячейки в соседнюю *i*-ю — ω_{ji}^{x} и ω_{ji}^{y} соответственно. Важно подчеркнуть, что для сохранения вещества нужно выполнение простого соотношения взаимности для этих вероятностей, например:

$$\omega_{ji}^{x} + \omega_{ij}^{x} = 1; \quad \omega_{ji}^{y} + \omega_{ij}^{y} = 1.$$
 (10)

Таким свойством обладает выражение, сходное по виду с распределением Ферми—Дирака, но содержащее в показателе экспоненты разность величин, по смыслу близких к химическим потенциалам:

$$\begin{cases} \omega_{ji}^{x} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\Delta_{ji}^{x} / kT\right)}; & \omega_{ji}^{y} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\Delta_{ji}^{y} / kT\right)}; \\ \Delta_{ji}^{x} = \left[E_{j}(x + 1, y, z) - E_{j}(x, y, z)\right] - \left[E_{i}(x + 1, y, z) - E_{i}(x, y, z)\right] + E_{\text{surf}}^{x}(\delta_{i} - \delta_{j}); \\ \Delta_{ji}^{y} = \left[E_{j}(x, y + 1, z) - E_{j}(x, y, z)\right] - \left[E_{i}(x, y, z) - E_{i}(x, y + 1, z)\right] - E_{\text{surf}}^{y}(\delta_{i} - \delta_{j}). \end{cases}$$

Напомним, что химический потенциал определяется как производная энергии Гиббса по числу частиц (см. первый или второй член в двух последних уравнениях (11)). Коэффициенты E_{surf}^{x} и E_{surf}^{y} вместе со знаками призваны учесть сродство преципитата к

кремнию и отталкивание атомов кислорода от межфазной границы.

Теперь уже можно сформулировать правила перехода (12):

$$\begin{cases} x_{j}(t+1) = \left[x_{j}(t) + r_{x} \sum_{i} a_{i} \left(\omega_{ij}^{x} x_{i}(t) - \omega_{ji}^{x} x_{j}(t) \right) \right]; \\ y_{j}(t+1) = \left[y_{j}(t) + r_{y} \sum_{i} a_{i} \left(\omega_{ij}^{y} y_{i}(t) - \omega_{ji}^{y} y_{j}(t) \right) \right]; \\ z_{j}(t+1) = \left[r_{z} \left(\overline{z}_{j}(t) - z_{j}(t) \right) - \left(x_{j}(t+1) - x_{j}(t) \right) - \left(y_{j}(t+1) - y_{j}(t) \right) \right]. \end{cases}$$
(12)

Индекс *j* присваивается величинам, относящимся к текущей *j*-й ячейке КА. Кроме того, нужно пересчитать δ из следующих условий: $\delta = 2$, если в ячейке не более одного атома О; $\delta = 1$, если в окрестности ячейки найдутся различные по δ ячейки:

$$\delta(t+1) = \begin{cases} 1, 2I > \sum_{i} \delta_{i}(t) > 0; \\ 2, \text{ иначе } y > 1, I = 26; \\ 0, \text{ иначе } y \le 1. \end{cases}$$
(13)

Алгоритм поиска кластеров и результаты моделирования

При анализе результатов моделирования важно понять, сколько кластеров кремния образовалось. Ячейка КА считается принадлежащей кластеру, если выполнены два условия: а) количество атомов кислорода y не превышает 1 (или $\delta = 1$); б) в ее КА– окрестности находится хотя бы 1 ячейка кластера.

Приведем схему использованного алгоритма, предполагающего только один цикл прохода по всем ячейкам КА (рис. 3).

1. Каждой клетке ставится в соответствие номер кластера, и он вначале обнуляется для всех ячеек, а также вводится переменная «число кластеров» (cluster count — CC) и приравнивается 0.

2. В смежных клетках, включая текущую по циклу, ищется минимальный номер кластера (за

> исключением нулевого номера) при условии, что параметр состояния δ текущей и смежной клетки одинаков; затем пере-(11) ходим к шагу 4.

> > Если при выполнении условия (а) номер кластера при шаге 2 не был найден, то созда-

ется список ячеек кластера, СС увеличивается на 1, список нумеруется значением СС, текущей клетке присваивается новый номер кластера, равный СС, и заносится в созданный список; затем переходим к шагу 6.

Время, с	Доля вещества nc–Si, % (от общего числа ячеек)	Средний радиус nc–Si, нм	Дисперсия среднего радиуса, нм	Среднее расстояние между nc-Si, нм	Число кластеров nc–Si
5	0	0,66	0,07	19,31	9
10	0,03	1,05	0,13	15,58	27
15	0,87	1,46	0,15	15,82	159
20	3,56	1,73	0,18	12,91	194
25	5,91	1,88	0,21	10,93	230
30	7,33	1,97	0,22	9,01	267
35	9,86	2,16	0,18	8,17	347
40	12,92	2,31	0,19	7,29	402
45	16,76	2,45	0,23	6,39	446
50	21,17	2,56	0,22	6,46	465
55	25,60	2,65	0,30	5,51	449
60	29,56	2,81	0,31	5,40	423
Примечание. $m = 1,1;$ температура отжига $T = 1150$ °C					

Результаты моделирования формирования нанокластеров Si в матрице ${
m SiO}_m$

4. Если номер кластера, найденный на шаге 2, оказался равным номеру кластера текущей клетки, то переходим к шагу 6.

5. В противном случае в список с меньшим номером добавляются все клетки списка клеток с большим номером, после чего список с большим номером удаляется, а клетки с большим номером приобретают меньший номер кластера.

6. Переход к следующей по циклу клетке и выполнение шага 2.

В ходе моделирования визуально наблюдали миграцию малых кластеров кремния на начальном этапе симуляции и затем их агломерацию (рис. 4 (см. четвертую стр. обложки)) в кластеры неправильной формы, которые затем приобретали более округлую форму. Некоторые результаты моделирования представлены в таблице.

Заключение

Ввиду трудоемкости симуляции (1 ход КА на компьютере средней мощности занимает 40 с) проведено лишь ограниченное число вычислительных экспериментов, поэтому нельзя исключать случайности согласия результатов моделирования формирования нанокластеров Si в матрице SiO_m с имеющимися в литературе данными [9]. Ряд параметров модели нуждается в дальнейшем уточнении и обосновании с привлечением квантово-механических расчетов. В результате вычислительного эксперимента найдено явление миграции малых нанокристаллов (их можно назвать кремниевыми преципитатами), которое свидетельствует о сложности происходящих в системе процессов и косвенно подтверждается интерпретацией [16] спектров фотолюминесценции при многостадийной имплантации кремния в SiO₂ с последующими отжигами. Эта интерпретация, в частности, предполагала стекание атомов кремния с крупных нанокристаллов на новообразовавшиеся малые нанокристаллы.

При некоторой уязвимости параметризации модели изложенный в работе подход в технике КА– моделирования будет полезен для применения в других областях нанотехнологии.

Библиографический список

1. Cooks, M. Flash fast forward to quantum dot memory / M. Cooks // Semiconductor Today. Compounds and Advanced Silicon. - 2008. – V. 3, N 5. – P. 45—49.

2. **Wang, M.** Light emitting devices based on nanocrystalline– silicon multilayer structure / M. Wang, A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, L. Vanzetti. // Physica E. – 2009. – V. 41. – P. 912—915.

3. **Kirchartz, T.** Efficiency limits of Si/SiO_2 quantum well solar cells from first–principles calculations / T. Kirchartz, K. Seino, J.–M. Wagner, U. Rau, F. Bechstedt // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – P. 104511.

4. Garrido Fernandez, B. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂ / B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garsia, A. Perez–Rodrigues, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // Ibid. -2002. - V. 91, N 2. - P. 798–807.

5. **Pavesi, L. S**ilicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications. / L. Pavesi, R. Turan. – Wienheim: Wiley–VCH, 2010. – 648 p.

6. Данько, В. А. Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO_x в процессе быстрого термического отжига / В. А. Данько, И. Э. Индутный, В. С. Лысенко, И. Ю. Майданчуа, В. И. Минько, А. Н. Назаров, А. С. Ткаченко, П. Е. Шепелявый // ФТП. – 2005. – Т. 39, вып. 10. – С. 1239—1245.

7. **Emi, K.** Evolution process of luminescent Si nanostructures in annealed SiO_x films probed by photoconductivity measurements / K. Emi, U. Takashi // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, N 4. – P. 041910.

8. **Oono, Y.** Discrete model of chemical turbulence / Y. Oono, M. Kohmoto // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55, N 27. – P. 2927–2931.

9. **Карпов, А. Н.** Монте—Карло моделирование процесса формирования нанокластеров кремния в диоксиде кремния / А. Н. Карпов, Е. А. Михантьев, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. - 2012. - № 1. -С. 41—47.

10. **Spicher, A.** Translating discrete multi–agents models into cellular automata, application to diffusion–limited aggregation / A. Spicher, N. Fatès, O. Simonin // Communications in Computer and Information Sciences. – 2010. – V. 67 – P. 270—282. https://hal.inria.fr/inria-00546424/en/

11. Сайт Five Cellular Automata: Diffusion–Limited Aggregation – http://www.hermetic.ch/pca/da.htm

12. **Roma, G.** Oxygen and silicon self-diffusion in quartz and silica: The contribution of first principles calculations / G. Roma, Y. Limoge, L. Martin-Samos // Defect and Diffusion Forum. – 2006. – V. 258–260. – P. 542—553.

13. Wang, Lai-Sheng. Small silicon oxide clusters: chains and rings / Lai-Sheng Wang, S. R. Desai, H. Wu, J. B. Nichloas // Zeitschrift für Physik D. Atoms, Molecules and Clusters. – 1997. – V. 40, iss. $1.-P.\,36-\!\!-39.\,http://casey.brown.edu/chemistry/research/ LSWang/publications/47.pdf$

14. Zhang, R. Q. Silicon monoxide clusters: the favorable precursors for forming silicon nanostructures / R. Q. Zhang, M. W. Zhao, S. T. Lee // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, N 9. – P. 095503 (1–4).

15. **Chu, T. S.** Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters / T. S. Chu, R. Q. Zhang, H. F. Cheung // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 1705—1709.

16. **Terekhov**, **V. A.** Silicon nanocrystals in SiO₂ matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation / V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev, V. M. Kashkarov, E. P. Domashevskaya, A. N. Mikhailov, D. I. Tetel'baum. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – V. 38, iss. 1–2. – P. 16—20.

Статья поступила в редакцию 06 августа 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 109–115.

Cellular Automation Model of Phase Separation during Annealing of Non–Soichiometric Silicon Oxide Layers

Gennadii Yakovlevich Krasnikov¹ — General Manager, Academician of Russian Academy of Sciences; Nikolai Alekseevich Zaitsev¹ — Head of Department, Dr. Sci. (Eng.); Igor Valerevich Matyushkin¹ — Head of Laboratory, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (imatyushkin@sitronics.com); Sergei Vladimirovich Korobov¹ — Software Engineer.

¹JSC «Research Institute of Molecular Electronics»,

12/1 1st Zapadny Proezd, Moscow 124460, Russia

Abstract. The suggested model simulates the structural evolution of the SiO_m (m < 2) layer with a thickness of the order of 3–30 nm and the formation of Si nanoclusters in that layer during thermal annealing at temperatures of 900-1200 °C. The model does not take into account the crystallinity or amorphous structure of the nanocluster. The 3D cellular automaton model implemented by means of SoftCAM software (CA) on 3D cubic grid with a cell scale of 0.54 nm is synchronous, does not use Margolus's block neighborhood and is open to the incorporation of ab initio calculations for Si_xO_y clusters. The state of the CA cell is determined by three variables (x, y, z), taking on 0, 1, 2, ..., 255 and corresponding to the number of atoms of silicon and oxygen and the arbitrary "free volume" in a cell and the fourth variable δ , taking on 0, 1, 2 and corresponding to cells belonging to nanoclusters, SiO_x matrix or the interface between them. The local transition rules are determined from the following considerations: 1) for each cell, the scalar "free energy" is calculated similar to the thermodynamic potentials, as it depends only on the state of the cell; 2) the "free energy" consists of three parts: the internal U(x, y), the elastic G(z) and the surface $E(\delta)$; 3) the matter exchange between cells is determined by probabilities depending on the difference between the "free energy" by the Fermi-Dirac relation. The model traces the total number of nanoclusters, their average size and the average distance between them. The simulation results are consistent with published experimental data.

Keywords: cellular automata, silicon, silicon rich oxide (SRO), selforganization, nanoclusters.

References

1. Cooks M. Flash fast forward to quantum dot memory. *Semi*conductor Today. Compounds and Advanced Silicon. 2008, vol. 3, no. 5, pp. 45—49.

2. Wang M., Anopchenko A., Marconi A., Moser E., Prezioso S., Pavesi L., Pucker G., Bellutti P., Vanzetti L. Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure. *Physica E*. 2009, no. 41, pp. 912—915. DOI: 10.1016/j.physe.2008.08.009

3. Kirchartz T., Seino K., Wagner J.-M., Rau U., Bechstedt F. Efficiency limits of Si/SiO_2 quantum well solar cells from first-principles calculations. J. Appl. Phys. 2009, vol. 105, pp. 104511. DOI: 10.1063/1.3132093

4. Garrido Fernandez B., López M., García C., Pérez-Rodríguez A., Morante J. R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A. Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂. J. Appl. Phys. 2002, vol. 91, no. 2, pp. 798—807. DOI: 10.1063/1.1423768

5. Pavesi L., Turan R. Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications. Wienheim: Wiley–VCH, 2010. p. 648.

6. Dan'ko V. A., Indutnyi I. Z., Lysenko V. S., Maidanchua I. Yu.,Min'ko V. I., Nazarov A.N., Tkachenko A.S., Shepelyavyi P. E. Kinetics of structural and phase transformations in thin SiO_x films in the course of a rapid thermal annealing. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* = *Semiconductors*. 2005, vol. 39, no. 10, pp. 1197— 1203. (In Russ.)

7. Emi K., Takashi U. Evolution process of luminescent Si nanostructures in annealed SiO_x films probed by photoconductivity measurements. *Appl. Phys. Lett.* 2007, vol. 91, no. 4, 041910. DOI: 10.1063/1.2764441

8. Oono Y., Kohmoto M. Discrete model of chemical turbulence. Phys. Rev. Lett. 1985, vol. 55, no. 27, pp. 2927—2931. DOI: 10.1103/ PhysRevLett.55.2927

9. Karpov A. N., Mikhantiev E. A., Usenkov S. V., Shwartz N. L. Monte Carlo simulation of silicon nanocluster formation in silicon dioxide. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering.* 2012, no. 1, pp. 41—47. (In Russ.)

10. Spicher A., Fatès N., Simonin O. Translating discrete multiagents models into cellular automata, application to diffusion-limited aggregation. *Communications in Computer and Information Scienc*es. 2010, vol. 67, pp. 422–429. DOI: 10.1007/978-3-642-11819-7_21.

11. Five Cellular Automata: Diffusion-Limited Aggregation - http://www.hermetic.ch/pca/da.htm

12. Roma G., Limoge Y., Martin-Samos L. Oxygen and silicon self-diffusion in quartz and silica: The contribution of first principles calculations. *Defect and Diffusion Forum*, *«Diffusion in Solids and Liquids»*. 2006, vol. 258–260, pp. 542—553. DOI: 10.4028/www. scientific.net/DDF.258-260.542.

13. Wang Lai-Sheng, Desai S. R., Wu H., Nichloas J. B. Small silicon oxide clusters: chains and rings. *Zeitschrift für Physik D. Atoms, Molecules and Clusters*. 1997, vol. 40, iss. 1, pp. 36—39. DOI: 10.1007/s004600050152. http://casey.brown.edu/chemistry/research/ LSWang/publications/47.pdf

14. Zhang R. Q., Zhao M. W., Lee S. T. Silicon monoxide clusters: the favorable precursors for forming silicon nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* 2004, vol. 93, no. 9, pp. 095503 (1—4).

15. Chu T. S., Zhang R. Q., Cheung H. F. Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters. J. Phys. Chem. B. 2001, vol. 105, pp. 1705—1709. DOI: 10.1021/jp002046k

16. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Mikhailov A. N., Tetel'baum D. I. Silicon nanocrystals in SiO₂ matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2007, vol. 38, iss. 1–2, pp. 16—20. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.08.014

Received August 6, 2012

УДК 539.217.5:546.28:544.169

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ СОПРОТИВЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2014 г. Т. В. Семенистая, С. П. Коноваленко*, В. В. Петров

Технологический институт Южного Федерального Университета,

ул. Чехова, д. 2, Таганрог, 347928, Россия, *Таганрогский государственный педагогический институт им. А. П. Чехова, ул. Инициативная, д. 48, Таганрог, 347936, Россия

Для создания газоаналитических сенсоров традиционно применяют неорганические материалы, но в последнее время интенсивно исследуют пленки электропроводящих полисопряженных органических полимеров, которые с успехом могут быть использованы в качестве газочувствительного слоя. К таким материалам относится полимер полиакрилонитрил (ПАН). Рассмотрены газочувствительные свойства пленок ПАН и медьсодержащего ПАН в рамках метода QSPR (quantitative structure-property relationship). Предложены линейнорегрессионные модели, позволяющие прогнозировать сопротивление, толщину исследуемых пленок и значения коэффициента газочувствительности пленок ПАН и медьсодержащего ПАН на основе дескрипторов, учитывающих технологические и структурные параметры формирования материала чувствительного слоя сенсора газа. Установлено, что построенные модели имеют высокие статистические данные (коэффициент корреляции, коэффициент детерминации, критерий Фишера, объясненная дисперсия) и позволяют с лостаточно высокой належностью в рассматриваемом интервале технологических режимов прогнозировать указанные характеристики полученного материала. На основе результатов моделирования сделан вывод, что для газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН определяющими параметрами являются содержание сопряженных связей и толшина пленки, которая, в свою очередь, определяется температурой ИК-отжига и массовой долей модифицирующей добавки. QSPR-подход позволяет получить уравнение с высокими предсказательными возможностями и с ограниченным числом дескрипторов, описывающих главные свойства.

Ключевые слова: нанокомпозитные материалы, QSPR, регрессионный анализ, МНК, газочувствительные материалы, металлсодержащие органические полимеры, ИК–отжиг.

Введение

Современное развитие промышленности и связанное с этим загрязнение воздушной среды требует разработки систем контроля и своевременного предупреждения о превышении допустимых норм содержания в воздухе токсичных и горючих газов. Перспективным направлением в этой области является разработка сенсоров газов на основе газочувствительных материалов. Для создания газоаналитических сенсоров традиционно применяют неорганические материалы [1, 2], но в последнее время интенсивно исследуют пленки электропроводящих полисопряженных органических полимеров, которые с успехом могут быть использованы в качестве газочувствительного слоя [3-7]. К таким материалам относится полимер полиакрилонитрил (ПАН), структурная формула одного звена которого выглядит следующим образом: $[-CH_2-CH(CN)-]_n$. Электропроводящие свойства ПАН зависят от структуры материала, которую можно изменить путем термической обработки и ИК-отжигом [8]. Использование разных температур при ИКотжиге приводит к изменению структуры полимера на молекулярном уровне и формированию полисопряженных участков разной протяженности в цепи макромолекулы ПАН. После ИК-отжига ПАН формируется материал. обладающий полупроводниковым типом проводимости. Общим свойством структуры электропроводящих полимеров является полисопряжение п-связей основной цепи макромолекулы [9]. Введение солей переходных металлов в небольших концентрациях в состав пленки из полисопряженного органического полимера дает возможность регулировать количество полисопряженных п-связей и, следовательно, его электропроводность, а также изменять газочувствительные свойства [10, 11]. Одним из основных достоинств сенсоров газов на основе пленок электропроводящих полисопряженных органических полимеров является возможность их функционирования при температуре, от 17 до 40 °C. Газочувствительные и электрофизические свойства пленок на основе ПАН зависят от технологических режимов: концентрации модифицирующей добавки, температуры и времени термической обработки [3, 6].

Использование математических методов моделирования позволяет, сведя к минимуму количество экспериментальных исследований, прогнозировать свойства полученного материала, исходя из данных о режимах технологи-

Семенистая Татьяна Валерьевна¹ — кандидат хим. наук, доцент, e-mail: semenistaya@ yandex.ru; Коноваленко Светлана Петровна² — кандидат техн. наук, e-mail: svetlana_s12@ mail.ru; Петров Виктор Владимирович¹ — зав. кафедрой, доктор техн. наук, e-mail: vvp2005@inbox.ru.

ческого процесса формирования чувствительного слоя.

В последнее время метод QSPR (quantitative structure—property relationship) используют, в частности, для предсказания физико-химических свойств соединений, например для расчета магнитной восприимчивости [12, 13]. Свойства материала, как правило, определены его структурой. Нахождение количественного соотношения «структура свойство» помогает понять, как структура влияет на свойства соединений (в нашем случае — на электрофизические и газочувствительные свойства).

Цель работы — выбор оптимальных дескрипторов для QSPR-моделирования электрофизических свойств и газочувствительности пленок на основе медьсодержащего ПАН.

Экспериментальная часть

Пленки ПАН и медьсодержащего ПАН получали по методике, описанной в работе [3]. Ранее были изучены электропроводящие свойства и определены газочувствительные характериастики исследуемых образцов пленок [3, 14]. Электропроводящие свойства пленок ПАН/Си измеряли при помощи нанесенных поверхностных контактов.

Для измерения толщины пленок методом фотолитографии формировали ступенчатую структуру. Контроль толщины образцов пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме (сканирующий зондовый микроскоп Solver P 47 Pro) в интервале 0,01—0,06 мкм и методом интерференционной микроскопии в белом свете (микроинтерферометр Линника МИИ-4 с объективом с апертурой 0,65; погрешность измерений составляла 10 %) в интервале 0,06—0,87 мкм. В последнем случае среднее значение толщины пленки h определяли по серии из семи-десяти измерений. Определение толщины образцов пленок проводили по величине изгиба интерференционных полос в местах, где была удалена пленка. Значение толщины пленки рассчитывали по формуле [15]:

$h = 0,27\Delta N,$

где h — глубина канавки, мкм; ΔN — величина изгиба полосы в долях интервала.

Установлено, что толщина пленки зависит от интенсивности ИК-излучения и массового содержания модифицирующей добавки [16]. Толщина образцов пленок «чистого» ПАН составила 0,01—0,03 мкм. Введение небольших количеств Си (0,2—1 % (масс.)) повышало толщину до 0,14 мкм. Толщина пленок, полученных из пленкообразующих растворов с концентрацией Си от 3 до 10 % (масс.), составляла от 0,11 до 0,6 мкм (рис. 1).

Установлено, что с повышением температуры ИК-отжига толщина полученных пленок уменьшалась. По мере увеличения температуры ИК- излучения происходит уплотнение пленок, видимо, за счет преобразования надмолекулярной структуры макромолекулы ПАН или изменения первичной структуры ПАН в процессе карбонизации [8—10].

Измерение сопротивления полученных пленок медьсодержащего ПАН проводили на тераомметре E6–13A.

Доказано, что сопротивление образцов ПАН изменяется в широких пределах в результате ИК-отжига в различных режимах [9]: от 6,1 · 10³ до 2,7 · 10¹¹ Ом [11].

Введение хлорида меди в исходный пленкообразующий раствор приводит к увеличению проводимости пленки после термической обработки. Присутствие небольших количеств соединений меди (до 3 % (масс.) Cu) в образцах ПАН снижает сопротивление пленок более чем в 10 раз по сравнению с «чистым» ПАН. В то время как присутствие больших количеств соединений меди (5—10 % (масс.) Cu) в пленке уже незначительно влияет на ее сопротивление (рис. 2) [16].

Определение коэффициента газочувствительности образцов (отклик на детектируемый газ) проводили в измерительной камере при плотно закрытой крышке, оснащенной штуцерами для ввода и вывода газа. Продувку камеры воздухом после подачи газа осуществляли насосом. Отклик чувствительного элемента оценивали с помощью коэффициента газочувствительности *S*, который рассчитывали как

$$S = \frac{R_{\rm o} - R_{\rm g}}{R_{\rm o}},$$
 при $R_{\rm o} > R_{\rm g}$

где $R_{\rm o}, R_{\rm g}$ — сопротивление пленки на воздухе и в атмосфере детектируемого газа соответственно.

Газочувствительность полученных образцов пленок исследовали по отношению к диоксиду азота. Воздействие газа-окислителя NO₂ на образец приводит к уменьшению сопротивления пленки ПАН,



Рис. 1. Зависимость толщины пленок h_{пл} ПАН/Си от содержания меди ω(Си) и температуры ИК-отжига T_{отж}

что указывает на *p*-тип проводимости материала на основе ПАН [17]. Исследование газочувствительности полученных образцов показало, что отклик сенсорного элемента наблюдается сразу после поступления газа в измерительную камеру.

Экспериментально установлена зависимость значения коэффициента газочувствительности пленок ПАН и пленок медьсодержащего ПАН от температуры ИК-отжига (рис. 3) в процессе формирования материала чувствительного слоя [3]. Коэффициент газочувствительности увеличивается при повышении содержания меди в образцах, отожженных при 500 °C, и уменьшается для образцов, отожженных при 600 и 700 °C (см. рис. 3). Варьируя указанные выше параметры, получали пленки ПАН с различной газочувствительностью.

Для построения QSPR-модели в качестве дескрипторов выбрали следующие параметры: температура и продолжительность ИК-отжига, массовое содержание меди в составе пленок ПАН, относительное содержание сопряженных связей в полимере пленки, концентрация детектируемого газа. При обработке экспериментальных данных использовали метод наименьших квадратов (МНК) для установления зависимости:

 между электросопротивлением и технологическими параметрами формирования материала на основе пленок медьсодержащего ПАН;

 между толщиной полученных пленок и технологическими параметрами;

 между коэффициентом газочувствительности пленок ПАН и пленок медьсодержащего ПАН от температурно-временного режима формирования материала, массового содержания меди в составе пленок ПАН, относительного содержания сопряженных связей в полимере пленки, концентрации детектируемого газа.

Моделирование проводили с использованием метода МНК, который был реализован при помощи пакета программ Maple 12.

Результаты и их обсуждение

При построении QSPR-модели руководствовались тем, что газочувствительность полученного материала можно оценить при детектировании газовой примеси по изменению электрофизических характеристик полупроводника. Значение коэффициента газочувствительности пленки ПАН/Си обусловлено изменением ее сопротивления в зависимости от сформированной структуры ПАН/Си после ИК-отжига и концентрации детектируемого газа. В качестве чувствительного слоя используют материал, электропроводность которого определяется его структурой, формируемой под воздействием температуры во время ИК-отжига. Поскольку сопротивление чувствительного слоя служит выходным аналитическим сигналом сенсора, необходимо



Рис. 2. Зависимость сопротивления *R* пленок ПАН/Си от содержания меди ω(Си) и температуры ИК–отжига *T*_{отж}



Рис. 3. Зависимость коэффициента газочувствительности пленок *S* от температуры ИК–отжига *T*_{отж} и массовой доли Cu ω(Cu)

выявить параметры процесса формирования электропроводящего материала для построения искомой корреляции структура—свойство.

Таким образом, коэффициент газочувствительности — расчетная величина и функция, зависящая от сопротивления образца. Для получения контролируемых значений коэффициента газочувствительности необходимо формировать материал пленки с полупроводниковым типом проводимости. Следовательно еще на стадии планирования эксперимента важной задачей является определение исходных технологических параметров для получения таких пленок.

Предположено, что на значение сопротивления оказывают существенное влияние три дескриптора: температура и продолжительность ИК-отжига, а также массовое содержания модифицирующей добавки (Cu). Время отжига оказалось статистически незначимо в QSPR-модели, так как оно всегда оставалось фиксированным (5 мин). Таким образом, получена QSPR-модель для предсказания сопротивления пленок медьсодержащего ПАН, обладающая достаточно хорошей прогнозирующей способностью. Данная модель построена на двух дескрипторах:

$$\ln R = -0.05T - 0.51m + 34.87,$$
 (1)

где *T* — температура ИК-отжига, °С; *m* — содержание Си в составе пленки, % (масс.).

Объем выборки составлял n = 24, коэффициент корреляции — r = 0.93, коэффициент детерминации — $R^2 = 0.96$, критерий Фишера — F = 139.76, объясненная дисперсия — v = 0.90. Все коэффициенты уравнения (1) статистически значимы и находятся в пределах [-0.057; -0.044], [-0.721; -0.303], [30.503; 39.245] соответственно.

Коэффициент детерминации R^2 , описывающий связь между зависимой и независимыми переменными QSPR-модели и содержащий информацию о том, насколько хорошо модель подходит под исходные данные, достаточно высок, т. е. данная модель не объясняет всего лишь 4 % зависимости. Высокое значение критерия Фишера показывает, что между $\ln R$ и дескрипторами имеется статистическая связь. Рассмотренные выше статистические данные говорят о высоком соответствии между моделью и описываемой ею реальной системой.

Корреляция между экспериментальными ($R_{_{\rm эксп.}}$) и расчетными ($R_{_{\rm расч.}}$) значениями сопротивлений, представленная на рис. 4 ($R^2 = 0,79$), описывается уравнением

$$\ln R_{\rm accu} = 0.81 \ln R_{\rm pacy} + 1.41.$$
(2)

В результате обработки экспериментальных данных с использованием МНК [18] построена QSPR– модель для прогнозирования толщины полученных образцов пленок медьсодержащего ПАН:

$$h = 0,0004T + 0,042m + 0,33.$$
(3)

где *T* — температура ИК-отжига, °С; *m* — содержание Си в составе пленки, % (масс.).



Рис. 4. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений логарифма сопротивления пленок медьсодержащего ПАН



Рис. 5. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений толщины пленок медьсодержащего ПАН

Объем выборки составил n = 24, коэффициент корреляции — r = 0,97, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,94$, критерий Фишера — F = 170,11, объясненная дисперсия — v = 0,89. Все коэффициенты уравнения (3) статистически значимы и находятся в пределах [-0,00059; -0,00028], [0,0369; 0,0468], [0,2231; 0,4309] соответственно.

Статистические характеристики модели, построенные с учетом параметров формирования пленки (температуры ИК-отжига и массовой доли модифицирующей добавки), имеют неплохую прогнозирующую способность. На рис. 5 показана корреляция между расчетными значениями толщины пленки и экспериментальными данными ($R^2 = 0.95$):

$$h_{\text{pacy.}} = 0.93 h_{\text{эксп.}} + 0.01.$$
 (4)

Из рис. 5 видно, что корреляционная прямая практически совпадает с графиком, который имеет тангенс угла наклона, равный 1, и большинство точек находится либо на прямой y(x) = x, либо очень близко к ней. Следовательно, можно утверждать, что применяемый аддитивный метод может быть использован для предсказания толщины образцов, что позволит сузить область поиска изначально задаваемых технологических параметров при создании чувствительного слоя сенсора.

Из уравнений (1) и (3), видно, что и сопротивление, и толщина пленок зависят от одних и тех же дескрипторов: массовой доли модифицирующей добавки и температуры ИК-отжига.

Таким образом, для прогнозирования газочувствительности полученных образцов пленок ПАН и медьсодержащего ПАН построена QSPR-модель, основанная на результатах обработки экспериментальных данных с помощью МНК.

При построении QSPR-модели для прогнозирования газочувствительности сенсорных элементов на первом этапе работ использовали технологические (температура ИК-отжига, массовая доля модифицирующей добавки, толщина пленки, концентрация детектируемого газа) и структурные (содержание сопряженных связей — C = C—, — C = N— [16])



Рис. 6. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН

Технологические параметры формирования материала пленок медьсодержащего ПАН и характеристики полученных образцов пленок [16]

Т _{отэ} °С	к, ω(Cu), % (масс.)	h _{пл} , мкм	Содержание сопряженных связей, % (1600 см ⁻¹)	<i>R</i> , Ом
500) 1	0,14	4,5	$2,0\cdot 10^9$
500) 3	0,29	8	$4,2\cdot 10^8$
600) 1	0,12	_	$5,0\cdot 10^7$
600) 3	0,19	11	$4,2\cdot 10^7$
700) 1	0,10	10	$1,5\cdot 10^5$
700) 3	0,14	15,5	$1,5\cdot 10^4$

дескрипторы. Сначала было сделано предположение, что газочувствительность зависит от трех дескрипторов: температуры ИК-отжига, массовой доли Си и содержания сопряженных связей k. Для данной модели квадрат коэффициента корреляции составил $R^2 = 0,89.$ С целью улучшения статистических характеристик ввели в качестве дескриптора концентрацию детектируемого газа N. При исследовании этих зависимостей были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между выбранными дескрипторами и коэффициентом газочувствительности: для этой модели $R^2 = 0.80$. В итоге пришли к QSPR-модели, для которой значимыми оказались следующие дескрипторы: N — концентрация детектируемого газа, ppm; k — содержание сопряженных связей — C = C —, — C = N —, % [14, 16]; h — толщина пленки, мкм (таблица).

Уравнение построенной модели выглядит следующим образом:

$$S = 0,0003N - 0,0034k + 0,77h + 0,18.$$
 (5)

Объем выборки составил n = 30, коэффициент корреляции — r = 0,98, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,96$, критерий Фишера — F = 188,56, объясненная дисперсия v = 0,90. Последний коэффициент уравнения (5), т. е. свободный член, статистически незначим.

Таким образом, исключая последнее слагаемое в уравнении (5), получим следующую QSPR-модель:

$$S = 0,0003N - 0,0026k + 0,8109h.$$
(6)

Объем выборки составил n = 30, коэффициент корреляции — r = 0,99, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,98$, критерий Фишера — F = 183,804, объясненная дисперсия — $\upsilon = 0,90$. Все коэффициенты уравнения (6) статистически значимы.

На рис. 6 приведена корреляция между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН. Эта зависимость характеризуется высоким значением квадрата корреляции $R^2 = 0.96$.

В целом, прогностическая ценность уравнений QSPR обусловлена рядом общих проблем, касаю-

щихся принципов подготовки материала для анализа математическими методами. Это связано с тем, что сами подходы к изучению взаимосвязи структура свойство основаны на использовании и экспертной оценке существующих знаний о физико-химических свойствах исследуемых материалов. А это, в свою очередь, зависит от современного уровня знаний, точек зрения, предположений, которые могут быть верными и неверными.

Заключение

С помощью метода МНК получены адекватные статистические QSPR-модели и определены дескрипторы, влияющие на значения толщины, сопротивления и коэффициента газочувствительности пленок ПАН и медьсодержащего ПАН. Установлено, что построенные модели имеют высокие статистические данные (коэффициент корреляции, коэффициент детерминации, критерий Фишера, объясненная дисперсия) и позволяют с достаточно высокой надежностью в рассматриваемом интервале технологических режимов прогнозировать указанные характеристики полученного материала. На основе результатов моделирования сделан вывод, что для газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН определяющими параметрами являются содержание сопряженных связей и толщина пленки, которая, в свою очередь, определяется температурой ИК-отжига и массовой долей модифицирующей добавки. QSPR-подход позволяет получить уравнение с высокими предсказательными возможностями и с ограниченным числом дескрипторов, описывающих главные свойства.

Показано, что полученные QSPR–модели имеют практическое значение для технологии формирования пленок ПАН, так как позволяют прогнозировать их свойства.

Библиографический список

1. **Петров, В. В.** Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокомпозитных пленок состава SiO₂—SnO_x—CuO_y / В. В. Петров, Т. Н. Назарова, Н. Ф. Копылова, О. В. Заблуда, И. Кисилев, М. Брунс // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 15—21.

2. **Петров, В. В.** Формирование тонких газочувствительных оксидных пленок смешанного состава, легированных серебром / В. В. Петров, Т. Н. Назарова, А. Н. Королев, А. Т. Козаков, Н. К. Плуготаренко // ФизХОМ. – 2005. – № 3. – С. 58—62.

3. Аль-Хадрами, И. С. Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Т. В. Семенистая, Т. Н. Назарова, В. В. Петров // Изв. вузов. Электроника. – 2008. – № 1. – С. 20—25.

4. **Waghuley**, **S. A.** Application of chemically synthesized conducting polymer–polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor / S. A. Waghuley, S. M. Yenorkar, S. S. Yawale, S. P. Yawale// Sensors and Actuators B. – 2008. – V. 128. – P. 366–373.

5. **Semenistaya, T. V.** Nanocomposite of Ag-polyacrylonitryle as a selective chlorine sensor / T. V. Semenistaya, V. V. Petrov, P. Lu // Adv. Mater. Res. – 2013. – V. 804. – P. 135—140.

6. **Бедная, Т. А.** Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокомпозитных материалов на основе полиакрилонитрила / Т. А. Бедная, С. П. Коноваленко, Т. В. Семенистая, А. Н. Королев // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 39—44.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

7. Бедная, Т. А. Газочувствительные элементы сенсора диоксида азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила / Т. А. Бедная, С. П. Коноваленко, Т. В. Семенистая, В. В. Петров, А. Н. Королев // Изв. вузов. Электроника. - 2012. - № 4(96). - C. 66-71.

8. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 432 с.

9. Jing, M. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C / M. Jing, C. Wang, Q. Wang, Y. Bai, B. Zhu // Polymer Degradation and Stability. - 2007. - V. 92. - P. 1737-1742.

10. Инокути, Х. Электропроводность органических полупроводников / Х. Инокути, Х. Акамату. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 214 с.

11. Аль-Хадрами, И. С. Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, Т. В. Семенистая // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2008. – № 1. – C. 14—17.

12. Zefirov, N.S. Fragmental Approach in QSPR / N.S. Zefirov, V. A. Palyulin // J. Chem. Inf. Comput. Sci. - 2002. - V. 42, N 5. -P. 1112-1122.

13. Жохова, Н. И. Фрагментные дескрипторы в QSPR: применение для расчета магнитной восприимчивости / Н. И. Жохова, И.И.Баскин, В.А.Палюлин, А.Н.Зефиров, Н.С.Зефиров // Журн. структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 660—669.

14. Земцов, Л. М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Высокомолекул. соед. - 1994. - T. 36, № 6. - C. 919—924.

15. Аппельт, Г. Введение в методы микроскопического исследования / Г. Аппельт. - М. : Медгиз. 1959. - 425 с.

16. Аль-Хадрами И.С. Разработка технологии изготовления и исследование сенсорных элементов на основе полиакрилонитрила и соединений меди: дис. ... канд. техн. наук. – Таганрог, 2008.

17. Лу, П. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик / П. Лу, Ю. А. Горбатенко, Т. В. Семенистая, Е. В. Воробьев, А. Н. Королев // Нано– и микросистемная техника. – 2011. – № 9. – С. 5—12.

18. Химмельблау, Д. Анализ процессов статистическими методами / Д. Химмельблау. - М. : Мир, 1973. - 958 с.

Статья поступила в редакиию 2 апреля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 116–121.

Modelling of Resistance and Gas–Sensitivity Coefficient of Copper–Containing Polyacrylonitrile Films

Tatiana Valerievna Semenistaya¹ - Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor (semenistaya@yandex.ru); Svetlana Petrovna Konovalenko² - Cand. Sci. (Eng.) (svetlana_s12@mail.ru); Viktor Vladimirovich Petrov¹ — Head of Department, Dr. Sci. (Eng.).

¹Technological institute of Southern Federal University, 2 Chekhov Str., Taganrog 347928, Russia

²Taganrog State Pedagogical Institute,

48 Initsiativnaya Str., Taganrog 347936, Russia

Abstract. We consider the properties of gas sensitive films of polyacrylonitrile (PAN) and copper-containing PAN in the framework of QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship). We propose linear regression models to predict the resistance, the thickness of the studied films and the gas sensitivity coefficients of PAN and coppercontaining PAN films based on descriptors that take into account the technological and structural parameters of the material forming the gas sensitive layer of the sensor.

Keywords: nanocomposite materials, QSPR, regression analysis, LSM, gas-sensing materials, metal-containing organic polymers, IR-pyrolize.

References

1. Petrov V. V., Nazarova T. N., Kopylova N. F., Zabluda O. V., Kisilev I., Bruns M. Study of physical and chemical, electrophysical properties and gas sensitive characteristics of SiO_2 — SnO_x -CuO, nanocomposite films. Nano-i mikrosistemnaya tekhnika. 2010, no. 8, pp. 15-21. (In Russ.)

2. Petrov V. V., Nazarova T. N., Korolev A. N., Kozakov A. T., Plugotarenko N. K. Formation of gas sensitive thin oxide films of mixed composition doped with silver. FizKhOM. 2005, no. 3, pp. 58-62. (In Russ.)

3. Al'-Khadrami I. S., Korolev A. N., Semenistaya T. V. Nazarova T. N., Petrov V. V. Research of gas sensitive properties of CU-containing IR-pyrolyzed polyacrylonitril. Izvestiya vuzov. Elektronika. 2008, no. 1, pp. 20-25. (In Russ.)

4. Waghuley S. A., Yenorkar S. M., Yawale S. S., Yawale S. P. Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. Sensors and Actuators B. 2008, vol. 128, pp. 366-373.

5. Semenistaya T. V., Petrov V. V., Lu P. Nanocomposite of Agpolyacrylonitryle as a selective chlorine sensor. Advanced Materials Research. 2013, vol. 804, pp. 135-140.

6. Bednaya T. A., Konovalenko S. P., Semenistaya T. V., Korolev A. N. Influence of modifying additives on gas-sensitivity of nanocomposite materials based on polyacrilonitrile. Perspektivnye materialy. 2012, no. 5, pp. 39-44. (In Russ.)

7. Bednaya T. A., Konovalenko S. P., Semenistaya T. V., Petrov V. V., Korolev A. N. Gas sensitive sensor elements and nitrogen dioxide of the cobalt-based chlorine polyacrylonitrile. Izvestiya vuzov. Elektronika. 2012, no. 4(96), pp. 66-71. (In Russ.)

8. Tugov I. I., Kostrykina G. I. Khimiya i fizika polimerov [Chemistry and Physics of Polymers]. Moscow: Khimiya, 1989. 432 p. (In Russ.)

9. Jing M., Wang C., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C. Polymer Degradation and Stability. 2007, vol. 92. pp. 1737-1742.

10. Inokuti Kh., Akamatu Kh. Elektroprovodnosť organicheskikh poluprovodnikov [The electrical conductivity of organic semiconductors]. Moscow: Izd-vo inostr. lit-ry., 1963. 214 p. (In Russ.)

11. Al'-Khadrami I. S., Korolev A. N., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Semenistaya T. V. The electrical conductivity of the copper-containing IR pyrolyzed polyacrylonitrile. Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2008, no. 1, pp. 14—17. (In Russ.) 12. Zefirov N. S., Palyulin V. A. Fragmental Approach in QSPR.

J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002, vol. 42, no. 5, pp. 1112-1122.

13. Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragment descriptors in QSPR: Application to magnetic susceptibility calculations. Zhurnal strukturnoi khimii = Journal of Structural Chemistry. 2004, vol. 45, no. 4, pp. 660-669. (In Russ.)

14. Zemtsov L. M., Karpacheva G. P. Chemical transformations of polyacrylonitrile under the action of incoherent infrared radiation. Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science. 1994, vol. 36, no. 6, pp. 919—924. (In Russ.)

15. Appel't G. Vvedenie v metody mikroskopicheskogo issledovaniya [Introduction to microscopic examination]. Moscow: Medgiz, 1959. 425 p. (In Russ.)

16. Al'-Khadrami I. S. Razrabotka tekhnologii izgotovleniya i issledovanie sensornykh elementov na osnove poliakrilonitrila i soedinenii medi [Development of manufacturing techniques and research of touch elements on the basis of polyacrylonitrile and copper compounds]: dis. ... kand. tekhn. nauk. Taganrog, 2008.

17. Lu P., Gorbatenko Yu. A., Semenistaya T. V., Vorob'ev E. V., Korolev A. N. Fabrication of gas sensors sensing elements based on polyacrylonitrile films and argentiferous polyacrylonitrile films determining their characteristics. Nano-i mikrosistemnaya tekhnika. 2011, no. 9, pp. 5-12. (In Russ.)

18. Khimmel'blau D. Analiz protsessov statisticheskimi metodami [Analysis of statistical methods]. Moscow: Mir, 1973. 958 p. (In Russ.)

Received April 2, 2012

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

УДК 548.4

ПРОЦЕССЫ ВО ВРЕМЯ ОТЖИГА КОНТАКТНЫХ СИСТЕМ Ті—АІ—Ni И Ті—АІ—Ni—Au

Изучены механизмы образования грубой бугорчатой поверхности для наиболее распространенной контактной металлизации к п-типу нитрида галлия – многослойной системе Ti/Al/Ni/Au, а также пути уменьшения этого недостатка, который создает проблемы при проведении последующей литографии. Исследовано образование во время отжига шероховатой поверхности при взаимодействии металлов в многослойных металлизациях Ti/Al/Ni и Ti/ Al/Ni/Au. Повышение поверхностного сопротивления обоих металлизаций с ростом температуры отжига объяснено взаимной диффузией металлов, ростом степени их взаимодействия с образованием различных их интерметаллических соединений, имеющих существенно большее удельное сопротивление, чем исходные металлы. Подтверждено наличие в исследуемой трехслойной металлизации Ti/Al/Ni после отжига следующих основных фаз: NiTi, Al₃Ti, и Ni₂Al₃. Обнаружен рост шероховатости поверхности после отжига. Куполообразных выпуклостей, какие образуются у многослойной металлизации Ti/Al/ Ni/Au, на поверхности не выявлено. Эту гипотезу подтверждает каплеобразование в сплаве алюминия с никелем. Количество образующейся при отжиге жидкой фазы Au-Al. являющейся причиной образования грубой поверхности металлизации Ti/Al/Ni/Au, удалось, уменьшить снизив толщину слоя золота до минимума, при котором контраст элементов металлизации по отношению к поверхности полупроводника достаточен для самосовмещения при электронной литографии. Показано, что слой золота толщиной 50 нм достаточно для получения необходимого контраста. При такой толщине золота морфология поверхности значительно улучшилась: шероховатость уменьшилась с 300 до 80 нм, и поверхность стала блестящей.

Ключевые слова: омические контакты, контактная металлизация, нитрид галлия, многослойная металлизация, термическое испарение, термический отжиг металлизации © 2014 г. К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Институт функциональной ядерной электроники, Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409, Россия,

Введение

Наиболее распространенная контактная металлизация нитрида галлия к *n*-типу проводимости — это многослойная система Ti/ Al/Ni/Au. Помимо известных достоинств, ей присущ один недостаток: морфология поверхности типичных контактов Ti/Al/Ni/ Аи после их отжига не гладкая, а бугорчатая. Измеренная высота неровностей превышает 300 нм [1-4], что создает проблемы при проведении последующих литографических процессов изготовления прибора. Существуют различные мнения о причинах этой проблемы, в том числе предположение об агломерации расплавленного алюминия при температурах отжига выше температуры плавления алюминия [1, 2, 5]. В работе [6] было установлено, что на поверхности двухслойной металлизации Ti/Al после ее отжига возникают неровности в виде шероховатости с разностью между выступами и впадинами порядка 20—30 нм, а не куполообразные выпуклости, как это происходит у многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au. Таким образом, гипотеза о возникновении крупной шероховатости в виде бугров в результате плавления алюминия при высоких температурах отжига не подтвердилась. Следовательно, в возникновении куполообразных выпуклостей на поверхности многослойной металлизации Ti/Al/ Ni/Au большую роль могут играть слои никеля и золота [3].

Ниже рассмотрены результаты работы, которая стала продолжением предыдущей [6]. Цель работы — выяснение, какой из возможных механизмов образования грубой бугорчатой поверхности превалирует и какие существуют пути уменьшении этого недостатка. Исследовали возможность образования во время отжига шероховатой поверхности при взаимодействии металлов в многослойных металлизациях титан алюминий—никель и титан алюминий—никель золото.

Ванюхин Кирилл Дмитириевич — инженер; Захарченко Роман Викторович — инженер; Каргин Николай Иванович — доктор технических наук, профессор, первый заместитель директора ИФЯЭ; Пашков Михаил Викторович — аспирант; Сейдман Лев Александрович — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией, e-mail: seid1@yandex.ru.

Образцы и методы исследования

Экспериментальные условия данной работы аналогичны условиям работы [6]. В качестве подложек использовали пластины кремния диаметром 76 мм с пленкой нитрида кремния толщиной 0,15 мкм, нанесенной методом CVD на установке SPTS LPX CVD. Пленка нитрида кремния позволяет исключить взаимодействие системы металлизации с материалом подложки. Это дает возможность исследовать в чистом виде результаты взаимодействия пленок многослойной системы металлизации во время отжига.

На подложки наносили трехслойную Ti(12 нм)/ Al(135 нм)/Ni(57 нм) или четырехслойную Ti(12 нм)/ Al(135 нм)/Ni(57 нм)/Au(50 или 300 нм) металлизацию. Большое значение соотношения толщин пленок алюминия и титана было такое же, как и в работе [6]. Оно было сохранено для оценки, главным образом, взаимодействия никеля с остальными металлами в трехслойной металлизации.

Нанесение металлизации проводили в установке Kurt J. Lesker PVD 75. Испарение металлов вели из вольфрамовых лодочек. Расстояние от испарителя до подложек составляло 215 мм. Подложки во время нанесения пленок не нагревали. Скорость нанесения поддерживали постоянной с помощью кварцевого датчика скорости нанесения и толщины пленки. Испарение останавливали по достижении заданной толщины пленки. После нанесения металлизации подложки подвергали отжигу в потоке азота в печи RTP-600S. Длительность отжига составляла 300 с при температурах в диапазоне 400—700 °С и/или 30 с при температуре 850 °С. После каждого отжига образцов результаты термообработки оценивали по поверхностному сопротивлению металлизации, матовости ее поверхности (оценивали визуально) и морфологии поверхности металлизации.

Толщину пленок проверяли на профилометре DektalXT Stylus Profiling System (Bruker Nano GmbH, Германия). Поверхностное сопротивление металлизации измеряли на четырехзондовой установке RMS-EL. Морфологию поверхности полученных систем металлизации оценивали на лазерном микроскопе 3D Measuring Laser Microscope OLS4000. Контроль фазового состава осуществляли рентгенодифракционным методом на однокристальном многофункциональном дифрактометре XMД-30, оснащенном поликапиллярной оптикой Кумахова.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кремниевые подложки, покрытые нитридом кремния, с нанесенной на них металлизацией Ti/Al/ Ni, отжигали сначала в течение 300 с при температуре, лежащей в диапазоне 400—700 °С (первая стадия отжига). После отжига контролировали поверхностное сопротивление металлизации (табл. 1). Затем образцы подвергали второй стадии: быстрому отжигу в течение 30 с при 850 °C, и снова измеряли поверхностное сопротивление металлизации (см. табл. 1).

После одностадийного отжига поверхностное сопротивление металлизации росло с повышением температуры отжига. Это можно объяснить взаимной диффузией металлов, ростом степени их взаимодействия с образованием различных их интерметаллических соединений, имеющих существенно большее удельное сопротивление, чем исходные металлы. Как видно из табл. 1, заметное взаимодействие уже произошло за 300 с при 400 °C, что проявилось в росте поверхностного сопротивления покрытия до 1,9 Ом/П, но смешение металлов еще не успело пройти до конца. Более высокая степень взаимодействия была достигнута при температуре отжига 500 °C, после которого сопротивление возросло до 2 Ом/П. А одностадийный отжиг при более высоких температурах 600 и 700 °C привел к еще более значительному возрастанию поверхностного сопротивления металлизации (см. табл. 1).

Как видно из табл. 1, вторая стадия отжига длительностью 30 с при 850 °С привела к дальнейшему увеличению поверхностного сопротивления металлизации до предельного для данной конструкции металлизации значения, превышающего 4 Ом/Д, независимо от наличия или отсутствия первой стадии отжига. То есть поверхностное сопротивление увеличилось на порядок по сравнению со значением для металлизации после нанесения. Это свидетельствует о том, что взаимодействие металлов в пленке продолжается во время кратковременной второй высокотемпературной стадии отжига и заканчивается практически полным завершением смешения металлов и их взаимодействия, в результате которого формируются различные интерметаллидные фазы.

Это было подтверждено с помощью метода рентгеновской дифрактометрией, в исследуемой трех-

Таблица 1

Температура	обработки, °С	Поверхностное сопротивление*, Ом/□		
Первая стадия (300 с)	Вторая стадия (30 с)	После пер- вой стадии	После вто- рой стадии	
400		1,9	4,1	
500	850	2,0	4,0	
600		2,5	4,0	
700		4,4	4,4	
—		—	3,9	
* Исходное поверхностное сопротивление металлизации Ti/Al/Ni до отжига составило 0,43 Ом/□.				

Поверхностное сопротивление металлизации Ti/Al/Ni после первой и второй стадий отжига

слойной металлизации после отжига было выявлено наличие следующих основных фаз: NiTi, Al₃Ti и Ni₂Al₃ (рис. 1). То есть все три металла образовали между собой интерметаллидные химические соединения и соответствующие им фазы. Это согласуется с результатами, полученными, например, в работах [5, 7] методом рентгеновского послойного анализа **(XPS)**, выявившим, что первоначально слоистая структура после отжига превращается благодаря взаимной диффузии в слой соединений этих металлов.

Одновременно с изменениями сопротивления металлизации произошли изменения внешнего вида и морфологии поверхности металлизации в результате отжига (табл. 2). После первой стадии отжига поверхность стала на вид слегка матовой, причем матовость увеличивалась с ростом температуры отжига. Эту матовость можно объяснить шероховатостью поверхности, возросшей в результате рекристаллизационных процессов в многослойной металлизации.



Рис. 1. Рентгенограммы образца после двухступенчатого отжига: 300 с при 700 °С и 30 с при 850 °С

Таблица 2

Шероховатость металлизации Ti/Al/Ni после первой и второй стадий отжига.

Температура	обработки, °C	Шероховатость*, нм		
Первая стадия (300 с)	Вторая стадия (30 с)	После первой стадии	После второй стадии	
400		30	70	
500		43	74	
600	850	50	100	
700		57	130	
		—	46	
*Шероховатость до отжига составляла 10—20 нм.				



Рис. 2. Морфология поверхности трехслойной металлизации Ti/Al/Ni на подложке из кремния, покрытого нитридом кремния, после двухстадийного отжига: первой стадии отжига в течение 300 с при 600 °C и второй стадии отжига в течение 30 с при 850 °C. Размеры показанной поверхности 65 × 65 мкм²

Шероховатость количественно оценивали в данном случае как разность высот выступов и впадин на поверхности металлизации. Поверхность пленки до отжига наследовала шероховатость подложки, которая увеличивалась вследствие ростовых явлений в металлических пленках до 10—20 нм. После одностадийного отжига шероховатость поверхности различных образцов выросла до значения 30—57 нм, а после второй стадии она еще увеличилась до 70— 130 нм. Такая рекристаллизационная шероховатость способна рассеивать свет и создать впечатление легкой матовости.

Интересно, что здесь быстрый отжиг при высокой температуре (30 с при 850 °C) создает такую же шероховатость, как и длительный отжиг при температуре 500—700 °C. Это подтверждает диффузионный характер взаимодействия металлов в многослойной системе и рекристаллизационных процессов, формирующих новую кристаллическую структуру металлизации во время отжига.

Типичный вид морфологии поверхности трехслойной металлизации Ti/Al/Ni после ее отжига, полученный в сканирующем лазерном микроскопе, приведен на рис. 2. В отличие от вида морфологии поверхности двухслойной металлизации Ti/Al [6], демонстрировавшей различную цветность отдельных областей поверхности металлизации, в рассматриваемом случае поверхность всех образцов была однотонной. То есть лазерный микроскоп не выявил на поверхности образцов областей различного состава или структуры, что говорит об однородности металлизации после ее отжига. Полученная в тех же условиях четырехслойная металлизация Ti(12 нм)/Al(135 нм)/Ni(57 нм)/ Au(300 нм) после отжига изменила цвет от золотого к серебристо-серому. Поверхностное сопротивление металлизации до отжига составило 0,14—0,16 Ом/Д, после отжига ее сопротивление повысилось до 2—12 Ом/Д. Таким образом, сопротивление металлизации возросло в 60 раз и стало примерно равно сопротивлению трехслойной металлизации Ti(12 нм)/ Al(135 нм)/Ni(57 нм).

Взаимодействие металлических слоев в многослойной системе металлизации при ее отжиге начинается при довольно низких температурах. Так, взаимодействие алюминия с соседними слоями металлов начинается с титаном при 325 °C и с никелем при 275 °C [7]. Взаимодействие начинается на границе раздела слоев путем диффузии [7]. Поэтому при температурах, использованных для отжига контактов (см. табл. 1), все взаимодействия или идут интенсивно, или уже закончились.

Действительно, во многих работах показано, что во время отжига при 900 °C уже за 30 с [5] происходило перемешивание титана, алюминия, никеля и золота в четырехслойной системе металлизации. Как уже было показано выше (см. рис. 1), в трехслойной системе металлизации произошло полное взаимодействие всех трех металлов и превращение трехслойной металлизации в единый слой, состоящий из смеси трех фаз: NiTi, Al₃Ti и Ni₂Al₃. Так как толщина пленки титана в подобной трехслойной металлизации мала по сравнению с толщинами остальных пленок, то можно считать, что металлизация после отжига состоит, в основном, из фазы Ni₂Al₃.

Образование фазы Ni_2Al_3 обусловлено определенным соотношением толщин пленок алюминия и никеля. При данном соотношении толщин пленок алюминия и никеля (135/57 = 2,37), соответствующее соотношение атомов этих металлов в металлизации составляет 1,56, что характерно для фазы Al_3Ni_2 , действительно обнаруженной в отожженной металлизации. Эта фаза имеет температуру плавления



Рис. 3. Морфология поверхности контактов Ti/Al/Ni/Au, полученная на сканирующем электронном микроскопе [2]

1133 °C, которая существенно выше температуры отжига. Как было отмечено в работе [6], температуры плавления двух остальных фаз тоже высоки. Поэтому появления жидкой фазы не отмечено ни в одном режиме отжига (см. табл. 1).

Как было показано выше (см. рис. 2), с помощью лазерного микроскопа не удалось выявить на поверхности отожженных образцов трехслойной металлизации Ti/Al/Ni областей различного состава или структуры. Следовательно, на поверхности металлизации, состоящей, в основном, из фазы Ni₂Al₃, не обнаружено достаточно крупных кристаллов других интерметаллидных соединений NiTi и Al₃Ti.

Судя по изменению поверхностного сопротивления металлизации, существенное смешение металлов в трехслойной металлизации Ti—Al—Ni произошло при 700 °C за 300 с и при 830 °C за 30 с (см. табл. 1). Поскольку для образования омического контакта при быстром отжиге используют высокие температуры 800—900 °C [8], то указанные процессы взаимодействия металлов в покрытии идут одновременно. Причем, по-видимому, быстрее идут процессы, которые имеют место при существенно более низких температурах, т. е. диффузионное взаимодействие металлов.

Полученная рекристаллизационная шероховатость металлизации Ti/Al/Ni соответствует рекристаллизационной шероховатости двухслойной металлизации Ti/Al, исследованной в работе [6]. При этом шероховатость существенно отличается визуально от поверхности отожженной металлизации Ti/Al/Ni/Au (рис. 3), матовость которой была обусловлена куполообразными выступами. Природу этих выступов установили в работах [5, 9, 10]: сплав Ni—Al и расплав сплава Au—Al не растворяются взаимно, а образуются преципитаты — большие зерна сплава Ni—Al, окруженные расплавом сплава Au—Al. Преципитаты распределены случайно и имеют различные размеры. Этим же объясняется то, что нанесение слоя золота практически не сказалось на проводимости металлизации после ее отжига. Удельное сопротивление этих фаз (AlNi и Al₂Au), сформированных в отожженных контактах, было экспериментально измерено в работе [9]. Удельное сопротивление фазы AlNi coставило 1,1 · 10⁻⁴ Ом · см, что выше, чем у содержащих золото фаз Al—Au: 3,0 · 10⁻⁵ Ом · см для AlAu₄ и $2,6 \cdot 10^{-5}$ Ом \cdot см для Al₂Au. Этот результат показывает, что зерна фазы Al₂Au образуют предпочтительные пути для прохождения электрического тока через металлизацию. При этом образование фазы Al₂Au ответственно за более высокую шероховатость поверхности контакта [2, 9].

Таким образом, чтобы не допустить во время отжига образования жидкой фазы сплава Au—Al, являющейся причиной формирования грубой поверхности металлизации, возможны следующие подходы. Уменьшение количества золота в металлизации для уменьшения объема возможной жидкой фазы [3]. При этом отметим, что количество золота не влияет на величину контактного сопротивления [3].

2. Существенное уменьшение взаимодействия алюминия с золотом за счет применения вместо никеля более эффективных барьерных слоев из тугоплавких металлов, например молибдена, или их силицидов [11]. В частности, системы металлизации со слоем молибдена в качестве барьерного слоя [11] после отжига имели шероховатость, примерно равную рекристаллизационной шероховатости, измеренной в данной работе у трехслойной металлизации.

Оба эти подхода используются различными исследователями в технологии изготовления приборов на основе нитрида галлия. Авторам настоящей работы удалось уменьшить количество образующейся при отжиге жидкой фазы Au-Al, являющейся причиной формирования грубой поверхности металлизации, снизив толщину слоя золота до минимума, при котором контраст элементов металлизации по отношению к поверхности полупроводника достаточен для самосовмещения при электронной литографии. Эксперимент показал, что слоя золота толщиной 50 нм достаточно для получения необходимого контраста. После отжига контактов контраст не уменьшился, хотя атомы золота диффундировали в глубину металлизации. При такой толщине золота морфология поверхности значительно улучшилась: шероховатость (средняя разность высот и впадин) уменьшилась с 300 до 80 нм, и поверхность стала блестящей.

Заключение

Показано, что шероховатость трехслойной металлизации Ti/Al/Ni возрастает после ее отжига из-за диффузионного взаимодействия металлов, образования интерметаллидных фаз и их рекристаллизации. Но на ее поверхности не обнаружено куполообразных выпуклостей, какие образуются у многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au во время отжига, являющейся результатом формирования жидкой фазы из интерметаллидного сплава алюминийзолото. Следовательно, гипотеза о каплеобразовании в сплаве алюминия с никелем не подтвердилась. Установлено, что во время отжига металлизации Ti/Al/Ni/Au жидкая фаза образуется из сплава Au—Al. Поэтому один из практических путей снижения шероховатости многослойной металлизации Ti/Al/Ni/Au после отжига — снижение толщины слоя золота до 50 нм. Выявлено, что при такой толщине золота морфология поверхности значительно улучшилась: шероховатость уменьшилась с 300 до 80 нм, и поверхность стала блестящей.

Библиографический список

1. **Jacobs, B.** Towards integrated AlGaN/GaN based X-band high-power amplifiers. Proefschrift / B. Jacobs. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2004. – 204 p.

2. Jacobs, B. Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au ohmic contact on AlGaN/GaN FET structures / B. Jacobs, M. C. J. C. M. Kramer, E. J. Geluk, F. Karouta // J. Cryst. Growth. - 2002. - V. 241. -P. 15-18.

3. Xin, H. P. Optimization of AlGaN/GaN HEMT Ohmic contacts for improved surface morphology with low contact resistance. / H. P. Xin, S. Poust, W. Sutton, D. Li, D. Lam, I. Smorchkova, R. Sandhu, B. Heying, J. Uyeda, M. Barsky, M. Wojtowicz, R. Lai // CS MAN-TECH Conf. – Portland (Oregon, USA), 2010. – P. 149—152.

4. Васильев, А. Г. СВЧ приборы и устройства на широкозонных полупроводниках / А. Г. Васильев, Ю. В. Колковский, Ю. А. Концевой. – М.: Техносфера, 2011. – 416 с.

5. **Boudart, B.** Comparison between TiAl and TiAlNiAu. Ohmic Contacts to *n*-type GaN / B. Boudart, S. Trassaert, X. Wallart, J. C. Pesant, O. Yaradou, D. Théron, Y. Crosnier, H. Lahreche, F. Omnes // J. Electron. Mater. - 2000. - V. 29, N 5. - P. 603-606.

6. Ванюхин, К. Д. Исследование структуры и морфологии поверхности двухслойной контактной металлизации Ti/Al / К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 3. – С. 60—65.

7. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М. : Мир, 1982. – 576 с.

8. Feng, Q. The improvement of ohmic contact of Ti/Al/Ni/Au to AlGaN/GaN HEMT by multi-step annealing method / Q. Feng, L. M. Li, Y. Hao, J. Y. Ni, J. C. Zhang // Solid-State Electronics. – 2009. – V. 53, N 9. – P. 955–958.

9. **Roccaforte, F.** Nanoscale carrier transport in Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts on AlGaN epilayers grown on Si(111) / F. Roccaforte, F. Iucolano, F. Giannazzo, A. Alberti, V. Raineri // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89, Iss. 2. – P. 022103 1–3.

 Bright, A. N. Correlation of contact resistance with microstructure for Au/Ni/Al/Ti/AlGaN/GaN ohmic contacts using transmission electron microscopy / A. N. Bright, P. J. Thomas, M. Weyland, D. M. Tricker, C. J. Humphreys, R. Davies // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89, N 6. – P. 3144–3150.

11. Selvanathan, D. Comparative study of Ti/Al/Mo/Au, Mo/Al/ Mo/Au, and V/Al/Mo/Au ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures / D. Selvanathan, F. M. Mohammed, A. Tesfayesus, I. Adesida // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2004. – V. 22. – P. 2409–2416.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ с использованием оборудования ЦКП «Гетероструктурная СВЧ–электроника и физика широкозонных полупроводников», в том числе в рамках проекта «Разработка конструкции и промышленной технологии изготовления твердотельных компонентов на широкозонном материале GaN» №138/2010У от 10.08.2010 г.

Авторы благодарны сотрудникам ОАО «НПП «Пульсар» с. н. с. А. В. Лютцау и с.н.с. Э. М. Темпер за проведенные рентгеноструктурные исследования.

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 122–127.

Processes During Annealing of Ti-Al-Ni and Ti-Al-Ni-Au Contact Metallization Systems

Kirill Dmitirievich Vanyukhin¹ — Engineer; Roman Viktorovich Zakharchenko¹ — Engineer; Nikolai Ivanovich Kargin¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director IFNE; Mikhail Viktorovich Pashkov¹ — Postgraduate Student; Lev Aleksandrovich Seidman¹ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Head of Laboratory (seid1@ vandex.ru)

¹National Research Nuclear University MEPhI Institute of Functional Nuclear Electronics NRNU MEPHI 31 Kashirskoe Highway, Moscow 115409, Russia

Abstract. The Ti/Al/Ni/Au metallization system which is widely used in the technology of GaN based devices has a very important disadvantage: after annealing in nitrogen atmosphere for 30 sec. at temperature 850 °C it has rough surface with 300 nm hillocks. This creates troubles for lithographic processes. The aim of this work is to investigate the mechanism that generates the roughness of this surface and ways to minimize this disadvantage. We have studied the formation of rough surface in Ti/Al/Ni and Ti/Al/Ni/Au multilayer metallization systems. The resistivity of the metallization sheet increases with an increase of annealing temperature. This can be attributed to the mutual diffusion of metals and their active interaction with the formation of intermetallic phases. X–ray analysis proved the appearance of the following basic intermetallic phases: NiTi, Al_3 Ti, \varkappa Ni_2Al_3 in the metallization systems.

After annealing the surface of metallization system Ti/Al/Ni becomes rougher; however, large hemispherical convexes (as in the Ti/Al/Ni/Au metallization system) are not generated. Thus, the hypothesis of balling–up of molten Al–Ni alloy on the surface of metallization system Ti/Al/Ni has not been confirmed.

To decrease the amount of Au–Al liquid phase that causes the rough surface of Ti/Al/Ni/Au metallization we reduced the thickness of the Au layer to 50 nm. At this Au layer thickness the surface morphology of metallization became much better: roughness reduced from 300 nm to 80 nm and the surface became specular.

Keywords: ohmic contacts, contact metallizations, GaN, multilayer metallizations, thermal evaporation, thermal annealing of metallization.

References

1. Jacobs B. Towards Integrated AlGaN/GaN Based X–Band High–Power Amplifiers. Proefschrift. *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven*, 2004. 204 p.

2. Jacobs B., Kramer M. C. J. C. M., Geluk E. J., Karouta F. Optimisation of the Ti/Al/Ni/Au ohmic contact on AlGaN/GaN FET structures. J. Cryst. Growth. 2002, vol. 241, pp. 15—18.

3. Xin H. P., Poust S., Sutton W., Li D., Lam D., Smorchkova I., Sandhu R., Heying B., Uyeda J., Barsky M., Wojtowicz M., Lai R.

Optimization of AlGaN/GaN HEMT Ohmic Contacts for Improved Surface Morphology with Low Contact Resistance. *CS MANTECH Conf.* Portland (Oregon, USA), 2010. pp. 149—152.

4. Vasil'ev A. G., Kolkovskii Yu. V., Kontsevoi Yu. A. SVCh pribory i ustroistva na shirokozonnykh poluprovodnikakh [Microwave devices and devices for wide-gap semiconductors]. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 416 p. (In Russ.)

5. Boudart B., Trassaert S., Wallart X., Pesant J. C., Yaradou O., Théron D., Crosnier Y., Lahreche H., Omnes F. Comparison between TiAl and TiAlNiAu. Ohmic contacts to *n*-type GaN. *J. Electron. Mater.* 2000, vol. 29, no. 5, pp. 603—606.

6. Vanyukhin K. D., Zakharchenko R. V., Kargin N. I., Pashkov M. V., Seidman L. A. Research of Structure and Surface Morphology of Two-Layer Contact Ti/Al Metallization. *Izvestiya vuzov*. *Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2013, no. 3, pp. 60—65.

7. Tonkie plenki. *Vzaimnaya diffuziya i reaktsii* [Thin films. Mutual diffusion and reaction.] Ed. Dzh. Pouta, K. Tu, Dzh. Meiera. Moscow: Mir, 1982. 576 p.

8. Feng Q., Li L. M., Hao Y., Ni J. Y., Zhang J. C. The improvement of ohmic contact of Ti/Al/Ni/Au to AlGaN/GaN HEMT by multi-step annealing method. *Solid–State Electronics*. 2009, vol. 53, pp. 955—958.

9. Roccaforte F., Iucolano F., Giannazzo F., Alberti A., Raineri V. Nanoscale carrier transport in Ti/Al/Ni/Au Ohmic contacts on AlGaN epilayers grown on Si(111). *Appl. Phys. Lett.* 2006, vol. 89, pp. 022103 1–3.

10. Bright A. N., Thomas P. J., Weyland M., Tricker D. M., Humphreys C. J., Davies R. Correlation of contact resistance with microstructure for Au/Ni/Al/Ti/AlGaN/GaN ohmic contacts using transmission electron microscopy. J. Appl. Phys. 2001, vol. 89, no. 6, pp. 3144—3150.

11. Selvanathan D., Mohammed F. M., Tesfayesus A., Adesida I. Comparative study of Ti/Al/Mo/Au, Mo/Al/Mo/Au, and V/Al/Mo/Au ohmic contacts to AlGaN/GaN heterostructures. J. Vac. Sci. Technol. B. 2004, vol. 22, pp. 2409—2416.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education using equipment NBI «Heterostructure microwave electronics and physics of wide bandgap semiconductors», including in the framework of the project «Development of the construction and industrial manufacturing technology of solid state components for wide-material GaN» No. 138/2010U as of 10.08.2010.

The authors thank the staff of SPE Pulsar Senior Researcher A. V. Lyuttsau and Senior Researcher E. M. Temper for carrying out X-ray diffraction studies.

Received December 9, 2013

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

УДК 621.315.592-02

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ПОДЛОЖКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2013 г. И. Е. Кононова, А. С. Леньшин*, М. Г. Аньчков, В. А. Мошников

Санкт–Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ».

ул. проф. Попова, д. 5, Санкт–Петербург, 197376, Россия, *Воронежский государственный университет, Университетская пл., д. 1, Воронеж, 394006, Россия

Из золей в микрообъемах пористого кремния получены оксиды олова, железа и никеля. Морфология образцов изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Поперечные срезы пористого кремния исследованы с помошью метода сканирующей электронной микроскопии. Электрические свойства изучены методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. В полулогарифмических координатах построены зависимости реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления. Для обработки экспериментальных данных импеданса использован метод комплексной плоскости. Годографы импеданса проанализированы с помощью программ. написанных в среде LabVIEW. Экспериментальные данные спектроскопии импеданса интерпретированы в терминах «эквивалентной электрической схемы». Для описания резистивноемкостных свойств нанокомпозиционных материалов в эквивалентной схеме использован элемент постоянной фазы. Рассчитано характеристическое время накопления заряда в атмосфере воздуха и в присутствии восстанавливающих газов. Значения чувствительности к восстанавливающим газам при температуре детектирования 300 °С в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц рассчитаны двумя способами по реальной и мнимой компонентам комплексного сопротивления. Сопоставлены сенсорные характеристики металлооксидных пленок, полученных на подложках монокристаллического и пористого кремния, а также на стеклянных подложках.

Ключевые слова: металлооксиды, пористый кремний, спектроскопия импеданса, сенсорные характеристики.

Введение

В настоящее время большое число работ в области материаловедения посвящено исследованию способов формирования и улучшения свойств материалов для функциональной наноэлектроники и мультисенсорных систем [1, 2]. В связи с непрерывной угрозой загрязнения окружающей среды существует острая необходимость создания новых миниатюрных и надежных газочувствительных сенсоров [3]. Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью и их совмещение с традиционной кремниевой технологией являются также актуальной задачей для неинвазивной медицинской экспресс-диагностики. В качестве химического метода создания таких материалов может быть использован золь-гель синтез [4, 5]. Определяющим фактором при синтезе газочувствительных сенсорных материалов является развитость поверхности, достигаемая путем создания наноструктур, имеющих большую площадь поверхности [6]. Самостоятельный интерес представляют технологические приемы формирования наночастиц металлооксидов на пористых подложках [7]. Такие подложки могут быть созданы методом электрохимического анодирования материала, например кремния [8-11]. Цель работы — исследование особенностей формирования наноструктурированных материалов на основе оксидов олова, железа и никеля, полученных золь-гель методом, на подложках пористого кремния и сравнение их сенсорных характеристик с характеристиками металлооксидных пленок, полученных на подложках монокристаллического кремния и стекла.

Образцы и методы исследования

Наночастицы на основе оксидов никеля, железа и олова синтезировали из золей на подложках монокристаллического кремния марки КЭФ (111), пористого кремния и стеклянных подложках. Золи

Кононова (Грачева) Ирина Евгеньевна — канд. физ.-мат. наук, доцент, е-mail: IEGrachova@mail.ru; Леньшин Александр Сергеевич* —канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: lenshinas@mail.ru; Аньчков Максим Геннадьевич — аспирант, е-mail: qwer.neo@gmail.com; Мошников Вячеслав Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: VAMoshnikov@mail.ru

распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (с частотой вращения 3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. Подложки пористого кремния с развитой структурой пор получали электрохимическим анодированием монокристаллического кремния марки КЭФ (111) в электролитах на основе HF. Исходные компоненты, использованные для приготовления золей, представляли собой легко гидролизирующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран представитель алкоксисоединений — этиловый эфир ортокремневой кислоты (**ТЭОС**, Si(OC₂H₅)₄). Растворы ТЭОС обуславливали пленкообразующие качества и способность к растеканию по поверхности подложек. Реакции гидролиза и поликонденсации ТЭОС проводили в присутствии неорганических солей железа (FeCl₃ • 6H₂O), никеля (NiCl $_2 \bullet 6H_2O$) и олова (SnCl $_2 \bullet 2H_2O$).

Исследования морфологии пленочных наноструктур выполняли с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (ACM) с помощью нанолаборатории Ntegra Terma. Для диагностики поверхности полученных образцов использовали зондовые датчики с кантилевером (материал — монокристаллический кремний n-типа проводимости, легированный сурьмой) в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц. ACM-кадры представляли собой квадратные матрицы размером 256×256 элементов.

Поперечные срезы (кросс-секции) пористого кремния исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM JEOL JSM-6380LV). Химический состав образцов определяли с помощью



Рис. 1. ACM–изображение поверхности пористого кремния с введенными наночастицами оксида железа. Область сканирования 5 × 5 мкм², диапазон высот по оси *z* составляет 700 нм

Исследование электрических свойств полупроводниковых нанокомпозитов проводили методом спектроскопии импеданса [12—14] с помощью импедансметра Z-500P (Элинс). Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи осуществляли в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов [15, 16]. Для обработки экспериментальных данных импеданса использовали метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное число, представляли в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Анализ АСМ-изображений исходных подложек пористого кремния показал наличие в нем крупных пор диаметром ~ 200 нм, проникающих на значительную глубину образца. На поверхности были выявлены мелкие неоднородности рельефа, островки диаметром до 200 нм, появляющиеся в результате растравливания и переосаждения элементарного кремния в процессе электрохимического травления монокристаллических пластин с последующим окислением пористого слоя на воздухе. При осаждении металлооксидных пленок на пористый слой на поверхности образцов формируется большое количество наноразмерных гранул (менее 100 нм, рис. 1) и крупных пор, что свидетельствует об островковом характере нанесенной композитной пленки и возможном проникновении металлов в глубь пор.

Микроанализ образцов также подтверждает наличие фаз, содержащих металл (железо, никель или олово, в зависимости от того в присутствии каких неорганических солей металлов проводили реакции гидролиза и поликонденсации ТЭОС), на поверхности. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии выявлено, что толщина поперечного среза (глубина пор) составляет порядка 9,7 мкм (рис. 2). Размер крупных пор — порядка 1 мкм.

На рис. 3 для образцов пористого кремния в полулогарифмических координатах представлены типичные зависимости реальных ReZ и мнимых ImZ компонент комплексного сопротивления в атмосфере воздуха при температуре детектирования 300 °C (от частоты f). На графике зависимости реактивной составляющей комплексного сопротивления от частоты наблюдается релаксационный максимум (см. рис. 3, кривая 2), удовлетворяющий условию $\omega \tau = 1$, где ω — угловая частота, τ — время релаксации поляризации.



Рис. 2. Изображение поперечного среза пористого кремния с осажденными наночастицами, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

На рис. 4 приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре детектирования 300 °С для образца, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления в атмосфере воздуха которого были представлены на рис. 3.

Экспериментальные данные спектроскопии импеданса, полученные в работе, интерпретировали в терминах «эквивалентной электрической схемы», основанной на вероятной физической модели, каждый элемент которой представляет и характеризует электрохимические свойства оксидных слоев, их структурные особенности либо протекающий в исследуемой системе физико-химический процесс.

Годографы импеданса образцов анализировали с помощью программ, написанных в среде LabVIEW. Для описания резистивно–емкостных свойств нанокомпозиционных материалов в эквивалентной схеме использовали элемент постоянной фазы СРЕ (constant phase element). Введение элемента СРЕ является обобщенным и универсальным приемом при моделировании импеданса обширного класса систем с экспоненциальным распределением параметров, связанных с преодолением энергетического барьера при переносе заряда, а также описывает импедансное поведение, вызванное проявлением свойств фрактальности исследуемых структур в определенном диапазоне частот. Импеданс элемента с постоянной фазой описывали формулой

$$Z = \frac{1}{A(j\omega)^r}$$

где *A* — фактор пропорциональности, *n* — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение −1 ≤ *n* ≤ 1; *j* — мнимая единица.

Годографы импеданса для полученных образцов, построенные для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора *R* и элемента постоянной фазы, представляли собой полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс, что свидетельствует о дробном значении экспоненциального показателя для исследуемых образцов.

Для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянной фазы, характеристическое время накопления заряда можно выразить как

$$\tau = \left(RA\right)^{1/n} = \frac{1}{\omega},$$

где ω — угловая частота для максимального значения реактивной составляющей комплексного сопротивления (в точке релаксационного максимума на годографе импеданса).

Выявлено, что в присутствии восстанавливающего газа (паров ацетона или этанола) релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область. При этом ω увеличивалась в присутствии газа в 2—7 раз. В качестве иллюстрирующего примера в табл. 1 представлены значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих комплексного сопротивления в некоторых образцах наночастиц SnO₂ и NiO в присутствии паров ацетона.



Рис. 3. Частотные зависимости реальных (1) и мнимых (2) компонент комплексного сопротивления для образцов пористого кремния в атмосфере воздуха при температуре детектирования 300 °C



Рис. 4. Годографы импеданса для образца на основе пористого кремния в атмосфере воздуха (1) и в присутствии паров ацетона (2)

Таблица 1

Значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих ImZ_r комплексного сопротивления образцов наночастиц оксидов металлов в присутствии паров ацетона

Осажденный металлооксид	Материал подложки	ω_a, c^{-1}	ω_g, c^{-1}	ω_a/ω_g
		98018	282743	2,9
SnO_2	Пористый кремний	60	124	2,1
NiO	np chilinn	28903	191009	6,6

Обозначения: ω_a — характеристическая частота в атмосфере воздуха; ω_g — характеристическая частота в присутствии паров ацетона.

Таблица 2

Расчетные значения характеристического времени накопления заряда для образцов наночастиц SnO₂, осажденных на различные подложки

Материал подложки	Осажденный металлооксид	$ au_a$, мкс	τ _g , мкс	
Пористый		10,2	3,5	
кремний		16648,0	8078,9	
Стекло	SnO_2	4,1	0,1	
Кремний		3002,9	772,6	
Пористый кремний	NiO	34,6	5,2	
06				

Обозначения: т_a, т_g — характеристическое время накопления заряда в атмосфере воздуха и в присутствии восстанавливающих газов соответственно.

При сравнении образцов с наночастицами диоксида олова (SnO₂), осажденных на три типа подложек (стекло, кремний, пористый кремний), наименьшие значения характеристического времени накопления заряда наблюдали для образцов, осажденных на



Рис. 5. Годографы импеданса для образца на основе пористого кремния с введенными наночастицами оксида никеля в атмосфере воздуха (1) и в присутствии паров ацетона (2) стеклянные подложки, наибольшие — на пористый кремний (табл. 2). В среде восстанавливающих газов (паров ацетона и паров этанола) значение сопротивления R уменьшалось, т. е. значения стрелы (высоты) сегмента и радиуса окружности уменьшались, а релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область (см. табл. 1). Это связано с суммарным эффектом уменьшения области обедненного заряда, модулированием каналов протекания и перезарядки поверхностных состояний. Значения чувствительности $S_{\rm Re}$ и $S_{\rm Im}$ к восстанавливающим газам при температуре детектирования 300 °С в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц рассчитывали двумя способами:

$$S_{\rm Re} = \frac{{
m Re}Z_{\scriptscriptstyle
m B}}{{
m Re}Z_{\scriptscriptstyle
m r}},$$

где $\operatorname{Re}Z_{\scriptscriptstyle B}$ — реальная компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; $\operatorname{Re}Z_{\scriptscriptstyle \Gamma}$ — реальная компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента;

$$S_{\rm Im} = \frac{{\rm Im}Z_{\scriptscriptstyle \rm B}}{{\rm Im}Z_{\scriptscriptstyle \rm T}}$$

где $ImZ_{\rm B}$ — мнимая компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; $ImZ_{\rm r}$ — мнимая компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента.

В табл. 3 приведены результаты расчетов чувствительности к восстанавливающим газам для

Таблица 3

Значения чувствительности к газам-реагентам образцов наночастиц оксидов металлов, осажденных на различные подложки

Осаж- денный металло- оксид	Материал подложки	Атмосфера	$S_{ m Re}$	$S_{ m Im}$
_	Пористый кремний	В присутствии па- ров ацетона	1,44	1,61
P O	Кремний		0,35	0,11
Fe ₂ O ₃	Пористый кремний		0,63	0,54
SnO_2	Кремний		1,02	0,84
	Пористый кремний		0,76	1,28
	Кремний		0,45	0,54
NiO	Пористый кремний		2,84	2,39
	Кремний		0,31	0,46
	Пористый кремний	В присутствии паров этанола	1,94	1,9

образцов наночастиц оксидов металлов. Выявлено, что наибольшая чувствительность к парам ($S_{\rm Re}$ = = 2,84; $S_{\rm Im}$ = 3,39) наблюдалась на образцах пористого кремния с введенными наночастицами оксида никеля, при этом чувствительность к парам этанола была наименьшей ($S_{\rm Re}$ = 1,94; $S_{\rm Im}$ = 1,9). Из данных табл. 3 также следует, что чувствительность к газамреагентам выше для пленочных структур на основе металлооксидов, сформированных на подложках пористого кремния.

Заключение

Золь-гель методом сформированы наноструктурированные материалы, содержащие наночастицы на основе оксидов олова, железа и никеля на подложках монокристаллического кремния, пористого кремния и стекла. Установлено, что в присутствии восстанавливающих газов (паров ацетона или этанола) релаксационный максимум на диаграммах Найквиста сдвигается в более высокочастотную область. При этом угловая частота для максимального значения реактивной составляющей комплексного сопротивления возрастала в присутствии газа в 2—7 раз. При введении наночастиц металлооксидов в пористый кремний характеристическое время накопления заряда в присутствии паров ацетона увеличивается на несколько порядков.

Выявлено, что при осаждении наночастиц металлооксидов наиболышая чувствительность к газамреагентам наблюдалась на подложках пористого кремния. Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что в условиях изменения газовой среды можно управлять импедансным откликом путем наложения на систему сенсорных структур возмущающего воздействия с переменной частотой, что раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

Библиографический список

1. Sun, Yu–Feng. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review / Yu–Feng Sun, Shao–Bo Liu, Fan–Li Meng, Jin–Yun Liu, Zhen Jin, Ling–Tao Kong, Jin–Huai Liu // Sensors. – 2012. – V. 12, N 3. – P. 2610—2631.

2. Сысоев, В. В. Применение метода нейронных сетей для анализа отклика однокристальной мультисенсорной системы идентификации газов / В. В. Сысоев, В. Ю. Мусатов, А. В. Силаев, А. А. Мащенко, Т. Р. Залялов // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. – 2007. – № 1(21), вып. 1. – С. 80—87. 3. **Gracheva, I. E.** AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors / I. E. Gracheva, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // IEEE Eurocon-2009. – St. Petersburg, 2009. – P. 1250—1253.

4. **Грачева, И. Е.** Анализ газочувствительных фрактальных структур на основе диоксида олова методом атомно-силовой микроскопии / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2008. – № 5. – С. 3—10.

5. Гареев, К. Г. Получение и анализ порошков-ксерогелей с нанофазой гематита / К. Г. Гареев, И. Е Грачева, В. И. Альмяшев, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 5. – С. 26—32.

6. **Леньшин, А. С.** Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азот / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 6. – С. 9—16.

7. Moshnikov, V. A. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin, Y. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // J. Non-Crystal. Solids. – 2012. – V. 358, N 3. – P. 590–595.

8. **Kashkarov, V.** Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V. Kashkarov, I. Nazarikov, A. Lenshin, V. Terekhov, S. Turishchev, B. Agapov, K. Pankov, E. Domashevskaya // Phisica status solidi C. – 2009. – V. 6, N 7. – P. 1557–1560.

9. Кашкаров, В. М. Получение нанокомпозитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии / В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, Б. Л. Агапов, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская // Письма в журн. техн. физики. – 2009. – Т. 35, № 17. – С. 89—96.

10. Афанасьев, А. В. Синтез нано-и микропористых структур электрохимическими методами / А. В. Афанасьев, В. А. Ильин, В. А. Мошников, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак // Биотехносфера. - 2011. – № 1-2. – С. 39—45.

11. **Травкин, П. Г.** Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления / П. Г. Травкин, Н. В. Воронцова, С. А. Высоцкий, А. С. Леньшин, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 4. – С. 3—9.

12. Грачева, И. Е. Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Изв. Рос. гос. пед. ун-та им. А. И. Герцена. – 2009. – № 79. – С. 100—107.

13. Грачева, И. Е. Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости / И. Е Грачева, В. А. Мошников, Ю. В. Осипов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2008. – № 6. – С. 19—24.

14. **Карпова, С. С.** Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокомпозитных слоев на основе диоксида олова / С. С. Карпова, И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2010. – № 4. – С. 3—7.

15. **Грачева, И. Е.** Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов / И. Е. Грачева, А. И. Максимов, В. А. Мошников, М. Е. Плех // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 3. – С. 143—146.

16. Грачева, И. Е. Автоматизированная комбинированная установка для исследования газочувствительности полупроводниковых наноматериалов в постоянном и переменном электрических полях / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, М. Г. Аньчков // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – № 2. – С. 93.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно– педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК № 14.В37.21.1089 от 13.09.2012).

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 128–133.

Nanoparticles of Metal Oxides Obtained on Porous Silicon Substrates

Irina Evgenievna Kononova (Gracheva)¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor (IEGrachova@mail.ru); Aleksandr Sergeevich Lenshin² — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher (Ienshinas@mail.ru); Maksim Gennad'evich An'chkov¹ — Postgraduate Student (qwer.neo@gmail.com); Vyacheslav Alekseevich Moshnikov¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (VAMoshnikov@mail.ru)

¹Saint–Petersburg Electrotechnical University LETI,

5 Professora Popova Str., Saint–Petersburg 197376, Russia **²Voronezh State University**,

1 University Sq., Voronezh 394006, Russia

Abstract. Tin, iron and nickel oxides were prepared in micro porous silicon from sols. The morphology of the samples was studied using atomic force microscopy. The cross-sections of porous silicon were investigated using scanning electron microscopy. The electrical properties were investigated by impedance spectroscopy in a changing environment and temperature of gas detection reagents. The dependencies of real and imaginary components of the complex impedance were constructed in the semi-logarithmic coordinates. The method of complex plane was used for processing the experimental impedance data. Hodographs of impedance were analyzed using programs writteng in the LabVIEW environment. The experimental impedance spectroscopy data were interpreted in terms of «equivalent electrical circuit». Constant phase element was used to describe the resistivecapacitive properties of nanocomposite materials in the equivalent electrical circuit. The characteristic charge accumulation time in air and in the presence of reducing gases was calculated. The sensitivity to reducing gases for the real and imaginary components of the complex impedance was calculated using two methods at 300 °C in the frequency range from 1 Hz to 500 kHz. The sensor characteristics of metal oxide films grown on single-crystal substrates, porous silicon and glass substrates were compared.

Key words: metal oxides, porous silicon, impedance spectroscopy, sensor characteristics.

References

1. Sun Yu–Feng, Liu Shao–Bo, Meng Fan–Li, Liu Jin–Yun, Jin Zhen, Kong Ling–Tao, Liu Jin–Huai. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors.* 2012, vol. 12, no. 3, pp. 2610—2631.

2. Cysoev V. V., Musatov V. Yu., Silaev A. V., Mashchenko A. A., Zalyalov T. R. Application of the neural networks to analyze the response of a single-chip multi-sensor system for identifying gases. *Vestn. Saratovskogo gos-go tekhn. un-ta.* 2007, no. 1(21), iss. 1, pp. 80—87. (In Russ.)

3. Gracheva I. E., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors. *IEEE Eurocon-2009*. St. Petersburg, 2009. pp. 1250—1253.

4. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Atomic force microscopy of gas sensitivities fractal structures based on tin dioxide. *Izvestiya* SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI. 2008, no. 5, pp. 3—10. (In Russ.)

5. Gareev K. G., Gracheva I. E, Almjashev V. I., Moshniko V. A. Synthesis and analysis of xerogel powders containing hematite nanophase. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2011, no. 5, pp. 26—32. (In Russ.) 6. Lenshin A. S., Maraeva E. V. Studying specific surface area of perspective porous materials and nanostructures by nitrogen thermal desorption method. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI.* 2011, no. 6, pp. 9–16. (In Russ.)

7. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S., Spivak Y. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. J. Non–Crystal. Solids. 2012, vol. 358, no. 3, pp. 590—595.

8. Kashkarov V., Nazarikov I., Lenshin A., Terekhov V., Turishchev S., Agapov B., Pankov K., Domashevskaya E. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid. *Phisica status solidi (C). Curent Topics in Solid State Physics.* 2009, vol. 6, no. 7, pp. 1557—1560.

9. Kashkarov V. M., Lenshin A. S., Agapov B. L., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Preparation of nanocomposite porous silicon with iron and cobalt, and the study of the electronic structure by X-ray spectroscopy. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters.* 2009, vol. 35, no. 17, pp. 89—96. (In Russ.)

10. Afanas'ev A. V., Il'in V. A., Moshnikov V. A., Sokolova E. N., Spivak Yu. M. Synthesis of nanoand microporous structures by electrochemical methods. *Biotekhnosfera*. 2011, no. 1–2, pp. 39—45. (In Russ.)

11. Travkin P. G., Vorontsova N. V., Vysotskii S. A., Lenshin A. S., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. Study of regularities of porous silicon structure formation with multistage modes of electrochemical etching. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings* of the ETU LETI. 2011, no. 4, pp. 3—9. (In Russ.)

12. Gracheva I. E, Moshnikov V. A. Disruptive electric influence with alternating frequency as a new perspective for sensitivity and selectivity increase in systems of «electron nose» type. *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im*. *A. I. Gertsena*. 2009, no. 79, pp. 100—107.

13. Gracheva I. E, Moshnikov V. A., Osipov Yu. V. Analysis of processes on gas sensitive nanostructures surface by full conductivity spectroscopy method. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2008, no. 6, pp. 19—24. (In Russ.)

14. Karpova S. S., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. About peculiarities of full conductivity spectrums of netting nanocomposite layers based on TIN dioxide. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2010, no. 4, pp. 3—7. (In Russ.)

15. Gracheva I. E., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Plekh M. E. A computer-aided setup for gas-sensing measurements of sensors based on semiconductor nanocomposites. *Instruments and Experimental Techniques*. 2008, vol. 51, no. 3, pp. 462—465. DOI: 10.1134/S0020441208030251

16. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., An'chkov M.G. An automated combined system for studying gas-sensitive semiconductor nanomaterials in constant and alternating electric fields. *Instruments and Experimental Techniques*. 2013, vol. 56, no. 2, pp. 209—214. DOI: 10.1134/S0020441213020061

Acknowledgements. The work was performed as part of the Federal Program «Scientific and scientificpedagogical personnel of innovative Russia» for 2009–2013 (No. 14.V37.21.1089 from 13.09.2012).

Received July 25, 2012

УДК 620.22-022.532

МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2014 г. И. В. Запороцкова¹, Л. В. Кожитов², Н. А. Аникеев¹, О. А. Давлетова¹, Д. Г. Муратов³, А. В. Попкова², Е. В. Якушко²

¹Волгоградский государственный университет,

Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия,

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия,

³Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский просп., д. 29, Москва, Россия, 119991, Россия

Теоретически изучена структура и электронно-энергетическое строение металлоуглеродных нанокомпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН), легированного атомами меди, кремния, железа, кобальта, никеля, с использованием неэмпирического метода функционала плотности. Определено влияние азота, входящего в состав ППАН, на стабильность нанокомпозитов и их проводящее состояние. Методом РФА экспериментально изучена структура, а также исследованы электрофизические свойства нанокомпозитов, полученных под действием ИК-нагрева на основе ПАН и соединений соответствующих металлов. Установлено. что в результате обработки прекурсоров, представляющих собой системы ПАН-*MeR* (где *Me* — Cu, Co, Ni, Fe; *R* — хлорид ион, ацетат-ион), формируются металлоуглеродные нанокомпозиты, в которых наночастицы металлов равномерно распределены в нанокристаллической углеродной матрице на основе ППАН. Показано, что электропроводность металлоуглеродных нанокомпозитов носит активационный характер, определяется температурой синтеза нанокомпозитов и изменяется от 10-1 до 10³ См/см в интервале температур получения *T* = 600÷900 °C. Энергия активации проводимости также определяется температурой синтеза, что объясняется изменениями в структуре и химическом составе получаемых материалов. Установлено, что результаты расчета энергетических характеристик нанокомпозита согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил, переходные металлы, металлоуглеродные нанокомпозиты.

Введение

Современная электроника характеризуется стремительным технологическим прогрессом, который приводит к экспоненциальному (во времени) уменьшению размеров объектов и развитию нанотехнологии. Нанотехнология имеет дело с объектами нанометровых размеров (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм) и способами их получения и реализации [1]. В современной электронике могут найти применение новые материалы, представляющие собой металлоуглеродные нанокомпозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц составляет приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице и сочетающие выгодные свойства органических и неорганических веществ, полезные с точки зрения практического применения. Например, углеродные нанокомпозиты могут быть использованы в качестве эффективного экрана, который понижает электромагнитное излучение сотового телефона. Так, введение композита с медью в слой неэкранирующего покрытия телефона толщиной 3 мм способно экранировать электромагнитное излучение на частотах 1—2 ГГц с эффективностью 65 дБ.

В настоящее время интенсивно исследуют металлоуглеродные нанокомпозиты на основе органических полупроводников. Большое внимание уделяется изучению процесса пиролиза полиакрилонитрила (ПАН), в результате которого получается углеродный материал, обладающий перспективными физическими, химическими и механическими свойствами. Был предложен эффективный способ производства углеродных покрытий с помощью интенсивного ИК-облучения (ИК-нагрева) [2—9]. Химические превращения, происходящие при ИК-нагреве ПАН, приводят к образованию полисопряженных структур. Степень упорядоченности этих структур определяется интенсивностью ИК-излучения (температурой ИК-нагрева) и продолжительностью обработки. Полученные покрытия имеют сложную многофазную структуру, основным компонентом которой является углеродная графитоподобная фаза.

Запороцкова Ирина Владимировна¹ — директор Института приоритетных технологий, доктор физ.-мат. наук, профессор; Кожитов Лев Васильевич² — доктор техн. наук, профессор, kozitov@misis.ru; Аникеев Никита Андреевич¹ — аспирант; Давлетова Олеся Александровна¹ — кандидат физ.-мат. наук, доцент; Попкова Алена Васильевна² аспирант; Муратов Дмитрий Геннадиевич³ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник; Якушко Егор Владимирович² — ассистент.

В присутствии соединений металлов процессы химических превращений в ПАН претерпевают ряд изменений, что выражается в снижении температур образования циклической структуры полимера, а в дальнейшем — в формировании наночастиц металла, равномерно распределенных и включенных в структуру углеродной матрицы. Свойства металлоуглеродных нанокомпозитов зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых может составлять до 50 %. Межфазная область обладает специфическими механическими свойствами, отличными от свойств как матрицы, так и металлических наночастиц. В нанокомпозитах поверхность наночастиц химически связана с углеродной матрицей и образует ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность молекулярных цепей или их сегментов.

Существенный интерес к наноструктурированным материалам, включающим в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов и сплавов, вызван специфическими магнитными свойствами, проявляющимися в наноразмерном состоянии: высокая намагниченность, возможность изменения значений коэрцетивной силы за счет зависимости этой величины от размеров наночастиц, более низкая температура Кюри, высокая анизотропия и т. д. Так, композиционные материалы, включающие наночастицы 3*d*-металлов (Fe, Co, Ni) или их оксиды, представляют интерес с точки зрения использования в качестве гетерогенных катализаторов нефтехимических процессов [10, 11], компонентов дисперсных Несмотря на активное использование и многочисленные экспериментальные исследования нанокомпозитов на основе пиролизованного ПАН (ППАН), до настоящего времени остается неизученной геометрическая структура (морфология) и особенности электронно-энергетического строения полученных материалов. Оптимальная структура ППАН была определена в работе [21] с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и метода функционала плотности (с функционалом B3LYP, PBE). Ниже рассмотрены результаты теоретического и экспериментального исследования металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН, включающих наночастицы кремния, железа, кобальта, никеля и меди.

Получениеметаллоуглеродного нанокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила

ПАН синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике, представленной в работе [22]. Пленки композиций-предшественников (так называемые прекурсоры) получали из совместного раствора в



Рис. 1. Возможные варианты (1–4) расположения атомов металла в монослое ППАН: *а* — атом металла находится в положении *3*; *б* — в положении 1; *в* — в положении *4*; *г* — в положении *2*

диметилформамиде (ДМФА) (производства фирмы Fluka, 99,5 %) ПАН, гидратов хлоридов никеля (II) (Acros Organics, 99 %), ферроцена (Acros Organics, 99 %), ацетата кобальта (II) (Acros Organics, 99 %), ацетата меди (II) (Acros Organics, 99 %) с последующим удалением растворителя при $T \leq 70$ °C. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (масс.), что определяется оптимумом между вязкостью раствора, количеством используемого растворителя и продолжительностью процессов удаления растворителя. Концентрация металлов в прекурсоре составляла 20 % (масс.) по отношению к массе полимера.

Пиролиз проводили в ИК-камере установки ИК-пиролиза QHC-P610CP (производства ULVAC-Rico, Япония). Предварительно прекурсор выдерживали при температуре 150 и 200 °C в течение 15 мин на каждой. Процесс проводили в вакууме (*P* ~ 10^{−2}÷10^{−3} мм рт. ст.). Такая обработка необходима для удаления связанного с полимером растворителя и первоначального структурирования ПАН, что приводит к формированию жесткой циклической структуры макромолекул и частичным межмолекулярным сшивкам. За счет этого затрудняется диффузия соединений металла в матрице полимера и формируется (закрепляется) равномерное распределение металла. Далее следовал нагрев до температуры основного процесса ИК-пиролиза, которая составляла 600-900 °С. Время экспозиции при заданной температуре ИК-нагрева составляло 2 мин.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku (Япония) с фокусировкой по Бреггу–Брентано на Fe K_{α} –излучении в непрерывном режиме, а также на рентгеновском дифрактометре EMMA (Enhancedmulti–materialsanalyzer), (Австралия), излучение Cu K_{α} , графитовый монохроматор.

Теоретические исследования металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металло-

углеродных нанокомпозитов на основе ППАН использовали модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовал атом металла. Считали, что этот атом встраивается в плоскость ППАН, фактически замещая четыре соседних атома углерода. В качестве замещающих элементов использовали атомы кремния, железа, кобальта, никеля и меди. Для выполнения расчетов нанокомпозита выбирали кластер, содержащий, помимо атомов углерода, 6,7 % водорода, 8,71 % азота и 0,67 % замещающего элемента (металла). Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием потенциала B3LYP [23]. Исследовали четыре варианта расположения атома металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Положение внедренного металлического атома выбирали примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренные варианты представлены на рис. 1 и отмечены цифрами 1, 2, 3 и 4. Варианты 1 и 4 предполагают наличие атома азота в ближайшем окружении атома металла на расстоянии до первого соседа, вариант 2 — наличие атома азота на расстоянии второго соседа, для варианта 3 в окружении до третьего соседа атома азота нет.

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокомпозита для каждого варианта расположения атома металла. Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН. На рис. 2 в качестве примера представлен кластер металлоуглеродного нанокомпозита с атомом кремния.

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металлов позволил определить энергии связи $E_{\rm cs}$ систем и ширину запрещенной зоны ΔЕ_σ нанокомпозита (табл. 1). Установлено, что введение атома металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН. Для всех выбранных атомов металла, помещенных в положение, соответствующее варианту 3 (атом азота находится на расстоянии, превышающем расстояние до третьего соседа по отношению к атому металла), ширина запрещенной зоны оказалась наименьшей по сравнению со всеми остальными вариантами расположения металлического атома в монослое. Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита показал, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям



расчетов нанокомпозита выбирали Рис. 2. Пространственная конфигурация кластера ППАН с атомом кремния: кластер, содержащий, помимо ато- *а* — вид сверху; *б* — вид сбоку

	Кремний		Кобальт		Железо		Никель		Медь	
Бариант	<i>Е</i> _{св} , эВ	$\Delta E_{ m g,}$ эВ	$E_{\rm cb},$ эВ	$\Delta E_{ m g,}$ эВ	$E_{\rm cb},$ эВ	$\Delta E_{ m g,}$ эВ	$E_{\rm cb},$ эВ	$\Delta E_{ m g,}$ эВ	<i>Е</i> _{св} , эВ	ΔE_{g} , əB
1	2,52	2,84	2,65	0,73	4,10	1,47	2,71	0,84	1,48	1,36
2	2,67	2,74	2,37	0,33	7,07	0,90	2,73	0,98	2,71	1,55
3	1,45	1,35	1,71	0,28	4,10	0,38	2,70	0,73	2,70	0,33
4	2,69	2,75	1,44	0,33	2,70	0,93	2,71	0,76	2,71	1,01
Примечание. Для чистого ППАН $E_{c_{\rm P}} = 7.69$ эВ, $\Delta E_{\rm g} = 3.4$ эВ.										

Основные характеристики металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила с атомами кремния, кобальта, железа, никеля и меди для различных вариантов их расположения в плоскости системы

валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2р-АО атомов углерода. Для ППАН с внедренным атомом кремния, наряду с вкладами атомов углерода и азота, обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s- и 2p-AO атома кремния. Причем уровни кремния расположены на границе валентной зоны, что приводит к подъему потолка валентной зоны по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны. Анализ электронно-энергетического строения нанокомпозита с внедренными атомами Fe, Co, Ni, Cu показал, что соответствующие им уровни дают вклад в дно зоны проводимости. Это также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН.

Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что в результате перераспределения электронной плотности на атомах металла появляется положительный заряд, а атомы ближайшего окружения оказываются отрицательно заряженными (табл. 2). Данные расчеты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН с образованием комплексов, вызывающих смещение электронной плотности металла на двойные связи — C==C с поляризацией области материала, состоящей из ближайших к металлу атомов.

Экспериментальное исследование металлоуглеродных нанокомпозитов, включающих наночастицы Cu, Fe, Co и Ni

Экспериментально получены металлоуглеродные нанокомпозиты на основе ПАН и соединений металлов (С/*Me*). В процессе ИК-пиролиза происходит ряд химических превращений в ПАН и композитах. Причем в случае композитов процессы циклизации нитрильных групп и образование С=С и С=N си-

Таблица 2

Вариант	Заряды	Кремний	Кобальт	Железо	Никель	Медь
1	q_{Me}	1,06	1,12	0,89	1,05	1,14
1	$q_{ m cp.coceg.}$	-0,17	-0,34	-0,27	-0,73	-0,42
0	q_{Me}	1,03	1,28	1,23	1,12	1,25
2	$q_{ m cp.coceд.}$	-0,26	-0,20	-0,27	-0,51	-0,45
0	q_{Me}	1,04	0,98	1,05	0,91	1,11
ð	$q_{ m cp.coceд.}$	-0,38	-0,41	-0,25	-0,31	-0,29
4	q_{Me}	1,19	1,18	0,97	1,07	1,07
4	$q_{ m cp.coceg.}$	-0,44	-0,35	-0,42	-0,53	-0,21
Обозначения: q _M металла.	_{le} — заряд на атом	ие металла; $q_{ m cp.coce}$	_{ед.} — среднее знач	ение зарядов ато	мов, находящихс	я рядом с атомом

Значения зарядов на внедренных атомах металлов и ближайших к ним атомах в плоскости монослоя нанокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов расположения металлических атомов в плоскости системы

стемы полисопряжения протекают в условиях сниженных температур. При этом металлы группы железа образуют различные комплексы с полимером [24, 25]. Так, железо может координироваться как к нитрильным группам полимера, за счет чего преимущественно образуется — C=C— система полисопряжения, так и с образовавшейся — C=N системой полисопряжения ПАН. Кобальт, введенный в состав полимера в виде хлорида, образует комплексы в первую очередь с — C=N— системой сопряжения. Аналогичная ситуация наблюдается и для композитов с хлоридом никеля. В композитах, содержащих железо, наблюдается более интенсивное комплексобразование, по сравнению с композитами, содержащими кобальт и никель.

По данным вторичной ионной масс-спектрометрии [26] в продуктах пиролиза ПАН обнаружены ионы с массами: 1, 2, 16, 17, 18, 27, 28, 42, 43, 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза $H_2(2)$, $CH_4(16)$, $NH_3(17)$, $H_2O(18)$, HCN(27), CO(28), $C_3H_6(42)$, $C_2H_4 = NH(43)$, CO_2 (44).

В условиях ИК-нагрева, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление металла с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН [6—9].

В результате ИК-нагрева композиций на основе ПАН и соединений 3d-металлов (FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂) при температурах 500—900 °C формируются нанокомпозиты (Fe/C, Co/C, Ni/C), в которых наночастицы металла равномерно распределены в углеродной матрице. Размер (d) наночастиц металла и распределение по размерам определяются условиями процесса получения нанокомпозитов, температурой ИК-нагрева и концентрацией металла в прекурсоре. Для интервала температур синтеза T = 400+900 °C и концентрации металла в прекурсоре 10—30 % (вес.) получены следующие значения:

Металл	<i>d</i> , нм
Fe	5-25
Co	10—80
Ni	10 - 50

С ростом температуры синтеза, средний (доминирующий) размер наночастиц металла увеличивается, при этом распределение смещается в сторону больших размеров наночастиц.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что нанокомпозиты представляют собой систему из углеродной графитоподобной матрицы ППАН, сформированной в процессе ИК-нагрева ПАН, и распределенных в ней наночастиц соответствующего металла. На рис. 3 представлены дифрактограммы нанокомпозитов Ni/C, полученных при $T = 400 \div 700$ °C.

На рентгеновской дифрактограмме образцов, полученных при $T \ge 500$ °C, четко фиксируется по-

явление рефлексов нульвалентного никеля. Также в области углов $2\theta = 25^{\circ} \div 35^{\circ}$ наблюдается гало с максимумом, отвечающим графиту, что соответствует углеродной графитоподобной матрице ППАН. Также для образцов, синтезированных при $T \le 500$ °C наблюдается присутствие следов хлорида никеля и оксида никеля. При этом начинается формирование фазы нульвалентного никеля.

Аналогичная тенденция наблюдается для нанокомпозитов, включающих другие металлы. На дифрактограммах фиксируются рефлексы, соответствующие наночастицам нульвалентного металла. Также происходит формирование углеродной графитоподобной матрицы, размер кристаллических областей которой увеличивается с ростом температуры синтеза. На рис. 4 приведены типичные дифрактограммы образцов нанокомпозитов Cu/C, Co/C и Fe/C, синтезированных при T = 700 °C.

Изучение электрофизических характеристик нанокомпозитов проводили на тонких пленках (~1 мкм), полученных на кварцевых диэлектрических подложках. Установлено, что электрофизические свойства металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН и металлов группы железа, полученных под действием ИК-нагрева, определяются рядом условий процесса получения, а именно: температурой ИК-нагрева, продолжительностью финальной стадии процесса, концентрацией и природой вводимого металла.

Получены пленки нанокомпозитов Ni/C, Co/C и Fe/C на кварцевых подложках с исходным содержанием металла 10 % от массы полимера. Измерения удельной электропроводности σ пленок металлоуглеродного нанокомпозита показали, что этот параметр зависит от температуры получения. На рис. 5 приведены полученные диапазоны изменения значений для исследованных пленок нанокомпозитов в интервале температур получения от 600 до 900 °C:

С ростом температуры получения в матрице происходит ряд химических и структурных пре-



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов Ni/C, полученных при различных температурах *T*, °C: 1 — 400; 2 — 500; 3 — 600; 4 — 700



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов, синтезированных при 700 °С: *a* — Cu/C; *б* — Co/C; *в* — Fe/C

вращений, приводящих к формированию графитоподобной структуры, размеры кристаллитов которой в интервале температур 600—900 °С изменяются от 1,8 до 3,1 нм. Электропроводность матрицы, таким образом, определяется степенью упорядоченности структуры. Металлы участвуют в процессах химических превращений, катализируя их на низкотемпературной стадии ИК-нагрева. Толщина пленок нанокомпозита существенно изменяется (приблизительно в 2 раза) в интервале температур 25—900 °С, что связано с процессами химических и структурных превращений в ПАН, сопровождаемыми выделением газообразных продуктов деструкции полиме-

ра. Установлено, что нанокомпозит Ni/C обладает большей электропроводностью, чем нанокомпозиты Со/С и Fe/С при прочих равных условиях. Это, повидимому, определяется природой вводимого металла (т. е. его химическими и физическими свойствами, которые проявляются в процессе пиролиза прекурсора). Так, в случае нанокомпозитов Fe/C возможно образование карбида железа или, что вероятнее, наночастиц железа в оболочке из карбида, что может снизить электропроводность нанокомпозита в целом. Никель, являясь сильным катализатором дегидрирования, может вызывать значительное снижение концентрации связанного водорода в нанокомпозите и способствовать формированию более протяженных участков сопряженных двойных связей, что повышает электропроводность пленки в целом.

Электропроводность металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН и различных металлов носит активационный характер. Определяется это в первую очередь механизмами проводимости углеродной матрицы, характерными для большинства углеродных наноматериалов. Энергия активации проводимости зависит от температуры получения материалов (рис. 6).

Для нанокомпозитов также наблюдается активационый характер электропроводности. При этом энергия активации проводимости зависит и от концентрации металла (рис. 7).

Из сопоставления экспериментальных результатов и расчетов следует, что предложенная модель монослоя нанокомпозита на основе ПАН в значительной степени соответствует реальным материалам. В частности, ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе модели монослоя, в значительной степени совпадает с энергией активации проводимости углеродного материала на основе ПАН (ППАН), синтезированного при температурах ≈600 °C, а также нанокомпозитов, синтезированных в интервале температур 600—800 °C. Анализ различного расположения атома металла в структуре



Рис. 5. Зависимости электропроводности пленок ПАН (1) и нанокомпозитов *Me/C* (2—4) от температуры получения: 2 — Fe/C; 3 — Co/C; 4 — Ni/C



Рис. 6. Зависимость энергии активации проводимости материала углеродной матрицы на основе ПАН от температуры синтеза

монослоя позволяет рассматривать данную модель как модель материала, содержащего различное количество азота и водорода, т. е. нанокомпозитов, синтезированных при различных условиях. Так, с увеличением температуры синтеза в нанокомпозитах значительно снижается содержание водорода и азота [27], что может способствовать различному относительно друг друга расположению атомов металла и атомов матрицы, чем и определяется аномально низкая ширина запрещенной зоны для положения металла 3 (см. рис. 1). Таким образом, с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности с использованием потенциала B3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе ПАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Заключение

Изучены структура и электронно-энергетическое состояние металлоуглеродного нанокомпозита на основе монослоя ППАН с внедренными атомами металлов меди, кремния, железа, кобальта, никеля, замещающими атомы полимерной матрицы ППАН. Установлено, что введение металлических атомов вызывает искривление изначально планарного монослоя ППАН. При этом структура сохраняет свою стабильность. Обнаружено, что наличие атомов металлов в структуре ППАН вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны за счет появления уровней внедренных атомов у потолка валентной зоны (кремний) или дна зоны проводимости (медь, железо, никель, кобальт), что приводит к изменению проводящих свойств полученного нанокомпозита.

Синтезированы металлоуглеродные нанокомпозиты на основе ПАН и различных металлов (Cu, Fe, Co, Ni), представляющие собой систему углеродной графитоподобной матрицы (ППАН), отличающейся



Рис. 7. Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов Со/С, полученных при *T* = 700 °С, от концентрации металла

от графита наличием азота и водорода, и наночастиц соответствующих металлов. Установлено, что электрофизические свойства полученных нанокомпозитов определяются температурой синтеза и концентрацией металла. Электропроводность нанокомпозитов носит активационный характер, причем нелинейность зависимости определяется свойствами матрицы ППАН нанокомпозита.

Путем сопоставления экспериментальных результатов и теоретического расчета показано, что с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности с использованием потенциала B3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе ППАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Библиографический список

1. **Cavin, R. K. S**emiconductor research needs in the nanoscale physical sciences: A semiconductor research corporation working paper / R. K. Cavin, J. C. Daniel, V. V. Zhirnov // J. Nanoparticle Res. – 2000. – V. 2. – P. 213.

2. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко – М. : МИСиС, 2007. – 544 с.

3. Kozhitov, L. V. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/ carbon nanocomposites for fabricating novel materials / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, V. V. Kozlov, T. Ph. Limonova, Yu. P. Prazdnikov // Физика электронных материалов. Материалы 2-й Междунар. конф. – Калуга: КГПУ, 2005. – Т. 1. – С. 36—39.

4. Kozhitov, L. V. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/ carbon nanocomposites for fabricating novel materials. / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, V. V. Kozlov // Tp. III Российско-японского семинара «Оборудование и технология для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов». – М. : Изд-во «Учеба», МИСиС, 2005. – P. 217—234.

5. **Kozlov, V. V.** The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal–polymer nanocomposites / V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov // Перспективные материалы. Спец. вып. – 2007. – Т. 1. – С. 377—384.

6. Козлов, В. В. Перспективные свойства нанокомпозита Си/С, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – $\mathbb{N}^{}_{2}$ 4. – С. 43—46.

7. Kozitov, L. V. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of fe and ni salts and polyacrylonitrile under IR–heating / L. V. Kozitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. Bulatov // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2012. – N 7. – P. 419–422.

8. **Karpacheva, G. P.** Co–Carbon nanocomposites based on irpyrolyzed polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, N. S. Perov // Polymer Sci. A. – 2009. – V. 51, N 11–12. – P. 1297–1302.

9. **Якушко, Е. В.** Формирование нанокомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения / Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 61—65.

10. Шешко, Т. Ф. Совместная гидрогенизация оксидов углерода на катализаторах, содержащих наночастицы железа и никеля / Т. Ф. Шешко, Ю. М. Серов. // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 1. – С. 57—60.

11. **Михайлов, Ю. М.** Паровая конверсия глицерина на композиционных материалах, содержащих наночастицы никеля / Ю. М. Михайлов, Л. М. Кустов, В. В. Алешин, А. Л. Тарасов, В. Н. Леонова // Катализ в промышленности. – 2011. – № 1. – С. 66—70.

12. **Лыньков**, **Л. М.** Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита / Л. М. Лыньков, Т. В. Борботько, Е. А. Криштопова // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 9. – С. 44—48.

13. Jianhua, Zhou. Design of mesostrucred γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. / Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou // J. Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 8211.–8214.

14. Yang, Yong Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates /Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li // Ibid. – 2010. - V.493. - P.549—552.

15. Chung, D. Pat. WO9610901A1. Metal filaments for electromagnetic interference shielding. / D. Chung, X. Shui. 1996.

16. **Hasegawa**, **D.** / D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321 – P. 746.

17. **Yang, H. T.** Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing / H. T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, T. Ogawa // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 013103. 18. Choi, J. S. Self-confirming "AND" logic nanoparticles for fault-free MRI / J. S. Choi, J. H. Lee, T. H. Shin, H. T. Song, E. Y. Kim, J. Cheon // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 11015—11017.

19. Kline, T. L. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization / T. L. Kline, Yun-Hao Xu, Ying Jing, Jian-Ping Wang // J. Magn. and Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – P. 1525–1528.

20. **Obraztsov, A. N.** Application of nano–carbon cold cathodes for lighting elements. / A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, Yu. V. Petrushenko, O. P. Satanovskaya // Nanotech. – 2003. – V. 2. – P. 234.

21. Запороцкова, И. В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Д. Г. Муратов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2008. – № 1. – С. 59—65.

22. Земцов Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК– пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолекулярные соединения. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977—982.

Dreizler, R. M. Density Functional Theory / R. M. Dreizler,
 E. K. U. Gross. - Berlin; Heidelberg : Springer - Verlag, 1990. 303 p.

24. **Козлов, В. В.** // Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // Высокомолекулярные соединения. А. – 2001. – Т. 43, № 1. – С. 20.

25. Кожитов, Л. В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Г. Муратов, А. В. Нуриев, Е. В. Якушко // Материалы 2-й Всеросс. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». – Волгоград, 2009.

26. Козлов, В. В. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака. / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2004. – № 4. – С. 45—49.

27. **Муратов, Д. Г.** Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Там же. – 2007. – № 3. – С. 26.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания НИТУ «МИСиС».

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 134–142.

Metalcarbon Nanocomposites Based on Pyrolysed Polyacrylonitrile

Irina Vladimirovna Zaporotskova¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Lev Vasilevich Kozhitov² — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozitov@misis.ru); Nikita Andreevich Anikeev¹ — Postgraduate Student; Olesya Aleksandrovna Davletova¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor; Alena Vasilevna Popkova² — Postgraduate Student; Dmitry Gennad'evich Muratov³ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher; Egor Vladimirovich Yakushko² — assistant.

¹Volgograd State University,

100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia

²National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

³A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, 29 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia

Abstract. The electronic structure and geometry of metal-carbon nanocomposites based on the pyrolyzed poliacrylonitril (PPAN) with

Cu, Si, Fe, Co, Ni atoms using the DFT method have been theoretically studied. The effect of nitrogen on the stability of PPAN and its conductivity has been determined. The electrophysical properties and structure of metal nanocomposites have been studied using the XFA method. The composites have been produced by IR heating. We suggest that metal–carbon nanocomposites form due to the special processing of the (PAN–MeR) samples. Metal nanoparticles are regularly dispersed in the nanocristalline matrix of PPAN. The conductivity of this metal–carbon nanocomposites has an activation character and varies from 10^{-1} to 10^3 Om/sm depending on synthesis temperature (T=600–900 °C). The results of theoretical and experimental research are in good agreement.

Key words: pyrolyzed polyacrylonitrile, transition metals, metalcarbon nanocomposites.

References

1. Cavin R. K., Daniel J. C., Zhirnov V. V. Semiconductor research needs in the nanoscale physical sciences: A semiconductor research corporation working paper. J. Nanoparticle Res. 2000, vol. 2, pp. 213.

2. Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., Krapukhin V. V., Parkhomenko Yu. N. *Tekhnologiya materialov mikro– i nanoelektroniki* [Materials technology micro– and nanoelectronics]. Moscow: MISiS, 2007. 544 p. (In Russ.)

3. Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Pavlov S. A., Kozlov V. V., Limonova T. Ph., Prazdnikov Yu. P. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/carbon nanocomposites for fabricating novel materials. *Fizika elektronnykh materialov. Materialy* 2-i Mezhdunar. konf. Kaluga: KGPU, 2005, vol. 1, pp. 36—39.

4. Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Pavlov S. A., Kozlov V. V. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/ carbon nanocomposites for fabricating novel materials. *Tr. III Rossiisko-yaponskogo seminara «Oborudovanie i tekhnologiya dlya proizvodstva komponentov tverdotel'noi elektroniki i nanomaterialov».* Moscow: Izd-vo «Ucheba», MISiS, 2005, pp. 217–234.

5. Kozlov V. V., Kozhitov L. V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites. *Perspektivnye materialy. Spets. vyp.* 2007, vol. 1, pp. 377–384.

6. Kozlov V. V., Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Skryleva E. A. The promising properties of Cu/C nanocomposite manufactured by IR annealing technology. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2006, no. 4. pp. 43—46. (In Russ.)

7. Kozitov L. V., Kostikova A. V., Kozlov V. V., Bulatov M. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of fe and ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2012, no. 7, pp. 419—422.

8. Karpacheva G. P., Bagdasarova K. A., Bondarenko G. N., Zemtsov L. M., Muratov D. G., Perov N. S. Co-Carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile. *Polymer Sci. A.* 2009, vol. 51, no. 11–12, pp. 1297–1302.

9. Yakushko E. V., Muratov D. G., Kozhitov L. V., Popkova A. V., Pushkarev M. A. Formation of nanocomposites Ni/C based of polyacrylonitrile under IR-radiation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2013, no. 1, pp.61—65. (In Russ.)

10. Sheshko T. F., Serov Yu. M. Joint hydrogenation of carbon oxides to catalysts containing iron and nickel nanoparticles. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011, vol. 85, no. 1, pp.57—60. (In Russ.)

11. Mikhailov Yu. M., Kustov L. M., Aleshin V. V., Tarasov A. L., Leonova V. N. Steam conversion of glycerol to composite materials containing nickel nanoparticles. *Kataliz v promyshlennosti*. 2011, no. 1, pp. 66—70. (In Russ.)

12. Lyn'kov L. M., Borbot'ko T. V., Krishtopova E. A. Radiopogloshchayushchie svoistva nikel'soderzhashchego poroshkoobraznogo shungita. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*. 2009, vol. 35, no. 9, pp. 44—48. (In Russ.)

13. Jianhua Zhou, Jianping He, Fao Wang, Guoxian Li, Lunxm Guo, Jianging Zhao, Yiou Ma. Design of mesostrucred γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. J. Alloys and Compounds. 2011, vol. 509, pp. 8211–8214.

14. Yang Yong, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. J. Alloys and Compounds. 2010, vol. 493, pp. 549—552. 15. Chung D., Shui X. Pat. WO9610901A1. Metal filaments for electromagnetic interference shielding. 1996.

16. Hasegawa, D., Yang H., Ogawa T., Takahashi M. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2009, vol. 321, p. 746.

17. Yang H. T., Hasegawa D., Takahashi M., Ogawa T. Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing. *Appl. Phys. Lett.* 2009, vol. 94, p. 013103.

18. Choi J. S., Lee J. H., Shin T. H., Song H. T., Kim E. Y., Cheon J. Self-confirming "AND" logic nanoparticles for fault-free MRI. J. Am. Chem. Soc. 2010, vol. 132, pp. 11015—11017.

19. Kline, T. L., Xu Yun-Hao, Jing Ying, Wang Jian-Ping. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. J. Magn. and Magn. Mater. 2009, vol. 321, pp. 1525—1528.

20. Obraztsov A. N., Volkov A. P., Petrushenko Yu. V., Satanovskaya O. P. Application of nano-carbon cold cathodes for lighting elements. *Nanotech.* 2003, vol. 2, pp. 234.

21. Zaporotskova I. V., Davletova O. A., Kozlov V. V., Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Muratov D. G. The proton conduction of carbon nanostructures based on pyrolized polyacrylonitrile and its practical application. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2008, no. 1, pp. 59—65. (In Russ.)

22. Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Efimov M. N., Muratov D. G., Bagdasarova K. A. Carbon nanostructures based on IR pyrolyzed polyacrylonitrile. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* = *Polymer Science*. 2006, vol. 48, no. 6, pp. 977—982. (In Russ.)

23. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1990. 303 p.

24. Kozlov V. V., Karpacheva G. P., Petrov V. S., Lazovskaya E. V. Especially education system polyconjugated links polyacrylonitrile in a vacuum during heat treatment. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* = *Polymer Science*. 2001, vol. 43, p. 20. (In Russ.)

25. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostishin V. G., Morchenko A. T., Muratov D. G., Nuriev A. V., Yakushko E. V. Poluchenie i svoistva uglerodnykh nanokristallicheskikh materialov i mnogofunktsional'nykh metallopolimernykh nanokompozitov [Preparation and properties of carbon nanocrystalline materials and multi-metal-polymer nanocomposites]. Materialy 2-i Vseross. nauch.-tekhn. konf. «Nanotekhnologii i nanomaterialy: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya v usloviyakh Volgogradskoi oblasti». Volgograd, 2009. (In Russ.)

26. Kozlov, V. V., Karpacheva G. P., Petrov V. S., Lazovskaya E. V., Pavlov S. A. On polyacrylonitrile chemical transformations upon heat treatment in a vacuum atmosphere of ammonia. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2004, no. 4. pp. 45–49. (In Russ.)

27. Muratov D. G., Kozlov V. V., Krapukhin V. V., Kozhitov L. V., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P. Studying of the conductivity and semiconductor properties of novel carbon material on the basis of polyacrylonitrile $((S_3H_3N)_n)$ pyrolysed under action of IR–radiation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2007, no. 3. pp. 26—30. (In Russ.)

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Ministry of Education within the base part of the state task MISiS.

Received February 13, 2014

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

УДК 621.315.592

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ НА ГРАНИЦЕ СОЕДИНЕННЫХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ

© 2014 г. А. Н. Терещенко, Э. А. Штейнман, А. А. Мазилкин,

М. А. Хорошева, О. Конончук* Институт физики твердого тела РАН.

ул. Акад. Осипьяна, д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия, *SOITEC, Parc Technologique des Fontaines, Bernin, 38190, France

Введение

Дислокации в кремнии являются эффективными центрами излучательной рекомбинации. Как было показано ранее [1], эффективность дислокационного излучения в области 0,8 эВ в пластически деформированных образцах кремния может достигать 0,1 % при комнатной температуре. Для успешного применения дислокационной люминесценции (ДЛ) в оптоэлектронике требуется решение двух основных задач: выяснение природы излучательных центров, ответственных за длинноволновую часть ДЛ, и нахождение технологичного пути введения дислокаций. Одним из таких способов генерации дислокаций является метод прямого сращивания пластин кремния, разориентированных друг относительно друга. При этом на границе соединения пластин кремния могут образовываться дислокационные структуры различных конфигураций [2—5]. В некоторых случаях такие дислокации демонстрируют интенсивную люминесценцию, спектр которой сильно отличается от типичного спектра ДЛ даже при минимальных углах разориентации пластин [6-8]. Хорошо известно, что эффективность дислокационного излучения зависит от концентрации центров безызлучательной рекомбинации в кристалле [1]. В структурах, представляющих собой сращенные разориентированные пластины кремния, методами емкостной спектроскопии [9—11] наблюдали глубокие центры, которые, безусловно, могут оказывать влияние на процессы излучательной рекомбинации на дислокациях. Поэтому понимание взаимосвязи структуры дефектов, образующихся на границе соединения разориентированных пластин кремния, с их электронными свойствами является актуальной задачей.

Ниже рассмотрены результаты комплексного исследования

Терещенко Алексей Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: tan@issp.ac.ru; Штейнман Эдуард Александрович — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: steinman@issp.ac.ru; Мазилкин Андрей Александрович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: mazilkin@issp.ac.ru; Хорошева Мария Анатольевна — младший научный сотрудник, e-mail: khor@issp.ac.ru; Конончук О. — e-mail: oleg.kononchuk@soitec.fr

Методами просвечивающей электронной микроскопии, нестационарной спектроскопии глубоких уровней и фотолюминесценции проведено комплексное исследование структуры и электронных свойств дефектов, возникающих на границе соединения разориентированных пластин Si(001) п-типа проводимости. Установлено. что основными выявленными дефектами являются дислокационные структуры двух видов: ортогональная сетка дислокаций, состоящая из двух семейств винтовых дислокаций, и зигзагообразные смешанные лислокации. Выявлено, что наблюдаемые дислокационные структуры являются источником интенсивной люминесценции, спектр которой значительно отличается от стандартного спектра дислокационной люминесценции при всех исследуемых углах поворотной разориентации пластин Si. Показано, что при увеличении угла разориентации происходит сильная трансформация спектров дислокационной люминесценции, которая заключается в изменении формы спектров и уменьшении интегральной интенсивности люминесценции. Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней в исследуемых образцах выявлено наличие глубоких центров, концентрация которых возрастает с увеличением угла разориентации пластин. Установлено, что обнаруженные глубокие центры связаны с наблюдаемыми методом просвечивающей электронной микроскопии дислокационными структурами.

Ключевые слова: соединенные пластины кремния, просвечивающая электронная микроскопия, фотолюминесценция, рекомбинация, дефекты, нестационарная спектроскопия глубоких уровней, дислокационная сетка. дефектов, возникающих в процессе гидрофильного соединения пластин кремния с различными углами их разориентации, методами фотолюминесценции (ФЛ), нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Образцы и методы исследования

Образцы получали методом гидрофильного прямого сращивания пластин монокристаллического Si(001) диаметром 200 мм в компании SOITEC. Исходные пластины выращивали методом Чохральского и легировали фосфором до концентрации (1—2) · 10¹⁴ см⁻³. Углы поворотной разориентации пластин друг относительно друга составляли от 1° до 5°. Угол наклонной разориентации пластин (угол наклона относительно оси, лежащей в плоскости интерфейса) определяли методом рентгеновской дифракции; его значение составило ~0,54°. Пластины с заданными углами разориентации соединяли при комнатной температуре, а затем такую структуру выдерживали при температуре 1200 °С в течение 3 ч. Методом SmartCut верхнюю пластину утоняли до 170 нм. Толщина нижней пластины составляла ~750 мкм. Для исследований вырезали образцы размером 5×10 мм².

Измерения ФЛ проводили при температуре 6 К по стандартной фазочувствительной методике с охлаждаемым германиевым фотосопротивлением в качестве детектора. ФЛ возбуждали полупроводниковым лазером с длиной волны λ = 650 нм при плотности возбуждения 10 мВт/мм². Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял 0,5 мм.

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили методом химической полировки в смеси HF : HNO₃ = 1 : 7. Исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100CX при ускоряю-

щем напряжении 100 кВ. Изображения дислокационных структур получали в условиях двухлучевой дифракции, для чего использовали держатель для образцов с двумя осями поворота.

Измерения концентрации и типа глубоких электронных ловушек осуществляли методом НСГУ в интервале температур 77—300 К. Для этого использовали спектрометр, работающий по стандартной схеме и состоящий из измерителя емкости на частоте 1 МГц и компьютерной системы регистрации и управления. Для измерений спектров НСГУ на поверхность образца через маску напыляли в вакууме несколько контактов Шотки диаметром 1,1 мм из золота. Перед напылением Шотки-контактов образец промывали в ацетоне и в течение 20 с выдерживали в растворе $HF: H_2O = 1: 10$ для удаления с поверхности оксидного слоя. Омический контакт формировали с обратной стороны образца из эвтектики Ga—Al. Частота повторения заполняющих импульсов t_e в большинстве измерений составляла 6,8 Гц, а их длительность $t_p = 0,1$ мс. При используемом напряжении обратного смещения $U_b = 5$ В ширина области пространственного заряда составляла ~ 10 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображения исследуемого дефектного слоя, полученные методом ПЭМ в образце с углом разориентации 182,5°. На рис. 1, *а* и б видна ортогональная сетка дислокаций, состоящая из двух семейств винтовых дислокаций a/2<110>. Расстояние между дислокациями в обоих направлениях составляет ~ 9 нм. На рис. 1, в видны зигзагообразные смешанные дислокации, идущие в направлении, параллельном [220], и являющиеся следствием наклонной разориентации пластин. Расстояние между ними колеблется от 30 до 70 нм. Они вступают во взаимодействие с дислокациями, идущими в перпендикулярном к ним направлении. В результате такого взаимодействия происходит сдвиг первого семейства дислокаций на половину периода. Места этого сдвига хорошо видны на рис. 1, а. На рис. 1, г представлен поперечный срез образца, на котором видно, что дислокационная сетка представляет собой пространственную структуру и ее толщина (размер в направлении нормали к плоскости границы) составляет ~ 8—10 нм.

Аналогичные результаты были получены и для остальных исследуемых образцов. Отличие состояло лишь в том, что с увеличением угла поворотной разориентации пластин происходит увеличение плот-



Рис. 1. ПЭМ–изображения дефектного слоя в образце с углом разориентации пластин 182,5° при различных действующих отражениях в условиях двухлучевой дифракции:

- а, б светлопольные изображения ортогональной сетки винтовых дислокаций;
- *в* темнопольное изображение зигзагообразных смешанных дислокаций;
- г светлопольное изображение поперечного среза образца

ности дислокационной сетки винтовых дислокаций, в то время как расстояние между смешанными дислокациями остается примерно одинаковым.

Низкотемпературные измерения ФЛ исследуемых структур показали, что такие сетки дислокаций демонстрируют интенсивную люминесценцию, спектр которой сильно отличается от типичного спектра ДЛ даже при минимальных углах разориентации пластин (рис. 2).

Вместе с тем, в исследуемых структурах наблюдается сильная зависимость спектрального распределения интенсивности люминесценции от угла разориентации пластин. При увеличении угла поворотной разориентации происходит сильное изменение формы спектра люминесценции и, несмотря на увеличение общей плотности дислокаций, умень-



Рис. 2. Спектры ФЛ (при температуре 6 К) образцов с различными углами поворотной разориентации пластин кремния. Пунктирные линии — стандартные позиции линий D1 и D2 ДЛ



Рис. 3. Спектры НСГУ исследованных структур с различными углами разориентации пластин кремния (приведены на рисунке). Параметры измерения НСГУ: $U_{\rm b}$ = 5 B, $U_{\rm p}$ = 4,8 B, $t_{\rm p}$ = 0,1 мс, $t_{\rm e}$ = 149 мс

шение интегральной интенсивности люминесценции. Подобные особенности спектров ФЛ наблюдали ранее в работе [7], где была приведена возможная интерпретация такого поведения спектров.

Методом НСГУ в исследованных образцах было выявлено наличие глубоких центров, концентрация которых зависит от угла разориентации пластин. Так, при малых углах разориентации пластин (181°) глубокие центры в пределах чувствительности установки практически отсутствуют (рис. 3). Этот результат хорошо согласуется с данными работы [9], где при исследовании подобного образца с малым углом разориентации авторы тоже наблюдали в высокотемпературной части спектра очень слабый сигнал НСГУ. С увеличением угла разориентации пластин интенсивность сигнала НСГУ монотонно растет и при максимальном в нашем случае угле разориентации (184,7°) общая концентрация глубоких центров возрастает в несколько раз (до 4 · 10¹¹ см⁻³, см. рис. 3). Как следует из рис. 3, в спектрах НСГУ исследуемых образцов наблюдаются главным образом пики с максимумами в интервале температур 220-240 К. Эти пики соответствуют С-линии, обнаруженной в пластически деформированных образцах кремния и связанной с глубокими центрами на дислокациях [12, 13].

Глубина залегания уровней, наблюдаемых авторами настоящей работы, составляла $E_c - (0,4-0,5)$ эВ, а сечения захвата носителей заряда — $(1,5-5,8) \cdot 10^{-16}$ см², что близко к значениям, полученным ранее авторами работы [12] для С-линии в пластически деформированном кремнии. При этом остальные пики, обычно наблюдаемые в спектре НСГУ для пластически деформированных образцов, в рассматриваемых структурах отсутствовали. Это согласуется с данными работы [10], где авторы при исследовании структур (110)Si/(100)Si также наблюдали подобный спектр НСГУ и предположили, что он связан с дислокациями на границе соединения кремниевых пластин.

Для всех образцов также проведены исследования зависимости амплитуды сигнала НСГУ от длительности заполняющих импульсов, которые показали, что полученные зависимости характерны для протяженных дефектов. В качестве примера на рис. 4 такая зависимость приведена для образца с углом разориентации пластин 183°.

На основании приведенных данных можно сделать предположение, что наблюдаемые методом НСГУ глубокие центры связаны с дислокационными структурами, образованными на границе соединения пластин Si и рассмотренными выше. Чтобы это доказать, несколько образцов подвергли химической полировке в смеси кислот HF : $HNO_3 = 1 : 7$ в течение 2—3 с. Учитывая, что граница соединения пластин кремния находится на расстоянии 170 нм от поверхности образца, этого времени достаточно для химического удаления слоя Si такой толщины.



Рис. 4. Спектры НСГУ образца с углом разориентации пластин кремния 183° в зависимости от длительности заполняющих импульсов t_p (приведены на рисунке). Параметры измерения НСГУ: $U_b = 5$ B, Up = 4,8 B, $t_e = 149$ мс

Во всех случаях в результате удаления поверхностного слоя образца вместе с границей соединения пластин наблюдали исчезновение как спектра НСГУ, так и спектра ФЛ, что говорит в пользу высказанного выше предположения.

Рассмотрим теперь, что может происходить при увеличении угла разориентации. Как следует из данных ПЭМ, в этом случае растет общая плотность дислокаций. Таким образом, можно ожидать и увеличения концентрации глубоких центров, связанных с этими дислокациями. Кроме того, как было показано с помощью ПЭМ, с увеличением угла поворотной разориентации растет именно плотность ортогональной сетки винтовых дислокаций (см. рис. 1, *а* и б), в то время как плотность смешанных дислокаций (см. рис. 1, *в*) практически не меняется. Поэтому с большой степенью вероятности можно сказать, что наблюдаемые в НСГУ глубокие центры связаны в основном с ортогональной сеткой винтовых дислокаций.

Заметим также, что глубокие центры на дислокациях, концентрация которых увеличивается с ростом угла разориентации пластин, могут давать определенный вклад в гашение люминесценции (см. рис. 2) в дополнение к механизму, описанному в работе [7].

Еще одной особенностью спектров НСГУ (см. рис. 3 и 4) является наличие отрицательного сигнала. Этот эффект ранее наблюдали авторы работы [14] при высоких концентрациях глубоких центров на дислокациях в пластически деформированных образцах кремния. Была предложена модель, объясняющая наблюдаемый эффект туннелированием электронов между глубокими центрами на дислокациях. В рассматриваемом случае мы имеем дислокационную структуру, сильно отличную от исследуемой в работе [14]. Тем не менее поведение спектров НСГУ (в частности, появление и рост амплитуды отрицательного сигнала с увеличением длительности заполняющих импульсов (см. рис. 4)) позволяет предположить, что наблюдаемый отрицательный сигнал также может быть связан с проводимостью по дислокациям, описанной в работе [14].

Заключение

Показано, что основными дефектами, образующимися на границе соединения разориентированных пластин Si(001) *п*-типа проводимости, являются дислокационные сетки двух видов: ортогональная сетка дислокаций, состоящая из двух семейств винтовых дислокаций, и зигзагообразные смешанные дислокации. Установлено, что эти дислокационные структуры являются источником интенсивной люминесценции, спектр которой значительно отличается от стандартного спектра дислокационной люминесценции. Методом НСГУ выявлено наличие глубоких центров, связанных с наблюдаемыми в ПЭМ дислокационными структурами. Предположено, что данные глубокие центры связаны в основном с ортогональной сеткой винтовых дислокаций. Показано, что концентрация глубоких центров возрастает с увеличением угла поворотной разориентации пластин. При этом происходит сильная трансформация спектров дислокационной люминесценции, которая заключается в изменении формы спектров и уменьшении интегральной интенсивности люминесценции.

Библиографический список

1. **Kveder, V.** Silicon light emitting diodes based on dislocation luminescemce/ V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, W. Schröter // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84, iss 12. – P. 2106–2108.

2. Vdovin, V. Mechanisms of dislocation network formation in Si(001) hydrophilic bonded wafers / V. Vdovin, O. Vyvenko, E. Ubyivovk, O. Kononchuk // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 178–179. – P. 253–258.

3. Wilhelm, T. Regular dislocation networks in silicon. Part I: Structure / T. Wilhelm, T. Mchedlidze, X. Yu, T. Arguirov, M. Kittler, M. Reiche // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 131–133. – P. 571–578. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131–133.571

4. **Rouviere, J. L.** Huge differences between low- and highangle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers / J. L. Rouviere, K. Rousseau, F. Fournel, H. Moriceau // Appl. Phys. Lett. - 2000. - V. 77, iss. 8. - P. 1135-1137. DOI: 10.1063/1.1289656

5. **Reiche, M.** Dislocation networks formed by silicon wafer direct bonding / M. Reiche // Materials Science Forum. – 2008. – V. 590. – P. 57–78. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.590.57

 Mchedlidze, T. Regular dislocation networks in Si. Part II: Luminescence / T. Mchedlidze, T. Wilhelm, X. Yu, T. Arguirov, G. Jia, M. Reiche, M. Kittler // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 131–133. – P. 503–510. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131–133.503

7. **Steinman, E.** Modification of dislocation PL centres due to misfit of bonded Si wafers / E. Steinman, A. Tereshchenko, O. Kononchuk, V. Vdovin // Physica Status Solidi C. – 2013. – V. 10, N 1. – P. 16–19

8. **Steinman, E. A.** Dependence of luminescence properties of bonded Si wafers on surface orientation and twist angle / E. A. Steinman, O. Kononchuk, A. N. Tereshchenko, A. A. Mazilkin // Solid State Phenomena. – 2010. – V. 156–158. – P. 555–560.

9. Bondarenko, A. Dislocation structure, electrical and luminescent properties of hydrophilically bonded silicon wafer interface / A. Bondarenko, O. Vyvenko, I. Kolevatov, I. Isakov, O. Kononchuk // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 178–179. – P. 233–242.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

10. **Wagener, M. C.** Electrical uniformity of direct silicon bonded wafer interfaces / M. C. Wagener, R. H. Zhang, W. Zhao, M. Seacrist, M. Ries, G. A. Rozgonyi // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 131–133. – P. 321–326. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131–133.321

11. **Dozsa, L.** Point defects generated by direct–wafer bonding of silicon / L. Dozsa, B. Szentpali, D. Pasquariello, K. Hjort // J. Electronic Materials. – 2002. – V. 31, N 2. – P. 113–118.

12. **Cavalcoli**, **D**. Defect states in plastically deformed n-type silicon / D. Cavalcoli, A. Cavallini, E. Gombia // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, N 16. – P. 10208–10214.

13. Kveder, V. Dislocations in silicon and D–band luminescence for infrared light emitters / V. Kveder, M. Kittler // Materials Science Forum. – 2008. – V. 590. – P. 29–56.

14. Kveder, V. Influence of the dislocation travel distance on the DLTS spectra of dislocations in Cz–Si / V. Kveder, V. Orlov, M. Khorosheva, M. Seibt // Solid State Phenomena. – 2008. – V. 131–133. – P. 175–181.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (научный проект №12–02–31771 мол_а) и программой Президиума РАН «Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы».

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 143–147.

Structures and Electronic Properties of Defects on the Borders of Silicon Bonded Wafers

Aleksei Nikolaevich Tereshchenko¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher (tan@issp.ac.ru); Eduard Aleksandrovich Shteinman¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher (steinman@issp.ac.ru); Andrei Aleksandrovich Mazilkin¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (mazilkin@issp.ac.ru); Mariya Anatol'evna Khorosheva¹ — Junior Researcher (khor@issp.ac.ru); O. Kononchuk² (oleg. kononchuk@soitec.fr)

¹Institute of Solid State Physics RAS,

2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

²SOITEC, Parc Technologique des Fontaines, Bernin, 38190, France

Abstract. Comprehensive studies of the structure and electronic properties of defects occurring on the connection boundary of disarranged *n*-type Si(001) wafers have been made by the methods of transmission electron microscopy, deep level transient spectroscopy (DLTS) and photoluminescence. The main revealed defects are two types of dislocation structure: orthogonal dislocation network composed of two screw dislocation families and zigzag mixed dislocations. The dislocation structures observed are sources of intense luminescence whose spectra are appreciably different from the standard dislocation luminescence spectra at all the investigated misfit angles of the Si bonded wafers. We show that an increase of the misfit angle results in a strong transformation of the dislocation luminescence spectra consisting in changes of the form of the spectra and a decrease in the integral luminescence intensity. In the samples in question the DLTS method revealed the presence of deep centers the concentration of which increased with increasing of twist misorientation of bonded wafers. It has been established that the deep centers are related to the dislocation structures observed by means of transmission electron microscopy.

Key words: silicon wafer bonding, transmission electron microscopy, photoluminescence, recombination, defects, deep level transient spectroscopy, dislocation network..

References

1. Kveder V., Badylevich M., Steinman E., Izotov A., Seibt M., Schröter W. Silicon light emitting diodes based on dislocation luminescemce. *Appl. Phys. Lett.* 2004, vol. 84, iss 12, pp. 2106—2108.

2. Vdovin V., Vyvenko O., Ubyivovk E., Kononchuk O. Mechanisms of dislocation network formation in Si(001) hydrophilic bonded wafers. *Solid State Phenomena*. 2011, vol. 178–179, pp. 253–258.

3. Wilhelm T., Mchedlidze T., Yu X., Arguirov T., Kittler M., Reiche M. Regular dislocation networks in silicon. Part I: Structure. *Solid State Phenomena*. 2008, vol. 131–133, pp. 571–578. DOI: 10.4028/ www.scientific.net/SSP.131–133.571

4. Rouviere J. L., Rousseau K., Fournel F., Moriceau H. Huge differences between low- and high-angle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers. *Appl. Phys. Lett.* 2000, vol. 77, iss. 8, pp. 1135–1137. DOI: 10.1063/1.1289656

5. Reiche M. Dislocation networks formed by silicon wafer direct bonding. *Materials Science Forum*. 2008, vol. 590, pp. 57–78. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.590.57

6. Mchedlidze T., Wilhelm T., Yu X., Arguirov T., Jia G., Reiche M., Kittler M. Regular dislocation networks in Si. Part II: Luminescence. *Solid State Phenomena*. 2008, vol. 131–133, pp. 503–510. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131–133.503

7. Steinman E., Tereshchenko A., Kononchuk O., Vdovin V. Modification of dislocation PL centres due to misfit of bonded Si wafers. *Physica Status Solidi C*. 2013, vol. 10, no. 1, pp. 16-19

8. Steinman E. A., Kononchuk O., Tereshchenko A. N., Mazilkin A. A. Dependence of luminescence properties of bonded Si wafers on surface orientation and twist angle. *Solid State Phenomena*. 2010, vol. 156–158, pp. 555–560.

9. Bondarenko, A., Vyvenko O., Kolevatov I., Isakov I., Kononchuk O. Dislocation structure, electrical and luminescent properties of hydrophilically bonded silicon wafer interface. *Solid State Phenomena*. 2011, vol. 178–179, pp. 233–242.

10. Wagener, M. C., Zhang R. H., Zhao W., Seacrist M., Ries M., Rozgonyi G. A. Electrical uniformity of direct silicon bonded wafer interfaces. *Solid State Phenomena*. 2008, vol. 131–133, pp. 321–326. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131–133.321

11. Dozsa, L., Szentpali B., Pasquariello D., Hjort K. Point defects generated by direct-wafer bonding of silicon. *J. Electronic Materials*. 2002, vol. 31, no. 2, pp. 113–118.

12. Cavalcoli D., Cavallini A., Gombia E. Defect states in plastically deformed *n*-type silicon. *Phys. Rev. B.* 1997, vol. 56, no. 16, pp. 10208-10214.

13. Kveder V., Kittler M. Dislocations in silicon and D-band luminescence for infrared light emitters. *Materials Science Forum*. 2008, vol. 590, pp. 29—56.

14. Kveder V., Orlov V., Khorosheva M., Seibt M. Influence of the dislocation travel distance on the DLTS spectra of dislocations in Cz–Si. *Solid State Phenomena*. 2008, vol. 131–133, pp. 175–181.

Acknowledgements: The study was supported by RFBR (scientific project No. 12–02–31771 mol_a) and the Presidium of the Russian Academy of Sciences' Program Quantum Mesoscopic and Disordered Systems.

Received December 10, 2013

УДК 539.26:621.315.592:548.73

ФОРМИРОВАНИЕ МАЛОУГЛОВОЙ ГРАНИЦЫ В ВИЦИНАЛЬНОЙ ГЕТЕРОСИСТЕМЕ GeSi/Si (001)

© 2014 г. А. В. Колесников, Е. М. Труханов, А. С. Ильин, И. Д. Лошкарев Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева, д. 13, Новосибирск, 630090, Россия

Исследовано структурное состояние пленок Ge_xSi_{1-x}, выращенных на подложках Si вицинальной ориентации (1113), отклоненной вокруг направления [110] на угол 6,2° от сингулярной ориентации (001). В пленках Ge_xSi_{1-x} содержание германия х в различных образцах составляло от 0,083 до 0,268. С помощью развитой авторами методики определения структурных параметров эпитаксиальных слоев по данным рентгеновской дифрактомерии проанализированы триклинные искажения, возникающие в кристаллической решетке пленки. Установлено, что в процессе эпитаксии решетка пленки поворачивается вокруг направления поверхностных ступеней в результате накопления в границе раздела дислокаций несоответствия, скользящих в плоскости (111). Дислокации с общим вектором Бюргерса типа a/2<110>, не параллельным границе раздела, формируют аналог малоугловой границы. Значение угла разворота у прямо пропорционально плотности дислокаций несоответствия. Природа этого явления связана с уменьшением симметрии границы раздела, что приводит к изменению эффективности снятия несоответствия дислокациями, принадлежащими к разным дислокационным семействам. Рассмотрено участие этих семейств в процессе образования малоугловой границы. Для направлений [13 13 2] и [110], лежащих в границе раздела (1113), определены экспериментальные значения углов разворота у и сдвиговой деформации. Представлено сравнение экспериментальных и расчетных значений у для направления [13 13 2].

Ключевые слова: кремний, германий, рентгеновская дифрактометрия, дислокации несоответствия.

Введение

В современной экспериментальной и технологической практике все чаще используют подложки с несингулярными ориентациями границы раздела (ГР). Например, использование подложек, специально отклоненных на угол порядка нескольких угловых градусов от плоскости (001), позволяет существенно снизить вероятность образования антифазных границ при росте соединений *А*^{III}*B*^V на подложках кремния [1]. Однако в гетеросистемах с вицинальными ориентациями (001) возникают дополнительные искажения кристаллической решетки пленки: ее разворот и сдвиговая деформация.

Впервые явление разворота между решетками пленки и подложки было обнаружено Н. Nagai [2] на примере гетеросистемы InGaAs/GaAs с вицинальными ориентациями ГР (001), полученных поворотом вокруг кристаллографического направления <110>, принадлежащего ГР. Н. Nagai предложил модель, в которой явление разворота рассмотрено как следствие двух факторов: значения угла α между вицинальной и сингулярной ориентациями и параметра несоответствия *f* между размерами ячеек кристаллических решеток пленки и подложки в ненапряженном состоянии. Для определения угла β между плоскостями (001) в пленке и подложке Н. Nagai предложил формулу

$$tg(2\beta) = tg(\alpha)f\frac{1+\nu}{1-\nu},$$
 (1)

где v — коэффициент Пуассона.

Последующие исследования [3] показали, что модель Н. Nagai справедлива только для псевдоморфных пленок, когда дислокации несоответствия полностью отсутствуют. В ходе дальнейшего развития этой модели авторами работ [4, 5] было получено следующее выражение:

$$\beta = \alpha \left[f + \frac{\varepsilon 2\nu}{1 - \nu} \right] + (f - \varepsilon) \frac{b_{\perp}}{b_{\parallel}}.$$
 (2)

Здесь є — нерелаксированная часть исходного несоответствия $f;\,b_{\!\!\perp},\,b_{\|}$ — проекции краевой компоненты вектора Бюргерса на нормаль и плоскость ГР соответственно. Первое слагаемое в правой части уравнения (2) описывает разворот по модели Нагаи с учетом частичного снятия исходного несоответствия; а второе — разворот, связанный с дислокациями несоответствия (ДН). (Предполагается, что все параллельные ДН принадлежат к одному семейству). Однако эта модель не учитывает сдвиговые деформации, возникающие в эпитаксиальной пленке. Кроме того, она позволяет оценить только максимально возможный разворот, создаваемый ДН.

Колесников Алексей Викторович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kolesn@isp.nsc.ru; Труханов Евгений Михайлович — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: trukh@isp.nsc.ru; Ильин Александр Сергеевич инженер, e-mail: ias@isp.nsc.ru; Лошкарев Иван Дмитриевич — кандидат физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, e-mail: idl@isp.nsc.ru
Образцы и методы исследования

Для определения с помощью рентгеновской дифрактометрии структурного состояния полупроводниковой эпитаксиальной гетеросистемы используют модель тетрагональных искажений кристаллической решетки [6]. Модель надежно работает в случае сингулярной ГР (001). Для обработки кривой дифракционного отражения (КДО) от образцов с не сингулярной ориентацией ГР и ненулевой пластической релаксацией ρ в работе [7] выполнено развитие идей тетрагональной модели и модели Нагаи. В дополнение к используемым в тетрагональной модели рентгеновским деформациям решетки пленки ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} введены еще два угла сдвига δ_{XZ} и δ_{ZX} . Можно показать, что

$$\varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\delta_{XZ} + \delta_{ZX} \right); \psi = \frac{1}{2} \left(\delta_{XZ} - \delta_{ZX} \right). \tag{3}$$

где Ψ — угол разворота; ε_{xz} — упругая сдвиговая деформация. Модель [7] позволяет анализировать наиболее общий случай триклинных искажений кристаллической решетки эпитаксиальной пленки.

С использованием развитой в работе [7] модели исследовали гетеросистемы $\text{Ge}_x \text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ с вицинальной (001) ориентацией, полученной поворотом на 6,2° вокруг направления [110] (таблица).

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены экспериментальные значения параметров, характеризующих структурное состояние ГС Ge_xSi_{1-x}/Si .

Анализ представленных в таблице значений углов разворота ψ для двух взаимно ортогональных направлений позволяет сделать следующие выводы. Для направления [13 13 2] наблюдается приблизительно прямо пропорциональная зависимость угла

Экспериментальные значения углов разворота ψ и сдвиговых соотношение сдвиговых деформаций ε_{xz} для образцов Ge_xSi_{1-x}/Si (1 1 13) так же, как и состав x, отличается почти в

Образец	x	ρ, %	<i>ү</i> , угл. с	ε _{xz} , угл. с	ψ, угл. с	ε _{xz} , угл. с
			$[1313\overline{2}]$		[110]	
A1	0,083	50	311	-81	-42,5	-15,5
A2	0,248	54	514,5	-101,5	-4	26
A3	0,229	0	-106	-126	-4,5	-4,5
АЗотжиг	0,233	54	561	-42	102	-33
A4	0,182	63	690	-90	9	0
A5	0,268	81	1674,5	-41,5	-26	-35
A6	0,101	0	-55	-61	-0,5	-1,5
A7	0,176	10	16	-25	5,5	-5,5
А7 _{отжиг}	0,202	48	618,5	-67,5	12	6
Примечание. Разворот от сингулярной ориентации (001) вокруг на-						
правления [110] составляет 6,2°.						



Рис. 1. Схема взаимного расположения плоскостей скольжения {111} для ГР (1 1 13)

разворота от плотности ДН. Это согласуется с моделью формирования рядом ДН аналога малоугловой границы [8], так как вектор Бюргерса не лежит в плоскости ГР. Для направления [110] среднее значение угла разворота близко к нулю. Разброс значений, возможно, связан со случайным характером возникновения ДН. Таким образом, можно сделать вывод, что разворот кристаллической решетки пленки возникает вокруг направления поверхностных ступеней, т. е. направления отклонения от (001).

Так же, как и угол разворота, для направления [110] среднее значение сдвиговой деформации ε_{xz} близко к нулю. Разброс значений связан, скорее всего, с точностью ориентации исходных подложек (линия отклонения вицинальной ориентации от сингулярной не строго параллельна направлению [110]). Для направления [13 13 2] среднее значение сдвиговой деформации ε_{xz} отлично от нуля и составляет ~60". Выделить какую-либо зависимость нельзя: ес-

> ли для псевдоморфных образцов А3 и А6 соотношение сдвиговых деформаций ε_{xz} так же, как и состав x, отличается почти в 2 раза, то для остальных образцов это соотношение не подтверждается. Несмотря на то, что ДН не создают дальнодействующих напряжений σ_{xz} неоднородности распределения ДН, по-видимому, существенно влияют на сдвиговые деформации ε_{xz} , связанные с системой ступеней в ГР [2, 4].

> Проанализируем возможности формирования малоугловых границ сетками ДН. Для установления природы обсуждаемого явления воспользуемся схемой, представленной на рис. 1, где изображены возможные плоскости скольжения {111} и векторы Бюргерса <110> семейств 60°ных ДН в случае вицинальной границы раздела (1 1 13).

Дислокация, расположенная вдоль направления [110] (см. рис. 1), может скользить как в плоскости (111), имея векторы Бюргерса (a/2)[101] и (a/2)[011], так и в плоскости (111), имея векторы Бюргерса (a/2)[101] и (a/2)[011]. В случае сингулярной границы (001) возникновение ДН с любым из указанных векторов Бюргерса **b** равновероятно. Для вицинальной ориентации (1 1 13) угол между плоскостью (111) и ГР уменьшается, и вероятность введения ДН, скользящих в этой плоскости, увеличится, а в плоскости (111) вероятность введения ДН уменьшится. Если это приведет к тому, что генерация ДН в плоскости (111) прекратится, то угол разворота кристаллических решеток пленки и подложки $\alpha_{\rm M\Gamma}$ будет максимален и равен

$$\alpha_{\rm M\Gamma} = \frac{b_{(111)}^{\perp}}{D_{(111)}}.$$
 (4)

Здесь $D_{(111)}$ — расстояние между ДН, скользящими в плоскости (111); $b_{(111)}^{\perp}$ — проекция вектора Бюргерса на нормаль к ГР. Векторы (a/2)[101] и (a/2)[011] создают одинаковый разворот, поэтому для простоты можно принять, что формируются ДН только с одним вектором Бюргерса. Выражение (4) является аналогом второго слагаемого в формуле (2).

Линиями пересечения плоскостей (111) и (111) с ГР являются направления [761] и [671], которые не перпендикулярны к направлению ступеней. Вследствие этого возникает вклад ДН, скользящих в плоскостях (111) и (111), в результирующий разворот $\alpha_{\rm MF}$ вокруг направления [110]. Зависимость угла разворота $\alpha_{\rm MF}$ от азимутального угла ϕ можно записать как

$$\alpha_{\rm M\Gamma}(\phi) = \alpha_{\rm max} \cos(\phi - \phi_0), \qquad (5)$$

где ϕ_0 — азимутальное положение образца, соответствующее максимальному значению угла разворота α_{max} .



Рис. 2. Экспериментальные (1) и расчетные (2, <u>3</u>) значения углов разворота *ψ* для направления [13 13 <u>2</u>]: 2, <u>3</u> — результаты расчета по формулам (4) и (7) соответственно

Вероятности введения ДН в плоскости (111) и (111) одинаковы [9, 10]. Поэтому примем, что их плотности равны. Тогда значения $\alpha_{\text{мах}}$ для обеих плоскостей равны, углы дислокационных линий с направлением [13 13 2] составляют 4,4° и 175,6° соответственно. Суммарный разворот вокруг направления [13 13 2] при этом будет равен нулю, что соответствует экспериментальным данным.

Углы с направлением [110] для ДН, скользящих в плоскостях (111) и 111), одинаковы и составляют 94,4°. Таким образом, уравнение (6) можно записать как

$$\alpha_{\rm M\Gamma} = \frac{b_{(111)}^{\perp}}{D_{(111)}} + \frac{b_{(1\bar{1}1)}^{\perp}\cos(94,4)}{D_{(1\bar{1}1)}} + \frac{b_{(\bar{1}11)}^{\perp}\cos(94,4)}{D_{(\bar{1}11)}}.$$
 (6)

Так, как предполагаем, что $D_{(1\bar{1}1)} = D_{(\bar{1}11)}$, а $b_{(1\bar{1}1)}^{\perp} = b_{(\bar{1}11)}^{\perp}$ из-за симметрии ГР, то второе и третье слагаемые в выражении (6) равны. Поэтому выражение (6) можно переписать в виде

$$\alpha_{\rm M\Gamma} = \frac{b_{(111)}^{\perp}}{D_{[111]}} + 2\frac{b_{(1\bar{1}1)}^{\perp}\cos(94,4)}{D_{[1\bar{1}1]}}.$$
 (7)

На рис. 2 представлено сравнение экспериментальных данных с результатами расчета по формулам (4) и (7). Хотя для образцов А2 и АЗ_{отжиг} (см. таблицу) существует значительное расхождение между экспериментом и расчетом, в целом наблюдается довольно близкое соответствие. Учет ДН, скользящих в плоскостях (111) и (111), уменьшает это расхождение.

Заключение

С использованием ранее развитой модели исследовано явление разворота кристаллической решетки пленки $\operatorname{Ge}_x\operatorname{Si}_{1-x}$ на подложках Si вицинальных ориентаций (001). Установлено, что ось разворота совпадает с линией отклонения вицинальной ориентации от сингулярной. Этот эффект можно объяснить накоплением в гетерогранице ДН с одинаковыми векторами Бюргерса, создающих аналог малоугловой границы. Показано, что причиной такого накопления является уменьшение симметрии ГР и, как следствие, повышение вероятности введения одних семейств ДН и низкая вероятность формирования других.

Библиографический список

1. **Bolkhovityanov, Yu. B.** GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering / Yu. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov // Phys. Usp. – 2008. – V. 51. – P. 437–456.

2. Nagai, H. Structure of vapor–deposited Ga $_x {\rm In}_{1-x} {\rm As}$ crystals / H. Nagai // J. Appl. Phys. – 1974. – V. 45. – P. 3789.

3. Auvray, P. Interface roughness of GaAs/AlAs superlattices MBE–grown on vicinal surfaces / P. Auvray, A. Poudoulec, M. Baudet, B. Guenais, A. Regreny, C. d'Anterroches, J. Massies // Appl. Surf. Sci. – 1991. – V. 50. – P.109.

4. **Riesz, F.** Crystallographic tilting in lattice mismatched heteroepitaxy: A Dodson–Tsao relaxation approach / F. Riesz // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, N8.– P. 4111. 5. **Riesz, F.** Crystallographic tilting in high–misfit (100) semiconductor heteroepitaxial systems / F. Riesz. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – V. 14, N2.– P. 425.

6. Van der Sluis, P. Determination of strain in epitaxial semiconductor layers by high–resolution X–ray diffraction / P. van der Sluis. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1993. – V. 26. – P. A188.

7. Kolesnikov, A. V. X–ray diffraction analysis of epitaxal film distortions on miscut substrates (001) / A. V. Kolesnikov, A. S. Ilin, E. M. Trukhanov, A. P. Vasilenko, I. D. Loshkarev, A. S. Deryabin // Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. – 2011. – V. 75, N 5. – P. 652.

8. **Халл, Д.** Введение в дислокации / Д. Халл. – М. : Атомиздат, 1968. – 280 с.

9. **Trukhanov, E. M.** Film quality effects associated with formation of misfit dislocations at semiconductor interfaces / E. M. Trukhanov, A. V. Kolesnikov // Appl. Surf. Sci. – 1998. – V. 123/124. – P. 669.

 Trukhanov, E. M. Properties of misfit dislocations and pseudodislocations not typical for homogeneous crystal defects / E. M. Trukhanov // Surface. - 2010. - N 1. - P. 43.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН № 72 и гранта РФФИ (проект № 14–02–00677–а).

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 148–151.

Tilt Boundary Formation in GeSi/Si (001) Vicinal Heterosystem

Aleksei Viktorovich Kolesnikov¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher (kolesn@isp.nsc.ru); Evgenii Mikhailovich Trukhanov¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher (trukh@ isp.nsc.ru); Aleksandr Sergeevich Ilin¹ — Engineer (ias@isp.nsc. ru); Ivan Dmitrievich Loshkarev¹ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher (idl@isp.nsc.ru).

¹Institute of Semiconductor Physics SB RAS,

13 Lavrenteva Ave., Novosibirsk 630090, Russia

Abstract: The structural state of $Ge_x Si_{1-x}$ films grown on Si substrates with the vicinal orientation (1113) has been studied. The (1113) orientation has been obtained by rotating the singular plane (001) around the [110] axis. The x parameter of Ge_xSi_{1-x} films in different samples ranged from 0.083 to 0.268. Triclinic distortions arising in film crystal lattice have been analyzed using our technique developed for the determination of epitaxial layer structural parameters based on the X-ray diffractometry data. It has been established that during the epitaxial process the film lattice turns around the direction of surface steps due to the introduction of misfit dislocations into the interface. Dislocations with Burgers vector a/2 < 110 > which is not parallel to the interface create an analog of a tilt boundary. The turning angle value y is proportional to the misfit dislocation density. This phenomenon is associated with a decrease of the interface symmetry that leads to a change in the efficiency of stress relieving by dislocations belonging to different families. The influence of these families on the low-angle boundary formation is considered. Experimental values of the *y* angle and shear strain for the [13 13 2] and [110] directions lying in the interface (1113) have been defined. A comparison of the experimental and calculated values of ψ for the [13 13 $\overline{2}$] direction is provided.

Key words: silicon, germanium, *X*-ray diffractometry, misfit dislocations.

References

1. Bolkhovityanov Yu. B., Pchelyakov O. P. GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering. *Phys. Usp.* 2008, vol. 51, pp. 437—456.

2. Nagai H. Structure of vapor–deposited $Ga_x In_{1-x} As$ crystals. J. Appl. Phys. 1974, vol. 45, p. 3789.

3. Auvray P., Poudoulec A., Baudet M., Guenais B., Regreny A., d'Anterroches C., Massies J. Interface roughness of GaAs/ AlAs superlattices MBE–grown on vicinal surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 1991, vol. 50, p. 109.

4. Riesz F. Crystallographic tilting in latticemismatched heteroepitaxy: A Dodson–Tsao relaxation approach. *J. Appl. Phys.* 1996, vol. 79, no. 8, p. 4111.

5. Riesz F. Crystallographic tilting in high–misfit (100) semiconductor heteroepitaxial systems. J. Vac. Sci. Technol. A. 1996, vol. 14, no. 2, p. 425.

6. Van der Sluis P. Determination of strain in epitaxial semiconductor layers by high–resolution X–ray diffraction. J. Phys. D: Appl. Phys. 1993, vol. 26, p. A188.

7. Kolesnikov A. V., Ilin A. S., Trukhanov E. M., Vasilenko A. P., Loshkarev I. D., Deryabin A. S. X–Ray Diffraction Analysis of Epitaxal Film Distortions on Miscut Substrates (001). *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2011, vol. 75, no. 5, p. 652.

8. Khall D. Vvedenie v dislokatsii [Introduction to dislocations]. Moscow: Atomizdat, 1968. 280 p. (In Russ.)

9. Trukhanov E. M., Kolesnikov A. V. Film Quality Effects Associated with Formation of Misfit Dislocations at Semiconductor Interfaces. *Appl. Surf. Sci.* 1998, vol. 123/124, p. 669.

10. Trukhanov E. M. Properties of misfit dislocations and pseudodislocations not typical for homogeneous crystal defects. *Surface*. 2010, no. 1, p. 43.

Acknowledgements: This work was supported by Integration Interdisciplinary Project of SB RAS No. 72 and the RFBR Grant (project No. 14–02–00677–a).

Received July 25, 2012

* * *

АЛЕКСЕЮ НИКОЛАЕВИЧУ КОВАЛЕВУ — 80 ЛЕТ



18 сентября 2014 г. исполнилось 80 лет профессору, доктору физико-математических наук А. Н. Ковалеву.

Алексей Николаевич Ковалев — выпускник физического факультета МГУ. Он начал свою научную деятельность в лаборатории института Радиотехники и электроники АН СССР, занимаясь физическими основами работы туннельных диодов под руководством выдающегося советского физика, профессора С. Г. Калашникова.

Традиции Московского университета А.Н.Ковалев достойно представляет в своей научной и педагогической деятельности. Более 40 лет А.Н.Ковалев работает в Московском институте стали и сплавов на кафедрах полупроводниковой электроники и технологии материалов электроники, изучая вопросы дефектообразования в полупроводниковых соединениях и формирования электрофизических свойств приборов на их основе.

В 1998 г. А. Н. Ковалев защитил докторскую диссертацию, посвященную соединениям $A^{\rm IV}B^{\rm VI}$ и приборам на их основе.

В последние десятилетия А. Н. Ковалев участвует в исследованиях по физике и технологии гетероструктур для оптоэлектроники и СВЧ-техники.

А. Н. Ковалев имеет более 200 научных публикаций. Он также является автором недавно выпущенной монографии «Транзисторы на основе полупроводниковых гетероструктур».

Алексей Николаевич является членом редколлегии журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники».

Педагогическую деятельность А. Н. Ковалева отличает постоянно высокий профессионализм, научная эрудиция, лекторское мастерство и интеллигентность.

Коллектив кафедры технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС», редколлегия журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники, коллеги и друзья поздравляют профессора Алексея Николаевич Ковалева с 80–летним юбилеем и желают ему крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов.

ВЛАДИМИРУ ТИМОФЕЕВИЧУ БУБЛИКУ — 80 ЛЕТ



15 сентября 2014 г. исполнилось 80 лет профессору кафедры материаловедения МИСиС, доктору физикоматематических наук Владимиру Тимофеевичу Бублику. В 1958 г. Владимир Тимофеевич окончил МИСиС, в 1960 г. поступил в аспирантуру кафедры рентгенографии и физики металлов МИСиС, в 1964 г. защитил кандидатскую диссертацию. С 1963 г. В. Т. Бублик работает на кафедре материаловедения полупроводников, в 1980 г. он защитил диссертацию на соискание звания доктора физико-математических наук.

Во Владимире Тимофеевиче Бублике органично сочетаются талант экспериментатора и ученого, прекрасно владеющего современными теоретическими познаниями в области физики твердого тела.

Основная научная деятельность В. Т. Бублика была всегда посвящена фундаментальным вопросам физического материаловедения полупроводников: изучению некоторых особенностей межатомного взаимодействия в полупроводниковых соединениях (исследование атомных колебаний в соединениях с алмазоподобной решеткой, корреляции свойств в твердых растворах полупроводниковых соединений и термодинамических характеристик этих растворов).

В последние годы научные интересы проф. В. Т. Бублика сосредоточены на изучении точечных дефектов в полупроводниковых соединениях, их кристаллохимических и термодинамических характеристик, областей существования твердых растворов собственных компонентов и примесей в соединениях, а также взаимодействия между точечными дефектами, приводящего к образованию их