ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# материалы электронной 1′14 техники

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

ISSN 1609-3577



#### Главный редактор

Ю. Н. Пархоменко

#### Заместители главного редактора

Ю. В. Осипов, В. Г. Костишин

#### Ответственный секретарь редакции

А. А. Космынина

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. Асеев А. Л., акад. РАН Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. Гармаш В. М., д-р физ.-мат. наук, проф. Гуляев Ю. В., акад. РАН Дашевский М. Я., проф. Двуреченский А. В., проф., член-кор. РАН Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, проф. Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук Кузнецов Г. Д., д-р техн. наук, проф. Литовченко В. Г., акад. УК АН (Украина) Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф. Новоторцев В. М., акад. РАН Орликовский А. А., акад. РАН Петров С. В., канд. техн. наук Сафаралиев Г. К., проф., член-кор. РАН Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. Федотов А. К., проф. (Беларусь) Чаплыгин Ю. А., проф., член-кор. РАН Vazquez Luis, Ph. D., professor (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».

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».

Журнал основан в 1998 г. Издается один раз в 3 месяца. Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1 The Magazine was founded in 1998 and is published once in 3 months.

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4. National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 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 09.06.2014. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 4270. Бумага офсетная. Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная. Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

Редактор М. И. Воронова Корректор К. С. Чарчян Набор А. В. Щемерова Компьютерный дизайн, верстка А. А. Космынина

@«Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2014@НИТУ<br/>«МИСиС», 2014

# СОДЕРЖАНИЕ №1(65), 2014

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ
О. И. Рабинович, А. Р. Кушхов, Д. С. ГаевИзучение островковых пленок диселенида олова
В. А. Юзова, Ф. Ф. Меркушев, Е. А. Ляйком Формирование сквозных структур с различной пористостью на толстых пластинах монокристаллического кремния
Yuzova V. A., Merkushev F. F., Lyaykom E. A. Formation of Cross–Cutting Structures with Different Porosity on Thick Silicon Wafers
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ
А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева Влияние состояния примесных центров на лазерную стойкость щелочно–галоидных кристаллов
<ul> <li>В. С. Минаев, Н. М. Парфенов, С. П. Тимошенков, В. В. Калугин, Л. П. Батюня, Д. Ж. Мукимов</li> <li>Полимерно–полиморфоидная природа старения стекла</li></ul>
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
<b>Е. М. Труханов, А. В. Колесников, И. Д. Лошкарев</b> Дальнодействующие напряжения в эпитаксиальной пленке, созданные дислокациями несоответствия
К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Ракыметов, Т. Айтмукан, Х. А. Абдуллин О граничных процессах в межфазной области электролит—кремний при самоорганизации мозаичной структуры 3D–островков нанокристаллитов пористого кремния при длительном
анодном травлении <i>p</i> –Si (100)в электролите с внутренним источником тока
Ф. Х. Чибирова, Г. В. Котина, Е. А. Бовина, А. В. Клочихина, Д. В. Тарасова, В. Р. Халилов,
<ul> <li>А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко</li> <li>Магнитный структурный эффект в эпитаксиальных пленках оксида церия и цирконата лантана</li></ul>
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
<ul> <li>Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, С. В. Шпаковский, В. А. Филипеня, А. С. Турцевич,</li> <li>С. В. Шведов, Во Куанг Нья, Нгуен Тхи Тхань Бинь, В. А. Скуратов, А. Wieck</li> <li>Спектры DLTS кремниевых диодов с p<sup>+</sup>—n-переходом, облученных высокоэнергетическими ионами криптона42</li> <li><i>Poklonski N. A., Gorbachuk N. I., Shpakovski S. V., Philipenya V. A., Turtsevich A. S., Shvedov S. V., Vo Quang Nha,</i></li> <li>Nguven Thi Thanh Binh. Skuratov V. A., A. D. Wieck</li> </ul>
DLTS spectra of silicon diodes with $p^+$ — $n$ –junction irradiated with high energy krypton ions
О. С. Васьков, В. С. Нисс, В. К. Кононенко, А. С. Турцевич, И. И. Рубцевич, Я. А. Соловьев, А. Ф. Керенцев Диагностика технологических характеристик мощных транзисторов с помощью релаксационного импеданс–спектрометра тепловых процессов
Vaskou O. S., Niss V. S., Kononenko V. K., Turtsevich A. S., Rubtsevich I. I., Solov'ev Y. A., Kerentsev A. F. Diagnostics of Technological Characteristics of High–Power Transistors Using Relaxing Impedance Spectrometry of Thermal Processes
<ul> <li>А. П. Кузьменко, Д. И. Тимаков</li> <li>Микроспектральное рамановское рассеяние на упругих деформациях балки кантилевера</li></ul>
АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
<ul> <li>М. А. Борик, В. Т. Бублик, М. Ю. Вилкова, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова,</li> <li>Ф. О. Милович, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, Н. Ю. Табачкова, С. Н. Ушаков</li> <li>Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub>,частично стабилизированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li></ul>
Решение Международного симпозиума «Физика кристаллов 2013»,
ОБШИЕ ВОПРОСЫ
<ul> <li>М. Л. Косинова, И. Г. Васильева, Я. В. Васильев, Т. П. Смирнова</li> <li>Химия и функциональные материалы. Научная школа академика Ф. А. Кузнецова</li></ul>
Памяти академика Ф. А. Кузнецова (1932–2014)

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

УДК 621.315.592:548.25

### ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ДИСЕЛЕНИДА ОЛОВА

© 2014 г. О. И. Рабинович, А. Р. Кушхов, Д. С. Гаев\* Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия\*

Методом инконгруэнтного испарения получены многокомпонентные наногетероструктуры с самоорганизованными квантово-размерными точками. Выращены островковые пленки на основе промежуточных фаз, образующихся в системе Sn—Se. Исследована морфология поверхности полученных структур с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что определенное изменение запрешенной зоны подтверждает проявление эффекта размерного квантования спектра электронных состояний в структурах. Обнаружено, что для получения структур с однородным распределением островков необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях отбора конденсата. Установлено, что варьированием скорости инконгруэнтного испарения материала пленки можно направленно вырастить островковые пленки с заданным распределением островков по размерам.

**Ключевые слова:** полупроводники, *А*<sup>II</sup>*B*<sup>VI</sup>, *А*<sup>III</sup>*B*<sup>V</sup>, инконгруэнтное испарение.

#### Введение

Применение полупроводников с самоорганизованными квантово-размерными точками (КТ) чрезвычайно перспективно для создания светоизлучающих диодов, лазеров, лавинных фотоприемников, работающих в ИК-и видимой областях спектра [1, 2]. При выращивании многокомпонентных наногетероструктур с самоорганизованными КТ применяют разные методы: молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ); газофазную эпитаксию из металлоорганических соединений, атомно-слоевую эпитаксию. Несмотря на то, что этими методами получают высококачественные структуры, технологическая реализация и эксплуатация их требует, с одной стороны, существенных экономических затрат, а с другой — каждый из этих методов имеет свои физикохимические особенности, ограничивающие их широкое применение в решении задач формирования квантово-размерных структур с заданным набором свойств.

В частности, для метода МЛЭ появляются ограничения при получении массивов КТ на основе промежуточных фаз, образующихся в системах, которые характеризуются высокой упругостью паров и инконгруэнтным испарением. Данными свойствами характеризуются системы  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{V}$ , в которых образуется целый ряд полупроводниковых соединений, обладающих уникальным набором свойств и имеющих прикладной характер. В связи с этим поиск новых подходов в решении задач направленного формирования квантово-размерных структур, учитывающих особенности фазовых равновесий в системах с легколетучим компонентом, представляет важный практический интерес.

Цель работы — установление возможности роста и исследования свойств островковых пленок на основе диселенида олова, имеющего перспективу практического использования в квантовой и оптической электронике.

Рабинович Олег Игоревич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, е-mail: rawork2008@mail.ru, Кушхов Аскер Русланович — кандидат техн. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4; Гаев Дахир Сайдуллахович — кандидат хим. наук, доцент, Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004, Россия, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, д. 175.

#### Образцы и методы исследования

Островковые пленки получали методом инконгруэнтного испарения пленок заданного состава и толщины. Подробно методика получения образцов изложена в работе [3]. Коротко стоит упомянуть, что исходные пленочные структуры формировали следующим образом. На окисленные подложки кремния марки КДБ-10 (111) осаждали пленки состава Sn<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub> толщиной 0,5 мкм. Осаждение пленок проводили методом взрывного испарения малых навесок соответствующего сплава. Исходные структуры помещали в испарительную ячейку с индивидуальным разогревом, которую устанавливали в вакуумной камере. Испарение пленочных структур проводили при температуре, отвечающей температуре ликвидуса сплава, и давлении аргона в вакуумной камере 30 кПа и 100 Па.

Структурные исследования выращенных островковых структур проводили методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе Solver Pro EC. Сканирование поверхностей островковых пленок осуществляли на воздухе при нормальных условиях в полуконтактном режиме. Обработку ACM–изображений с целью выявления особенностей в распределении островков по характеристическим размерам (высота и диаметр структур) выполняли с применением программ обработки ACM–изображений, входящих в состав программного обеспечения Nova, поставляемого вместе с микроскопом.

Также были проведены исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения. В этом случае в качестве подложки использовали стекла марки К–8, которые в ближней ИК–, видимой и ближней УФ–областях имеют коэффициент пропускания на уровне 95—100 %. Спектры поглощения снимали на спектрометре USB2000+ в спектральном диапазоне 200—1100 нм. Определение ширины запрещенной зоны по данным оптического поглощения вблизи фундаментального края проводили аналогично тому, как это выполняли в работе [4].

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные для всех образцов ACM-изображения поверхности экспериментальных структур на основе диселенида олова, которые были получены испарением пленок при температуре 870 К при различных давлениях аргона в камере. Как видно из ACM-изображений поверхности, под-



Рис. 1. АСМ–изображения окисленной поверхности кремния с выращенными на ней островками диселенида олова: *а*, *б* — топография поверхности образцов, полученных испарением пленки при давлении 30 кПа и 100 Па соответственно; *в*, *г* — 3D–изображения поверхности тех же структур

ложки покрыты образованиями островкого типа. Рентгенодифракционный анализ полученных структур показал, что островки на поверхности являются кристаллитами соединения SnSe<sub>2</sub>. При идентификации использовали картотеку эталонных образцов (PDWIN).

Распределение островков диселенида олова, полученных при испарении с остаточным давлением аргона в камере 30 кПа, характеризуется тремя группами островков. Первые две группы (1 и 2) представляют собой структуры островкового типа (см. рис. 1, а) со слдующими характеристическими размерами:  $D_1 = 300{+}400\,$  нм,  $H_1 = 110{+}220\,$  нм и  $D_2 = 80{+}100\,$  нм,  $H_2 = 10{+}15\,$ нм (где D — средний диаметр основания; H — средняя высота). Группа представляет собой зародыши практически полусферического типа  $D_3 = 7{+}10\,$ нм,  $H_3 = 5{+}8\,$ нм. Усредненное по всем экспериментальным образцам значение плотности зародышевых образований по группам 1, 2 и 3 составляет 2,4  $\cdot 10^{11}$ ; 1,06  $\cdot 10^{12}$  и 2,75  $\cdot 10^{12}$  м<sup>-2</sup> соответственно.

На рис. 1, б приведены АСМ-изображения образцов, полученных при давлении 100 Па. Анализ топографии поверхности этой серии образцов показал, что однородность распределения островков по размерам существенно выше, чем у первой серии. Распределение островков по размерам для этой серии носит двухмодальный характер со следующими характеристическими размерами групп 1 и 2: 1)  $D_1 = 100 \div 150$  нм,  $H_1 = 40 \div 70$  нм; 2)  $D_2 = 75 \div 100$  нм,  $H_2 = 10 \div 15$  нм. Усредненное по всем экспериментальным образцам значение плотности зародышевых образований по группам 1 и 2 составляет 6 · 10<sup>12</sup> и 8 · 10<sup>12</sup> м<sup>-2</sup> соответственно.

Отмеченные особенности в характере распределения островков по размерам наглядно просматриваются на 3D-изображениях (см. рис. 1, *в и г*), которые представлены в увеличенном масштабе по оси *Z*. Анализ ACM-изображения (см. рис. 1, *а*) показал, что чем больше островок, тем дальше от него формируются соседние зародыши и, как правило, с малыми характеристическими размерами. Это может быть связано с тем, что при росте островка большого размера он уменьшает концентрационное насыщение с большей площади, исключая тем самым возможность зарождения на соседних островках вблизи него [5]. щие значения для объемных образцов SnSe<sub>2</sub>, приводимые в различных публикациях, лежат в пределах 0,9—1,03 эВ. Таким образом, смещение фундаментального края оптического поглощения в коротковолновую область указывает на проявление эффектов размерного квантования спектра электронных состояний [6, 7].

Опираясь на известные закономерности роста островковых пленочных структур [4] и полученные экспериментальные результаты, предложена феноменологическая модель роста островков инконгруэнтным испарением халькогенидных пленок. Далее рассмотрим основные положения этой модели. Неоднородность в распределении островков по размерам на структурах, полученных методом инконгруэнтного испарения, можно связать со сдвинутыми во времени процессами их зарождения и формирования. На начальной стадии испарения (отбора конденсата) формируются зародыши группы 1 (рис. 2). Их зарождение и рост на этой стадии, вероятней всего, осуществляется по механизму Фольмера-Вебера. До тех пор, пока уровень маточной фазы (пленка) не дойдет до уровня I, растущие зародыши имеют полусферическую форму. Как только уровень маточной фазы выравнивается и опускается ниже уровня I, рост зародышей группы 1 идет в объеме нижетекущего уровня маточной фазы. Таким образом, за счет преимущественного роста в направлении плоскости подложки зародышевое образование начинает приобретать островковую форму. Уменьшение объема маточной фазы (ниже уровня I) приводит к увеличению скорости концентрационного насыщения компонентом А. Как следствие, это обуславливает появление устойчивых зародышевых образований группы 2 в пространстве маточной фазы между зародышами группы 1. Изотропный рост зародышей группы 2, продолжается до того момента времени, пока уровень маточной фазы не опустится ниже уровня II. Далее начинается островковый рост зародышей группы 2, и одновременно идет процесс формирования первичных зародышей группы 3. Образование пленочной структуры островкового типа на основе зародышей группы 3 происходит при объеме маточной фазы ниже уровня III.

Среднее значение оптической ширины запрещенной зоны, определенное из экспериментальных спектров поглощения для структур на основе диселенида олова, полученных испарением при давлении аргона в камере

100 Па, составило 1,37 ±

± 0,1 эВ. Соответствую-

Зарождение островков групп 2 и 3 происходит вне зоны эффективного «снятия» концентрационного



Рис. 2. Схематическое изображение роста зародышевых образований на различных этапах процесса:



насыщения островками группы 1 в маточной фазе. Можно предположить, что при высокой плотности зародышей островков группы 1 структуры должны характеризоваться более однородным распределением, поскольку в этом случае вероятность перекрытия зон эффективного действия островков повышается и, как следствие, снижается вероятность зарождения островков группы 2 и тем более группы 3. Учитывая особенность получения островковых пленок этим методом [4], можно прийти к заключению, что для получения структур с однородным распределением островков необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях отбора конденсата. Такой вывод подтверждается характером распределения островков в пленках, полученных для второй серии образцов (см. рис. 1, б) при высокой скорости испарения.

#### Заключение

Показано, что полученные экспериментальные результаты на феноменологическом уровне дают основание полагать, что для получения структур с однородным распределением необходимо проводить процесс инконгруэнтного испарения при высоких скоростях испарения пленки на начальной стадии.

Полученные значения ширины запрещенной зоны указывают на проявление эффекта размерного

квантования спектра электронных состояний в полученных островковых структурах.

Установлено, что подбором скорости инконгруэнтного испарения материала пленки можно направленно вырастить островковые пленки с заданным распределением островков по размерам, что в конечном итоге позволит получить структуры с определенным набором структурных, оптических и электрофизических свойств.

#### Библиографический список

1. Morkoc, H. Handbook of nitride semiconductors and devices / H. Morkoc. – Berlin : Wiley–VCH Verlag Gmbh and Co KGaA, 2008. – 3563 p.

2. Асрян, Л. В. Теория пороговых характеристик полупроводниковых лазеров на квантовых точках / Л. В. Асрян, Р. А. Сурис // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 3—25.

3. Гаев, Д. С. Особенности получения островковых структур инконгруэнтным испарением / Д. С. Гаев, Л. М. Павлова, Г. Д. Кузнецов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 4. – С. 47—51.

4. **Кукушкин, С. А.** Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – С. 1083—1116.

5. Sharma, J. Preparation and characterization of SnSe nanocrystalline thin films / J. Sharma, G. Singh, A. Thakur // J. Optoelectron. and Adv. Mater. – 2005. - V.7, N 4. – P. 2085–2094.

6. Schlaf, R. Band lineup of a  $SnS_2/SnSe_2/SnS_2$  semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy / R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann // J. Appl. Phys. – 1999. – N 85. – P. 6550—6556.

7. Демиховский, В. Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиховский, Г. А. Вугальтер. – М. : Логос, 2000. – 250 с.

Статья поступила в редакцию 04 июня 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 4–7.

#### SnSe<sub>2</sub> Island Films Investigation

**Rabinovich Oleg Igorevich**<sup>1</sup> — assistant professor, PhD; **Kushhov Asker Ruslanovich**<sup>1</sup> — assistant professor, PhD; **Gaev Dahir Saiydulahovich**<sup>2</sup> — assistant professor, PhD

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4; <sup>2</sup>Kabardino–Balkarian State University named after H. M. Berbekov, 360004, Russia, KBR, Nalchik, st. Chernyshevsky, 175.

**Abstract.** In this paper, heterostructures with self–organized quantum dots have been produced using incongruent evaporation. Island films on the basis of the intermediate phases forming in the Sn–Se have been grown. The surface morphology of the structures has been studied using atomic force microscopy (AFM). A certain change of the band gap confirms the presence of quantum states in the electron spectrum of the structures. We have found that for obtaining structures with a homogeneous distribution of islands the process of incongruent evaporation should be carried out at high condensate selection speeds. By varying the speed of incongruent evaporation of the film material one can achieve directed growth of islet films with a preset islet size distribution.

**Key words:** semiconductors, growth,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^{V}$ , incongruent evaporation.

#### References

1. Morkoc H. Handbook of nitride semiconductors and devices. Berlin: Wiley–VCH Verlag Gmbh and Co KGaA, 2008. 3563 p.

2. Asryan L. V., Suris R. A. Theory of threshold characteristics of semiconductor quantum dot lasers. *Fizika i tekhnika poluprovod-nikov.* 2004, vol. 38, no. 1, pp. 3—25. (In Russ.).

3. Gaev D. S., Pavlova L. M., Kuznecov G. D. Method of synthesizing nanosized structures by incongruent evaporation of alloys. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 2006, no. 4, pp. 47—51. (In Russ.).

4. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Processes of condensation of thin films. *Uspehi fizicheskih nauk*. 1998, vol. 168, pp. 1083—1116. (In Russ.).

5. Sharma J., Singh G., Thakur A. Preparation and characterization of SnSe nanocrystalline thin films. *J. Optoelectron. and Adv. Mater.* 2005, vol. 7, no. 4, pp. 2085—2094.

6. Schlaf R., Pettenkofer C., Jaegermann W. Band lineup of a  $SnS_2/SnSe_2/SnS_2$  semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy. J. Appl. Phys. 1999, vol. 85, pp. 6550—6556.

7. Demikhovskii V. Ya., Vugal'ter G. A. Fizika kvantovykh nizkorazmernykh struktur [Physics of quantum low-dimensional structures. *Moscow: Logos*, 2000. 250 p. (In Russ.).

#### УДК 621.315.592

### ФОРМИРОВАНИЕ СКВОЗНЫХ СТРУКТУР С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ТОЛСТЫХ ПЛАСТИНАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Электрохимическим травлением в растворах концентрированной плавиковой кислоты получены сквозные трехслойные структуры двух типов на пластинах монокристаллического кремния толщиной 500 мкм без применения дополнительных операций удаления монокристаллических слоев. Сквозная структура первого типа содержит крайние два слоя макропористого кремния толщиной 220-247,5 мкм с диаметром пор 7—10 мкм и средний слой мезопористого кремния толщиной 5-60 мкм с диаметром пор от 100 до 150 нм. Сквозная структура второго типа состоит из слоев макропористого кремния толщиной 250 мкм, смыкающихся в глубине пластины кремния посередине с образованием полостей размером 4-8 мкм. Разработана технология, которая позволяет более просто и надежно формировать монолитный каркас мембранно-электродного блока микротопливного элемента.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, микротопливный элемент, мембранно– электродный блок.

#### © 2013 г. В. А. Юзова, Ф. Ф. Меркушев, Е. А. Ляйком, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

#### Введение

Кремниевые технологии попрежнему занимают лидирующее место в микро- и наноэлектронике. По этой причине осуществляется поиск новых материалов и структур на основе кремния. На протяжении последних десятилетий интенсивно проводят исследования технологии получения и свойств пористого кремния. Интерес исследователей прежде всего связан с возможностью изготовления на пористом кремнии фотолюминесцентных приборов в видимой области спектра, а также газовых, жидкостных сверхчувствительных сенсоров. В настоящее время пористый кремний пытаются использовать для создания мембранно-электродного блока (МЭБ) микротопливных элементов (МТЭ), которые по своим характеристикам значительно превосходят литий-ионные источники питания и рассматриваются в качестве основных направлений энергетики будущего [1].

Работа микротопливного элемента с анодом и катодом из пористого кремния представлена схемой, изображенной на рис. 1 [2]. МТЭ с таким МЭБ работает следующим образом. Попадающий в элемент через пористый кремний водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода Н<sup>+</sup>. Затем в действие вступает специальная мембрана, исполняющая роль электролита в обычном аккумуляторе, которая примыкает к пористым слоям. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся на пористом аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода — положительный заряд на пористом катоде.

Известные конструкции МЭБ, например описанные в работе [2], сборные. Сборка МЭБ представляет собой сложную задачу и плохо сочетается с кремниевыми микромеханическими технологиями изготовления микронасосов для подачи водорода, воздуха и удаления воды. Поэтому разрабатывается идея создания каркаса монолитного мембранно-электродного блока на пористом кремнии [3]. Идея заключается в формировании на пластине кремния каркаса, состоящего из трех областей, обладающих различной пористостью. Крайние области макропористого кремния предназначены для транспорта газа и жидкости, а также играют роль электродов. Требования к этим областям сведены к наличию в них пор микрометровых размеров без существенных боковых ответвлений. На основе средней области мезопористого кремния создают проводящую протоны мембрану. Эта область должна обладать высокой пористостью. Трехслойную пористую структуру на пластине кремния стандартной толщины

Юзова Вера Александровна — профессор, кандидат техн. наук, e-mail: yuzovav@yandex.ru, Меркушев Федор Федорович — аспирант, Ляйком Евгений Андреевич — студент, Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79. формируют сквозной. Однако формирование толстых слоев пористого кремния сопряжено с большими технологическими трудностями [4]. Поэтому в обычных условиях электрохимическим травлением можно получить пористые слои, толщина которых не превышает 220 мкм [4, 5]. Вот почему авторам работ [2, 4, 5] удалось сформировать каркас монолитного электродного блока, который занимал лишь часть стандартной толщины (300 мкм) пластины кремния. Причем описанная в работе [4] технология состояла из смены трех последовательных режимов: получение макропористого, затем мезопористого и вновь макропористого кремния. Оставшуюся часть монокристаллического кремния удаляли механическим шлифованием или химическим травлением. Принципы микроминиатюризации МТЭ и обеспечение необходимой механической прочности МЭБ диктуют использование стандартных пластин кремния большей толщины.

Цель работы — изготовление каркаса монолитного МЭБ на пластине монокристаллического кремния толщиной 500 мкм, в частности разработка технологии формирования на такой пластине сквозной трехслойной структуры, состоящей из макро- и мезопористого кремния, без применения операций удаления монокристаллического слоя.

#### Образцы и методы исследования

Исходным материалом служила пластина монокристаллического кремния (100) толщиной 500 мкм (*n*-тип проводимости, удельное электрическое сопротивление  $\rho = 8 \pm 10$  Ом · см). Из нее вырезали образцы размером  $20 \times 15$  мм<sup>2</sup>, на которых электрохимическим травлением в растворах плавиковой кислоты формировали трехслойные структуры двух типов. Электрохимическое травление проводили одновременно с двух сторон в ячейке, схема которой представлена на рис. 2, при освещении торца образца лампой накаливания мощностью 250 Вт с расстояния 20 см через водную кювету в течение первых 15 мин. При формировании структуры первого типа травление осуществляли в два этапа:

– в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $H_2O$ : HF = 1 : 1 по объему) в течение 140—180 мин при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>;

— в водно-спиртовом растворе 48%—ной плавиковой кислоты ( $H_2O$ : HF:  $C_2H_5OH = 1:1:1$  по объему) в течение 60—90 мин при плотности тока 10 мA/см<sup>2</sup>.

При этом ячейку не разбирали и образец из ячейки не вынимали.

Для формирования структуры второго типа применяли только первый этап с увеличением времени травления до 210 мин. Во всех случаях травление осуществляли в морозильной камере, в которой температуру поддерживали на уровне 5 °С. Объемы электролитов были достаточными, чтобы предотвратить их истощение. Толщину слоев структур измеряли на микроинтерферометре МИИ-4 с видеокамерой КРС-S190SB1. Морфологию и размеры пор исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi ТМ-1000, просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JEM-2100.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

Все технологические режимы электрохимического травления кремния, использованные в работе, были подобраны в результате многочисленных предварительных экспериментов. При их проведении учитывали следующие известные факты. На одних и тех же исходных пластинах монокристаллического кремния в одинаковых электролитах и условиях освещения вариацией плотности тока и напряжения на электрохимической ячейке (электролизере) при анодировании можно получать слои с порами разной морфологии и, следовательно, с разной пористостью [6, 7]. То есть морфологические особенности и пористость полученных слоев зависят от выбора рабочей точки на вольт-амперной характеристике (ВАХ) процесса анодирования. Если рабочая точка выбирается на начальном участке (первый подъем) ВАХ при сравнительно низких значениях плотности тока и напряжения, то формируются слои первого морфологического типа, характеризующегося вет-



Рис. 1. Схема работы микротопливного элемента



Рис. 2. Схема ячейки для электрохимического травления кремния:

1 — катоды; 2 — пластина кремния (анод); 3 — омический контакт; 4 — электролит

вящимися «кактусообразными» порами [6], которые при длительном травлении образуют слои с высокой пористостью. Если процесс анодирования проводить при больших значениях плотности тока и напряжения (второй подъем на ВАХ, показывающий лавинный пробой и ионизацию примесей), то в пористых слоях поры получаются длинные, расположенные перпендикулярно к поверхности пластины (третий морфологический тип) [6]. При увеличении времени травления растет глубина пор и увеличивается их диаметр до тех пор, пока разделяющие их тонкие стенки не будут частично разрушены [8]. Чтобы не дать разрушиться стенкам между порами при длительном процессе анодирования, скорость травления сдерживали, снижая температуру электролита, т. е. проводя процесс травления в морозильной камере. Кроме того, при травлении с использованием высоких плотностей тока имеется опасность нагрева электролита и его испарения, а значит, изменения его концентрации во времени, что также требует снижения температуры процесса анодирования. В ходе проведения эксперимента было замечено, что понижение температуры среды, в которой происходит процесс электрохимического травления кремния, уменьшает боковое травление магистральных пор.

На рис. 3 представлены ВАХ образцов после электрохимического травления в разных электролитах, снятые по методике, описанной в работе [7]. Для получения слоев с широкими порами третьего морфологического типа процесс травления в водном растворе концентрированной HF (48 %) можно проводить при значительно меньшей плотности тока, чем в водно-спиртовом электролите. Кривая 1 на рис. 3 показывает, что рабочую точку на ВАХ для анодирования в водном электролите можно выбирать в диапазоне плотностей тока от 20 до 60 мА/см<sup>2</sup>. Однако при травлении с использованием плотности тока j = $= 60 \text{ мA/cm}^2$  электролит начинал кипеть через 30 мин даже при температуре 5 °C. На рис. 4 показаны два макропористых слоя, которые получены травлением в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты  $(H_2O: HF = 1: 1)$  в течение 60 мин при температуре 5 °С. Слой пористостью П<sub>3</sub> формировали при постоянном анодном токе j = 40 мA/см<sup>2</sup>, а слой пористостью  $\Pi_2$  — при j = 20 мA/см<sup>2</sup>. В обоих случаях электролиты не закипали, и их объем не уменьшался. Слой П<sub>3</sub> показывает поры большего диаметра, поэтому плотности тока, равной 40 мА/см<sup>2</sup>, отдавалось предпочтение. Экспериментальная проверка травления образца в водном электролите при постоянном анодном токе  $i = 40 \text{ мA/cm}^2$  в течение 240 мин и пониженной до 5 °С температуре окружающей среды показала, что электролит в течение столь длительного времени также не кипел, и его объем не изменялся.

Мезопористый слой с порами первого морфологического типа технологически легче формировать в водно-спиртовом электролите (см. рис. 3, кривая 2), так как в водном электролите диапазон плотностей



Рис. 3. ВАХ, снятые в процессе анодирования через 1 мин после начала процесса при стабилизированном анодном токе *j* = 20 мА/см<sup>2</sup> для различных составов электролитов: *1* — водный раствор HF(48 %) (1 : 1 по объему); *2* — водно-спиртовый раствор HF(48 %) (1 : 1 : 1 по объему)

тока, в котором возможно его получение, слишком узок, и плотность тока мала. На рис. 4 показан слой  $\Pi_1$ , полученный травлением в водно-спиртовом растворе 48%-ной плавиковой кислоты ( $H_2O$  : HF :  $C_2H_5OH = 1 : 1 : 1$ ) в течение 60 мин при плотности тока 10 мA/см<sup>2</sup>.

При указанных технологических режимах были сформированы две кремниевые трехслойные структуры с различной пористостью (рис. 5). Обе структуры занимали всю толщину пластины кремния и не содержали слоев монокристаллического кремния. Структура первого типа (см. рис. 5, *a*) состояла из двух крайних слоев макропористого кремния и среднего слоя мезопористого кремния. Толщину слоев макро– и мезопористого кремния варьировали, изменяя



Рис. 4. Микрофотография слоев пористого кремния:  $\Pi_1$  — мезопористый слой, полученный травлением в водно-спиртовом растворе 48%-ной плавиковой кислоты (H<sub>2</sub>O : HF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 1 : 1 по объему) при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>; П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> — макропористые слои, полученные травлением в водном растворе 48%-ной плавиковой кислоты (H<sub>2</sub>O : HF = 1 : 1 по объему) при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> (слой П<sub>2</sub>) и 40 мА/см<sup>2</sup> (слой П<sub>3</sub>). Время травления всех слоев 60 мин, температура окружающей среды 5 °C



Рис. 5. Типичные микрофотографии кремниевых структур: *а* — структура первого типа с мезопористым слоем; *б* — второго типа с полостями (1 — макропористые слои; *2* — мезопористый слой; *3* — область полостей)

время травления на каждом этапе. Удалось получить структуры первого типа с толщиной макропористого кремния 220—247,5 мкм и мезопористого слоя от 60 до 5 мкм. На рис. 5, *а* приведена микрофотография структуры первого типа с макропористыми слоями толщиной примерно 240 мкм, сформированными в течение 165 мин. Структура второго типа содержала с двух сторон макропористые слои, морфологически аналогичные слоям структуры первого типа. Эти слои смыкались в глубине образца примерно посередине пластины, образуя полости микрометровых размеров (см. рис. 5, б). Размер полостей также варьировали временем травления.

По данным электронно-микроскопических исследований диаметр пор в макропористых слоях составил в среднем 7—10 мкм, в мезопористом слое — 100—150 нм. Размеры полостей находились в диапазоне от 4 до 8 мкм в зависимости от времени травления.

Разработанная технология имеет преимущество перед описанной в работе [4] технологией. Во–первых, не потребовалось удалять каким–либо образом монокристаллический слой с толстой пластины кремния, что само по себе упростило технологический процесс. Во-вторых, имеется большая вероятность получения макропористых слоев одинаковой структуры, так как травление кремния с обеих сторон происходит в равных условиях. В технологии [4] три слоя получают последовательно, поэтому структура первого макропористого слоя будет существенно отличаться от структуры второго макропористого слоя, например из-за истощения электролита, его нагрева и т. п. В-третьих, в предложенной авторами технологии смена режимов осуществляется один раз, а в известной — два раза, что также усложняет процесс травления. Кроме того, технология двухстороннего травления монокристаллического кремния позволила получить толстые (порядка 250 мкм) макропористые слои, перекрывающие друг друга, с образованием внутренней области полостей (см. рис. 5, б), предназначенных для заполнения их твердым электролитом микротопливного элемента.

#### Заключение

Разработана технология, которая является развитием кремниевой технологии получения сквозных структур с различной пористостью. Электрохимическим травлением в растворах плавиковой кислоты (48 %) получены сквозные трехслойные структуры двух типов на пластинах монокристаллического кремния толщиной 500 мкм без применения дополнительных операций удаления монокристаллических слоев. Это стало возможным за счет использования длительного двухстороннего электрохимического травления образцов монокристаллического кремния при снижении температуры окружающей среды до 5 °С. Сквозная структура первого типа содержала крайние два слоя макропористого кремния толщиной 220—247,5 мкм с диаметром пор 7—10 мкм и средний слой мезопористого кремния толщиной 5-60 мкм с диаметром пор 100—150 нм. Толщины слоев варьировали временем травления. Изменение пористости слоев регулировали одновременным снижением плотности тока и заменой состава электролита. Сквозная структура второго типа состояла из слоев макропористого кремния толщиной 250 мкм, смыкающихся в глубине пластины кремния посередине с образованием полостей размером 4-8 мкм. Описанная технология более просто и надежно формирует монолитный каркас мембранно-электродного блока микротопливного элемента.

#### Библиографический список

1. **Гринберг, В. А.** Микротопливные элементы: современное состояние и перспективы развития / В. А. Гринберг, А. М. Скундин // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 9. – С. 1027—1043.

2. Забродский, А. Г. Микро– и нанотехнологии для портативных топливных элементов / А. Г. Забродский, С. А. Гуревич, В. М. Кожевин, Е. В. Астрова, А. А. Нечитайлов, О. М. Сресели, Е. И. Теруков, М. Е. Компан // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 2. – С. 54—59.

3. **Pichonat, T.** New proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells / T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, D. A. Hauden // Chem. Eng. J. - 2004. - V. 101. - P. 107-111. 4. Астрова, Е. В. Кремниевые технологии для микротопливных элементов / Е. В. Астрова, А. А. Нечитайлов, А. Г. Забродский // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 2. – С. 60—65.

5. Астрова, Е. В. Исследование деформаций и дефектов кристаллической решетки, возникающих при окислении макропористого кремния / Е. В. Астрова, В. В. Ратников, А. Д. Ременюк, И. Л. Шульпина // ФТП. – 2002. – Т. 36, вып. 9. – С. 1111—1121. 6. **Бучин, Э.Ю.** Влияние режимов обработки на морфологию и оптические свойства пористого кремния *n*-типа / Э.Ю. Бучин, А. В. Постников, А. В. Проказников, В. Б. Световой, А. Б. Чурилов // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, вып. 1. – С. 60—65.

7. **Бучин, Э. Ю.** Управление морфологией пористого кремния *n*-типа / Э. Ю. Бучин, А. В. Проказников //ПЖТЭ. – 1997. – Т. 23, вып. 6. – С. 80—84.

 Горячев, Д. Н. О механизме образования пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели //ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130—1134.

Работа выполнена по плану развития Сибирского федерального университета (СФУ).

Статья поступила в редакцию 17 октября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 8–12.

#### Formation of Cross–Cutting Structures with Different Porosity on Thick Silicon Wafers

Yuzova Vera Aleksandrovna\* — Professor, e-mail: yuzovav@yandex.ru; Merkushev Fedor Fedorovich\* — Posgraduate Student, e-mail: fedor-murkushev@mail.ru, Lyaykom Eugene Andreevich\* — student

\*Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Ave., 79.

**Abstracts.** Through three–layered structure has been formed on silicon wafers 500 microns thick by electrochemical etching in a solution of hydrofluoric acid without using additional deletions monocrystalline layers. The resulting structures are divided into two types. The first type pass–through structure comprises two outermost macroporous silicon layers 220–247,5 microns thick with a pore diameter 7–10 microns and an average mesoporous silica layer 5–60 microns thick with a pore diameter of 100–150 nm. The second type pass–through structure includes macroporous silicon layer 250 microns thickness, interlocking in the depth of the silicon wafer to form a cavity the size of 4–8 microns. The developed technology will allow forming monolithic structures of membrane–electrode assembly microfuel elements in an easier and more reliable manner.

**Key words:** porous silicon, electrochemical, microfuel element, membrane-electrode unit.

#### References

1. Grinberg V. A., Skundin A. M. Microfuel cells: Modern state and future development. *Elektrohimiya*. 2010, vol. 46, no. 9, pp. 1027—1043. (In Russ.)

2. Zabrodskii A. G., Gurevich S. A., Kozhevin V. M., Astrova E. V., Nechitailov A. A., Sreseli O. M., Terukov E. I., Kompan M. E. Micro- and nanotechnologies for portable fuel cells. *Al'ternativnaya energetika i ekologiy.* 2007, no. 2, pp. 54—59. (In Russ.)

3. Pichonat T., Gauthier–Manuel B., Hauden D. A. New proton–conducting porous silicon membrane for small fuel cells. *Chem. Eng. J.*, 2004, vol. 101, pp. 107–111.

4. Astrova, E. V., Nechitailov A. A., Zabrodskii A. G. Silicon technologies for micro fuel cells. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya*. 2007, no. 2, pp. 60—65. (In Russ.)

5. Astrova E. V., Ratnikov V. V., Remenyuk A. D., Shul'pina I. L. Research of deformations and the defects of a crystal lattice arising at oxidation of macroporous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2002, vol. 36, iss. 9, pp. 1111—1121. (In Russ.)

6. Buchin E. Yu., Postnikov A. V., Prokaznikov A. V., Svetovoi V. B., Churilov A. B. Influence of modes of processing on morphology and optical properties of porous silicon of n-type. *Pis'ma* v zhurnal tekhnicheskoi fiziki. 1995, vol. 21, iss. 1, pp. 60—65. (In Russ.)

7. Buchin, E. Yu., Prokaznikov A. V. Management of morphology of porous silicon of n-type. *PZhTE*, 1997, vol. 23, iss. 6, pp. 80—84. (In Russ.)

8. Goryachev, D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. About the mechanism of formation of porous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2000, vol. 34, iss. 9, pp. 1130—1134. (In Russ.)

Acknowledgements: The work is done in accordance with the development plan of the Siberian Federal University (SFU).

Received Oct. 17, 2012

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

УДК 621.318

# ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЛАЗЕРНУЮ СТОЙКОСТЬ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2014 г. А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева\* Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, \*Волгоградский государственный архитектурно–строительный университет, Волгоград, Россия

Представлены результаты исследования влияния примеси на разрушение под действием лазерного излучения щелочно-галоидных кристаллов на примере монокристаллов KCI, легированных Sr. Совокупность экспериментальных данных объяснена с помощью фотохимической модели лазерного разрушения. Сделано предположение. что примесные рассеивающие центры представляют собой крупные агрегаты примесно-вакансионных диполей. Состояние примеси контролировали методом рассеяния света. Под действием лазерного облучения в примесных центрах протекают фотохимические реакции, накопление продуктов которых приводит к разрушению кристаллов. Обнаружена корреляция между концентрацией примеси в равновесном состоянии примесных агрегатов и концентрацией центров, инициирующих разрушение. Показано, что при лазерном облучении образуются анионные вакансии в местах скопления примесей и происходит накопление F-центров с дальнейшим формированием коллоидных квазиметаллических частиц, на которых и происходит пробой образца. Методом ЭПР-спектроскопии обнаружены коллоидные частицы с квазиметаллическими свойствами.

Ключевые слова: лазерная стойкость, щелочно-галоидные кристаллы, примесные центры, рассеяние света, ЭПР-спектры, фотохимическая модель. Широкая область прозрачности щелочно-галоидных кристаллов обусловливает их применение в оптике. Отсюда интерес к их механической прочности, которая повышается с введением щелочноземельных примесей, и к влиянию этих примесей на оптическое качество кристалла, в частности оптическую стойкость.

Цель работы — исследование механизма образования структурных дефектов под действием лазерного облучения легированных щелочно-галоидных кристаллов.

#### Методика эксперимента

В ходе экспериментальных исследований оптической стойкости проводили измерения порогов оптического разрушения монокристаллов хлористого калия с щелочно-земельными примесями стронция, кальция и бария на волне излучения одномодового рубинового лазера. Для контроля состояния примеси в кристалле применяли метод рассеяния света [1, 2]. Оценки показали, что концентрация рассеивающих центров в кристалле с содержанием 0,1 % (мол.) при средних размерах центров в несколько десятых долей микрометра колеблется в зависимости от температуры обработки от 10<sup>9</sup> до 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>. Дефекты с такой концентрацией с большой вероятностью попадают в объем каустики и могут инициировать разрушение.

Посвящается памяти Марианны Петровны Шаскольской,

которая являлась идейным вдохновителем данных исследований.

Порог разрушения определяли с одной вспышки по 100— 120 имп. (рис. 1). Каждому импульсу соответствовал новый, ранее не подвергавшийся облучению участок образца, независимо от того, произошло или нет разрушение. По полученным данным строили распределение вероятности разрушения в зависимости от интен-

Блистанов Александр Алексеевич — профессор, Кугаенко Ольга Михайловна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: crystalxxi@misis.ru, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4; Васильева Лидия Анатольевна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, 400074, Россия, Волгоград, ул. Академическая, д. 1.



Рис. 1. Форма импульса излучения лазера (20 нс/дел.)

сивности в каустике P(I). Концентрацию дефектов, инициирующих разрушение, можно оценить из экспериментальных зависимостей вероятности пробоя от интенсивности лазерного излучения по методике, предложенной в работе [3].

Пробой имеет место, если в область каустики, где  $I \ge I_{\rm II}$ , объемом V попадает хотя бы один дефект с порогом разрушения  $I_{\rm II}$ . Тогда вероятность разрушения [3] можно рассчитать по формуле

$$P(I) = 1 - \exp(-nV), \tag{1}$$

где *n* — средняя концентрация дефектов, инициирующих разрушение.

Сравнение теоретических зависимостей (1) с полученными экспериментально позволяет оценить среднюю концентрацию дефектов, инициирующих оптическое разрушение.

Каждую точку на графике рассчитывали по 10—15 имп. облучения в достаточно узком интервале интенсивностей как отношение числа импульсов, вызвавших разрушение, к общему количеству импульсов облучения в данном интервале.

Оценки концентрации центров, инициирующих оптическое разрушение, проведенные по экспериментальным зависимостям  $P(I/I_{\rm m})$  (где  $I_{\rm m}$  — минимальное значение интенсивности лазерного излучения, вызывающего разрушение образца) дают для исследованных образцов значения от  $10^8$  до  $10^{10}$  см $^{-3}$ при увеличении содержания примеси от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-1</sup> % (мол.). На рис. 2 приведены зависимости *P*(*I*/*I*<sub>п</sub>) для некоторых образцов KCl с примесью стронция. Полученная концентрация центров превышает предел растворимости примеси. Примесь в этих кристаллах находилась в равновесном состоянии распада твердого раствора. Состояние примеси задавали описанной выше термообработкой и контролировали методом рассеяния света. Наблюдается хорошая корреляция между концентрацией примеси в равновесном состоянии достаточно крупных агрегатов размером 0,2—0,4 мкм и концентрацией центров, инициирующих разрушение. Аналогичные результаты получены и для кристаллов KCl с щелочно-земельными примесями Pb, Ba и Ca.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить, если предположить, что во всех образцах, содержащих примесные рассеивающие центры, реализуется один и тот же механизм лазерного разрушения, а примесные рассеивающие центры являются дефектами, инициирующими оптическое разрушение в этих кристаллах. Тогда растворение примесных рассеивающих центров должно привести к повышению оптической стойкости кристалла.

Нагревание кристалла до высоких температур (650 °C) приводит к растворению примесных рассеивающих центров, о чем свидетельствует падение интенсивности рассеяния света до уровня фона. После выдержки образцов при температуре 650 °C в течение 1,5—2 ч образцы вынимали из печи и подвергали закалке на воздухе до комнатной температуры. Закалка образцов KCl : Sr от 650 °C приводила к тому, что порог оптического разрушения для легированных (с концентрацией стронция  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  % (мол.)) образцов повышался до значений, характерных для нелегированных кристаллов (рис. 3). Повышение порога в легированном кристалле в этом случае связано с раство-



Рис. 2. Зависимости вероятности разрушения от относительной интенсивности лазерного излучения для кристалла KCI : Sr с различным содержанием примеси и концентрацией центров, инициирующих разрушение: *a* — *C* = 1,23 · 10<sup>-2</sup> % (мол.), концентрация центров — 6 · 10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup>; *б* — 1,7 · 10<sup>-2</sup> % (мол.), 2 · 10<sup>-9</sup> см<sup>-2</sup>; *b* — 0,1 % (мол.), 10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>



Рис. 3. Зависимость порога оптического разрушения от концентрации примеси Sr в кристаллах KCI : Sr, закаленных от 650 °C. Точка, соответствующая концентрации 10<sup>-4</sup> % (мол.), относится к нелегированному кристаллу KCI, общее содержание неконтролируемых примесей в котором составляет ≈10<sup>-4</sup> % (мол.)

рением примесных выделений. В таких закаленных от высоких температур образцах примесь находится в неравновесном состоянии — в виде твердого раствора и мелких примесно-вакансионных комплексов «*Me*<sup>2+</sup> — катионная вакансия» (рис. 4, *a*).

#### Результаты и их обсуждение

Примесные рассеивающие центры, которые могут представлять собой крупные агрегаты примесновакансионных диполей, не являются поглощающими дефектами, но под действием лазерного излучения в них протекают фотохимические реакции, накопление продуктов которых может приводить к разрушению.

Исследование ЭПР-спектров легированных щелочно-земельными примесями образцов хлористого калия [4], показало, что облучение лазерными импульсами допороговой (не превышающей порога оптического разрушения) интенсивности приводит к появлению в кристаллах парамагнитных H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>центров, которые представляют собой примесновакансионные комплексы, захватившие V<sub>k</sub>-центр (Cl<sub>2</sub>-центр), т. е. релаксированную дырку (см. рис. 4, б). В  $H_D M e^{2+}$ -центре  $Cl_2^-$ -центр ориентирован в кристаллографическом направлении [110]. Известно, что  $H_D M e^{2+}$ -центр распадается на  $V_k$ -центр, ион примеси и анионную вакансию. При распаде H<sub>D</sub>Me<sup>2+</sup>центра Cl<sub>2</sub>-центр переориентируется в направлении [100], занимая катионную вакансию. При этом образуется анионная вакансия — α-центр (см. рис. 4, в). Для смещения галоида в катионную вакансию важно соотношение радиусов катиона и аниона, в кристалле КСІ это возможно. Дефектность катионной подрешетки переходит в дефектность анионной, а на свободной анионной вакансии образуется F-центр.

Процессы накопления продуктов фотохимических реакций, аналогичные описанным в работе [5], могут протекать за время действия одного импульса наносекундной длительности, приводящего к разрушению в области фокуса, особенно при условии, что в эту область попадает примесный рассеивающий центр.

Образование анионных вакансий в местах скопления примесей приводит к образованию и накоплению F-центров с дальнейшим формированием коллоидных частиц, на которых и происходит пробой образца при лазерном облучении. Известно, что образование первичных структурных дефектов происходит во время действия лазерного импульса за пикосекундные промежутки времени из генерируемых лазерным излучением электронно-дырочных пар следующим образом. Дырки автолокализуются с образованием  $V_k$ -центров за время  $10^{-13}$  с [6]. Время жизни релаксированной дырки (V<sub>к</sub>-центра ) составляет вследствие диффузии из облучаемого объема порядка 10<sup>-3</sup> с [7]. Поэтому при наличии в облучаемом объеме примесных центров процесс захвата V<sub>к</sub>-центров примесно-вакансионными диполями должен преобладать над процессом миграции дырок из облучаемого объема. В течение лазерного импульса происходит образование вторичных структурных дефектов —  $H_D M e^{2+}$ -центров, которые распадаются с образованием α-центров (анионных вакансий), а также F- и F-центров в результате захвата свободных электронов α-центрами. α-центры притягиваются кулоновскими силами к F-центрам с формированием агрегатных центров из двух и более F-центров, которые служат основой для образования коллои-



Рис. 4. Схема образования в поле лазерного луча анионных вакансий в местах скопления щелочно–земельных примесей:

*a* — примесно-вакансионный комплекс «*Me*<sup>2+</sup> — катионная вакансия»; *б* — примесно-вакансионный комплекс
 H<sub>D</sub>*Me*<sup>2+</sup>-центр, захвативший релаксированную дырку — V<sub>k</sub>-центр; *в* — распад H<sub>D</sub>*Me*<sup>2+</sup>-центра на V<sub>k</sub>-центр, ион примеси и анионную вакансию α; ○ — ионы хлора Cl<sup>-</sup>;
 ■ — ионы K<sup>+</sup>; ■ — *Me*<sup>2+</sup>; ■ — электрон; × — катионная вакансия

дов. Процессы миграции требуют времени, поэтому продукты фотохимических реакций не успевают мигрировать из облучаемого объема за время длительности импульса.

Коллоидные частицы с квазиметаллическими свойствами были обнаружены методом ЭПРспектроскопии в облученных лазерными импульсами допороговой интенсивности кристаллах хлористого калия при исследовании природы дефектов, возникающих под действием лазерного излучения [4]. Причем размеры коллоидных частиц, оцененные по ЭПР-спектрам по степени асимметричности линии и температурной зависимости глубины скин-слоя, в легированных щелочно-земельными примесями кристаллах KCl составляют 400—500 нм, что на порядок выше, чем в нелегированных. Для последних оценки размеров коллоидных частиц из измерения времени релаксации по ширине линии дают 30-50 нм, а по форме линии — значения менее глубины скин-слоя, т. е. менее 100 нм.

#### Заключение

Установлено, что процессы накопления структурных дефектов под действием лазерного излучения идут более эффективно в легированных щелочно– земельными примесями кристаллах щелочных галоидов, что связано с влиянием этих примесей на образование анионных вакансий.

Обнаружено, что размеры рассеивающих центров, оцененные из измерений рассеяния света, в легированных кристаллах составляют 0,2—0,4 мкм, а в нелегированных — менее 0,2 мкм. То есть по порядку величины они совпадают с размерами образующихся при накопительных процессах коллоидов — 0,4—0,5 мкм и менее 0,1 мкм соответственно.

Анализ совокупности экспериментальных данных показал, что места скоплений щелочно– земельной примеси являются теми дефектными областями, на которых происходит пробой под действием лазерного излучения.

#### Библиографический список

1. **Бектурганов, К.** Рассеяние света кристаллами хлористого калия / К. Бектурганов, А. А. Блистанов, М. П. Шаскольская // ФТТ. – 1974. – Т. 16, № 4. – С. 1036—1038.

2. Блистанов, А.А. Определение геометрических параметров примесных центров методом рассеяния света / А. А Блистанов, О. М. Кугаенко, Ф. С. Чуб // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 2. – С. 310—314.

3. **Бебчук, А. С.** Оптический пробой кристаллов KCl на локализованных состояниях / А. С. Бебчук, С. Ф. Уланов // ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2198—2200.

4. Васильева, Л. А. Природа дефектов, возникающих в кристаллах хлористого калия под действием лазерного облучения допороговой интенсивности / Л. А. Васильева, И. А. Горн, О. М. Кугаенко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 1998. – № 4. – С. 23—26.

5. **Блистанов, А. А.** Накопление лазерного повреждения в хлориде калия / А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева // Там же. – 1998. – № 3. – С. 39—43.

6. **Braunlich, P. F.** The role of laser–induced primary defect formation in optical breakdown of NaCl / P. F. Braunlich, G. Brost, A. Schmid, P. J. Kelly // IEEE J. Quantum Electronics. – 1981. – V. QE–17, N 10. – P. 2034–2041.

7. Larson, L. A. Emission of Cl atoms from NaCl during  $V_k$ -center decomposition / L. A. Larson, T. Oda, P. F. Braunlich, J. T. Dickinson // Solid State Commun. – 1979. – V. 32. – P. 347–351.

Статья поступила в редакцию 14 октября 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 13–16.

# Effect of Sr Impurity on Optical Damage of Crystalline Potassium Chloride

**Blistanov Alexander Alekseevich**<sup>1</sup> — Professor; **Kugayenko Olga Mikhaelovna**<sup>1</sup> — Candidate of Physico–Mathematical Sciences, Senior Research Associate, e-mail: crystalxxi@misis.ru; **Vasilyeva Lydia Anatolyevna**<sup>2</sup> — Candidate of Physico–Mathematical Sciences, Associate Professor.

<sup>1</sup>National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, 119049, Moscow, Leninskiy prospekt 4; <sup>2</sup>Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, 400074, Russia, Volgograd, Akademicheskaya St., 1.

Abstracts. This paper reports results on the effect of Sr impurity on damage of crystalline potassium chloride under exposure to laser irradiation. The experimental data are accounted for using the photochemical model of laser damaging. We assume that the light scattering impurity centers are in the form of large aggregates of impurity/vacancy dipoles. The state of the impurity was monitored using light scattering. Under laser irradiation, photochemical reactions occur in the impurity centers, and the accumulating products of these reactions damage the crystals. We have found a correlation between the concentration of the impurity in the equilibrium impurity aggregates and the concentration of the damage initiating centers. We show that laser irradiation produces anion vacancies in impurity agglomeration areas and causes accumulation of F centers followed by the formation of colloidal quasimetallic particles on which specimen breakdown occurs. EPR spectroscopy revealed colloidal particles having quasimetallic properties.

Key words: laser resistance, alkali halide crystals – impurity centers, light scattering, EPR spectra – photochemical model.

#### References

1. Bekturganov K., Blistanov A. A., Shaskol'skaya M. P. Light dispersion by crystals of chloride potassium. *Fizika tverdogo tela*. 1974, vol. 16, no. 4, pp. 1036—1038. (In Russ.).

2. Blistanov A. A., Kugaenko O. M., Chub F. S. Determination of geometrical parameters of the impurity centers by a method of dispersion of light. *Kristallografiya*. 1979, vol. 24, iss. 2. pp. 310—314. (In Russ.).

 Bebchuk A. S., Ulanov S. F. Optical breakdown of crystals of KCl on the localized conditions. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1981, vol. 51, no. 10, pp. 2198—2200. (In Russ.).
 4. Vasil'eva L. A., Gorn I. A., Kugaenko O. M. The nature of the

4. Vasil'eva L. A., Gorn I. A., Kugaenko O. M. The nature of the defects arising in crystals of chloride potassium under the influence of laser radiation of prethreshold intensity. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics.* 1998, no. 4, pp. 23—26. (In Russ.).

5. Blistanov A. A., Kugaenko O. M., Vasil'eva L. A. Accumulation of laser damage in potassium chloride. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 1998, no. 3, pp. 39–43. (In Russ.).

6. Braunlich, P. F., Brost G., Schmid A., Kelly P. J. The role of laser-induced primary defect formation in optical breakdown of NaCl. *IEEE J. Quantum Electronics*. 1981, vol. QE-17, no. 10, pp. 2034-2041.

7. Larson, L. A., Oda T., Braunlich P. F., Dickinson J. T. Emission of Cl atoms from NaCl during Vk–center decomposition. *Solid State Commun.* 1979, vol. 32, pp. 347—351.

Received Oct. 14, 2013

#### УДК 621.315

### ПОЛИМЕРНО-ПОЛИМОРФОИДНАЯ ПРИРОДА СТАРЕНИЯ СТЕКЛА

© 2014 г. В. С. Минаев, Н. М. Парфенов\*, С. П. Тимошенков, В. В. Калугин, Л. П. Батюня, Д. Ж. Мукимов Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия, \*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

На основе концепции полимернополиморфоидного строения стекла и стеклообразующей жидкости (В. С. Минаев, 1987 г.) проведен анализ экспериментальных данных, раскрывающих природу старения стекла. Показано, что стеклообразующее вещество представляет собой сополимер, состоящий из нанофрагментов структуры (полиморфоидов) различных полиморфных модификаций (ПМ) данного вещества, не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка).

Выявлено, что процесс и степень старения стекла влияют на свойства стекла, включая изменение энтальпии, проявляющееся в экзо-и эндотермических эффектах, наблюдаемых на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии, нагреваемого и охлаждаемого стекла. Установлено, что физико-химической сущностью процесса старения стекла является процесс превращения полиморфоидов высокотемпературной ПМ (ВТПМ) в полиморфоиды низкотемпературной ПМ (НТПМ), заканчивающийся при определенных условиях кристаллизацией НТПМ.

Ключевые слова: полиморфизм, полиморфоид, нанофрагмент, сополимеризация, старение стекла, ближний порядок, промежуточный порядок.

# Современное понимание проблемы старения стекла

Несмотря на наличие большого количества экспериментов, связанных с изучением стекла и, в частности, его старения, совершенно справедлив вывод, сделанный в 2010 г. в работе [1]: «Мы еще далеки от понимания, как происходит старение стекла».

Под старением любого материала подразумевают изменение во времени характеристик этого материала, важных для его эксплуатации (функционирования) [2]. Надежно установлено, что стекла всех типов подвергаются физическому старению, т. е. медленной структурной релаксации с сопутствующим изменением свойств. Процесс релаксации протекает быстрее при температурах, близких к температуре стеклованиям T<sub>g</sub> [3]. С физико-химической стороны процесс старения сродни процессу отжига стекла, поскольку в обоих случаях неупорядоченная неравновесная система меняет свою структуру, стремясь к минимуму энергии [2].

Кинетика низкотемпературного (намного ниже  $T_{\rm g}$ ) физического старения стекла по всем имеющимся данным, начиная с Дж. Джоуля (изучал старение стекла, наблюдая с 1844 по 1882 г. подъем нулевой точки термометра [4]), описывается простым экспоненциальным законом [5, 6]. Моделирование кинетики физического старения стекол, подтверждаемого измерением теплоемкости и термическими измерениями после отжига ниже  $T_{\rm g}$ , было осуществлено в работе [7].

Количественная теория старения стекла, хорошо согласующаяся с экспериментом, была развита С. В. Немиловым [2, 5, 6]. Процесс старения протекает в течение экстремально длительного релаксационного времени: дни, годы, десятилетия (пример измерений Дж. Джоуля [4]). Рассчитанное экстраполированное время структурной релаксации при температуре окружающей среды (~293 K) составляет от 10<sup>25</sup> до 10<sup>52</sup> лет [8].

Процесс старения может осуществляться только в разупорядоченных системах. Большое внимание в последнее десятилетие уделено процессу старения стекла в работах П. Булчанда и его сотрудников [1, 9, 10]. Двух– и трехкомпонентные составы в системах Ge—Se, As—Se, Ge—P—Se и др. подразделяют на «мягкие» (слабосжатые с  $n_c < 3$ , где  $n_c$  — количество «связевых» ограничений на атом), «жесткие» (сильносжатые

Минаев Виктор Семенович<sup>1</sup> — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, Парфенов Николай Миронович<sup>2</sup> — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: pnm334@mai.ru, Тимошенков Сергей Петрович<sup>1</sup> — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, Калугин Виктор Владимирович<sup>1</sup> — доктор техн. наук, профессор, Батюня Людмила Павловна<sup>1</sup> доктор техн. наук, профессор, Мукимов Дамир Жамилович<sup>1</sup> — инженер-конструктор. <sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 1244698, Россия, Москва, Зеленоград, проезд 4806, стр. 5; <sup>2</sup>Московский авиационный институт (национальный исследо

вательский университет), 125993, Россия, Москва, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4.

с  $n_c > 3$ ) и «промежуточные» фазы ( $n_c = 3$ ) [1, 11]. Нереверсивный тепловой поток, измеряемый в стеклах с помощью модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**), характеризует энтальпию стекла. В «мягких» и «жестких» стеклах нереверсивный поток при  $T < T_g$  равномерно уменьшается — стекло стареет. Для стекол «промежуточных» фаз этот поток почти исчезает. Стеклование в «промежуточных фазах» почти полностью термически реверсивно, и старение в них не наблюдается [12].

В работе [10] определены граничные составы, отделяющие в системе Ge—Se «промежуточную фазу» от «мягкой» и «жесткой» фаз: «промежуточная фаза» находится в пределах 20 % < x < 26 %. Эти данные согласуются с данными авторов работ [13—15], также занимающихся исследованием проблем старения стекол.

В системе  $As_x Se_{100-x}$  [16] «промежуточная фаза» лежит в интервале 29 % < x < 37 % ( $\Delta x = 8$  %) у стекол, старевших в течение 3 нед. В результате 8-летнего старения  $\Delta x$  уменьшилось до 7 % [1].

В работе [14] сделан следующий вывод: отсутствие физического старения — наиболее подходящий критерий для идентификации «самоорганизующейся фазы» (термины «самоорганизующаяся фаза», «промежуточная фаза» и «окно реверсивности» эквивалентны).

Перечисленные факты и теоретические соображения, как и результаты других исследований, выявляют лишь отдельные физические и химические особенности стеклообразного состояния и его релаксации, связанные со старением стекла. Задачей данной работы является выявление физико-химической сущности процесса старения стекла.

#### Полимерно–полиморфоидная структура и старение стекла

Анализ проблемы старения стекла в данной работе проводится на основе концепции полимернополиморфоидного строения стекла, первоначально носившей название: «концепция полимерного полиморфно-кристаллоидного строения стекла» [17—19]. Эта концепция является частным случаем более общей концепции полимерного наногетероморфного строения некристаллического вещества, включающей в рассмотрение системы, содержащие более одного компонента [18]:  $GeS_2$ —S,  $As_2Se_3$ —Se, Ge—As—Se, SiO<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>O и др. В соответствии с этой концепцией индивидуальное химическое вещество (ИХВ) в стеклообразном состоянии есть сополимер полиморфоидов — нанофрагментов структуры различных полиморфных модификаций (ПМ) кристаллического вещества, не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка), но обладающих ближними и промежуточными порядками этих модификаций. Взаимопревращение полиморфоидов различных ПМ и изменение их концентрационного соотношения (КСП) в стеклообразующей жидкости и стекле под влиянием внешних воздействий и времени является физико-химической сущностью изменения их структуры и свойств в процессе релаксации, вплоть до кристаллизации в ту или иную ПМ в соответствии с конкретной реализацией равновесия:

$$(T, P, Ph, H, t, \ldots)$$
  
$$A_k + B_1 + C_m + \ldots + Z_x \rightleftharpoons A_p + B_q + C_r + \ldots + Z_y, (1),$$

где *A*, *B*, *C*, *Z* — полиморфоиды различных ПМ данного вещества, концентрации которых *k*, *1*, *m*, *p*, *q*, *r*, ... *x*, *y* изменяются в зависимости от условий: температуры *T*, давления *P*, облучения Ph, магнитного поля *H*, времени *t* и др. [17—19].

КСП различных ПМ является фундаментальной физико-химической характеристикой — интегральным внутренним параметром неравновесной термодинамической системы [17, 18], определяющим ее строение и все свойства ИХВ, и в том числе используемые в ранее предложенных внутренних параметрах, таких как структурная температура, объем, энтропия, коэффициент термического расширения и др. [20].

На основании анализа работ по стеклообразующим Se, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, BeCl<sub>2</sub> и др. в работе [19] сделан вывод о наличии в стеклообразующей жидкости полиморфоидов как высокотемпературной, так и низкотемпературной ПМ (ВТПМ и НТПМ соответственно), а также раскрыт механизм образования в расплаве полиморфоидов НТПМ. Сополимеризация полиморфоидов ВТПМ и НТПМ при охлаждении и релаксации расплава является основой процесса стеклования, препятствующей кристаллизации охлаждаемого расплава. Процесс стеклования — двуединый процесс сополимеризации-деполимеризации стеклообразующего вещества: сополимеризации полиморфоидов ВТПМ и НТПМ во всем диапазоне стеклования и деполимеризации полиморфоидов НТПМ в интервале от T<sub>m</sub> (температура плавления) до Т<sub>g</sub> вследствие их нестабильности в этом интервале, а также деполимеризации полиморфоидов ВТПМ ниже  $T_{\rm g}$  в соответствии с их нестабильностью в этом интервале. Параллельно с процессом деполимеризации выше T<sub>g</sub> идет процесс превращения полиморфоидов HTПМ  $\rightarrow$  BTПМ, и ниже  $T_g$  — процесс превращения полиморфоидов  $BT\Pi M \rightarrow HT\Pi M$ . Эти процессы являются аналогом процессов полиморфного превращения в кристаллическом веществе, а температура T<sub>g</sub>, необоснованно заменившая температуру Таммана  $T_{\rm w}$  (температуру изгиба на зависимости «свойство — температура» [21]), является аналогом T<sub>tr</sub> — температуры полиморфного взаимопревращения ВТПМ  $\rightleftharpoons$  НТПМ в кристаллическом веществе. Поэтому в работе [19] ее предложено называть вместо T<sub>g</sub> температурой реверса направления взаимопревращения полиморфоидов



Рис. 1. Обобщенная схема процессов релаксации конденсированного стеклообразующего вещества [19]

ВТПМ  $\rightleftharpoons$  НТПМ и обозначать как  $T_{w-rev}$  (рис. 1). Это обозначение подчеркивает приоритет Таммана в обнаружении и применении данной температуры, а также ее истинную физико-химическую сущность. В то же время истинная температура стекловании температура превращения вязкотекучей жидкости в твердое хрупкое стеклообразное состояние —  $T_g$ Таммана ( $T_{g(T)}$ ) находится ниже его  $T_w$ , т. е. «современной»  $T_g$  [19].

Процесс релаксации, протекающий выше T<sub>g</sub>, или правильнее, T<sub>w—rev</sub>, называют процессом α-релаксации или первичного стеклования [20].



Рис. 2. Типичные кривые ДСК при охлаждении и нагревании пленок α–Se [22]:

r — скорость нагревания; q — скорость охлаждения

Вязкость охлаждаемого вещества при этом изменяется от ~10<sup>8</sup> до ~10<sup>12,3</sup> Па · с (см. рис. 1). Его структурной сущностью (наряду с сополимеризацией) полиморфоидов различных ПМ является превращение полиморфоидов НТПМ → ВТПМ. Процесс релаксации ниже «Tg» (так будем обозначать далее современную  $T_{\rm g}$ , или, точнее,  $T_{\rm w-rev}$ ) ассоциируется обычно с β-релаксацией, или вторичным стеклованием, при котором вязкость охлаждаемого вещества изменяется от ~10<sup>12,3</sup> до ~10<sup>15—16</sup> Па · с [20] (см. рис. 1). Этот процесс представляет собой, как уже было сказано выше, процесс превращения полиморфоидов ВТПМ → НТПМ и ведет к накоплению в стекле полиморфоидов НТПМ, т. е. к процессу старения стекла и (при определенных условиях) к его кристаллизации в НТПМ.

При охлаждении стеклообразующего вещества при температурах ниже  $T_{w-rev}$  (« $T_g$ ») наблюдается экзоэффект превращения полиморфоидов ВТПМ  $\rightarrow$ НТПМ (рис. 2) [22], аналогичный по своей сущности экзоэффекту превращения ПМ в кристаллическом веществе [19]. Именно этот эффект (уменьшающийся по интенсивности с понижением температуры) и является причиной уменьшения энтальпии стекла в процессе старения ниже  $T_{w-rev}$  (« $T_g$ ») [1, 3] и увеличения содержания в стекле полиморфоидов НТПМ. При нагреве этого стекла в процессе ДСК наблюдается эндотермический эффект превращения полиморфоидов НТПМ  $\rightarrow$  ВТПМ, фиксируемый при  $T_{w-rev}$  [22].



Рис. 3. ДТА стеклообразного селена [23]

В быстрозакаленном свежеприготовленном селене при его нагревании (рис. 3 [23]) эндоэффекта не наблюдается, поскольку в стекле не образовано достаточное количество полиморфоидов НТПМ, которые при нагреве дают эндоэффект в процессе превращения в полиморфоиды ВТПМ [19]. И только после отжига в течение нескольких дней при температуре 24 °C появляется эндотермический пик превращения накопившихся полиморфоидов НТПМ в полиморфоиды ВТПМ при *T*<sub>w—rev</sub>.

Пик превращения полиморфоидов НТПМ  $\rightarrow$  ВТПМ увеличивается с увеличением времени отжига, т. е. с накоплением полиморфоидов НТПМ. Аналогичная причина приводит к увеличению теплоемкости  $C_{\rm p}$  в области « $T_{\rm g}$ » ( $T_{\rm w-rev}$ ) при нагревании стеклообразного селена в зависимости от времени отжига при 300,4 К [24] (рис. 4).

В последние годы появился еще один аргумент в пользу правоты Г. Таммана и истинности его  $T_{\sigma}(T)$ . Это обнаружение предэндоэффекта (другие наименования: предэндотерма или суб-*T*<sub>g</sub>-эндотерма) на кривых нагревания ДСК, который был рассмотрен в работе [25], и находящегося обычно на 10-70 °С ниже «T<sub>g</sub>» (T<sub>w—rev</sub>) [1]. Физико-химическая сущность предэндоэффекта полностью совпадает с физикохимической сущностью процессов при  $T_{g}(T)$ , описанных в работах [21, 26, 27] и связанных с превращением твердого хрупкого стекла в вязкотекучую жидкость [19]. То есть температура предэндоэффекта есть не что иное, как температура  $T_g(T)$  — таммановская температура превращения твердого хрупкого стекла в вязкотекучую жидкость. Отсюда понятно, почему в таких стеклах, как Ge—Se и Ge—As—Se с увеличением времени старения (от 4 нед. до 1 г. для Ge<sub>16</sub>Se<sub>84</sub> и от 6 мес. до 3 лет для Ge<sub>13</sub>As<sub>13</sub>Se<sub>74</sub>) предэндоэффект сдвигается в сторону более высоких температур [14] (рис. 5). По-видимому, физико-химическая сущность этого явления проста. В процессе старения в стеклах уменьшается количество богатых энтальпией полиморфоидов ВТПМ и увеличивается число полиморфоидов НТПМ с меньшей энтальпией. Чем



Рис. 4. Изменение теплоемкости стеклообразного селена в области температуры стеклования в зависимости от времени отжига *t* при 300,4 К [24]: 1 — *t* = 5 мин; 2 — 40; 3 — 66; 4 — 180; 5 — 675; 6 — 2450



Рис. 5. Модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия стекол Ge<sub>16</sub>Se<sub>84</sub> (*a*, *δ*) и Ge<sub>13</sub>As<sub>13</sub>Se<sub>74</sub> (*b*, *r*). Показана эволюция предэндоэффекта (пред-*T*<sub>g</sub> эндотермы) и зависимости от времени: в «мягком» стекле Ge<sub>16</sub>Se<sub>84</sub> температура пред-*T*<sub>g</sub> эндотермы увеличивается при старении, в стекле «промежуточной» фазы Ge<sub>13</sub>As<sub>13</sub>Se<sub>74</sub> это увеличение мало или отсутствует [1]

больше в стеклах полиморфоидов НТПМ с пониженной энтальпией, тем больше нужно энергии, т. е. нужна более высокая температура для разрыва химических связей в стекле при его превращении из твердого в вязкотекучее состояние. В результате предэндоэффект сдвигается в область повышенных температур.

При нагревании быстрозакаленных (не состарившихся) стекол в них появляется экзотермический эффект, предшествующий температуре реверса полиморфоида  $T_{w-rev}$  — «современной»  $T_g$ . Быстрозакаленное стекло обогащено перешедшими из расплава полиморфоидами ВТПМ. Нагревание этого сплава при сканировании в интервале ниже « $T_g$ » ( $T_{w-rev}$ ), где ВТПМ неустойчива (см. рис. 1), ведет к превращению полиморфоидов ВТПМ в устойчивые здесь полиморфоиды НТПМ — превращению, сопровождающемуся экзоэффектом.

В замечательном эксперименте В. Людвига [28] (рис. 6) показано, что чем больше скорость охлаждения стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (т. е. чем больше в нем полиморфоидов ВТПМ), тем больше экзоэффект их превращении в НТПМ при проведении дифференциального термического анализа (ДТА) нагреваемого стекла. В медленно охлажденном стекле (как в работах [1, 28]) экзоэффекта не наблюдается, стекло здесь состарилось: большая часть полиморфоидов ВТПМ уже превратилась в полиморфоиды НТПМ при охлаждении стекла [19].

Таким образом, физико-химическая сущность процесса старения стекла связана с его полимерно-полиморфоидной природой и проявляется при температуре ниже  $T_{w-rev}$  (« $T_g$ ») в виде процесса превращения полиморфоидов ВТПМ в полиморфоиды НТПМ.



Рис. 6. Зависимость формы и положения кривых ДТА стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> от скорости охлаждения [28]: 1 — 0,5 °C/c; 2 — 10; 3 — 20

Все указанное выше относится к однокомпонентным стеклам, т. е. к ИХВ, находящимся в стеклообразном состоянии. Для стекол, число компонентов в которых более одного, в частности для стекол двухкомпонентных, например в системах GeS<sub>2</sub>—S, GeSe<sub>2</sub>—Se, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Se и др., концепция полимерно-полиморфоидного строения в чистом виде применима только к содержащимся в этих системах ИХВ (S, Se, GeS<sub>2</sub>, GeSe<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и др.). Составы стекол, находящихся между ИХВ (например Ge<sub>25</sub>S<sub>25</sub>, Ge<sub>10</sub>Se<sub>90</sub>, As<sub>30</sub>Se<sub>70</sub> и др.), анализируют в рамках более общей концепции полимерного наногетероморфного строения и релаксации стеклообразующего вещества [18].

В каждой такой двойной системе существуют области составов, в которых при равномерном распределении компонентов в стекле не образуется полиморфоидов ни одного из ИХВ [18, 19]. Промежуточный порядок, характеризующий ту или иную ПМ в полиморфоиде одного ИХВ, разбивается на ближние и смешанные ближние порядки компонентами другого ИХВ.

Каковы же размеры полиморфоидов? Каковы размеры связанного с ними промежуточного или среднего порядка?

Промежуточный, или средний порядок (**ПП**, **СП**), очевидно, имеет размеры промежуточные между ближним и дальним порядком. То есть ПП должен быть меньше минимального дальнего порядка (**ДП**). Таковым обладает фрагмент кристаллического вещества, состоящий из двух рядом стоящих элементарных ячеек кристаллической решетки (**ЭЯКР**). Этот фрагмент еще обладает трансляционной симметрией: одна ячейка может быть транслирована и совмещена с другой, рядом стоящей. Таким образом, ПП должен иметь размеры, хотя бы по одной из кристаллографических осей, меньшие двух ЭЯКР.

Каковы размеры этого ПП? Параметры ЭЯКР составляют следующие значения [29]:

 для гексагонального селена a = 0,43656 нм, c = 0,49590 нм;

 – для моноклинного α–Se — a = 0,9064 нм, c = = 0,1156 нм;

 – для моноклинного β–Se — a = 1,285 нм, b = = 0,807 нм, c = 0,931 нм.

Таким образом, максимальные размеры двух ЭЯКР моноклинного  $\beta$ -Se равны 1,285 × 2 = 2,570 нм. Но полиморфоид должен быть меньше на длину химической связи Se—Se, равную для Se<sub>8</sub> 0,232 нм [30]. Таким образом, самый большой полиморфоид селена составляет 2,570 – 0,232 = 2,338 нм.

В составах стекол, в которых отсутствуют полиморфоиды (бесполиморфоидные составы), естественно, отсутствуют и структурно-полиморфоидные превращения ВТПМ ⇒ НТПМ, связанные с различными ПМ. В этих составах не наблюдаются термические эффекты, связанные с этими превращениями экзоэффект для ВТПМ → НТПМ и эндоэффект для НТПМ  $\rightarrow$  ВТПМ. То есть в этих составах не должно быть и температур, фиксирующих эти эффекты, в частности температуры  $T_{w-rev}$  («современная» « $T_g$ »). В этих составах нет старения (см., например, работу [12]), так как нет характерного для процесса старения превращения полиморфоидов ВТПМ  $\rightarrow$ НТПМ. Не может протекать в них и обратное превращение НТПМ  $\rightarrow$  ВТПМ. Таким образом, составы, не содержащие полиморфоидов различных ПМ, не способны стареть и кристаллизоваться ни в НТПМ, ни в ВТПМ.

В двойных системах бесполиморфоидные составы — это составы, промежуточные между составами, содержащими полиморфоиды одного и другого ИХВ, например полиморфоиды GeSe<sub>2</sub> (или As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), с одной стороны, и Se — с другой, в стеклообразующей системе GeSe<sub>2</sub>—Se (или As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—Se). В работах [1, 12, 13, 15] бесполиморфоидным составам соответствуют «промежуточные (самоорганизующиеся) фазы», или «окна реверсивности».

#### Заключение

Впервые выявлено, что физико-химической сущностью процесса старения охлаждаемого стеклообразующего вещества ниже  $T_{w-rev}$  является превращение полиморфоидов ВТПМ в полиморфоиды НТПМ (ВТПМ  $\rightarrow$  НТПМ), сопровождающееся уменьшением энтальпии вещества и заканчивающееся, в случае достаточного времени старения, кристаллизацией низкотемпературной модификации.

В многокомпонентных, в частности бинарных, стеклах в определенной области между составами ИХВ наблюдаются составы, в которых отсутствуют полиморфоиды ИХВ. Это промежуточные бесполиморфоидные составы, которым не свойственны экзо– и эндоэффекты, связанные с взаимопревращением полиморфоидов различных ПМ, и, как результат, в них отсутствует явление старения стекла.

#### Библиографический список

1. **Ping, Chen.** Long term aging of selenide glasses: evidence of sub–Tg endotherms and pre–Tg exotherms / Ping Chen, P. Boolchand, D. G. Georgiev // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – P. 065104.

2. **Немилов, С. В.** Физическое старение силикатных стекол при комнатной температуре: общие закономерности как основа теории и возможность априорного расчета скорости / С. В. Немилов // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 6. – С. 737—767.

3. **Moynihan, C. T.** Physical aging of heavy metal fluoride glasses — sub–Tg enthalpy relaxation in a  $ZrF_4$ —Ba $F_2$ —La $F_3$ —Al $F_3$  glass / C. T. Moynihan, A. J. Bruce, D. L. Gavin, S. R. Loehr, S. M. Opalka // Polymer Eng. and Sci. – 1984. – V. 24, N 14. – P. 1117—1122.

4. Joule, J. P. Observations on the alteration of the freezingpoint in thermometers / J. P. Joule // The Scientific Papers of J. P. Joule. – London : Taylor and Francies, 1887. – V. 1. P. 558—559.

5. Nemilov, S. V. Ageing kinetics and internal friction of oxide glasses / S. V. Nemilov // Glass Sci. Technol. – 2005. – V. 78, N $\,$  6. – P. $\,269{--}278.$ 

6. **Немилов, С. В.** Релаксационные процессы в неорганических расплавах и стеклах: модель упругого континуума как перспективная основа описания вязкости и электропроводности / С. В. Немилов // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 315—351. 7. **De Bolt, M. A.** Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data / M. A. De Bolt, A. J. Easteal, P. B. Macedo, C. T. Moynihan // J. Amer. Ceram. Soc. – 1976. – V. 59, N 1—2. – P. 16—21.

8. **Nemilov, S. V.** Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state / S. V. Nemilov – Boca Raton (USA); Ann Arbor (USA); London; Tokio: CRC Press, 1995. – 213 p.

9. **Boolchand**, **P.** Nature of glass transition in chalcogenides / P. Boolchand, D. G. Georgiev, M. Micolaut // J. Optoelectron. Adv. Mat. – 2002. – V. 4, N 4. – P. 823—836.

10. **Boolchand, P.** Evidence for the intermediate phase in chalcogenide glasses / P. Boolchand, W. J. Bresser, D. G. Georgyiev, J. Wang, J. Wells // Phase Transitions and Molecular Network. – Cambridge: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001. – P. 65–84.

11. **Boolchand, P.** Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses / P. Boolchand, D. G. Georgiev, B. Goodman // J. Optoelectron Adv. Mater. -2001. - V.3, N 3. - P.703.

12. **Boolchand, P.** Glass homogeneity precursive to self-organization / P. Boolchand, S. Bhosle, K. Gunasekera, K. Vignarooban, S. Chacraborty // Ibid. – 2011. – V. 13, N 11–12. – P. 1353.

13. **Golovchak, R.** Experimental verification of the reversibility window concept in binary As—Se glasses subjected to a long-term physical aging / R. Golovchak, H. Jain, O. Spotyuk, A. Kozdras, A. Saiter, J.-M. Saiter // Physical Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 014202–1—014202–6.

14. **Shpotyuk**, **O**. Reversibility windows in selenide–based chalcogenide glasses / O. Shpotyuk, M. Hyla, V. Boyko, R. Golovchak // Physica B. – 2008. – V. 403. – P. 3830–3837.

15. **Головчак, Р.** Физическое старение халькогенидных стекол / Р. Головчак, С. Козюхин, А. Коздрас, О. Шпотюк, В. М. Новоторцев // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1012— 1015.

16. **Georgiev, D.G.** Rigidity transitions and molecular structure of  $As_x Se_{1-x}$  glasses / D. G. Georgiev, P. Boolchand, M. Micolaut // Physical Rev. B. - 2000. - V. 62, N 14. - P. R9228—R9231.

17. **Минаев, В. С.** Стеклообразные полупроводниковые сплавы / В. С. Минаев. – М.: Металлургия, 1991. – 407 с.

18. **Minaev, V. S.** Concept of polymeric polymorphous–crystalloid structure of glass and chalcogenide systems: Structure and relaxation of liquid and glass / V.S. Minaev // In.: Semiconducting Chalcogenide Glass I. Semiconductors and semi–metals. – Amsterdam ; N.–Y. ; Tokio : Elsevier Academic Press., 2004. – V. 78. P. 139–179.

 Minaev, V. S. Some features of the glass transition process by the example of chalcogenide glass systems / V. S. Minaev, S. P. Timoshenkov, V. V. Kalugin // J. Optoelectron. Adv. Materials. - 2011. - V. 13, N 11-12. - P. 1393-1399.

20. **Мазурин, О. В.** Стеклование / О. В. Мазурин. – Ленинград : Наука, 1984. – 158 с.

21. Тамман, Г. Стеклообразное состояние / Г. Тамман. – Ленинград; Москва: ОНТИ. Главная редакция общетехнической литературы, 1935.

22. Kasap, S. O. Thermal, mechanical and electrical relaxation phenomena in a–Se films / S. O. Kasap, B. Polischuk, V. Aiyah, S. Jannacopulos // J. Non–Cryst. Solids. – 1989. – V. 114. – P. 49–51.

23. **Gobrecht, H.** Impurities in selenium — detection and influence on physical properties. In: The Physics of Selenium and Tellurinm. Proc. Intern. Symp. / H. Gobrecht. – Oxford ; London ; N.–Y. ; Paris: Pergamon Press, 1969. – P. 87—102.

24. Stephens, R. B. Relaxation effects in glassy selenium / R. B. Stephens // J. Non-Cryst. Solids. - 1976. - V. 20. - P. 75.

25. **Yue**, **Y**. Features of the relaxation in hyperquenched inorganic glasses during annealing / Y. Yue // Phys. Chem. Glass. – 2005. – V. 46, N 4. – P. 354—358.

26. Winter–Klein, A. Evolution de la viscosite du verre en fonction de la temperature / A. Winter–Klein // Verres et refractaiers. – 1953. – N 4. – P. 217–227.

27. **Немилов, С. В.** В кн.: Физико–химические основы производства оптического стекла / С. В. Немилов. – Ленинград : Химия, 1976. – С. 235—250.

 Ludwig, W. Studies on the thermal characterization of vitreous chalcogenides / W. Ludwig // J. Thermal Analysis. – 1975.
 - V. 8. - P. 75.

29. **Чижиков, Д. М.** Селен и селениды / Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. – М. : Наука, 1964.

30. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993.

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 17–23.

#### Polymer–polymorphoid Nature of the Glass Aging Process

*Minaev Victor Semenovich*<sup>1</sup> — Chief Scientific Officer, Doctor of Science, Professor; *Parfenov Nikolai Mironovich*<sup>2</sup> — Docent, Ph.D., e-mail: pnm334@mai.ru; *Timoshenkov Sergey Petrovich*<sup>1</sup> — Head of Department, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: spt@miee.ru; *Kalugin Victor Vladimirovich*<sup>1</sup> — Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: viktor118@mail.ru; *Batyunya Ludmila Pavlovna*<sup>1</sup> — Head of the Department, Doctor of Technical Sciences, Professor; *Mukimov Damir Zhamilovich*<sup>1</sup> — Engineer, e-mail: damir@ mukimov.com.

<sup>1</sup>National Research University of Electronic Technology, 1244698, Russia, Moscow, Zelenograd, proezd 4806, building 5; <sup>2</sup>The Moscow Aviation Institute (National Research University), 125993, Russia, Moscow, Volokolamsk highway, house 4

**Abstract.** Based on the concept of polymeric–polymorphous structure of glass and glassforming liquid (Minaev, 1987) experimental data have been analyzed revealing the nature of glass aging. We show that the glass forming substance is a copolymer consisting of structural nano–fragments (polymorphoids) in different polymorphous modifications (PM) of the material having no translational symmetry (long–range order). The study revealed that the process and degree of glass aging influences the properties of glasses, including a change in enthalpy, manifested in the exothermic and endothermic effects observed in thermograms of differential scanning calorimetry of heated and cooled glasses. We have shown that the physicochemical essence of aging is the transformation of polymorphoids from high–temperature PM (LTPM) into low–temperature PM (LTPM) which results, under certain conditions, in LTPM crystallization.

**Key words:** polymorphism, nanofragment, copolymerization, glass aging, near order, intermediate order.

#### References

1. Ping Chen, Boolchand P, Georgiev D. G. Long term aging of selenide glasses: evidence of sub-Tg endotherms and pre-Tg exotherms. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010, vol. 22, pp. 065104.

2. Nemilov S. V. Physical aging of silicate glasses at the room temperature: general regularities as basis of the theory and possibility of aprioristic calculation of speed. *Fizika i khimiya stekla*. 2000, vol. 26, no. 6, pp. 737–767. (In Russ.)

3. Moynihan C. T., Bruce A. J., Gavin D. L., Loehr S. R., Opalka S. M. Physical aging of heavy metal fluoride glasses — sub–Tg enthalpy relaxation in a  $ZrF_4$ —BaF<sub>2</sub>—LaF<sub>3</sub>—AlF<sub>3</sub> glass. *Polymer Eng. and Sci.* 1984, vol. 24, no. 14, pp. 1117—1122.

4. Joule J. P. Observations on the alteration of the freezingpoint in thermometers. *The Scientific Papers of J. P. Joule*. London: Taylor and Francies, 1887. Vol. 1, pp. 558—559.

5. Nemilov S. V. Ageing kinetics and internal friction of oxide glasses. *Glass Sci. Technol.* 2005, vol. 78, no. 6, pp. 269—278.

6. Nemilov S. V. Relaxation processes in inorganic melts and glasses: An elastic continuum model as a promising basis for the description of the viscosity and electrical conductivity. *Fizika i khimiya stekla*. 2010, vol. 36, no. 3, pp. 315—351. (In Russ.)

7. De Bolt M. A., Easteal A. J., Macedo P. B., Moynihan C. T. Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data. J. Amer. Ceram. Soc. 1976, vol. 59, no 1–2, pp. 16—21.

8. Nemilov S. V. Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state. *Boca Raton (USA); Ann Arbor (USA); London; Tokio: CRC Press*, 1995. 213 p.

9. Boolchand P, Georgiev D. G., Micolaut M. Nature of glass transition in chalcogenides. J. Optoelectron. Adv. Mat. 2002, vol. 4, no. 4, pp. 823—836.

10. Boolchand P., Bresser W. J., Georgyiev D. G., Wang J., Wells J. Evidence for the intermediate phase in chalcogenide glasses. *Phase Transitions and Molecular Network*. Cambridge, Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001. pp. 65—84.

11. Boolchand P., Georgiev D. G., Goodman B. Discovery of the intermediate phase in chalcogenide glasses. *J. Optoelectron Adv. Mater.* 2001, vol. 3, no. 3, pp. 703.

12. Boolchand P., Bhosle S., Gunasekera K., Vignarooban K., Chacraborty S. Glass homogeneity precursive to self-organization. J. Optoelectron Adv. Mater. 2011, vol. 13, no. 11–12, pp. 1353.

13. Golovchak R., Jain H., Spotyuk O., Kozdras A., Saiter A., Saiter J.–M. Experimental verification of the reversibility window concept in binary As—Se glasses subjected to a long-term physical aging. *Physical Rev. B.* 2008, vol. 78, pp. 014202–1—014202–6.

14. Shpotyuk O., Hyla M., Boyko V., Golovchak R. Reversibility windows in selenide–based chalcogenide glasses. *Physica B*. 2008, vol. 403, pp. 3830–3837.

15. Golovchak R., Kozyukhin S., Kozdras A., Shpotyuk O., Novotortsev V. M. Physical aging of halkogenidny glasses. *Neorganicheskie materialy*. 2010, vol. 46, no. 8, pp. 1012—1015. (In Russ.)

16. Georgiev D. G., Boolchand P., Micolaut M. Rigidity transitions and molecular structure of  $\mathrm{As}_x\mathrm{Se}_{1-x}$  glasses. *Physical Rev. B.* 2000, vol. 62, no. 14, pp. R9228—R9231.

17. Minaev V. S. Stekloobraznye poluprovodnikovye splavy [The vitreous semiconductor alloys]. *Moscow: Metallurgiya*, 1991. 407 p. (In Russ.)

18. Minaev V. S. Concept of polymeric polymorphous–crystalloid structure of glass and chalcogenide systems: Structure and relaxation of liquid and glass. *In.: Semiconducting Chalcogenide Glass I. Semiconductors and semi–metals*. Amsterdam; N.–Y.; Tokio: Elsevier Academic Press., 2004. Vol. 78, pp. 139–179.

19. Minaev V. S., Timoshenkov S. P., Kalugin V. V. Some features of the glass transition process by the example of chalcogenide glass systems. J. Optoelectron. Adv. Materials. 2011, vol. 13, no. 11–12, pp. 1393—1399.

20. Mazurin O. V. Steklovanie [Vitrification]. *Leningrad: Nauka*, 1984. 158 p. (In Russ.)

21. Tamman G. Stekloobraznoe sostoyanie [The vitreous state]. Leningrad; Moskva: ONTI. Glavnaya redaktsiya obshchetekhnicheskoi literatury, 1935. (In Russ.)

22. Kasap S. O., Polischuk B., Aiyah V., Jannacopulos S. Thermal, mechanical and electrical relaxation phenomena in a–Se films. *J. Non–Cryst. Solids.* 1989, vol. 114, pp. 49—51.

23. Gobrecht H. Impurities in selenium — detection and influence on physical properties. *In: The Physics of Selenium and Tellurinm. Proc. Intern. Symp.* Oxford; London; N.–Y.; Paris: Pergamon Press, 1969. Pp. 87—102.

24. Stephens R. B. Relaxation effects in glassy selenium. J. Non-Cryst. Solids. 1976, vol. 20, pp. 75.

25. Yue Y. Features of the relaxation in hyperquenched inorganic glasses during annealing. *Phys. Chem. Glass.* 2005, vol. 46, no. 4, pp. 354—358.

26. Winter-Klein A. Evolution de la viscosite du verre en fonction de la temperature. *Verres et refractaiers*. 1953, no. 4, pp. 217— 227.

27. Nemilov S. V. In: Fiziko–khimicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla [In: Physical and chemical bases of production of optical glass]. *Leningrad: Khimiya*, 1976. Pp. 235—250. (In Russ.)

28. Ludwig W. Studies on the thermal characterization of vitreous chalcogenides. J. Thermal Analysis. 1975, vol. 8, pp. 75.

29. Chizhikov D. M., Schastlivyi V. P. Selen i selenidy [Selenium and selenit]. *Moscow: Nauka*, 1964. (In Russ.)

30. Emsli Dzh. Elementy [Elements]. *Moscow: Mir*, 1993. (In Russ.)

Received Sep. 14, 2012

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

УДК 539.26:621.315.592

# ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ, СОЗДАННЫЕ ДИСЛОКАЦИЯМИ НЕСООТВЕТСТВИЯ

#### © 2013 г. Е. М. Труханов, А. В. Колесников, И. Д. Лошкарев Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

Для границы раздела (ГР) произвольной ориентации (hkl) впервые получено выражение, устанавливающее взаимосвязь между параметром несоответствия эпитаксиальной гетеросистемы f, числом дислокационных семейств, участвующих в процессе снятия напряжений несоответствия, линейными плотностями дислокаций несоответствия (ДН) каждого семейства, а также значениями проекций краевых компонент векторов Бюргерса ДН на ГР. Для получения выражения рассмотрены дальнодействующие поля нормальных и сдвиговых напояжений, возникающие в приповерхностном слое эпитаксиальной пленки. Сформулированы критерии оптимального и неоптимального протекания релаксационного процесса снятия напряжений несоответствия. Для ГР (001) и (111) обсуждена проблема уменьшения плотности пронизывающих дислокаций при введении пересекающихся ДН, имеющих одинаковые векторы Бюргерса (Г-образных ДН). Показано, что эффективная генерация таких ДН возможна только на начальной стадии релаксационного процесса, поскольку сопровождается увеличением уровня дальнодействующих сдвиговых напряжений.

Ключевые слова: кремний, германий, дальнодействующие напряжения, дислокации несоответствия, оптимальная и неоптимальная релаксация.

#### Введение

На заре исследований дислокаций несоответствия (ДН) Дж. Мэтьюзом была предложена формула [1, 2]

$$D = \frac{b^{\rm e}}{f},\tag{1}$$

характеризующая зависимость междислокационного расстояния D в полностью пластически релаксированной гетеросистеме от параметра несоответствия f и проекции краевой составляющей вектора Бюргерса на границу раздела *b*<sup>е</sup>. Однако ни в указанных работах, ни в последующих публикациях по теории ДН различных исследователей не было рассмотрено влияние ориентации границы раздела (**ГР**) на зависимость D от  $b^{e}$ и f. Выражение (1) по умолчанию практически до настоящего времени использовали при анализе равновесной дислокационной ГР произвольной ориентации. Так, например, в работах [3-5] оно было применено для анализа дислокационной ГР (111). Только в 2011—2012 гг. было показано [6, 7],

что в случае дислокационной ГР (111) необходимо использовать формулу

$$D = \frac{3}{2} \frac{b^{\rm e}}{f},\tag{2}$$

а в случае ГР произвольной ориентации (*hkl*) — формулу [8]

$$\sum_{k=1}^{n} \left( \frac{b_k^{\rm e}}{D_k} \right) = 2f. \tag{3}$$

Здесь *п* — число дислокационных семейств, участвующих в релаксационном процессе;  $D_k$  и  $b_k^{e}$  — соответствующие k-му семейству междислокационное расстояние и краевая проекция вектора Бюргерса на ГР. Корректность формулы (2) была проверена при анализе как экспериментальных работ авторов [6, 7], так и литературных данных [3, 5]. В работах [6, 7] было продемонстрировано, что анализы, выполненные с использованием формул (1) и (2) приводят к радикально отличающейся интерпретации зарегистрированных дислокационных картин. Как будет показано ниже, формулы (1) и (2) являются частными случаями выражения (3). Ниже представлен разверну-

**Труханов Евгений Михайлович** — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: trukh@isp.nsc.ru, *Колесников Алексей Викторович* — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, *Лошкарев Иван Дмитриевич* — кандидат физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН*, 630090, Россия, Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 13. тый анализ вопросов, кратко рассмотренных в работе [8]. Протекание релаксационного процесса может быть как оптимальным, так и неоптимальным. В первом случае приповерхностный слой пленки является полностью ненапряженным, однако во втором случае он содержит поле чисто сдвиговых напряжений. Одной из задач предлагаемой статьи является получение математического выражения, позволяющего различать указанные случаи релаксации. Цель работы также включает анализ напряженного состояния полупроводниковых гетеросистем с ГР типа (001) и (111). Рассмотрено влияние распространенных в технологической и экспериментальной практике вариантов введения ДН на уровень напряжений и энергию гетеросистемы, а также на структурное состояние эпитаксиальной пленки. Предполагается, что слои системы имеют кристаллические решетки типа алмаза или сфалерита.

# Выражение для плотности дислокаций несоответствия

Примем, что в исходном псевдоморфном состоянии (когда в ГР отсутствуют ДН) эпитаксиальная пленка является однородной по площади и толщине. Тогда, как показано в работе [9], для изотропного приближения тонкой пленки на толстой подложке создаваемое в пленке поле напряжений несоответствия описывается тензором, содержащим всего две отличные от нуля компоненты:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -2Gf\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right).$$

Здесь G — модуль сдвига; v — коэффициент Пуассона. В диадной записи [8, 10] тензор напряжений несоответствия можно записать как

$$\sigma_{\rm HH} = -2Gf\left[\frac{1+\nu}{1-\nu}\right](ii+jj).$$
 (4)

В гетеросистеме с кристаллической решеткой типа алмаза или сфалерита напряжения несоответствия снимаются, как правило, ДН, скользящими в плоскостях типа {111} и имеющими вектор Бюргерса типа (a/2) < 110 >. Это происходит в рамках 12 дислокационных систем скольжения, которые показаны в таблице, представленной для ГР (001) и (111). Обозначим вектор Бюргерса *k*-го дислокационного семейства  $b_k$ , а его винтовую компоненту —  $b_k^{s}$ . В соответствии с обозначениями, введенными в формулу (3), будем также использовать параметры  $b_k^{e}$  и  $D_k$ . Если для *k*-го семейства ДН, которое параллельно оси 0У, расстояние  $D_k$  меньше толщины пленки h, то, как показано в работе [11], это семейство формирует в верхнем слое пленки дальнодействующие нормальные напряжения (ДаНН), равные

$$\sigma_{xx} = \frac{2Gb_k^e}{D_k(1-v)}.$$
(5)

Впервые аналогичное выражение (отличающееся на коэффициент 2) установлено в работе [12], где рассмотрена дислокационная граница между двумя полубесконечными однородными кристаллами. Отметим, что ни в монографии [12], ни в последующих работах не рассмотрена вторая компонента нормальных напряжений  $\sigma_{yy}$ , формируемая семейством ДН, параллельным оси 0Ү. По аналогии с выражением

Параметры семейств 60°–ных дислокаций несоответствия, залегающих в границах раздела (001) и (111) гетеросистем с кристаллической решеткой алмаза и сфалерита

Nº	Данные о семействах дислокаций		Ориентация границы раздела				
	Плоскость скольжения	Направление вектора Бюргерса	Тип винтовой составляющей	Направление дислокационной линии	Тип винтовой составляющей	Направление дислокационной линии	
1	(111)	[101]	Для (001)		Для (111)		
1			Левая	[110]	Правая	$[1\overline{1}0]$	
2	(111)	[011]	Правая	[110]	Левая	[110]	
3	$(\overline{1}\overline{1}1)$	[110]	—	—			
4	(111)	[110]	_	_	Левая	[101]	
5	(111)	[011]	Левая	[110]	Правая	[101]	
6	(111)	[101]	Правая	[110]	—	—	
7	(111)	[110]	_	_			
8	(111)	[101]	Левая	[110]	Любая	Произвольное	
9	(111)	[011]	Правая	[110]			
10	(111)	$[0\overline{1}1]$	Левая	[110]			
11	(111)	[101]	Правая	[110]	Левая	$[01\overline{1}]$	
12	(111)	[110]	_	_	Правая	$[01\overline{1}]$	
<b>Примечание.</b> Принято, что параметр решетки пленки превышает параметр подложки. В противном случае типы вин- товых составляющих дислокаций надо изменить на противоположные.							

<u>25</u>

для компоненты **σ**<sub>уу</sub>, создаваемой одиночной прямолинейной дислокацией [12, 13], для рассматриваемого случая семейства эквидистантных ДН получим

$$\sigma_{yy} = \frac{2\nu G b_k^{\rm e}}{D_k (1-\nu)}.$$
 (6)

Выражения (5) и (6) позволяют записать тензор ДаНН, создаваемых *k*-м семейством ДН, которые параллельны оси 0*Y*:

$$\sigma_{\mathbf{k}(\mathbf{n})} = \frac{2Gb_k^{\mathrm{e}}}{D_k(1-\nu)} (\mathbf{i}\mathbf{i} + \nu\mathbf{j}\mathbf{j}).$$
(7)

Если обсуждаемое семейство ДН содержит также винтовую составляющую  $b_k^s$ , то дополнительно возникает поле дальнодействующих сдвиговых напряжений, тензор которых равен

$$\sigma_{\mathbf{k}(\mathbf{c}\mathbf{x})} = \frac{2Gb_k^s}{D_k} (\mathbf{i}\mathbf{j} + \mathbf{j}\mathbf{i}).$$
(8)

Полный тензор дальнодействующих напряжений **о**<sub>k</sub>, создаваемых *k*-м семейством ДН, можно записать как

$$\sigma_{\mathbf{k}} = \frac{2Gb_{k}^{\mathrm{e}}}{D_{k}(1-\nu)} (\mathbf{i}\mathbf{i}+\nu\mathbf{j}\mathbf{j}) + \frac{2Gb_{k}^{\mathrm{s}}}{D_{k}} (\mathbf{i}\mathbf{j}+\mathbf{j}\mathbf{i}).$$
(9)

Пусть в ГР введено n дислокационных семейств, каждое из которых характеризуется параметрами  $D_k$ ,  $b_k^e$  и  $b_k^s$ , причем  $1 \le k \le n$ . Обозначим через Dнаибольшее из всех  $D_k$ . Согласно работам [12, 14], существует такой линейный параметр L > D, что при L < h в верхнем слое пленки глубиной h—Lвозникает однородное поле дальнодействующих напряжений. Однако в расположенном вблизи ГР слое толщиной L все компоненты напряжений распределены неоднородно. Значение параметра L в литературе не определено. По-видимому, значение L несущественно превышает величину D.

Пусть толщина пленки h достигла значения, когда все n семейств формируют дальнодействующие поля. Если сумма всех этих n полей, каждое из которых определяется формулой (9), полностью компенсирует напряжения несоответствия, то выполняется

$$\sum_{k=1}^{n} \sigma_{k} = -\sigma_{\text{\tiny HH}}, \qquad (10)$$

и верхний слой эпитаксиальной пленки растет полностью ненапряженным. Такой вариант релаксации напряжений псевдоморфной пленки является оптимальным. Для суммирования тензоров  $\sigma_k$  их следует привести к общей системе координат путем поворота вокруг нормали в ГР (ось 0*Z*). При повороте тензора первая инварианта напряжений ( $\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$ ) сохраняется [15]. Поэтому сумма первых инвариант тензоров  $\sigma_k$  равна взятой с обратным знаком первой инварианте тензора (4), т. е. 4Gf(1 + v)/(1 - v). В результате получим выражение (3), впервые представленное в работе [8].

При выводе формулы (3) использовали не равенство тензоров  $\Sigma \sigma_{\mathbf{k}}$  и  $-\sigma_{\mathbf{n}\mathbf{h}\mathbf{h}}$ , а равенство их первых инвариант. Поэтому при выполняетия уравнения (3) равенство (10) может как выполняться, так и не выполняться. Если оно не выполняется, то приведенный к главным направлениям тензор напряжений приповерхностного слоя пленки глубиной (h - L) можно записать как  $\sigma_{\mathbf{u},\mathbf{c}} = \sigma_{\mathbf{u},\mathbf{c}}(\mathbf{i}\mathbf{i} - \mathbf{j}\mathbf{j})$ , где  $\sigma_{\mathbf{u},\mathbf{c}}$  — величина напряжений чистого сдвига этого приповерхностного слоя. Если выполняется формула (3), но не выполняется формула (9), то такой вариант релаксации напряжений псевдоморфной пленки является неоптимальным.

Авторами установлено, что  $\sigma_{\text{ч.с}} = 0$ , если выполняется

$$\sum_{k=1}^{n} \left( \frac{1}{D_k} \right) \left( b_k^{\mathrm{e}} \sin 2\alpha_k - b_k^{\mathrm{s}} \cos 2\alpha_k \right) = 0, \quad (11)$$

где  $\alpha_k$  — угол между осью 0x и направлением залегания дислокационного семейства с номером k. Для выполнения условия (10) необходимо и достаточно, чтобы одновременно выполнялись условия (3) и (11).

Если в случае ГР (001) в выражении (3) принять  $n = 2 \ u \ b_1^e = b_2^e = b^e$ , то получим известную в теории дислокаций формулу (1). Формула (2) также является частным случаем выражения (3), если принять  $n = 3 \ u \ b_1^e = b_2^e = b_3^e = b^e$ . Если же в ГР (111) ввести не три, а два эквивалентных семейства ДН, то, как следует из формулы (3), корректной оказывается формула (1). На рентгеновской топограмме, полученной авторами в работе [16] (см. рис. 2, б), приведен именно такой случай для ГР (111):  $n = 2 \ u \ b_1^e = b_2^e = b^e$ . Далее мы еще вернемся к этому вопросу.

#### Возникновение дальнодействующих сдвиговых напряжений в случае границы раздела (001)

В таблице для ГР(001) представлены 60°-ные ДН с однотипными векторами Бюргерса, для которых проекции b<sup>е</sup> являются одинаковыми. ДН залегают в двух ортогональных направлениях в ГР и формируют прямоугольную дислокационную сетку. Для анализа возникающих дальнодействующих сдвиговых напряжений примем, что дислокации в ГР вводятся полосами 60°-ными ДН одного семейства. Номера семейств, в соответствии с данными таблицы, указаны в верхней строке и левом столбце рис. 1. Каждая полоса создает дальнодействующие сдвиговые напряжения, знак которых характеризуется наклоном ромба, расположенного рядом с номером семейства. Если на поверхности псевдоморфной пленки «нарисовать» квадрат со сторонами, параллельными направлениям [110] и [110], то после введения ДН под влиянием дальнодействующих сдвиговых напряжений он трансформируется в ромб. В результате пересечения полос ДН значение дальнодействующих сдвиговых напряжений либо



Рис. 1. Возникновение ненапряженных (А) и напряженных (В и С) приповерхностных областей пленки под действием дальнодействующих сдвиговых напряжений, создаваемых двумя семействами взаимно перпендикулярных 60°-ных ДН

возрастает в 2 раза (наклон ромба увеличивается, возникают области В-типа или С-типа), либо дальнодействующие сдвиговые напряжения пересекающихся полос взаимно компенсируются, и возникают неискаженные квадраты, что обозначено областями А-типа. Если полосы пересекающихся ДН имеют одинаковые векторы Бюргерса b, то при пересечении возникают области В-типа. Природу областей С-типа можно связать с уменьшением критической толщины эпитаксиальной пленки для введения первых ДН при переходе от сингулярной ГР (001) к вицинальным границам в результате поворотов вокруг направлений типа <010>. Возможны 4 варианта образования таких вицинальных плоскостей (001). Они получаются поворотами по часовой стрелке вокруг направлений  $n_1 = [\overline{1} 00], n_2 = [010], n_3 = [100]$  и  $n_4 =$ = [010]. В соответствии с номерами этих поворотов на рис. 1 и обозначены участки С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub> и С<sub>4</sub>.

В работах [14, 16] показано, что при отсутствии дальнодействующих сдвиговых напряжений (см. области А-типа на рис. 1) упругая энергия гетеросистемы с увеличением толщины пленки h выходит на насыщение, и дальнейший рост пленки происходит без накапливания энергии, т. е. аналогично гомоэпитаксиальному росту. Однако при наличии дальнодействующих сдвиговых напряжений, начиная с некоторой толщины, упругая энергия гетеросистемы E<sub>rc</sub> с увеличением h линейно возрастает, причем теоретически неограниченно. В реальных гетеросистемах такое возрастание невозможно, поэтому в дополнение к уже присутствующим двум пересекающимся семействам начнется введение других семейств ДН, понижающих значение дальнодействующих сдвиговых напряжений. Увеличение числа семейств приведет к повышенной плотности

так называемых пронизывающих дислокаций (ПД). (Последнее название является переводом английского термина «threading dislocations» и используется, например, в работах [11, 16]. В более ранних работах (см., например, [17]) данные дислокации называют прорастающими.) Если ПД начнут накапливаться вдоль кристаллографических направлений <110>, то это будет сопровождаться образованием фрагментарной структуры [17].

Неблагоприятным видом дефектов, понижающих уровень дальнодействующих сдвиговых напряжений, является образование трещин, показанное на рис. 2 для гетеросистемы Ge на Si. Они возникают при сравнительно низкой температуре эпитаксии (500 °C), когда пластическая релаксация дальнодействующих сдвиговых напряжений затруднена [17]. Трещинам характерны углы поворота на 90° [17], что можно объяснить с помощью рис. 1 и рис. 3. Если на рис. 1 привести тензор дальнодействующих сдвиговых напряжений к главным направлениям (поворот системы координат X0Y на  $45^{\circ}$  вокруг оси 0Z), то вместо ромбов возникнут прямоугольники, как на рис. 3. Ромбам, вытянутым на рис. 1 вдоль направления [010], т. е. областям В-типа и С-типа, имеющим индексы 1 и 3, соответствует изображение на рис. 3, а.



Рис. 2. Оптическое изображение трещин в эпитаксиальной пленке Ge на подложке Si(001), которые изменяют направления распространения на 90°



Рис. 3. Возникновение по–разному растянутых (а, б) и неискаженных (в) приповерхностных областей пленки под действием дальнодействующих сдвиговых напряжений ДН

Однако ромбам, вытянутым вдоль [100], (т. е. областям с индексами 2 и 4), соответствует изображение на рис. 3, б. Изображение на рис. 3, *в* соответствует областям А-типа на рис. 1. Если трещина возникает, например, в области B<sub>2</sub> (см. рис. 1), то приближаясь к любой из областей B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, B<sub>3</sub> или C<sub>3</sub>, она повернет на 90° в соответствии с экспериментальными данными (см. рис. 2).

Укажем также, что представленные исследования позволяют объяснить возможность образования трещин в исходно сжатых пленках. Слой Ge на Si-подложке является примером гетеросистемы, в которой пленка в псевдоморфном состоянии, а также на начальной стадии пластической релаксации является сжатой. Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что образование трещин в сжатых пленках маловероятно [18]. Представленные результаты исследований показывают, когда это становится возможным. Согласно изложенным выше рассуждениям, в пленках после полной пластической релаксации напряжений несоответствия могут возникать расположенные в шахматном порядке сжимающерастягивающие области, не зависящие от знака напряжений в исходных псевдоморфных пленках.

#### Дальнодействующие сдвиговые напряжения при введении Г–образных дислокаций несоответствия

Как было отмечено выше, при образовании областей В-типа взаимно перпендикулярные ДН имеют одинаковые векторы Бюргерса **b**. В результате их пересечения образуются так называемые Г-образные ДН, впервые экспериментально зарегистрированные и проанализированные в работе [9]. Согласно данным таблицы и рис. 1, в ГР (001) возникновение Г-образных ДН при пересечении взаимно перпендикулярных дислокаций с одинаковыми **b** имеет место в следующих случаях:

– пересечение семейств 1 и 11 формирует участок  $B_1$  на рис. 1;

- пересечение семейств 9 и 10 участок В<sub>4</sub>;
- семейств 8 и 6 участок В<sub>3</sub>;
- семейств 2 и 5 участок В<sub>2</sub>.

В ГР (111) Г-образные ДН возникают при взаимодействии дислокаций, пересекающихся под углом 120°: это семейства 1 и 11, 2 и 5, а также 4 и 12.

По данным работы [19], образование Г-образных ДН облегчает устранение ПД, поскольку все они имеют одинаковые или противоположные векторы Бюргерса, и их взаимная аннигиляция облегчена. Обсудим эту возможность как в рамках общераспространенных в литературе представлений, не учитывающих возникновение дальнодействующих сдвиговых напряжений, так и с учетом этих напряжений.

*Общераспространенный подход.* При пересечении двух ДН с одинаковыми **b** происходит распад четверного дислокационного узла и образование двух Г-образных изломов. Один из изломов отклоняется от границы раздела в пленку с образованием дислокационного источника Хейгена-Шранка [20], а второй — в подложку с образованием модифицированного дислокационного источника Франка-Рида [21]. Если специально подготовить подложку [16], которая содержит однотипные дислокации (т. е. дислокации с одинаковыми векторами Бюргерса), выходящие на поверхность среза (001) или (111), то на начальной стадии релаксации гетероэпитаксиальной пленки возникнет группа ДН с идентичными b. Количество этих дислокаций сравнимо с количеством дислокаций подложки. Согласно работам [2, 22], первые 60°-ные ДН создаются в результате изгиба дислокаций, прорастающих в пленку из подложки. При толщине пленки, превышающей критическую, когда становится энергетически выгодным переход из псевдоморфного состояния в дислокационное, такой изогнутый участок дислокации превращается в скользящую ПД и начинает скользить в наклонной плоскости {111} пленки параллельно границе раздела. Поскольку подложка содержит дислокации с идентичными векторами Бюргерса, то и возникающие в пленке ДН будут иметь одинаковые b. Если в процессе формирования ДН движущаяся ПД закрепится на дефекте кристаллической решетки пленки и создаст неподвижную ПД, то участок данной ПД может изогнуться во вторичной плоскости скольжения {111} и начать формирование перпендикулярной ДН [23, 24]. Если эффект закрепления многократно повторится, то возникнет ломаная линия, которая содержит прямолинейные взаимно пересекающиеся участки ДН. В результате возникают новые дислокационные источники, генерирующие ДН с теми же b.

Согласно модели, развиваемой F. K. LeGoues с соавторами [19, 21, 25], в рамках такого подхода можно сформировать сетку ДН, обеспечивающую как полную релаксацию напряжений несоответствия, так и оптимальные условия для аннигиляции неподвижных ПД (практически все ДН будут иметь одинаковые векторы Бюргерса). Заключительным этапом предлагаемого варианта оптимального протекания процесса релаксации является формирование сетки ДН предельной плотности. Поскольку практически все ДН будут иметь одинаковые b, то условия для аннигиляции неподвижных ПД окажутся максимально облегченными. Однако столь оптимистичный вывод, предложенный в работе [19], сделан без учета влияния винтовой составляющей ДН на протекание релаксационного процесса. Как будет показано ниже, введение Г-образных ДН с идентичным вектором Бюргерса без образования ДН других семейств возможно только на начальной стадии процесса релаксации.

Влияние дальнодействующих сдвиговых напряжений на образование Г-образных дислокаций несоответствия. Как показали расчеты, выполненные для пленок Ge<sub>0,25</sub>Si<sub>0,75</sub> на подложке Si(001), упругая энергия гетеросистемы  $E_{\Gamma C}$  изменяется практически одинаково как в областях А-типа, так и в областях В-типа (см. рис. 1) при увеличении толщины пленки h от 0 до 10 нм. При дальнейшем увеличении h до 50 нм в областях А-типа значение  $E_{\Gamma C}$  выходит на насыщение ( $E_{\rm hac} \approx 0.5$  Дж/м<sup>2</sup>). Однако в областях В-типа значение  $E_{\Gamma C}$  при h = 50 нм приблизительно в полтора раза превышает указанное значение энергии насыщения, и при дальнейшем увеличении h упругая энергия возрастает практически линейно. При h = 100 нм значение  $E_{\Gamma\Gamma}$  в областях В-типа достигает ~1,2 Дж/м<sup>2</sup>, т. е. более чем в 2 раза превышает E<sub>нас</sub>. Представленные расчетные величины получены в предположении, что вводятся два взаимно перпендикулярных дислокационных семейства ДН. Если для областей А-типа такое предположение вполне оправдано, то в областях В-типа при *h* > > 10 нм начнется введение дополнительных семейств. Очевидно, что возрастание числа генерируемых семейств приводит к увеличению плотности ПД. Полученные результаты расчета свидетельствуют о несостоятельности оптимистичной рекомендации F. K. LeGoues [19] об использовании источников генерации Г-образных ДН в технологической практике для уменьшения плотности ПД. Название статьи [19] содержит слова «The key to low threading dislocation densities...», что переводится как «Ключевая методика для уменьшения плотности пронизывающих дислокаций...». Авторы работы [19] не учли влияние винтовой дислокационной составляющей на напряженное состояние и энергию гетеросистемы.

Рассмотренное выше образование Г-образных ДН по модели Рида [26] происходит в рамках призматического дислокационного скольжения, когда различные ветви Г-образной дислокации скользят в различных плоскостях типа {111} как показано в работе [9]. Для гетеросистем с ГР (111) обсудим еще один (по крайней мере, теоретически возможный) механизм образования Г-образных ДН в рамках обычного (непризматического) дислокационного скольжения. Для систем скольжения 7, 8 и 9 (см. таблицу) ДН могут залегать в любом направлении. Примеры криволинейных дислокаций этих семейств, которые непрерывно изменяют направление своего залегания в широком диапазоне углов, представлены в работе [27]. Поэтому для систем 7—9 возможны 6 семейств 60°-ных ДН: по два семейства для каждой системы скольжения. В каждой паре таких семейств с общим вектором Бюргерса одно является правовинтовым, а второе — левовинтовым. Обратим внимание, что при пересечении двух ДН, имеющих общий вектор Бюргерса и общую систему скольжения, четверному дислокационному узлу энергетически выгодно распасться на две Г-образные ДН по механизму скольжения. Однако, в отличии от Г-образных ДН, возникающих по механизму Рида [26], скольжение распавшихся дислокаций будет не призматическим, а простым, т. е. будет происходить не в двух, а в одной

плоскости.

Укажем, что в случае «непризматически» скользящих Г-образных ДН в ГР (111) вводится не три, а два дислокационных семейства. Очевидно, что они имеют одинаковую линейную плотность (1/*D*). Анализ показал, что если эту плотность принять соответствующей формуле (1), то выражения (10) и (3) будут выполняться, т. е. дальнодействующие сдвиговые напряжения не возникнут.

#### Заключение

Представлена теоретическая модель напряженного состояния эпитаксиальных слоев, когда полностью завершен процесс пластического снятия напряжений несоответствия. Показано, что при отсутствии дальнодействующих сдвиговых напряжений выполняются выражения (3), (10) и (11), а при их наличии — только выражение (3). Впервые детально обсуждено выражение (3), которое является фундаментальным, поскольку справедливо для ГР любой ориентации. Оно характеризует зависимость между параметрами дислокационных семейств. Для установления величины h—L приповерхностного однородно напряженного (или полностью ненапряженного) слоя пленки требуется проведение специальных исследований.

#### Библиографический список

1. **Matthews, J. W.** Fracture and the formation of misfit dislocations between PbS and PbSe / J. W. Matthews // Phil. Mag. – 1971. – V. 23, N 186. – P. 1405—1416.

2. Matthews, J. W. Defects associated with the accommodation of misfit between crystals / J. W. Matthews // J. Vac. Sci. Technol. – 1975. – V. 12. – P. 126—133.

3. LeGous, F.K. Strain-relief mechanism in surfactant-grown epitaxial germanium films on Si(111) / F. K. LeGous, M. Horn-von Hoegen, M. Copel, R. M. Tromp // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 12894—12902.

4. Волынцев, А. Б. Наследственная механика дислокационных ансамблей. Компьютерное моделирование и эксперимент / А. Б. Волынцев. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1990. – 288 с.

5. **Пинтус, С. М.** Дислокационная структура границы раздела Ge—Si (111) / С. М. Пинтус, А. В. Латышев, А. Л. Асеев, В. Ю. Карасев // Поверхность. – 1984. – № 8. – С. 60—65.

6. **Труханов, Е. М.** Напряженное состояние и дислокационная структура гетеросистем германий/кремний с интерфейсами (001), (111) и (7710) / Е. М. Труханов, И. Д. Лошкарев, К. Н. Романюк, А. С. Ильин, А. К. Гутаковский, А. В. Колесников, М. М. Качанова // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы: электрон журн. 2011.05.07. URL:http://ptosnm.ru/.

7. **Труханов, Е. М.** Структурное состояние гетеросистем Ge/ Si с интерфейсами (001), (111) и (7710) / Е. М. Труханов, И. Д. Лошкарев, К. Н. Романюк, А. К. Гутаковский, А. С. Ильин, А. В. Колесников // Изв. РАН. Сер. физ. – 2012. – Т. 76, № 3. – С. 373—376.

 Труханов, Е. М. Возникновение дальнодействующих полей нормальных и сдвиговых напряжений при введении дислокаций несоответствия / Е. М. Труханов, А. В. Колесников, И. Д. Лошкарев // Тез. докл. Междунар. конф. «Кремний–2012». – Санкт-Петербург, 2012. – С. 84.

9. **Trukhanov, E. M.** Specific features of the dislocation structure of germanium in the system Ge–SiO<sub>2</sub> / E. M. Trukhanov, E. B. Gorokhov, S. I. Stenin // Phys. status solidi. – 1976. – V. 33. – P. 435–442.

10. Димитриенко, Ю. И. Тензорное исчисление / Ю. И. Димитриенко. – М. : Высшая школа, 2001. – 575 с.

 Труханов, Е. М. Влияние типа дислокаций несоответствия на энергию и структуру эпитаксиальных пленок / Е. М. Труханов // Поверхность. – 1995. – № 2. – С. 13—21. 12. **Хирт, Дж.** Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972. – 599 с.

13. **Фридель, Ж.** Дислокации / Ж. Фридель. – М. : Мир, 1967. – 643 с.

14. **Труханов, Е. М.** Влияние типа винтовой составляющей дислокаций несоответствия на образование пронизывающих дислокаций в полупроводниковых гетероструктурах / Е. М. Труханов, А. В. Колесников, А. П. Василенко, А. К. Гутаковский // ФТП. – 2002 – Т. 36, № 3. – С. 309—316.

15. **Тимошенко, С. П.** Теория упругости / С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер. – М. : Наука, 1975. – 576 с.

 Труханов, Е. М. Роль винтовой составляющей при формировании дислокационной структуры в гетеросистемах, приготовленных на основе Ge и Si / E. М. Труханов, А. С. Ильин, А. Ю. Красотин, А. П. Василенко, А. С. Дерябин, М. М. Качанова, А. К. Гутаковский, А. В. Колесников // Поверхность. – 2007. – № 5. – С. 28—36.

17. **Тхорик, Ю. А.** Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах / Ю. А. Тхорик, Л. С. Хазан. – Киев: Наукова Думка, 1983. – 135 с.

 Мильвидский, М. Г. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников / М. Г. Мильвидский, Б. В. Освенский – М.: Металлургия, 1985. – С. 51.

19. LeGoues, F. K. Self–aligned sources for dislocation nucleation: the key to low threading dislocation densities in compositionally graded thin films grown at low temperature / F. K. LeGoues // Phys. Rev. Lett. – 1994. – V. 72, N 6. – P. 876–879.

20. **Strunk, H.** Low-density dislocation arrays at heteroepitaxial ge/gaas-interfaces investigated by high voltage electron microscopy. / H. Strunk, W. Hagen, E. Bauser // J. Appl. Phys. - 1979. - V. 18. - P. 67-75.

21. LeGoues, F. K. Mechanism and conditions for anomalous strain relaxation in graded thin–films and superlattices. / F. K. LeGoues, B. S. Meyerson, J. F. Morar, P. D. Kirchner // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71, N 9. – P. 4230—4243.

22. Vdovin, V. I. Misfit dislocations in epitaxial heterostructures: Mechanisms of generation and multiplication. / V. I. Vdovin // Phys. status. solidi. (a). – 1998. – V. 171. – P. 239–250.

23. **Beanland, R.** Dislocation multiplication mechanisms in lowmisfit strained epitaxial layers / R. Beanland // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77, N 12. – P. 6217—6222.

24. Jasinski, J. Structural, electrical and optical studies of GaAs implanted with MeV As or Ga ions / J. Jasinski, Z. Lilientalweber, J. Washburn, H. H. Tan, C. Jagadish, A. Krotkus, S. Marcinkevicius, M. Kaminska // J. Electronic Mater. – 1997. – V. 26, N 5. – P. 449–458.

25. LeGoues, F. K. Relaxation of SiGe thin–films grown on Si/SiO<sub>2</sub> substrates. / F. K. LeGoues, A. Powell, S. S. Iyer // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 75, N11.–P.7240–7246.

26. **Рид, В. Т.** Дислокации в кристаллах / В. Т. Рид. – М. : Гос. н.–т. изд–во литературы по черной и цв. металлургии 1957. – 114 с.

27. Лошкарев, Й. Д. Теоретическое и экспериментальное определение начальной стадии пластической релаксации напряжений несоответствия в гетеросистеме «подложка (111) – островки пленки» / И. Д. Лошкарев, Е. М. Труханов, К. Н. Романюк, М. М. Качанова // Изв. РАН. Сер. физ. – 2012. – Т. 76, № 3. – С. 425—428.

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 24–31.

### Long Range Stresses in Epitaxial Films Generated with Misfit Dislocations

*Trukhanov Evgeny Mikhaylovich*\* — Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Leading Researcher, e-mail: trukh@isp.nsc.ru; *Kolesnikov Alexey Viktorovich*\* — Candidate of Physico–Mathematical Sciences, Senior Researcher; *Loshkarev Ivan Dmitriyevich*\* — Candidate of Physico–Mathematical Sciences, Junior Researcher.

\*Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, Lavrenteva ave., 13.

**Abstract.** The equation connecting the misfit parameter f, the number of misfit dislocation (MD) families and the distances between MDs of the same family with the edge Burgers vector components taken for different dislocation families is obtained for the first time. It is valid for various interface boundaries (*hkl*). To get the equation, the long range normal and shear stresses associated with MD distribution have been considered. The optimum and non–optimum stress releasing processes are discussed. The problem of threading dislocation density diminution with generation of intersecting MDs with the same Burgers vector (L–shape MDs) is also considered for (001) and (111) interfaces. It is shown that such type MDs grow the level of the long range shear stresses and can be effectively generated only at an early stage of relaxation.

**Key words:** silicon, germanium, long range stresses, misfit dislocations, optimum and non–optimal relaxation.

#### References

1. Matthews J. W. Fracture and the formation of misfit dislocations between PbS and PbSe. *Phil. Mag.* 1971, vol. 23, no. 186, pp. 1405—1416.

2. Matthews J. W. Defects associated with the accommodation of misfit between crystals. J. Vac. Sci. Technol. 1975, vol. 12, pp. 126—133.

3. LeGous F. K., Horn–von Hoegen M., Copel M., Tromp R. M. Strain–relief mechanism in surfactant–grown epitaxial germanium films on Si(111). *Phys. Rev. B.* 1991, vol. 44, pp. 12894—12902.

4. Volyncev A. B. Nasledstvennaya mekhanika dislokatsionnykh ansamblei. Komp'yuternoe modelirovanie i eksperiment [Hereditary mechanics of dislocation ensembles. Computer modeling and experiment]. *Irkutsk, Izd-vo Irkut. un-ta*, 1990. 288 p. (In Russ.) 5. Pintus S. M., Latyshev A. V., Aseev A. L., Karasev V. Yu. Dislocation structure of limit of the section Ge—Si (111). *Poverhnost*'. 1984, no. 8, pp. 60—65. (In Russ.).

6. Truhanov E. M., Loshkarev I. D., Romanyuk K. N., Ilin A. S., Gutakovskii A. K., Kolesnikov A. V., Kachanova M. M. Napryazhennoe sostoyanie i dislokatsionnaya struktura geterosistem germanii/kremnii s interfeisami (001), (111) i (7710) [Tension and dislocation structure of heterosystems Ge/Si with interfaces (001), (111) and (7710)]. Fazovye perehody, uporyadochennye sostoyaniya i novye materialy: elektron zhurn. 2011.05.07. URL:http://ptosnm.ru/. (In Russ.)

7. Trukhanov E. M., Loshkarev I. D., Romanyuk K. N., Gutakovskii A. K., Ilin A. S., Kolesnikov A. V. Structural state of Ge/ Si heterosystems with (001), (111), and (7710) interfaces. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 2012, vol. 76, no. 3, pp. 373—376. (In Russ.)

8. Trukhanov E. M., Kolesnikov A. V., Loshkarev I. D. Vozniknovenie dal'nodeistvuyushchikh polei normal'nykh i sdvigovykh napryazhenii pri vvedenii dislokatsii nesootvetstviya [Emergence of dalnodeystvuyushchy fields of normal and shift tension at introduction of dislocations of discrepancy]. *Tez. dokl. Mezhdunarodnoi konf. «Kremnii–2012».* Sankt–Peterburg, 2012. P. 84. (In Russ.)

9. Trukhanov E. M., Gorokhov E. B., Stenin S. I. Specific features of the dislocation structure of germanium in the system Ge–SiO<sub>2</sub>. *Phys. status solidi.* 1976, vol. 33, pp. 435–442.

10. Dimitrienko Yu. I. Tenzornoe ischislenie [Tensor calculation]. Moscow: Vysshaya shkola, 2001. 575 p. (In Russ.)

11. Trukhanov E. M. Influence of type of dislocations of discrepancy on energy and structure of epitaxial films. *Poverhnost*'. 1995, no. 2, pp. 13—21. (In Russ.)

12. Hirth Dzh., Lote J. Teoriya dislokatsii [Theory of dislocations]. *Moscow: Atomizdat*, 1972. 599 p. (In Russ.)

13. Fridel Zh. Dislokatsii [Dislocations]. *Moscow: Mir*, 1967. 643 p. (In Russ.)

14. Trukhanov E. M., Kolesnikov A. V., Vasilenko A. P., Gutakovskii A. K. Influence of type of a screw component of dislocations of discrepancy on formation of penetrating dislocations in semiconductor heterostructures. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2002, vol. 36, no. 3. pp. 309—316. (In Russ.)

15. Timoshenko S. P., Guder Dzh. Teoriya uprugosti [Elasticity theory]. Moscow, Nauka, 1975. 576 p. (In Russ.)

16. Trukhanov E. M., Ilin A. S., Krasotin A. Yu., Vasilenko A. P., Deryabin A. S., Kachanova M. M., Gutakovskii A. K., Kolesnikov A. V. Role of a screw component when forming dislocation structure in the heterosystems prepared on the basis of Ge and Si. *Poverhnost*'. 2007, no. 5, pp. 28—36. (In Russ.). 17. Tkhorik Yu. A., Hazan L. S. Plasticheskaya deformatsiya i dislokatsii nesootvetstviya v geteroepitaksial'nykh sistemakh [Plastic deformation and discrepancy dislocations in heteroepitaxial systems]. *Kiev: Naukova Dumka*, 1983. 135 p. (In Russ.)

18. Mil'vidskii M. G., Osvenskii B. V. Strukturnye defekty v epitaksial'nykh sloyakh poluprovodnikov [Structural defects in epitaxial layers of semiconductors]. *Moscow, Metallurgiya*, 1985. p. 51. (In Russ.)

19. LeGoues F. K. Self–aligned sources for dislocation nucleation: the key to low threading dislocation densities in compositionally graded thin films grown at low temperature . *Phys. Rev. Lett.* 1994, vol. 72, no. 6, pp. 876—879.

20. Strunk H., Hagen W., Bauser E. Low-density dislocation arrays at heteroepitaxial Ge/GaAs-interfaces investigated by high voltage electron microscopy. J. Appl. Phys. 1979, vol. 18, pp. 67—75.

21. LeGoues F. K., Meyerson B. S., Morar J. F., Kirchner P. D. Mechanism and conditions for anomalous strain relaxation in graded thin-films and superlattices. *J. Appl. Phys.* 1992, vol. 71, no. 9, pp. 4230—4243.

22. Vdovin V. I. Misfit dislocations in epitaxial heterostructures: Mechanisms of generation and multiplication. *Phys. status. solidi. (a).* 1998, vol. 171, pp. 239—250.

#### УДК 621.315.592

анодном травлении Si (100) *p*-типа проводимости (*p*-Si) в электролитах

с внутренним источником тока. Пока-

зано, что образование 3D-островков

нанокристаллитов мозаичной струк-

туры por-Si происходит с участием

осажденных адсорбированных атомов

кремния, образующихся в результате

реакций диспропорционирования при травлении монокристалла кремния,

как это имеет место в случае эпитак-

при молекулярно-лучевом осаждении атомов кремния на поверхности по-

лупроводников А<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и Si и их дальней-

шем спонтанном самоупорядочении.

эффекты, имеющие место на локальных участках атомно-шероховатой

поверхности реального кристалла

При этом учтены квантово-размерные

кремния. Отмечена существенная роль окисления поверхности кремния в про-

цессе образования и самоорганизации

тельном анодном травлении p-Si (100)

Ключевые слова: пористый кремний,

межфазная граница, самоорганиза-

мозаичной структуры por-Si при дли-

в электролите HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

ция.

сиального роста нанокристаллитов

23. Beanland R. Dislocation multiplication mechanisms in lowmisfit strained epitaxial layers. J. Appl. Phys. 1995, vol. 77, no. 12, pp. 6217—6222.

24. Jasinski J., Lilientalweber Z., Washburn J., Tan H. H., Jagadish C., Krotkus A., Marcinkevicius S., Kaminska M. Structural, electrical and optical studies of GaAs implanted with MeV As or Ga ions. *J. Electronic Mater.* 1997, vol. 26, no. 5, pp. 449—458.

25. LeGoues F. K., Powell A., Iyer S. S. Relaxation of SiGe thin– films grown on Si/SiO<sub>2</sub> substrates. *J. Appl. Phys.* 1994, vol. 75, no. 11. pp. 7240—7246.

26. Rid V. T. Dislokatsii v kristallakh [Dislocations in crystals]. Moscow: Gos. n.-t. izd-vo literatury po chernoi i tsv. metallurgii, 1957. 114 p. (In Russ.)

27. Loshkarev I. D., Truhanov E. M., Romanyuk K. N., Kachanova M. M. Theoretical and experimental determination of the initial stage of plastic relaxation of misfit stresses in a (111) substrate-film islands heterosystem. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 2012, vol. 76, no 3, pp. 425—428. (In Russ.)

Received July 25, 2012

# О ГРАНИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ В МЕЖФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОЛИТ—КРЕМНИЙ ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ 3D-ОСТРОВКОВ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ АНОДНОМ ТРАВЛЕНИИ *p*-Si (100) В ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ВНУТРЕННИМ ИСТОЧНИКОМ ТОКА

#### © 2013 г. К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Рассмотрен процесс образования и самоорганизации мозаичной структуры поверхности пористого кремния (por-Si) при длительном

Введение

Известно [1, 2], что самоорганизация наноразмерных систем с образованием периодически упорядоченных структур на реальной поверхности твердого тела определяется квантовыми эффектами, которые обусловлены атомными шероховатостями [3] в виде атомных ступеней и выступов и определяют возникновение дальнодействующих капиллярно-упругих сил поверхностных натяжений [4—6]. Эффекты самоорганизации наноразмерных структур на поверхности твердого тела под действием этих сил отчетливо проявляются, например, в процессах их эпитаксиального роста [7—9].

Помимо действия дальнодействующих капиллярно-упругих сил [4—6] в процессах самоорганизации наноструктур на реальной поверхности твердого тела. существенную роль играют также дефектно-деформационные силы упорядочения поверхностных точечных дефектов, возникающих при низкоэнергетических воз-

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, е-mail: kt011@sci.kz, Рябикин Юрий Алексеевич — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Токмолдин Серекбол Жарылкапович — доктор физ.-мат. наук, директор, Ракыметов Багдат Ахметович — инженер, Айтмукан Талант — инженер, Физико-технический институт МОН РК, 040907, Казахстан, Алматы, пос. Алатау, ул. Ибрагимова, д. 11; Абдуллин Хабиб Абдуллаевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Казахский национальный университет им. Аль Фараби, 050013, Казахстан, Алматы, ул. Сатпаева, д. 22а. действиях [10] и электрохимическом травлении [11]. Кроме этих сил, в процессах самоорганизации наноструктур на поверхности твердого тела существенную роль играют капиллярно-флуктуационные силы [12, 13], возникающие на границе с электропроводящей жидкостью.

Совместные действия всех этих сил при наноструктурировании исходной поверхности твердого тела приводят к самоорганизации наноструктур на реальной дефектной поверхности этой матрицы. Эффект от совместного действия этих сил в процессах самоорганизации наноструктур на реальной поверхности твердого тела зависит от условий конкретного эксперимента по модификации поверхности, в которых не всегда реализуется их квантовый характер, что может иметь место при проявлении их дальнодействующих свойств. Учет совместного действия упомянутых выше сил может создать новые подходы к пониманию природы процессов самоорганизации в целом [7] и открыть новые возможности в разработке технологий наноматериалов и наноприборов [8].

В связи с этим представляет интерес изучение процессов самоорганизации наноструктур на поверхности твердого тела в практически легко реализуемом эксперименте по образованию нанопор в кремнии, получаемых электрохимическим методом травления монокристаллов Si с ориентацией (100) и *p*-типом проводимости (*p*-Si) в электролитах с сильным окислителем (так называемых электролитах с внутренним источником тока) [14].

В проведенных ранее экспериментах [15, 16] по длительному травлению монокристаллического p-Si (100) в электролите HF (49 %) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 %) наблюдали процесс образования и самоорганизации мозаичной структуры (МС) поверхности пористого кремния (por-Si) в виде ансамбля 3D-островков нанокристаллитов (НК) Si. Это обусловлено тем, что сама граница раздела «электролит/por-Si/c-Si», содержащая нанопоры (соответственно, НК), является сложной гетерофазной системой [17, 18]. На этой границе раздела в тонком (100 нм) приповерхностном слое, помимо упруго-капиллярных и дефектно-деформационных сил, возникают, как уже упоминалось выше, капиллярно-флуктуационные силы, связанные с временными флуктуациями интенсивности электрического поля микроскопических объемов твердого тела [19], что приводит к флуктуации потенциала электрического поля микроскопического участка интерфейса «электролит/por-Si/c-Si» и, следовательно, к образованию МС поверхности por-Si [16].

Экспериментальные данные по самоорганизации MC поверхности рог-Si при электрохимическом травления p-Si (100) в электролитах с внутренним источником тока могут позволить уточнить и развить отдельные аспекты теории процесса самоорганизации низкоразмерных объектов и могут быть использованы при разработке новых приборов и приборных структур.

Ниже приведены результаты исследования процесса образования и самоорганизации MC поверхности por-Si из ансамбля 3D-островков HK-Si при длительном анодном травлении p-Si (100) в электролите с внутренним источником тока.

#### Методика эксперимента

Для образцов рог–Si MC поверхности получали при длительном анодном травлениии в электролите HF (49 %) :  $H_2O_2$  (40 %) = 1 : 1 при естественном освещении. Исследовали образцы *p*–Si марки КДБ–0,01 с ориентацией (100) и удельным сопротивлением  $\rho$  = = 0,01 Ом · см (серия 1) и марки КДБ–10 с ориентацией (111) и  $\rho$  = 10 Ом · см (серия 2). Плотность анодного тока травления составляла  $j_a$  = 3 мА/см<sup>2</sup> для образцов серии 1 и  $j_a$  = 0,5 мА/см<sup>2</sup> для образцов серии 2. Подробности эксперимента приведены в работах [15, 16].

#### Результаты и их обсуждение

Образование и самоорганизацию трехмерных (3D) островков НК МС поверхности рог–Si наблюдали в экспериментах, проведенных в работе [16], по длительному (в течение  $t_{etch} = 240$  мин) травлению образцов p–Si (100). Такая МС поверхности рог–Si выявлена впервые. Формирование четкой картины MC por–Si с высокой степенью упорядоченности (рис. 1) наблюдали при длительном анодном травлении p–Si только с ориентацией поверхности (100) и только в электролитах, содержащих перекись водорода. Островки НК МС рог–Si представляют собой усеченные четырехгранные пирамиды (рис. 2). Формирование 3D–островков НК рог–Si в виде четырехгранных пирамид при длительном травлении p–Si (100) в электролите с внутренним источником



Рис. 1. Электронно–микроскопическое изображение МС поверхности por–Si после травления образца *p*–Si (100) в электролите HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение времени *t*<sub>etch</sub> = 240 мин



Рис. 2. Электронно–микроскопическое изображение поперечного скола образца с МС поверхности por–Si с 3D–островками Si–HK после травления *p*–Si (100) в электролите HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение t<sub>etch</sub> = 240 мин

тока происходит, что очень важно, аналогично образованию 3D-островков Si-HK при их эпитаксиальном росте [7, 8].

В процессе длительного анодного травления *p*-Si раствор электролита постоянно насыщается свободными атомами кремния (Si<sup>0</sup>), образующимися в результате реакции диспропорционирования. При осаждении этих атомов Si<sup>0</sup> на поверхность por-Si формируется вторичный пористый слой [17] из осажденных, адсорбированных атомов кремния (адатомов) (рис. 3, см. вторую стр. обложи). На рис. 3 (см. вторую стр. обложки) видны два участка поверхности por-Si: одна часть поверхности покрыта осажденными адатомами кремния, а другая, периферийная часть, где скорость травления меньше, еще не полностью покрыта ими. Как правило, этот слой состоит из аморфной и рекристаллизованной фаз [17]. При этом поверхность агрегатов адсорбированных атомов кремния покрыта сложными соединениями продуктов реакции анодирования и адсорбции из окружающей среды в виде гидридов и оксидов кремния [20], в том числе и оксидами кремния [18]. Этот слой совместно с первичным пористым слоем образует единый пористый слой, являющийся напряженной системой из-за рассогласования параметров решеток окисленных НК por-Si и с-Si матрицы.

При достижении критической толщины [3—5] напряженного слоя por-Si на нем происходит спонтанное образование трещин с кристаллографическими ориентациями [001] и [010] в виде плоской сетчатой текстуры поверхности [16]. Образование трещин происходит в результате морфологической неустойчивости напряженного слоя под действием совместных сил [16] упругой деформации из-за рассогласования параметров решеток пленки por-Si и материала Si-подложки [8], поверхностно-упругих сил капиллярного натяжения [6], сил дефектнодеформационного упорядочения межузельных (I<sub>Si</sub>) и вакансионных (V<sub>Si</sub>) атомов кремния [11] и действия капиллярно-флуктуационных сил, возникающих на границе раздела «электролит/por-Si/c-Si» [12]. Параметры сетчатой текстуры (размеры), как было показано авторами ранее [16], в основном определяются капиллярно-флуктуационными силами [12, 13].

При дальнейшем травлении происходит образование 3D-островков НК MC por-Si за счет минимизации их поверхностной и объемной энергии [8]. Формирование островков НК рог-Si в виде усеченных четырехгранных пирамид (см. рис. 2) происходит за счет энергетического выигрыша при уменьшении величины упругих деформаций поверхности 3D-островков в области их вершин [21]. Такая четырехгранная форма пирамидальных островков соответствует минимуму энергии их образования на поверхности (100) упругоанизотропного сложного кристалла Si кубической формы [8]. Отметим, что встречаются и другие формы островков НК por-Si, в частности квазигексагональные, которые наблюдали в работе [11]. Такая форма островков НК por-Si обусловлена особенностями процесса электрохимического травления в изотропной жидкой среде электролита, когда минимуму энергии островков должна соответствовать гексагональная форма их основания [8]. Наблюдаемые промежуточные формы островков НК por-Si между четырехугольной и гексагональной формами, вероятно, определены наличием двух сред: упругоанизотропного кубического кристалла Si-матрицы и упругоизотропной среды электролита. Когда влияние изотропной среды электролита становится существенным, это приводит к образованию квазигексагональной формы островков. Об этом свидетельствует экспериментальный факт понижения поверхностной энергии при росте напряженной гетероэпитаксиальной пленки в контакте с жидкой фазой [22], что приводит к образованию островков НК микрометровых размеров [21].

Образование МС высокой степени упорядоченности поверхности рог–Si при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока определяется совокупностью самосогласованных параметров совместного действия сложных процессов, имеющих место на границе раздела такой сложной гетерофазной электрохимической системы, как «электролит/HK por–Si/c–Si». И оно зависит от макроскопических условий эксперимента — особенности всей совокупности электрохимической системы, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

Образование MC por-Si в виде 3D-островков HK на поверхности p-Si с плоскостью (100) и отсутствие формирования MC por-Si на p-Si с плоскостью поверхности (111) при тех же условиях травления объясняется, во-первых, различием скоростей их электрохимического травления [23]. Скорость травления минимальна в направлении [111] из-за максимальной плотности упаковки атомов в кристаллической решетке Si и в 10—15 раз меньше скорости травления Si в направлении [100]. Это определяет большую плотность потоков атомов кремния, участвующих в формировании массива островков НК por–Si на поверхности Si с плоскостью (100), а также форму и размеры островков [9].

Кроме того, известно [21], что грани поверхности атомов кремния в кристаллографическом направлении [111] имеют в 5 раз бо́льшую энергию, чем в плоскости (100) [24]. Это является основной причиной, способствующей большей атомарной гладкости поверхности (111) по сравнению с поверхностью (100) и, следовательно, большей морфологической устойчивости этой грани [21]. И это, по-видимому, в первую очередь обуславливает то, что MC por-Si на поверхности Si (111) в процессе длительного электрохимического травления не формируется из-за повышенной энергии образования ступеней и изломов атомарно-шероховатой поверхности (111) по сравнению с поверхностью (100).

Необходимо отметить, что поверхность Si (100) также является наиболее благоприятной для образования когерентных наноостровков большой плотности при формировании их с помощью метода молекулярной–лучевой эпитаксии [21].

Образование 3D-островков НК рог-Si MC наблюдается при электрохимическом травлении p-Si (100), когда в электролите присутствует сильный окислитель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, что указывает на принципиальную роль окисления поверхности в процессе формирования MC por-Si. Вероятно, отдельные этапы процесса образования 3D-островков НК por-Si в процессе травления имеют аналогию с процессом эпитаксиального роста массива островков Si-HK малых размеров (<10 нм) и высокой плотности (10<sup>12</sup>—10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>) при молекулярно-лучевом осаждении атомов кремния на предварительно окисленную поверхность Si [25]. В случае эпитаксиального роста НК-Si на окисленной поверхности Si механизм островкового зародышеобразования включает процесс прямого взаимодействия осажденного атома кремния с атомарно-чистой поверхностью Si, образующейся после удаления атомов кислорода. В пользу такой точки зрения свидетельствуют данные работы [17], где было показано, что при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в стандартный HF-электролит образуется por-Si с меньшими размерами НК и меньшей их дисперсией, чем при порообразовании в стандартном электролите без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Меньшие размеры НК рог–Si, по мнению авторов работы [17], обусловлены более сильным окислением НК в присутствии сильного окислителя и последующим растворением оксидов. Таким сильным окислителем при травлении Si в HF-электролите с Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> является синглетный кислород [17], который образуется при освещении НК por-Si, находящихся в контакте с растворенным в электролите кислородом. Не исключено, что в электролитах с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> может иметь место интенсивный процесс окисления (доокисления) поверхности кремния за счет образования синглетного кислорода без освещения из-за каталитического влияния развитой поверхности [26], какой и является поверхность por-Si. Таким образом, не исключена роль синглетного кислорода в процессе формирования MC por-Si при длительном анодном травлении *p*-Si (100) в HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Кроме того, образование высокоупорядоченной MC por-Si наблюдается при длительном травлении *p*-Si (100) только в электролите с внутренним источником тока. Это указывает на то, что при таком режиме травления происходит саморегуляция самосогласованного параметра тока травления, требуемого для образования подобной MC por-Si. При этом в условиях «мягкого» воздействия, каким является травление в электролите с внутренним источником тока, имеет место квазиравновесное, околопороговое по энергии образование точечных дефектов  $(I_{Si} u V_{Si})$  путем разрыва химических связей атомов и смещения их в междоузлия. В результате дальнейшей их миграции к различным стокам и создаются условия для пространственно-временного самоупорядочения I<sub>Si</sub> и V<sub>Si</sub> и для возникновения дефектнодеформационных сил [10].

Можно отметить, что таким «мягким» воздействием может быть и низкоэнергетические лазерное, электронное и ионное облучение, тепловое, механические и другие виды воздействия. Этого, по-видимому, невозможно достичь при травлении с внешним источником тока, когда не возникают условия для самосогласованного режима травления и формирования квазиравновесных точечных дефектов с образованием упорядоченной MC por-Si.

#### Заключение

Показано, что основные закономерности образования и самоорганизации МС поверхности рог–Si с 3D–островками Si–HK обусловлены квантово–размерными эффектами, имеющими место на локальных микроскопических участках атомно–шероховатой поверхности реального кристалла Si при травлении, так же как и в случае эпитаксиального роста массива островков наноструктур на поверхности полупроводников  $A^{III}B^{V}$  и Si. Во всех этих процессах существенную роль играют поверхностные дальнодействующие силы — упругокапиллярные, упругодеформационные, дефектно–деформационные и капиллярно–флуктуационные.

Обнаружено, что в механизме образования и самоорганизации MC por–Si большое значение имеет процесс доокисления поверхности кремния при длительном анодном травлении p–Si (100) в электролитах с внутренним источником тока. Сделано предположение, что в процессе интенсивного окисления поверхности кремния большую роль играет синглетный кислород, образованный в электролите HF с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> за счет каталитического влияния развитой поверхности рог–Si. Образование наблюдаемой морфологии высокоупорядоченной MC por-Si, протекающее на наномасштабном уровне с проявлением квантово-размерных эффектов, зависит от условий конкретного эксперимента по модификации поверхности. Установлено, что таким подходящим условием конкретного эксперимента для образования высокоупорядоченной MC por-Si при длительном анодном травлении *p*-Si (100) является электролит с внутренним источником тока, в котором при участии флуктуационного электрического поля устанавливается самосогласованный режим «мягкого» травления.

#### Библиографический список

1. Андреев, А. Ф. Стрикционные сверхструктуры в двумерных фазовых переходах / А. Ф. Андреев // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 32. – С. 654—656.

2. **Марченко, В. И.** Возможные структуры и фазовые переходы на поверхности кристаллов / В. И. Марченко // Там же. – 1981. – Т. 33. – С. 397—399.

3. Андреев, А. Ф. О равновесной форме и колебаниях поверхности квантовых кристаллов / А. Ф. Андреев, А. Я. Паршин // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75. – С. 1511.

4. **Марченко, В. И.** Об упругих свойствах поверхности кристаллов / В. И. Марченко, А. Я. Паршин // Там же. – 1980. – Т. 79. – С. 257.

5. **Марченко, В. И.** К теории равновесной формы кристаллов / В. И. Марченко // Там же. – 1981. – Т. 81. – С. 1141.

 Андреев, А. Ф. Капиллярные явления в теории упругости / А. Ф. Андреев, Ю. А. Косевич // Там же. – 1981. – Т. 81. – С. 1435.

7. **Леденцов**, **Н. Н.** Упорядоченные массивы квантовых точек в полупроводниковых матрицах / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, С. В. Иванов, Б. Я. Мельцер, М. В. Максимов, П. С. Копьев, Д. Бимберг, Ж. И. Алферов // УФН. – 1996. – Т. 166, № 10. – С. 423—428.

 Леденцов, Н. Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Щукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 385—410.

9. **Кукушкин, С. А.** Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // УФН. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083—1116.

 Емельянов, В. И. Самоорганизация упорядоченных ансамблей наночастиц при лазерно-управляемом осаждении атомов / В. И. Емельянов // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – С. 489—507.

11. Емельянов, В. И. Нелинейная динамика самоорганизации гексагональных ансамблей пор при окислении и травлении металлов и полупроводников / В. И. Емельянов, В. В. Старков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – Т. 36, № 11. – С. 53—68.  Valance, A. Porous sisicon formation: Stability analysis of the silicon–electrolyte interface / A. Valance // Phys. Rev. B. – 1995.
 – V. 52. – P. 8323–8336.

13. Климов, А. В. О нелинейном капиллярно-флуктуационном периодическом волновом движении в тонкой пленке жидкости на твердой подложке / А. В. Климов, А. И. Григорьев // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 14—21.

14. **Горячев, Д. Н.** Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494—498.

15. Тыныштыкбаев, К. Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Т. Айтмукан, Б. А. Ракыметов, Р. Б. Верменичев // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 11. – С. 104—110.

 Тыныштыкбаев, К. Б. Динамика формирования мозаичной структуры пористого кремния при длительном анодном травлении в электролитах с внутренним источником тока / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, К. А. Мить, Б. А. Ракыметов, Т. Айтмукан // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1498—1504.

Беляков, Л. В. Роль синглетного кислорода при образовании нанопористого кремния / Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев,
 О. М. Сресели // ФТП. – 2007. – Т. 41, вып. 12. – С. 1473—1476.

18. Ельцов, К. Н. Модификация пористого кремния в сверхвысоком вакууме и вклад нанокристаллитов графита в фотолюминесценцию // К. Н. Ельцов, В. А. Караванский, В. В. Мартынов // Письма в ЖЭТФ. 1996. – Т. 63. – С. 106—111.

19. **Дерягин, Б. В.** Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1986. – 405 с.

20. Леньшин, А. С. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, С. Ю. Турищев, М. С. Смирнов, Э. П. Домашевская // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 17. – С. 1—8.

21. **Пчеляков, О. П.** Кремний–германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский, Л. В. Соколов, А. И. Никифоров, А. И. Якимов, Б. Фойхтлендер // ФТП. – 2000. Т. 34, вып. 11. – С. 1281—1299.

22. **Bolkhovityanov, Yu. B.** The initial stages of heteroepitaxy from the liquid phase at a low misfit: InGaAsP on GaAs / Yu. B. Bolkhovityanov, V. I. Yudaev, A. K. Gutakovsky // Thin solid films. – 1986. – V. 137. – P. 111–121.

23. Тимохов, Д. Ф. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления // Д. Ф. Тимохов, Ф. П. Тимохов / ФТП. – 2009. Т. 43, № 1. – С. 95—99.

24. Eaglesham, D. J. Equilibrium shape of Si / D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, D. C. Jacobson // Phys. Rev. Lett. – 1993. V. 70, iss. 11. – P. 1643.

25. Шкляев, А. А. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния / А. А. Шкляев, М. Ичикава // УФН. – 2008. – Т. 178. – С. 139—169.

26. **Киселев, В. Ф.** Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М. : Наука, 1979. – 232 с.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований МОНРК (грант № 3.8.2/257).

Статья поступила в редакцию 07 ноября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 31–36.

Boundary Processes in Electrolyte – Silicon Interface Area during Self–Organization of Mosaic Structure of 3D–islands of Porous Silicon Nanocrystallites at Long–Term Anode Etching of p–Si (100) in Electrolyte with an Internal Source of Current

**Tynyshtykbayev Kurbangali Baynazarovich**<sup>1</sup> — Doctor of Engineering, Chief Researcher, e-mail: kt011@sci.kz; **Ryabikin Yury Alekseevich**<sup>1</sup> — Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Leading Researcher; **Tokmoldin Serekbol Zharylkapovich**<sup>1</sup> — Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Director; **Rakymetov Bagdat**  Akhmetovich<sup>1</sup> — Engineer; Aytmukan Talant<sup>1</sup> — Engineer, Abdullin Habib Abdullayevich<sup>2</sup> — Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Chief Researcher

<sup>1</sup>*Institute of Physics and Technology,* 050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimov st. 11; <sup>2</sup>*AI–Farabi Kazakh National University,* 050040, Kazakhstan, Almaty, AI–Farabi av., 71.

**Abstract.** The formation and self–organization of porous silicon (por– Si) surface mosaic structure at long anodic etching of p-type conductivity Si (100) (p-Si) in electrolytes with an internal power source has been considered. We show that the formation of 3D islets of mosaic structure nanocrystallites of por–Si occurs with the participation of the adsorbed deposited silicon atoms formed as a result of disproportioning reactions at etching of silicon single crystals, as is the case for epitaxial growth of nanocrystallites with molecular beam deposition of silicon atoms on  $A^3B^5$  and Si semiconductor surface and their further spontaneous self–organization. We note the significant role of oxidation of the silicon surface in the formation and self–organization of a mosaic structure of por–Si during long–term anodic etching of p–Si (100) in HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrolyte quantum–size and effects occurring in local areas of atomic rough surfaces real crystal silicon.

Keywords: porous silicon, interphase border, self-organization.

#### References

1. Andreev A. F. Strictve superstructures in two-dimensional phase transitions. *Pis'ma v ZhETF* = *JETP Letters*. 1980, vol. 32, pp. 654—656. (In Russ.).

2. Marchenko V. I. Possible structures and phase transitions to surfaces of crystals. *Pis'ma v ZhETF* = *JETP Letters*. 1981, vol. 33, pp. 397—399. (In Russ.).

3. Andreev A. F., Parshin A. Ya. About an equilibrium form and fluctuations of a surface of quantum crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1978, vol. 75, pp. 1511. (In Russ.).

4. Marchenko V. I., Parshin A. Ya. About elastic properties of a surface of crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1980, vol. 79, pp. 257. (In Russ.).

5. Marchenko V. I. To the theory of an equilibrium form of crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1981, vol. 81, pp. 1141. (In Russ.).

6. Andreev A. F., Kosevich Yu. A. The capillary phenomena in the elasticity theory. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1981, vol. 81, pp. 1435. (In Russ.).

7. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Ivanov S. V., Mel'cer B. Ya., Maksimov M. V., Kop'ev P. S., Bimberg D., Alferov Zh. I. Ordered quantum-dot arrays in semiconducting matrices. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1996, vol. 166, no. 4, pp. 423—428. (In Russ.). DOI: 10.3367/UFNr.0166.199604d.0423

8. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D. Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers (review). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 1998, vol. 32, no. 4, pp. 385—410. (In Russ.).

9. Kukushkin, S. A., Osipov A. V. Thin–film condensation processes. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1998, vol. 168, no. 10, pp. 1083—1116. (In Russ.). DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083

10. Emel'yanov V.I. Self–organization of the ordered ensembles of nanoparticles at laser operated sedimentation of atoms. *Kvantovaya elektronika*. 2006, vol. 36, pp. 489—507. (In Russ.).

11. Emel'yanov V. I., Starkov V. V. Nonlinear dynamics of self-organization of hexagonal ensembles of a time at oxidation and pickling of metals and semiconductors. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya.* 2006, vol. 36, no. 11, pp. 53—68. (In Russ.).

12. Valance A. Porous sisicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface. *Phys. Rev. B.* 1995. vol. 52. pp. 8323-8336.

13. Klimov A. V., Grigor'ev A. I. About nonlinear capillary and fluctuation periodic wave movement in a thin film of liquid on a firm substrate. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2009, vol. 79, no. 10, pp. 14—21. (In Russ.).

14. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. Electrolytic fabrication of porous silicon with the use of internal current source. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2003, vol. 37, no. 4, pp. 494—498. (In Russ.).

15. Tynyshtykbaev K. B., Ryabikin Yu. A., Tokmoldin S. Zh., Aitmukan T., Rakymetov B. A., Vermenichev R. B. Morfologiya of porous silicon at long anode etching in electrolyte with an internal source of current. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2010, vol. 36, no. 11, pp. 104—110. (In Russ.).

16. Tynyshtykbaev K. B., Ryabikin Yu. A., Mit' K. A., Rakymetov B. A., Aitmukan T. Dynamics of formation of the mosaic structure of porous silicon during prolonged anodic etching in electrolytes with an internal current source. *Fizika tverdogo tela*. 2011, vol. 53, no. 8, pp. 1498—1504. (In Russ.).

17. Belyakov L. V., Goryachev D. N., Sreseli O. M. Role of singlet oxygen in formation of nanoporous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2007. vol. 41, iss. 12, pp. 1473—1476. (In Russ.).

18. El'tsov K. N., Karavanskii V. A., Martynov V. V. Modifikation of porous silicon in ultrahigh vacuum and contribution of graphite nanocrystallites to photoluminescence. *Pis'ma v ZhETF* = *JETP Letters*. 1996, vol. 63, pp. 106—111. (In Russ.).

19. Deryagin B. V. Teoriya ustoichivosti kolloidov i tonkikh plenok [Teoriya of stability of colloids and thin films]. Moscow: Nauka, 1986. 405 p. (In Russ.).

20. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Smirnov M. S., Domashevskaya E. P. Influence of natural aging on a photoluminescence of porous silicon. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011, vol. 37, iss. 17, pp. 1—8. (In Russ.).

21. Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Yu. B., Dvurechenskii A. V., Sokolov L. V., Nikiforov A. I., Yakimov A. I., Foikhtlender B. Silicon-germanium nanostructures with quantum dots: formation mechanisms and electrical properties. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2000, vol. 34, iss. 11, pp. 1281—1299. (In Russ.).

22. Bolkhovityanov Yu. B., Yudaev V. I., Gutakovsky A. K. The initial stages of heteroepitaxy from the liquid phase at a low misfit: InGaAsP on GaAs. *Thin solid films*. 1986, vol. 137, pp. 111—121.

23. Timokhov D. F., Timokhov F. P. Influence of crystallographic orientation of silicon on formation of silicon nanoclusters in the course of anode electrochemical etching. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2009, vol. 43, iss. 1, pp. 95—99. (In Russ.).

24. Eaglesham D. J., White A. E., Feldman L. C., Moriya N., Jacobson D. C. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.* 1993, vol. 70, iss. 11, pp. 1643.

25. Shklyaev A. A., Ichikava M. Extremely dense arrays of germanium and silicon nanostructures. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008, vol. 178, no. 2, pp. 139—169. (In Russ.). DOI: 10.3367/ UFNr.0178.200802b.0139

26. Kiselev V. F., Krylov O. V. Elektronnye yavleniya v adsorbtsii i katalize na poluprovodnikakh i dielektrikakh [The electronic phenomena in adsorption and a catalysis on semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1979. 232 p. (In Russ.).

Acknowledgements: Work is performed within the program of basic researches of MOHPK (No. grant 3.8.2/257).

Received November 07, 2012
# МАГНИТНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ЭФФЕКТ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ЦЕРИЯ И ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА

© 2013 г. Ф. Х. Чибирова<sup>1</sup>, Г. В. Котина<sup>1</sup>, Е. А. Бовина<sup>1</sup>, А. В. Клочихина<sup>1</sup>, Д. В. Тарасова<sup>1</sup>, В. Р. Халилов<sup>2</sup>, А. А. Полисан<sup>3</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>3</sup>, <sup>1</sup>ФГУП НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, Россия <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия <sup>3</sup>ОАО «Гиредмет», Москва, Россия

Увеличение плотности критического тока в высокотемпературных сверхпроводящих проводах 2-го поколения (ВТСП-2) является важнейшей задачей исследователей и производителей ВТСП-2-проводов во всем мире. Предложен новый подход к увеличению перколяционных путей для сверхпроводящего тока, а именно: увеличение количества малоугловых (<5°) межзеренных границ в эпитаксиальном сверхпроводящем слое YBCO в результате магнитной структурной обработки (МСО) буферных слоев. Представлены новые экспериментальные результаты по применению МСО для улучшения структуры и увеличение остроты текстуры буфера токонесущего элемента ВТСП-2-провода. Влияние МСО на структурные и текстурные свойства исследовано на буфере, состоящем из эпитаксиальных пленок оксида церия СеО2 и цирконата лантана La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в архитектуре CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Обнаружено влияние магнитной обработки буферной эпитаксиальной пленки La2Zr2O7 на огранку зерен пленки. На основе данных, полученных в ходе исследования на атомно-силовом микроскопе показано, что после магнитной обработки огранка зерен значительно улучшилась. Установлено, что многослойный буфер CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, каждый слой которого обработан в магнитном поле, отличает высокая степень ориентации в рентгеновском спектре наблюдается один дифракционный пик с индексами (200). Результаты съемки методом рентгеновской дифрактометрии в области пика (200) свидетельствуют о хорошо сформированной эпитаксиальной структуре слоев CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Обнаружено, что текстура буфера вдоль и поперек направления прокатки острее более чем на два градуса по сравнению с текстурой подложки Ni – 5 % (ат.) W.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводящие провода 2–го поколения (ВТСП–2), магнитная структурная обработка, критический ток, текстура, буфер.

#### Введение

Повышение плотности критического тока в высокотемпературных сверхпроводящих проводах 2-го поколения (ВТСП-2) является важнейшей задачей исследователей и производителей ВТСП-2проводов во всем мире. Суть этой задачи сводится к поиску способов увеличения перколяционных путей для сверхпроводящего тока в эпитаксиальном сверхпроводящем слое иттрий-бариевого купрата YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-*x*</sub> (YBCO). Структурным барьером для сверхпроводящего тока являются большеугловые межзеренные границы. Это связано с малой величиной корреляции куперовских пар в ВТСПматериале. Поэтому сверхпроводящий ток беспрепятственно проходит только малоугловые (<5°) межзеренные границы в слое ҮВСО. Сверхпроводящий ток больше там, где зерно ҮВСО мельче, поскольку с увеличение размера зерна увеличивается створ угла, что также препятствует сверхпроводящему транспорту.

Ниже предложен новый подход к увеличению перколяцион-

ренных границ в эпитаксиальном сверхпроводящем слое ҮВСО в результате магнитной структурной обработки (МСО) буферных слоев. В работе представлены новые экспериментальные результаты по применению магнитной структурной обработки для улучшения структуры и увеличения остроты текстуры буфера токонесущего элемента ВТСП-2-провода. Такой подход связан с тем фактом, что рост сверхпроводящего слоя YBCO происходит на поверхности многослойного оксидного буфера, как на подложке, которая задает сверхпроводящему слою начальные условия эпитаксиального роста. Чем совершенней структура буфера и чем лучше он транслирует остроту текстуры подложки из сплава Ni — 5% W, тем совершенней будет структура и текстура слоя ҮВСО и тем выше будет плот-

ных путей для сверхпроводящего

тока, а именно: увеличение коли-

чества малоугловых (<5°) межзе-

Влияние MCO на структурные и текстурные свойства исследовали на буфере, состоящем из эпитаксиальных пленок оксида церия

ность критического тока.

Чибирова Фатима Христофоровна<sup>1</sup> — кандидат физ.–мат. наук, зав. лабораторией, е-mail: chibirova1@yandex.ru; Котина Галина Васильевна<sup>1</sup> — научный сотрудник; Бовина Елена Анатольевна<sup>1</sup> — научный сотрудник; Клочихина Алла Викторовна<sup>1</sup> — научный сотрудник; Тарасова Джемма Владимировна<sup>1</sup> — старший научный сотрудник; Халилов Владимир Рустамович<sup>2</sup> — доктор физ.–мат. наук, профессор, Полисан Андрей Андреевич<sup>3</sup> — доктор технических наук, профессор; Пархоменко Юрий Николаевич<sup>3</sup> — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. кафедрой.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Научно–исследовательский физико–химический институт им. Л. Я. Карпова, 105064, Россия, Москва, Воронцово Поле, д. 10; <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1; <sup>3</sup>ОАО «Гиредмет», 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1.

 $CeO_2$  и цирконата лантана  $La_2Zr_2O_7$  в архитектуре  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7.$ 

#### Экспериментальная часть

Магнитный структурный эффект (**МСЭ**) [1—5] применяли к буферному покрытию из эпитаксиальных слоев оксида церия (CeO<sub>2</sub>) и цирконата лантана (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) в архитектуре CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на текстурированной ленте-подложке Ni — 5 % (ат.) W (EVICO, Германия).

Эпитаксиальные слои CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получали по жидкофазной технологии PAND [6-8] из нанопорошков CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которые вводили в водные растворы термочувствительных полимеров для формирования устойчивых золей, состоящих из наночастиц, — прекурсоров технологии PAND. Прекурсорные слои из золей CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, нанесенные на текстурированные подложки Ni — 5 % (ат.) W, подвергали «эпитаксиальному» отжигу (способствующему эпитаксиальному сращиванию) для формирования из них буферных пленок. Пленки оксида церия CeO2 толщиной 30 нм отжигали при температуре 900 °C в течение 30 мин в газовой смеси  $\mathrm{Ar} + 5\,\%\,\mathrm{H}_2$ . Пленки цирконата лантана  $\mathrm{La}_2\mathrm{Zr}_2\mathrm{O}_7$  толщиной 40 нм отжигали при 950 °C в течение 60 мин в газовой смеси Ar + 5 % H<sub>2</sub>.

Магнитную обработку эпитаксиальных пленок CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> осуществляли в переменном магнитном поле с напряженностью  $H = 0,05 \div 0,30$  Тл и частотой  $\omega = 10 \div 150$  Гц.

Для улучшения кристаллической структуры буфера  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7$  и увеличения остроты его текстуры по сравнению с остротой текстуры ленты-подложки Ni — 5 % (ат.) W слой оксида церия  $CeO_2$  и каждый предыдущий слой цирконата лантана  $La_2Zr_2O_3$  обрабатывали в магнитном поле перед нанесением следующего эпитаксиального слоя.

Исследования топографии поверхности буфера  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7$  проводили с помощью атомносилового микроскопа Femtoscan (Россия) в контактном режиме и латеральных силах.

Съемку рентгеновских спектров буфера CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на ленте-подложке Ni — 5 % (ат.) W проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брега—Брентано) с использованием излучения Си $K_{\alpha}$  и графитового монохроматора. Для определения остроты текстуры буфера CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ленты-подложки Ni — 5 % (ат.) W использовали приставки XRD-Phi-Scan к дифрактометру с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония).

#### Результаты и их обсуждение

Исследование поверхности образца пленки  $La_2Zr_2O_7$ до и после магнитной обработки на атомно-

силовом микроскопе **(ACM)** (рис. 1, см. вторую стр. обложки) показало, что после магнитной обработки размер зерна пленки  $La_2Zr_2O_7$  остается таким же, как в необработанном в магнитном поле образце (d = 40 нм). Однако огранка зерен пленки  $La_2Zr_2O_7$  после магнитной обработки становится более четко выраженной.

На рис. 2 и 3 представлены результаты рентгеновских исследований структуры и текстуры образца буфера  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7$ .

Рентгеновский спектр образца буфера  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7$ , представленный на рис. 2, свидетельствует о высокой степени одноосности (l00) и хорошо сформированной структуре эпитаксиальных слоев  $CeO_2$  и  $La_2Zr_2O_7$ , составляющих буфер.

Из сравнения данных, представленных на рис. 3, об остроте внеплоскостной текстуры (ширина пика на половине высоты  $\omega$ -сканирования — **FWHM**) буфера CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и ленты-подложки Ni — 5 % (ат.) W следует, что текстура буфера FWHM<sub>CeO<sub>2</sub>(200)</sub> LZO(400) = 4,8° и ленты-подложки FWHM<sub>Ni(200)</sub> = 7° в направлении, перпендикулярном к направлению прокатки, более острая, чем в направлении прокатки: FWHM<sub>CeO<sub>2</sub>(200)LZO(400)</sub> = 7,25° и FWHM<sub>Ni(200)</sub> = 8,9°.

Этот результат ожидаем, так как объясняется анизотропными деформациями в ленте Ni — 5 % (ат.) W, которые появляются в ней в процессе прокатки.

Однако вдоль и поперек направления прокатки текстура буферного покрытия более чем на  $2^{\circ}$  острее, чем текстура ленты–подложки Ni — 5 % (ат.) W.

Это — интересный и неожиданный результат, который наблюдается впервые.

Так, авторы работы [9] очень подробно и всесторонне исследовали буферные эпитаксиальные пленки  $La_2Zr_2O_7$ , выросшие на подложках Ni - 5% (ат.) W. В том числе была исследована способность эпитаксиальной пленки  $La_2Zr_2O_7$  транслировать текстуру подложки Ni - 5% (ат.) W.







Рис. 3. Острота внеплоскостной текстуры буфера CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*a*, *б*) и ленты–подложки Ni — 5 % (ат.) W (*b*, *г*): *a*, *б* — ω–сканы пика CeO<sub>2</sub>(200)LZO(400) вдоль и поперек направления прокатки ленты–подложки Ni — 5 % (ат.) W; *b*, *г* ω–сканы пика Ni(200) вдоль и поперек направления прокатки соответственно

Полученные в работе [10] результаты  $\omega$ -сканирования вдоль и поперек направления прокатки для пленки La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> показали ухудшение остроты текстуры (FWHM = 10,4° и 6,6° соответственно) по сравнению с остротой текстуры подложки Ni — 5 % (ат.) W (FWHM = 8,7° и 5,3°). Авторы работы [9] считают полученную остроту текстуры пленки La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> хорошей, но не совершенной, и объясняют это достаточно большим решеточным несоответствием (7,6 %) между материалом подложки (никелем) и цирконатом лантана, которое допускает эпитаксиальный рост, но ограничивает совершенство получаемой эпитаксиальной структуры.

Авторами настоящей работы показано, что применение МСЭ к буферным слоям CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> позволило увеличить остроту текстуры буфера CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> так, что она стала острее текстуры подложки Ni — 5 % (ат.) W.

Таким образом, продемонстрировано, что применение МСЭ на разных стадиях формирования буфера сложной архитектуры  $CeO_2/4La_2Zr_2O_7$ , которое дает последовательное улучшение структурных характеристик эпитаксиальных пленок, в конечном счете выразилось в улучшении структуры и текстуры всего буфера. Развитые в работах [2—4] представления о микроскопическом механизме МСЭ вместе с новыми представлениями о макроскопическом механизме МСЭ позволяют дать качественное объяснение полученным результатам.

Согласно микроскопической модели [2-4], основное действие перпендикулярного плоскости дефекта постоянного магнитного поля на заряженный точечный дефект проявляется в изменении области локализации слабосвязанного на дефекте заряда (электрона или дырки) и в возникновении кругового тока вероятности заряда. Оба эти обстоятельства способствуют захвату слабосвязанного заряда ловушками или ближайшими ионами, которые с большой вероятностью могут оказаться в новой области локализации заряда. Но через короткое время 10<sup>-16</sup>— 10<sup>-14</sup> с заряд вновь может быть захвачен уже другими ловушками или ионами. Поскольку время действия магнитного поля примерно в 1015 раз превышает время захвата заряда, то слабосвязанные заряды могут многократно быть захвачены разными ловушками. Но на заряды, захваченные ионами и попавшими в сильное кулоновское поле ядра, магнитное поле повлиять больше не может. Таким образом, заряды, захваченные ионами, навсегда покинут свои дефекты. Это приведет к тому, что через какое-то время действия магнитного поля определенная часть зарядов из тех, что первоначально под действием магнитного поля покинули дефекты-ловушки, будет захвачена ионами. В результате произойдет перераспределение зарядов в системе и накопление в ней точечных дефектов, утративших заряды, «стабилизировавшие» их в структуре. Иными словами, система станет неравновесной, и встает вопрос выхода дефектов на поверхность, т. е. макроскопического механизма МСЭ. Согласно экспериментальным данным [5], «проработка» магнитным полем всего объема частиц порошка магнетита занимает время порядка 10—300 с. Поскольку скорости диффузии в твердом теле при комнатной температуре слишком низки для такого процесса, можно предположить, что существует другой механизм «выноса» дефектов на поверхность, а именно: выход на поверхность точечных дефектов вместе с дислокациями. В пользу этого механизма говорит тот экспериментальный факт, что за 10—300 с воздействия магнитного поля на магнетит совершенствуется структура всех кристаллитов порошка, т. е. уменьшается количество точечных и протяженных дефектов (дислокаций).

Стопоры дислокаций — это группы заряженных точечных дефектов, на которые, согласно микроскопическай модели МСЭ, также действует магнитное поле. Поэтому перераспределение зарядов при магнитной обработке не может не захватить и эти группы дефектов, что приведет к снятию стопора и движению дислокации к поверхности. При этом наверняка будут увлечены к поверхности и другие точечные дефекты, связанные с дислокацией. Поэтому макроскопическая модель МСЭ, т. е. быстрый вынос на поверхность кристалла дефектов из его объема, по-видимому, связана с влиянием магнитного поля на дислокационные стопоры, т. е. группы точечных заряженных дефектов.

Исходный образец имеет точечные дефекты и равновесие конфигурационной структуры с дислокациями, фиксированными на стопорах в объеме. Включая магнитное поле, мы, в соответствии с микроскопической моделью, «выключаем» (или ослабляем) стопоры, что делает систему неравновесной. Часть дислокаций срывается со стопоров и движется к поверхности со скоростью ~100 нм/с [10, 11], унося с собой облака точечных дефектов и проходя за 10 с расстояние ~1000 нм, которое сравнимо со средним размером частиц в микропорошках. В результате в приповерхностных областях частиц порошка возникает избыток точечных дефектов, а в объеме появляются области, где точечных дефектов и дислокаций становится меньше. На границах «дефектных» и «бездефектных» областей могут зарождаться новые дислокации и, как следствие, новые точечные дефекты. Под действием магнитного поля может пройти несколько циклов такого «дыхания» дефектов между объемом и поверхностью до достижения нового равновесия — равновесия в магнитном поле с заданными значениями напряженности и частоты.

#### Заключение

Наблюдаемое на ACM-изображениях улучшение огранки зерен в пленке  $La_2Zr_2O_7$  после магнитной обработки однозначно следует связать с улучшением кристаллической структуры пленки, т. е. с MCЭ в пленке  $La_2Zr_2O_7$ .

Установлено, что высокая степень одноосности и хорошо сформированная структура эпитаксиальных  $CeO_2-u La_2Zr_2O_3$ — это результат MCƏ, так как магнитная обработка слоя-предшественника улучшает структуру его объема и уменьшает количество дислокаций на его поверхности, что создает хорошие условия для эпитаксиального роста следующего слоя буфера.

Показано, что вдоль и поперек направления прокатки текстура буфера более чем на 2° острее, чем текстура подложки Ni — 5 % (ат.) W. Это — результат МСЭ, так как магнитная обработка слояпредшественника уменьшает на его поверхности количество дислокаций и напряжений, которые, как известно, являются причиной формирования большеугловых межзеренных границ.

Однако суть МСЭ не только в структурных изменениях в результате достижения нового равновесия под действием магнитного поля, но и в том, что произошедшие в структуре изменения необратимы и сохраняются после воздействия магнитного поля. Можно прекратить воздействие поля в любой момент до достижения нового равновесия, т. е. можно зафиксировать изменения структуры в любой точке на зависимости структуры от времени магнитной обработки. Это дает принципиальную возможность управлять с помощью МСЭ структурой материала.

#### Библиографический список

1. **Chibirova, F. Kh.** Magnetic structural effect in nonequilibrium defective solids // Modern Physi. Lett. B. – 2005. – V. 19. – P. 1119—1130.

2. Khalilov, V. R. Effect of a constant magnetic field on an electron bound into a singular potential / V. R. Khalilov, F. Kh. Chibirova // Inter. J. Modern Phys. A. -2006. - V. 21. - P. 3171—3179.

3. Chibirova, F. Kh. Effect of cross uniform electromagnetic field on loosely localized electron states / F. Kh. Chibirova, V. R. Khalilov // Modern Phys. Lett. A. = 2005. - V. 20, N 9. - P. 663-671.

4. **Khalilov, V. R.** Electron bound by a potential well in the presence of a constant uniform magnetic field / V. R. Khalilov, F. Kh. Chibirova // J. Phys. A. - 2007. - V. 40. - P. 6469-6480.

5. **Чибирова, Ф. Х.** Особенности перестройки дефектной структуры магнетита в вихревом магнитном поле по данным мессбауэровской спектроскопии // ЖФХ. – 2008. – Т. 82, № 9. – С. 1—3.

6. Чибирова, **Ф. Х.** Патент RU 2387050 C1. – 2009.

7. **Тарасова, Д. В.** Синтез золей диоксида церия ионообменным методом / Д. В. Тарасова, Е. А. Бовина, А. М. Сергеев, М. М. Содержинова, Р. С. Дулина, Ф. Х. Чибирова // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 1. – С. 3—7.

8. Bovina, E. A. Synthesis of lanthanum zirconate hydrosols by the ion exchange method / E. A. Bovina, J. V. Tarasova, F. Kh. Chibirova // J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – V. 291. – P. 012037—01241.

9. **Knoth, K.** Detailed investigations on La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer layers for YBCO–coated conductors prepared by chemical solution deposi-

tion / K. Knoth, R. Huëhne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel // Acta Mater. – 2007. – V. 55. – P. 517–529.

10. Даринская, Е. В. О влиянии концентрации точечных дефектов в кристаллах NaCl и LiF на поле насыщения магнитопластического эффекта / Е. В. Даринская, Е. Хартманн // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 11. – С. 2013—2016. 11. **Головин, Ю. И.** *In situ* исследование влияния магнитного поля на подвижность дислокаций в деформируемых монокристаллах KCl : Ca / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов // Там же. – 1997. – Т. 39. № 4. – С. 630—633.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Государственный контракт № 14.513.11.0005 от 11 марта 2013 г.).

Статья поступила в редакцию 08 августа 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 37–41.

#### Magnetic Structural Effect (MSE) in Epitaxial Films of Cerium Oxide and Lanthanum Zirconate

*Chibirova Fatima Khristoforovna*<sup>1</sup> — PhD, Head of Laboratory; *Kotina Galina Vasilevna*<sup>1</sup> — Researcher; *Bovina Elena Anatolevna*<sup>1</sup> — Researcher; *Klochikhina Alla Viktorovna*<sup>1</sup> — Researcher; *Tarasova Gemma Vladimirovna*<sup>1</sup> — PhD, Senior Researcher; *Khalilov Vladislav Rustemovich*<sup>2</sup> — Doctor of Physics and Mathematics, Professor; *Polysan Andrey Andreyevich*<sup>3</sup> — Doctor of Technical Science, Professor; *Parkhomenko Yuriy Nikolaevich*<sup>3</sup> — Doctor of physical and mathematical sciences, Head of Chair.

<sup>1</sup>Karpov Institute of Physical Chemistry, 105064, Moscow, Vorontsovo Pole, 10; <sup>2</sup>Moscow State University, 19991, Moscow, Leninskie Gory, 1; <sup>3</sup>The Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, 119017, Moscow, B. Tolmachevsky Iane, Building 5–1.

Abstracts. An increase of the critical current density in the second generation high-temperature superconducting wires (2G HTS) is the major challenge for researchers and manufacturers of 2G HTS wires all over the world. We proposed a new approach to increasing the number of percolation paths for superconducting current, i.e. increasing the number of low angle grain boundaries (<5°) in the epitaxial superconducting YBCO layer by magnetic structural processing (MSP) of buffer layers. New experimental results have been presented on the application of MSP for improving the structure and increase the texture sharpness of buffer in electrical conducting element of 2G HTS wire. The influence of MCO on the structural and textural properties has been investigated in a buffer consisting of epitaxial films of cerium oxide CeO<sub>2</sub> and lanthanum zirconate La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> architecture. The influence of the magnetic processing of the epitaxial La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer film on the shape of grains has been found. A study under an atomic force microscope has shown that after magnetic processing the shape of grains improved significantly. A multilayer CeO<sub>2</sub>/4La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer each layer of which was processed in a magnetic field, has a high degree of orientation: only one diffraction peak with (200) indexes is observed in the X-ray spectrum. X-ray settings of diffraction peak (200) indicate a well developed epitaxial structure of CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> layers. The texture of the buffer is by more than two degrees sharper than that of the Ni-5 at.% W substrate.

**Key words**: second generation high-temperature superconducting wires (2G HTS), magnetic structural processing, critical current, texture, buffer.

#### References

1. Chibirova F. Kh. Magnetic structural effect in nonequilibrium defective solids. *Modern Physi. Lett. B.* 2005, vol. 19, pp. 1119—1130.

2. Khalilov V. R., Chibirova F. Kh. Effect of a constant magnetic field on an electron bound into a singular potential. *Inter. J. Modern Phys. A.* 2006, vol. 21, pp. 3171—3179.

3. Chibirova F. Kh., Khalilov V. R. Effect of cross uniform electromagnetic field on loosely localized electron states. *Modern Phys. Lett. A.* 2005, vol. 20, no. 9, pp. 663—671.

4. Khalilov V. R., Chibirova F. Kh. Electron bound by a potential well in the presence of a constant uniform magnetic field. *J. Phys. A.* 2007, vol. 40, pp. 6469—6480.

5. Chibirova F. Kh. Features of reorganization of defective structure of magnetite in a vortex magnetic field according to messbauerovsky spectroscopy. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2008, vol. 82, no. 9, pp. 1—3. (In Russ.).

6. Chibirova F. Kh. Patent RU 2387050 C1. 2009.

7. Tarasova D. V., Bovina E. A., Sergeev A. M., Soderzhinova M. M., Dulina R. S., Chibirova F. Kh. Synthesis fill in cerium dioxide with an ion-exchange method. *Kolloidnyi zhurnal*. 2007, vol. 69, no. 1, pp. 3—7. (In Russ.).

8. Bovina E. A., Tarasova J. V., Chibirova F. Kh. Synthesis of lanthanum zirconate hydrosols by the ion exchange method. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011, vol. 291, pp. 012037—01241.

9. Knoth K., Huëhne R., Oswald S., Schultz L., Holzapfel B. Detailed investigations on  $La_2Zr_2O_7$  buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition. *Acta Mater.* 2007, vol. 55, pp. 517—529.

10. Darinskaya E. V., Khartmann E. About influence of concentration of dot defects in NaCl and LiF crystals in the field of saturation of magnetoplastic effect. *Fizika tverdogo tela*. 2003, vol. 45, no. 11, pp. 2013—2016. (In Russ.).

11. Golovin Yu. I., Morgunov R. B., Ivanov V. E. *In situ* research of influence of a magnetic field on mobility of dislocations in deformable monocrystals of KCl : Ca. *Fizika tverdogo tela*. 1997, vol. 39, no. 4, pp. 630—633. (In Russ.).

Acknowledgements: This work was financially supported by the Ministry of Education and Science (State contract No. 14.513.11.0005 of March 11, 2013).

Received August 08, 2013

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

УДК 621.315.592

# СПЕКТРЫ DLTS КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ С *p*<sup>+</sup>—*n*—ПЕРЕХОДОМ, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КРИПТОНА

© 2013 г. Н. А. Поклонский<sup>1</sup>, Н. И. Горбачук<sup>1</sup>, С. В. Шпаковский<sup>2</sup>, В. А. Филипеня<sup>2</sup>, А. С. Турцевич<sup>2</sup>, С. В. Шведов<sup>2</sup>, Во Куанг Нья, Нгуен Тхи Тхань Бинь<sup>1</sup>, В. А. Скуратов<sup>3</sup>, А. Wieck<sup>4</sup> <sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, <sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь, <sup>3</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия,

<sup>4</sup>Ruhr–Universitaet Bochum, Bochum, Germany

#### Введение

Облучение высокоэнергетическими тяжелыми ионами можно использовать для оптимизации параметров быстродействующих силовых диодов. Оно позволяет добиться такого же быстродействия диодов, как и облучение электронами, но при меньшем увеличении сопротивления базы, а значит, и прямого падения напряжения [1-4]. В некоторых случаях это может оправдывать существенно бо́льшие финансовые затраты на высокоэнергетическую имплантацию. В отличие от облучения легкими ионами, облучение высокоэнергетическими тяжелыми ионами приводит к образованию

скоплений радиационных дефектов (многовакансионных и межузельных комплексов) [5, 6]. Для отработки технологических режимов создания быстродействующих диодов необходима информация о составе радиационных дефектов и их распределении по глубине. Методики емкостной спектроскопии достаточно широко используются для анализа дефектно-примесного состава барьерных структур. Наиболее информативным методом является нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS — Deep-level transient spectroscopy). При облучении высокоэнергетическими ионами радиационные дефекты неравномерно распределены по глубине. Максимум их

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, 220030, Беларусь, Минск, пр. Независимости, д. 4, <sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», 220108, Беларусь, Минск, ул. Казинца И.П., 121А, <sup>3</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Россия, Дубна, ул. Жолио–Кюри, д. 6, <sup>4</sup>Ruhr–Universitaet Bochum, D–44780, Universitaetsstrasse 150, Bochum, Germany

Исследованы р+-п-диоды. Диоды изготовлены на пластинах однородно легированного фосфором монокристаллического кремния (толщина 460 мкм, плоскость (111)), выращенного методом бестигельной зонной плавки. Удельное сопротивление кремния 90 Ом · см, концентрация фосфора — 5 · 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>. Диоды подвергнуты облучению ионами криптона с энергией 250 МэВ. Флюенс облучения — 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Радиационные дефекты, вводимые высокоэнергетической имплантацией ионов криптона, исследованы с помощью нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS - Deep-level transient spectrosсору). Спектры DLTS регистрировали на частоте 1 МГц в интервале температур 78-290 К. Вольт-фарадные характеристики измерены при напряжении обратного смещения от 0 до -19 В на частоте 1 МГц. Показано, что основными радиационными дефектами являются А-центры и дивакансии. Установлено, что вид спектров DLTS в интервале температур 150-260 К существенно зависит от напряжения эмиссии Ue. Варьирование Ue в ходе эксперимента позволило разделить вклады от различных дефектов в спектр DLTS в интервале температур 150-260 К. Показано, что, помимо А-центров и дивакансий, при облучении формируются многовакансионные комплексы с энергетическим уровнем  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0,50 \pm 0,02)$  эВ и сечением захвата электронов ~  $4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>.

Ключевые слова: нестационарная спектроскопия глубоких уровней, радиационные дефекты, кремний, диод, высокоэнергетическая ионная имплантация.

Поклонский Николай Александрович<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор; Горбачук Николай Иванович<sup>1</sup> — кандидат физ.-мат. наук, доцент; Шпаковский Сергей Васильевич<sup>2</sup> — кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер-конструктор; Филипеня Виктор Анатольевич<sup>2</sup> — ведущий инженер; Турцевич Аркадий Степанович<sup>2</sup> — доктор тех. наук; Шведов Сергей Васильевич<sup>2</sup> — заместитель главного инженера; Во Куанг Нья<sup>1</sup> — аспирант; Нгуен Тхи Тхань Бинь<sup>1</sup> — магистрант; Скуратов Владимир Алексеевич<sup>3</sup> — доктор физ.-мат. наук; Andreas D. Wieck<sup>4</sup> — Prof. Dr.

концентрации расположен на расстоянии, немного меньшем среднего проективного пробега ионов. Это приводит к неравномерному распределению концентрации свободных носителей заряда, что создает определенные трудности в интерпретации результатов, полученных методами емкостной спектроскопии [7—9].

Цель работы — установление особенностей спектров DLTS диодов на базе кремния, содержащих сильнодефектный слой, сформированный облучением ионами криптона с энергией 250 МэВ.

#### Образцы и методы исследования

Диоды изготавливали на пластинах (толщина 460 мкм, плоскость (111)) однородно легированного фосфором монокристаллического кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки. Удельное сопротивление составляло 90 Ом · см (КОФ–90), концентрация фосфора — 5 · 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>. Область *p*<sup>+</sup>-типа создавали ионной имплантацией бора с энергией 60 кэВ и дозой 20 мкКл/см<sup>2</sup> (1,3 · 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>) на установке «Везувий-3М», с последующим отжигом дефектов и разгонкой примеси в окислительной атмосфере при температуре 1200 °С в течение 9 ч. Активная площадь *p*<sup>+</sup>—*n*-перехода составляла 9,43 мм<sup>2</sup>. Глубина залегания p<sup>+</sup>—nперехода, контролирируемая по результатам химического травления шарового шлифа, составляла  $x_{\rm i} \approx 12$  мкм. Это значение удовлетворительно согласуется с результатами моделирования диффузии бора, выполненного с помощью программы Process Wizard 1D, согласно моделям, представленным в работе [10]. На рис. 1, кривая 1 показан построенный по результатам моделирования технологического процесса изготовления диодов профиль распределения разности концентраций акцепторов и доноров  $|N_{\rm A}-N_{\rm D}|$ . Оцененная из измерений вольт–фарадных характеристик толщина двойного электрического слоя  $p^+$ —n-перехода в исходных диодах при на-



Рис. 1. Рассчетные профили: распределения модуля разности концентраций акцепторов и доноров |*N*<sub>A</sub> − *N*<sub>D</sub>| в исходном диоде (*1*) и распределения первичных вакансий, образованных при облучении диодов ионами криптона с энергией 250 МэВ (*2*). Флюенс облучения Ф = 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>

пряжении U = 0 составляла  $\approx 4,5$  мкм. Для создания омического контакта к базе в непланарную сторону пластины кремния проводили имплантацию ионов фосфора (энергия — 75 кэВ, доза — 500 мкКл/см<sup>2</sup> (3,1 · 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>). Контакты формировали напылением Al с последующим вжиганием при температуре 475 °C в атмосфере азота (толщина слоя Al на контакте к  $p^+$ -области составляла 4,5 мкм).

Готовые диоды облучали ионами криптона (Kr) на циклотроне U-400 (ОИЯИ, Дубна). Энергия облучения — 250 МэВ, флюенс —  $10^8$  см<sup>-2</sup>. Имплантацию проводили со стороны  $p^+$ -области. Средний проективный пробег ионов криптона в двухслойной структуре Al/Si по результатам моделирования в программе TRIM [11] составил  $R_p \approx 31$  мкм. На рис. 1, кривая 2 показаны расчетные профили распределения первичных радиационных вакансий. Расстояние между металлургической границей  $p^+$ -n-перехода ( $N_A = N_D$  без учета компенсации легирующей примеси радиационными дефектами) и максимумом распределения первичных вакансий составляло  $\approx 14,5$  мкм.

Спектры DLTS регистрировали на частоте 1 МГц с помощью спектрометра СЕ-6 (НПООО «ОМНИ-ТЕЛ», г. Минск, РБ). Длительность импульса заполнения ловушек электронами составляла не менее 5 мс, длительность импульса, во время которого происходила эмиссия электронов, захваченных на ловушки, — не менее 10 мс. Значение напряжения при импульсах заполнения ловушек электронами (далее U<sub>р</sub> — напряжение заполнения) составляло 0 В. Значение напряжения при импульсах, во время которых исследовали релаксацию емкости, происходящую за счет эмиссии захваченных на ловушки электронов (далее U<sub>е</sub> — напряжение эмиссии), варьировали от -1 до -16 В. Вольт-фарадные характеристики регистрировали при напряжениях обратного смещения от 0 до -19 В с шагом 0,1 В. На основании вольт-фарадных характеристик по стандартной методике [12] рассчитывали профили распределения разности концентраций свободных электронов и дырок по глубине базы диода.

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 представлен спектр DLTS диодов, облученных ионами криптона с энергией 250 МэВ и флюенсом  $10^8$  см<sup>-2</sup>. Спектр получен при  $U_p = 0$ и  $U_e = -6$  В. Значения времен выборки  $t_1$  и  $t_2$ , формирующих так называемое окно скоростей эмиссии, составляли 5 и 10 мс соответственно. На спектре присутствуют три пика. Рассчитанные из зависимостей Аррениуса значения энергетических уровней ловушек в запрещенной зоне для пика E1 составили  $E_t = E_c - (0,20 \pm 0,02)$  эВ; для пика E2 —  $E_t = E_c - (0,25 \pm 0,02)$  эВ. Сопоставление с известными литературными данными [13—15] позволило предположить, что пику E1 соответствует



Рис. 2. Спектр DLTS диодов, облученных ионами криптона с энергией 250 МэВ. Флюенс облучения Φ = 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Длительность импульса заполнения ловушек t<sub>p</sub> = 5 мс, длительность импульса регистрации релаксации емкости (импульса эмиссии) t<sub>e</sub> = 10 мс. Вставка — зависимость нестационарной емкости *C* об-

лученного диода от времени t

А-центр (т. е. комплекс атома кислорода и вакансии V— $O^{(-/0)}$ ), пику E2 — дивакансия в зарядовом состоянии –2 ( $V_2^{(=/-)}$ ). На вставке рис. 2 в полулогарифмических координатах показана зависимость нестационарной емкости *C* диода от времени *t* (отсчет времени вели с момента подачи импульса эмиссии). На зависимости *C*(*t*) можно выделить, как минимум, два линейных участка. Мультиэкспоненциальная релаксация емкости может указывать на то, что пик E3<sup>\*</sup> является суперпозицией сигналов нескольких центров.

Для проверки высказанной выше гипотезы в интервале температур 150-260 К была зарегистрирована серия спектров DLTS диодов при одинаковом для всех экспериментов  $U_{\rm p}=0$  и  $U_{\rm e}$ , варьировавшемся в диапазоне от -1 до -16 В. Полученные спектры представлены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что при значениях напряжения  $U_{\rm e}$  = -1 В и  $U_{\rm e}$  = = -2 В на спектрах наблюдаются два пика — E3 и Е4. Рассчитанные значения энергетических уровней для пика E3 составили  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0.40 \pm 0.02)$  эB; для пика Е4 —  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0,50 \pm 0,02)$  эВ. При напряжениях эмиссии  $|U_{e}| \geq 3$  В на спектрах присутствует только один пик ЕЗ<sup>\*</sup>. При варьировании U<sub>e</sub> рассчитанные значения энергетического уровня для пика ЕЗ\* изменялись в интервале от  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0,39 \pm$  $\pm 0,02$ ) эВ до  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0,46 \pm 0,02)$  эВ. Согласно работам [13–15], в формировании пиков DLTS E3 и E3<sup>\*</sup> принимают участие комплексы атомов фосфора и вакансии (V—P<sup>(-/0)</sup> — Е-центр), а также дивакансии в зарядовом состоянии –1 (V<sub>2</sub><sup>(-/0)</sup>).

Присутствие двух пиков на спектрах DLTS, зарегистрированных при  $|U_e| \leq 3$  В, помимо собственно радиационных дефектов, может быть вызвано рядом других причин. Например, в работе [16] показано, что ложные пики DLTS могут наблюдаться на структурах  $p^+ - n - n^+$ , изготовленных на базе высокоомного (концентрация свободных носителей заряда  $\approx 2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>) кремния. Так как металлический контакт к  $p^+$ -области закрывал часть поверхности кремния, покрытой оксидом, авторы работы [16] связывали присутствие ложных пиков DLTS с особенностями релаксации емкости структуры металл—диэлектрик—полупроводник. В нашем случае это привело бы к наблюдению пиков DLTS не только на облученных, но и на исходных диодах, чего отмечено не было.

Известно, что неоднородное по глубине распределение концентрации свободных носителей заряда также может приводить к искажению [7] спектров DLTS и появлению дополнительных пиков [8]. В случае имплантации высокоэнергетических тяжелых ионов распределение концентрации носителей заряда по глубине неоднородно из-за неоднородности распределения радиационных дефектов, компен-



Рис. 3. Спектры DLTS диодов, облученных ионами криптона с энергией 250 МэВ. Флюенс облучения  $\Phi = 10^8$  см<sup>-2</sup>. Длительность импульса заполнения ловушек  $t_p = 10$  мс, длительность импульса регистрации релаксации емкости (импульса эмиссии)  $t_e = 15$  мс. Напряжение заполнения ловушек  $U_p = 0$ . Значения  $U_e$  указаны на рисунке



Рис. 4. Профили распределения разности концентраций свободных электронов и дырок, построенные на основе вольт–фарадных характеристик, измеренных при 160 К (1) и 250 К (2).

Стрелками указаны границы распространения области пространственного заряда при напряжениях  $U_{\rm e}$ 

сирующих легирующую примесь в базе диода. На рис. 4 в полулогарифмических координатах показано распределение разности концентраций свободных электронов и дырок (n - p), полученное на основании вольт-фарадных характеристик, зарегистрированных при температуре 160 и 250 К. Для каждой из температур на рис. 4 стрелками условно отмечены границы распространения области пространственного заряда, соответствующие значениям напряжения  $U_e$ , используемым при эксперименте. Из рис. 4 видно, что при увеличении температуры в процессе регистрации спектра DLTS граница области пространственного заряда сдвигается в сторону  $p^+$ -кремния, что может приводить к искажению спектров.

Подобный случай неоднородного распределения по глубине концентрации носителей заряда исследован авторами работ [7, 8]. В работе [7] представлены результаты расчетов спектров DLTS GaAs, содержащего центры с уровнем  $E_t = E_c - 0.35$  эВ, в котором распределение концентрации свободных носителей заряда описывается функциями Гаусса или Лорентца. Показано, что возможно немонотонное изменение амплитуды, полуширины и положения пика на спектре DLTS. В работе [8] рассмотрен случай линейного изменения концентрации носителей заряда от 10<sup>16</sup> до 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> в GaAs, содержащем центры с уровнем  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - 0.4$  эВ. Показано, что подобное изменение концентрации может приводить к появлению дополнительного пика DLTS. Оценка «сечения захвата» о, и «глубины залегания уровня», выполненная на основании анализа зависимостей Аррениуса, для ложного пика приводила [8] к неправдоподобным результатам:  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - 2,7$  эВ и  $\sigma_{\rm n} = 4,6 \cdot 10^{41}$  см<sup>2</sup>. Проведенная нами оценка параметров пика Е4 дала следующие результаты:  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - (0,50 \pm 0,02)$  эВ и  $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>. Значение сечения захвата представляется излишне большим, но вполне вероятным, если предположить, что дефект — многовакансионный комплекс. В работе [17] установлено присутствие в кремнии, облученном ионами бора с энергией 14 МэВ и флюенсом 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>, дефектов с уровнем  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - 0,57$  эВ и сечением захвата электронов  $\sigma_n = 10^{-12}$  см<sup>2</sup>. Авторы работы [17] предполагали, что указанные дефекты имеют вакансионную природу и основная их масса сконцентрирована в слое толщиной порядка 5 мкм на глубине среднего проективного пробега. В работе [18] показано, что тривакансия  $V_3^{(-/0)}$ имеет энергетический уровень  $E_t = E_c - 0.46$  эВ, а комплекс «тривакансия — кислород» V<sub>3</sub>—O<sup>(-/0)</sup> —  $E_{\rm t} = E_{\rm c} - 0.455$  эВ, что достаточно близко к полученным нами значениям. Таким образом, на настоящий момент наиболее вероятным представляется то, что наблюдаемый на спектрах DLTS пик E4 обусловлен именно радиационными дефектами, возможно, многовакансионными комплексами, вероятность образования которых в конце пробега высокоэнергетических ионов достаточно велика [5, 6]. Качественно полученные результаты согласуются с выводами

работы [9], в которой были рассмотрены особенности спектров DLTS, обусловленные неоднородным распределением дефектов в GaAs, облученном нейтронами.

#### Заключение

Установлено, что при температурах < 150 К на спектрах DLTS наблюдаются пики, соответствующие комплексам кислород — вакансия и дивакансиям в зарядовом состоянии –2. Показано, что вид спектров DLTS в интервале температур 150—260 К существенно зависит от напряжения эмиссии. Варьирование напряжения эмиссии в ходе эксперимента позволяет разделить вклады от различных дефектов в спектр DLTS в интервале температур 150—260 К. Показано, что, помимо А-центров и дивакансий, при облучении формируются многовакансионные комплексы с энергетическим уровнем  $E_t = E_c - (0,50 \pm 0,02)$  эВ и сечением захвата электронов  $\sim 4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>.

#### Библиографический список

1. **Poklonski**, **N. A.** Kinetics of reverse resistance recovery of silicon diodes: The role of the distance the metallurgical  $p^+n^-$ junction — defect layer formed by 250 MeV krypton implantation / N. A. Poklonski, N. I. Gorbachuk, S. V. Shpakovski, V. A. Filipenia, V. A. Skuratov, A. Wieck // Physica B. – 2009. – V. 404, N 23–24. – P. 4667—4670.

2. **Poklonski**, **N. A.** Electrical properties of silicon diodes with  $p^+n$  junctions irradiated with  $^{197}Au^{+26}$  swift heavy ions / N. A. Poklonski, N. I. Gorbachuk, S. V. Shpakovski, A. V. Petrov, S. B. Lastovskii, D. Fink, A. Wieck // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2008. – V. 266, N 23. – P. 5007–5012.

3. Sathyavathi, P. Irradiation effects of 35 MeV lithium and 70 MeV oxygen ions on the hole lifetime and the forward current of silicon diodes / P. Sathyavathi, P. S. Bhave, V. N. Bhoraskar // Solid State Commun. – 1998. – V. 106, N 11. – P. 755–758.

4. **Bhave, P.S.** Irradiation effects of high energy heavy ions on the switching characteristics of p-n junction diodes / P. S. Bhave, V. N. Bhoraskar // Nucl. Instrum. Meth. B. - 1997. - V. 127/128. - P. 383—387.

5. Nastasi, M. Ion implantation and synthesis of materials / M. Nastasi, J. W. Mayer. – Berlin: Springer, 2006. – 263 p.

Chelyadinskii, A. R. Defect-impurity engineering in implanted silicon / A. R. Chelyadinskii, F. F. Komarov // Phys. Usp. - 2003. - V. 46, N 8. - P. 789-820.

7. Ito, A. Deformation of a deep-level transient spectroscopy spectrum by an inhomogeneous carrier concentration depth profile / A. Ito, Y. Tokuda // Solid-State Electron. – 2002. – V. 46, N 9. – P. 1307–1313.

8. Ito, A. Effects of inhomogeneous carrier concentration depth profile on deep-level transient spectroscopy measurements / A. Ito, Y. Tokuda // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 210, N 1–3. – P. 384—387.

9. Novikov, V. A. Effect of nonuniform distribution of radiation defects in GaAs on the DLTS spectra / V. A. Novikov, V. V. Peshev // Semiconductors. – 1998. – V. 32, N 4. – P. 366—371.

10. ULSI technology / Ed. by C. Y. Chang, S. M. Sze. – N. Y.: McGraw–Hill, 1996. – 726 p.

11. **Ziegler, J. F.** SRÌM-2003 / J. F. Ziegler // Nucl. Instrum. Meth. B. - 2004. - V. 219-220. - P. 1027-1036

12. Sze, S. M. Semiconductor devices: Physics and technology / S. M. Sze. – N. Y. : Wiley, 2001. – 568 p.

13. **Eremin, V.** Effect of radiation induced deep level traps on Si detector performance / V. Eremin, E. Verbitskaya, Z. Li // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2002. – V. 476, N 3. – P. 537–549.

14. **Moll, M.** Relation between microscopic defects and macroscopic changes in silicon detector properties after hadron irradiation / M. Moll, E. Fretwurst, M. Kuhnke, G. Lindstroem // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2002. – V. 186, N 1–4. – P. 100–110. 15. **Hazdra**, **P.** Lifetime control in silicon power p-i-n diode by ion irradiation: Suppression of undesired leakage / P. Hazdra, V. Komarnitskyy // Microelectron. J. – 2006. – V. 37, N 3. – P. 197–203.

16. **Eremin, V. K.** False peaks in DLTS spectra of planar diode structures / V. K. Eremin, A. M. Ivanov, A. M. Strokan // Sov. Phys. Semiconductors. – 1992. – V. 26, N 3. – P. 269–271.

17. Antonova, I. V. Transformation of electrically active defects as a result of annealing of silicon implanted with high–energy ions /

I. V. Antonova, S. S. Shaĭmeev, S. A. Smagulova // Semiconductors. – 2006. – V. 40, N 5. – P. 543–548.

18. **Markevich, V. P.** Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy–oxygen complex in silicon / V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, L. Dobaczewski, B. G. Svensson // Phys. Status Solidi A. – 2011. – V. 208, N 3. – P. 568–571.

#### Работа выполнена при поддержке БРФФИ (договор Ф12Д–003) и ГПНИ «Электроника и фотоника» (задание 1.1.04).

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 42–46.

# **DLTS** spectra of silicon diodes with $p^+$ -n-junction irradiated with high energy krypton ions

**Poklonski Nikolai Aleksandrovich**<sup>1</sup> — Doctor of Physics and Mathematics, Professor; **Gorbachuk Nikolai Ivanovich**<sup>1</sup> — Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor; **Shpakovski Sergei Vasil'evich**<sup>2</sup> — Candidate of Physics and Mathematics, Leading Design Engineer; **Philipenya Viktor Anatol'evich**<sup>2</sup> — Leading Engineer; **Turtsevich Arkadii Stepanovich**<sup>2</sup> — Doctor of Technical Sciences; **Shvedov Sergei Vasil'evich**<sup>2</sup> — Deputy Chief Engineer; **Vo Quang Nha**<sup>1</sup> — PhD Student; **Nguyen Thi Thanh Binh**<sup>1</sup> — Master Student; **Skuratov Vladimir Alekseevich**<sup>3</sup> — Doctor of Physics and Mathematics; **Andreas D. Wieck**<sup>4</sup> — Prof. Dr.

<sup>1</sup>Belarusian State University, 220030, Belarus, Minsk, Nezavisimosti ave., 4, <sup>2</sup>JSC «INTEGRAL» – Holding Management Company, 220108, Belarus, Minsk, Kazintsa I. P. Str., 121A, <sup>3</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Russia, Dubna, Joliot–Curie, 6, <sup>4</sup>Ruhr–Universitaet Bochum, D–44780, Universitaetsstrasse, 150, Bochum, Germany

**Abstract.**  $p^+$ –n–Diodes have been studied. The diodes were manufactured on wafers (thickness 460 µm, (111) plane) of uniformly phosphorus doped float-zone-grown single-crystal silicon. The resistivity of silicon was 90 Ohm · cm and the phosphorus concentration was  $5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. The diodes were irradiated with 250 MeV krypton ions. The irradiation fluence was 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>. Deep-level transient spectroscopy (DLTS) was used to examine the defects induced by high energy krypton ion implantation. The DLTS spectra were recorded at a frequency of 1 MHz in the 78-290 K temperature range. The capacity-voltage characteristics have been measured at a reverse bias voltage from 0 to -19 V at a frequency of 1 MHz. We show that the main irradiationinduced defects are A-centers and divacancies. The behavior of DLTS spectra in the 150-260 K temperature range depends essentially on the emission voltage  $U_{\rm e}$ . The variation of  $U_{\rm e}$  allows us to separate the contributions of different defects into the DLTS spectrum in the 150-260 K temperature range. We show that, in addition to A-centers and divacancies, irradiation produces multivacancy complexes with the energy level  $E_t = E_c - (0.5 \pm 0.02)$  eV and an electron capture cross section of ~4 · 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>

**Keywords:** Deep–level transient spectroscopy, irradiation–induced defects, silicon, diode, high energy ion implantation.

#### References

1. Poklonski N. A., Gorbachuk N. I., Shpakovski S. V., Filipenia V. A., Skuratov V. A., Wieck A. Kinetics of reverse resistance recovery of silicon diodes: The role of the distance the metallurgical  $p^+n^-$  junction — defect layer formed by 250 MeV krypton implantation. *Physica B.* 2009, vol. 404, no. 23–24, pp. 4667—4670. DOI: 10.1016/j. physb.2009.08.129

2. Poklonski N. A., Gorbachuk N. I., Shpakovski S. V., Petrov A. V., Lastovskii S. B., Fink D., Wieck A. Electrical properties of silicon diodes with  $p^+n$  junctions irradiated with  $^{197}Au^{+26}$  swift heavy ions. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2008, vol. 266, no. 23, pp. 5007—5012. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.09.001

 $3.\,$  Sathyavathi P., Bhave P. S., Bhoraskar V. N. Irradiation effects of 35 MeV lithium and 70 MeV oxygen ions on the hole lifetime

and the forward current of silicon diodes. *Solid State Commun*. 1998, vol. 106, no. 11, pp. 755—758. DOI: 10.1016/S0038–1098(98)00116–1

4. Bhave P. S., Bhoraskar V. N. Irradiation effects of high energy heavy ions on the switching characteristics of p-n junction diodes. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 1997, vol. 127/128, pp. 383—387. DOI: 10.1016/ S0168-583X(96)00962-7

5. Nastasi, M., Mayer J. W. Ion implantation and synthesis of materials. Berlin: Springer, 2006. 263 p.

6. Chelyadinskii A. R., Komarov F. F. Defect-impurity engineering in implanted silicon. *Phys. Usp.* 2003, vol. 46, no. 8, pp. 789— 820. DOI: 10.1070/PU2003v046n08ABEH001371

7. Ito A., Tokuda Y. Deformation of a deep-level transient spectroscopy spectrum by an inhomogeneous carrier concentration depth profile. *Solid–State Electron.* 2002, vol. 46, no. 9, pp. 1307—1313. DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00077-1

8. Ito A., Tokuda Y. Effects of inhomogeneous carrier concentration depth profile on deep–level transient spectroscopy measurements. J. Cryst. Growth. 2000, vol. 210, no. 1–3, pp. 384—387. DOI: 10.1016/S0022–0248(99)00716–2

9. Novikov V. A., Peshev V. V. Effect of nonuniform distribution of radiation defects in GaAs on the DLTS spectra. *Semiconductors*. 1998, vol. 32, no. 4. pp. 366—371. DOI: 10.1134/1.1187397

10. ULSI technology / Ed. by C. Y. Chang, S. M. Sze. N. Y.: McGraw-Hill, 1996. 726 p.

11. Ziegler J. F. SRIM-2003. Nucl. Instrum. Meth. B. 2004, vol. 219-220, pp. 1027-1036. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.01.208

12. Sze S. M. Semiconductor devices: Physics and technology. N. Y.: Wiley, 2001. 568 p.

13. Eremin V., Verbitskaya E., Li Z. Effect of radiation induced deep level traps on Si detector performance. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 2002, vol. 476, no. 3, pp. 537—549. DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01640-0

14. Moll M., Fretwurst E., Kuhnke M., Lindstroem G. Relation between microscopic defects and macroscopic changes in silicon detector properties after hadron irradiation. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2002, vol. 186, no. 1–4, pp. 100—110. DOI: 10.1016/S0168–583X(01)00866–7

15. Hazdra P., Komarnitskyy V. Lifetime control in silicon power p–i–n diode by ion irradiation: Suppression of undesired leakage. *Microelectron. J.* 2006, vol. 37, no. 3, pp. 197—203. DOI: 10.1016/j. mejo.2005.09.010

16. Eremin V. K., Ivanov A. M., Strokan A. M. False peaks in DLTS spectra of planar diode structures. *Sov. Phys. Semiconductors*. 1992, vol. 26, no. 3, pp. 269—271.

17. Antonova I. V., Shaĭmeev S. S., Smagulova S. A. Transformation of electrically active defects as a result of annealing of silicon implanted with high–energy ion. *Semiconductors*. 2006, vol. 40, no. 5, pp. 543—548. DOI: 10.1134/S106378260605006X

18. Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Lastovskii S. B., Murin L. I., Coutinho J., Torres V. J. B., Dobaczewski L., Svensson B. G. Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy–oxygen complex in silicon. *Phys. Status Solidi A*. 2011, vol. 208, no. 3. pp. 568—571. DOI: 10.1002/pssa.201000265

Acknowledgements: This work was supported BRFFR (contract F12D-003) and GPNI "Electronics and Photonics" (reference 1.1.04).

Received July 25, 2012

УДК 621.315.592

### ДИАГНОСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЩНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С ПОМОЩЬЮ РЕЛАКСАЦИОННОГО ИМПЕДАНС-СПЕКТРОМЕТРА ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2014 г. О. С. Васьков, В. С. Нисс, В. К. Кононенко, А. С. Турцевич\*, И. И. Рубцевич\*, Я. А. Соловьев\*, А. Ф. Керенцев\* Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь, \*ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

На основе исследования переходных процессов при саморазогреве прямым током разработан и апробирован эффективный метод определения тепловых параметров мощных полевых транзисторов. С помощью разработанного релаксационного спектрометра тепловых процессов исследованы дифференциальные профили распределения теплового сопротивления транзисторов КП723Г, подобранных в партии в соответствии с режимами посадки их кристаллов на теплоотводящее основание. Спектры тепловых сопротивлений рассчитаны из анализа временной зависимости динамического теплового импеданса новым неразрушающим методом дифференциальной спектроскопии с использованием производных высших порядков (3-го порядка). Представлены как непрерывные (интегральные), так и дискретные спектры распределения внутреннего теплового сопротивления транзисторов, а также значения теплового сопротивления переход-корпус. Определены тепловые характеристики транзисторов КП723Г и их импортных аналогов IRLZ44 и IRLB3036. Развит метод оценки активной площади приборов и установлено ее уменьшение с нагревом. Показано, что предложенные методики полезны при решении технологических проблем формирования слоев посадки кристаллов и создания промежуточных слоев между кристаллом и теплоотводящим основанием, а также для разработки тепловых моделей при SPICE-моделировании мощных полевых транзисторов и диодных излучателей.

Ключевые слова: мощные полевые транзисторы, эквивалентная схема, тепловое сопротивление, релаксационная спектрометрия, слой теплового промежуточного материала, тепловые параметры, КПД.

#### Введение

В последнее время в мире наблюдается рост числа техногенных катастроф, вызванных отказом техники. Существенную роль играет выбор температурного режима работы электронной аппаратуры. Возрастающая плотность монтажа электронных изделий приводит к увеличению плотности тепловых потоков в них. Оптимизация технологии монтажа кристаллов по тепловым параметрам, которые обеспечивают надежность изделий, актуальна. При этом следует учитывать экономическую составляющую производства. Способность отводить тепло от кристаллов мощных полупроводниковых приборов при существующем уровне технологии посадки кристаллов на теплоотводящее основание служит одним из основных сдерживающих факторов современной электроники, так как перегрев кристалла приводит к быстрой деградации его характеристик и резкому снижению времени работы или отказу приборов. Это обуславливает необходимость детального теплового анализа полупроводниковых приборов.

#### Теоретический анализ: электротепловая модель

Температура перегрева  $\Delta T$ активной области прибора определяется полным тепловым сопротивлением его элементов и межэлементных соединений между p—n-переходом и теплоотводом. Согласно электротепловой аналогии, переходные процессы в полупроводниковой структуре описывают в рамках эквивалентных схем [1] в виде RC-цепочек — схем Фостера и Кауера. При остывании прибора временная зависимость температуры перегрева  $\Delta T(t)$  подчиняется простому закону:

$$\Delta T(t) = P_T \sum_{i}^{n} R_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (1)$$

Здесь  $P_T$  — тепловая мощность, рассеиваемая прибором;  $R_i$  — тепловое сопротивление *i*-го структурного элемента;  $\tau_i = R_i C_i$  постоянная времени тепловой релаксации;  $C_i$  — теплоемкость элемента конструкции транзистора и теплоотвода; n — число компонентов.

В общем случае тепловое сопротивление структуры состав-

ляет 
$$R_T = \sum_i^n R_i$$
, где величина  $n$ 

Васьков Олег Семенович<sup>1</sup> — e-mail: o\_vascov@mail.ru, Нисс Владимир Семенович<sup>1</sup> — кандидат физ.-мат. наук, Кононенко Валерий Константинович<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, е-mail: vklavik@gmail.com, Турцевич Аркадий Степанович<sup>2</sup> — доктор тех. наук, Рубцевич Иван Иванович<sup>2</sup> — кандидат тех. наук, Соловьев Ярослав Александрович<sup>2</sup> — кандидат тех. наук, Керенцев Анатолий Федорович<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Белорусский государственный университет, 220030, Беларусь, Минск, пр. Независимости, д. 4, <sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», 220108, Беларусь, Минск, ул. Казинца И.П., 121А

задает общее число структурных компонентов прибора. Динамическое тепловое сопротивление определяется как  $R^*(t) = \Delta T(t)/P_T$  и находится из функциональной зависимости [1]

$$R^{*}(t) = \sum_{i}^{n} R_{i} \frac{t}{\tau_{i}} \exp\left(1 - \frac{t}{\tau_{i}}\right).$$
(2)

Как видно из уравнения (2), в случае, когда различие постоянных времени тепловой релаксации  $\tau_i$ для ближайших компонентов структуры достаточно велико, величина  $R^*(t)$  при  $t \approx \tau_i$  дает значение теплового сопротивления  $R_i$  для *i*-го компонента.

Однако для сложных многослойных структур, к которым относятся современные полупроводниковые приборы, функция (2) мало информативна. Поэтому вместо дифференциальной зависимости (2) целесообразно использовать функцию более высокого порядка, например *m*-го, в виде [2]

$$R_m^*(t) = \sum_{i}^{n} R_i \left(\frac{t}{m\tau_i}\right)^m \exp\left[m\left(1 - \frac{t}{m\tau_i}\right)\right].$$
(3)

Переход от формулы (2) к выражению (3) позволяет, используя цифровые данные измерений, наиболее точно подобрать тепловые параметры структурных элементов. Такая методика дает возможность уточнить параметры компонент  $R_i$  и  $\tau_i$ .

Достаточно ограничиться порядком m = 3 и, следовательно, зависимостью (3) для представления дифференциального спектра теплового сопротивления  $R_3(t)$ . При задании достаточно большого числа *n* структурных компонентов можно определить также дискретный спектр теплового сопротивления. Обычно число анализируемых тепловых структурных элементов определяется мощностью программных симуляторов или эффективностью используемых нестационарных тепловых тестеров и ограничивается  $n = 3 \div 5$  (из–за технических трудностей измерений и сложности анализа) [3, 4]. Развитая дифференциальная методика дает возможность расширить число исследуемых тепловых структурных элементов до n = 10. Пример спектров теплового сопротивления исследованных транзисторов КП723Г приведен на рис. 1. Здесь использована семизвенная схема Кауера.

#### Методика определения активной площади транзисторов

В случае одномерного распространения теплоты в полубесконечной пластине от верхней части транзистора к теплоотводу (теплоотводящему основанию-радиатору) распределение температуры по глубине пластины подчиняется закону [5—8]

$$T(x,t) = \frac{P}{S_{\rm a}} \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi} \kappa \sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right),\tag{4}$$

где α — коэффициент температуропроводности; к — коэффициент теплопроводности; *P* — подводимая тепловая мощность, которая рассеивается через активную площадь сечением  $S_a$ . Коэффициент  $\alpha = \kappa/c_p \rho$ , где  $c_p$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность. Для Si значение  $c_p \rho$  составляет 1,69 Дж/см<sup>3</sup> · К. Так как при этом  $\kappa = 1,49$  Вт/(см · К), то получим  $\alpha =$ = 0,88 см<sup>2</sup>/с. Таким образом, нагрев поверхности кристалла подчиняется закону

$$\Delta T(t) = \frac{P}{S_{\rm a}} \frac{2\sqrt{\alpha}\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}\kappa},\tag{5}$$

и время корневого закона изменения температуры p-n-перехода при импульсном электрическом возбуждении транзистора лежит в интервале ~0,1—1,0 мс [7]. Это позволяет определить активную площадь транзистора  $S_a$  в зависимости от мощности импульса возбуждения P.

Этот вывод следует из решения нестационарного уравнения теплопроводности, которое имеет вид [5]

$$T(t) = PR_T \left( 2\sqrt{\frac{t}{\pi\tau}} + \sum_{n=1}^{\infty} 4(-1)^n \times \left\{ \sqrt{\frac{t}{\pi\tau}} e^{\frac{-n^2\tau}{t}} - n \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(n\sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) \right] \right\} \right).$$
(6)

На начальном участке нагрев активной области прибора прямо пропорционален  $\sqrt{t}$ :

$$\Delta T(t) = \frac{2PR_T}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\tau}},\tag{7}$$

где постоянная времени тепловой релаксации  $\tau = (R_T S_a)^2 \kappa c_p \rho; R_T$  — тепловое сопротивление активного слоя площадью  $S_a$ . Для Si постоянная тепловой релаксации составляет порядка  $\tau \approx 3$  мс, и начальный участок нагрева (в нормированных единицах) соответствует времени  $t \leq 0.4\tau$  (рис. 2).



Рис. 1. Непрерывный (1, 2) и дискретные (вертикальные линии) спектры теплового сопротивления R<sub>T</sub>(t) транзисторов КП723Г (a) при разных режимах пайки и электротепловая схема Кауера (б), для которой указаны первые пять звеньев RC-цепи



Рис. 2. Изменение температуры *T*(*t*) активной области прибора, начальный участок нагрева прямо пропорционален √*t* и совпадает с точным решением уравнения (6), в отличие от линейной зависимости *T*(*t*) ~ *t* 

#### Экспериментальная часть

В случае оптимизации технологии всегда следует учитывать экономическую составляющую производства. При изготовлении мощных DMOSтранзисторов (МОП- транзисторы с двойной диффузией) КП723 [9] используют медный сплав с высокой теплопроводностью (3,6 Вт/(см · К)). Требуемый профиль лент достигают механическим фрезерованием, что позволяет в процессе вырубки кадровых рамок выводных обеспечивать толщину кристаллодержателя на уровне 1,27 мм. Такая конструкция рамки приводит к высокой себестоимости одного кадра сборки (примерно 0,06 долл. США)). Для снижения себестоимости на 40 % опробован ленточный материал из более дешевого материала К-65, но с более низкой теплопроводностью 2,6 Вт/(см · К) и выполненный в виде монослоя меньшей толщины (1,20 мм). В этом случае изготовление рамки выводной осуществляют методом ковки. Такая конструкция применима



Рис. 3. Изменение активной площади S<sub>a</sub> в зависимости от длительности *t* импульса возбуждения кристалла для различных транзисторов: *1* — DMOS-транзистор КП723Г (Интеграл); *2*, *3* — VDMOS-транзисторы IRLZ44 и IRLB3036 (International Rectifier) соответственно

только для пассивного технологического процесса монтажа кристаллов на припой в конвейерной печи в среде водорода.

Значения активной площади ряда образцов транзисторов находили по методике начального корневого участка разогрева полупроводниковых приборов. Границы временно́го корневого участка возбуждения типичных мощных транзисторов соответствуют времени 0,1—2 мс (рис. 3).

Исследование качества пассивного процесса монтажа кристаллов КП723 на припой в среде водорода при температуре 360—440 °С проведено с использованием разработанного релаксационного импеданс-спектрометра [10]. Из анализа зависимости температуры активной области приборов от времени находят внутреннее тепловое сопротивление транзистора и его структуру в виде дискретного и непрерывного спектра — зависимости от постоянных времени тепловой релаксации [1, 2].

При измерениях спектры внутреннего теплового сопротивления транзисторов аппроксимировали семизвенной *RC*-цепью по схеме Фостера—Кауера (см. рис. 1). Компоненты цепи идентифицировали как следующие элементы: R1 — тепловое сопротивление кристалла; R2 — тепловое сопротивление границы кристалл—припой; R3 — тепловое сопротивление припоя; R4 — тепловое сопротивление границы припой—теплоотвод; R5 — тепловое сопротивление теплоотвода; R6 и R7 — тепловое сопротивление части сопротивления «корпус — внешняя среда». Наиболее существенный вклад в суммарное тепловое сопротивление R<sub>ic</sub>-транзистора от *p*-п-перехода до радиатора-корпуса вносит сопротивление R2, которое составляет порядка 50 %  $R_{\rm ic}$ , что связано, по-видимому, с наличием пустот в области посадки кристалла.

Качество посадки кристаллов приборов контролировали также с помощью анализа изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) [11]. Состояние припоя в зависимости от температурного режима посадки кристалла показано на рис. 4. Дефектность границы кристалл—припой, которую определяли из анализа компонентов спектра теплового сопротивления транзисторов КП723Г, характеризуется площадью дефектов (воздушных карманов)  $S_{деф}$  относительно площади кристалла  $S_{\kappa p}$  [12].

#### Результаты и их обсуждение

Разработанный эффективный метод измерения активной площади кристаллов полупроводниковых приборов основан на временном анализе диффузии теплового потока (в одномерном полубесконечном приближении) из измерений дифференциальной температуры перегрева полупроводникового кристалла в начальный (нагрев/остывание) ≤ 100 мкс интервал времени. Из исследований температур-



Рис. 4. Изображения (× 5,5) состояния припоя, полученные методом РЭМ, после стравливания кристаллов транзисторов КП723Г в зависимости от температурного режима посадки кристалла на теплоотводящее основание: a - T = 400 °C,  $S_{\text{деф}} \approx (5 \%)S_{\text{кp}}$ ; b - T = 440 °C,  $S_{\text{деф}} \approx (30 \%)S_{\text{kp}}$ ; b - T = 480 °C,  $S_{\text{деф}} \approx (45 \%)S_{\text{кp}}$ 



Рис. 5. Изменение активной площади  $S_a$  в зависимости от температуры перегрева кристалла  $\Delta T$  для DMOS-(1) и VDMOS-(2, 3) транзисторов: 1 — КП723,  $S_a = 14,0(1 - 0,003\Delta T), R^2 = 0,965;$ 2 — IRLZ44,  $S_a = 5,3(1 - 0,002\Delta T), R^2 = 0,997;$ 3 — IRLB3036,  $S_a = 15,9(1 - 0,007\Delta T), R^2 = 0,992$ 

ных зависимостей активной площади кристаллов для различных типов мощных кремниевых DMOS– транзисторов в диапазоне рабочих температур (20—170 °C) выявлено, что для VDMOS–транзисторов (радиочастотных полевых транзисторов с изолированным затвором) IRLB3036 фирмы International Rectifier активная площадь кристаллов достаточно сильно уменьшается с ростом температуры перегрева (на 0,7 %/К) (рис. 5). Для DMOS–транзисторов КП723 ОАО «Интеграл» такое уменьшение составляет всего 0,3 %/К. Зависимость  $S_a$  от  $\Delta T$  не может быть обусловлена только изменением теплопроводности кристалла Si.

Возможная причина аномальных изменений активной площади кристаллов связана со шнурованием тока или «схлопыванием» отдельных транзисторных ячеек из-за роста числа так называемых горячих точек (hot spots) в активной области прибора [13, 14]. В зависимости от температуры перегрева кристалла варьируется внутреннее тепловое сопротивление и его структура. Изменение активной площади кристаллов приводит к модуляции сечения теплового



Рис. 6. Изменение суммарного теплового сопротивления p-n-переход—корпус  $R_{\rm jc}$  в зависимости от температуры перегрева  $\Delta T$  кристалла для DMOS-транзистора КП723Г (1) и VDMOS-транзисторов IRLZ44 (2) и IRLB3036 (3):  $1 - y = 0,0015x + 0,7381, R^2 = 0,985; 2 - y = 0,0022x + + 1,2832, R^2 = 0,999; 3 - y = 0,0031x + 0,3654, R^2 = 0,982$ 

потока в приборах и, следовательно, к модуляции  $R_{\rm ic}$  (рис. 6).

Анализ изменений активной площади кристал-



Рис. 7. Дифференциальные спектры теплового сопротивления *R<sub>T</sub>(t)* транзисторов КП723Г при разном качестве посадки в зависимости от температурного режима изготовления (VD1, VD2, VD3)



Рис. 8. Кумулятивные структурные функции транзисторов КП723Г при разном качестве посадки в зависимости от температурного режима изготовления (VD1, VD3), построенные методом TDIM–Master [8]

лов и спектров теплового сопротивления показал, что при температурах перегрева выше 100 °С свойства активной зоны кристалла вносят заметный вклад в тепловое сопротивление полупроводниковых приборов. Качество посадки прибора отражается на спектрах теплового сопротивления (рис. 7) и структурных функциях (рис. 8). Основной вклад в тепловое сопротивление связан с величиной  $R_T$ , отражающей пограничную область между кристаллом Si и припоем к держателю транзистора. Очевидно, ухудшение качества посадки кристалла на теплопроводящее основание приводит к сдвигу структурных функций, так как возрастает в основном величина теплового сопротивления пограничной области из-за растекания теплового потока. При этом теплоемкость слоя практически не изменяется, а тепловые параметры остальных компонентов приборов остаются прежними.

#### Заключение

Анализ спектров для девяти партий транзисторов КП723 (отличающихся температурным режимом и длительностью обработки при посадке кристаллов на теплопроводящее основание) показал, что наиболее существенный вклад в суммарное тепловое сопротивление  $R_{\rm jc}$  вносит сопротивление границы кристалл—припой, величина которого составляет порядка 50 %  $R_{\rm jc}$ . Высокое тепловое сопротивление ние границы вызвано рассогласованием фононных подсистем по обе стороны границы металл—полупроводник и обусловлено наличием пустот в области припоя.

Тепловая модель транзистора КП723 представляет собой семизвенную цепь. Разброс теплового сопротивления транзисторов определяется площадью дефектов границы кристалл—припой, приводящих к модуляции сечения теплового потока от активного слоя к корпусу транзисторов. Оценки показали, что площадь дефектов может составлять до 45 % площади кристалла. Основной тип дефектов — воздушные карманы (пустоты).

Исследованы температурные зависимости активной площади кристалла  $S_a$  для различных типов мощных кремниевых DMOS-транзисторов в диапазоне их рабочих температур (20—170 °C). Выявлено, что для транзисторов IRLB3036 площадь  $S_a$  достаточно сильно (0,7 % на 1 °C) уменьшается с ростом температуры перегрева, в отличие от образцов КП723 (0,3 %) и IRZ44 (0,2 %). Возможная причина обнаруженных изменений  $S_a$  связана со шнурованием тока или ростом числа горячих точек в активной области прибора. При температурах перегрева более 80 °C свойства активной зоны кристалла вносят существенный вклад в тепловое сопротивление полупроводниковых приборов.

Предложенные методики полезны при решении технологических проблем формирования слоев посадки, подложек и переходных (пограничных) областей и слоев на теплоотводе, а также при разработке тепловых моделей и SPICE-моделировании мощных транзисторов и диодных излучателей.

#### Библиографический список

1. **Bumai, Yu. A.** Measurement and analysis of thermal parameters and efficiency of laser heterostructures and light–emitting diodes / Yu. A. Bumai, A. S. Vaskou, V. K. Kononenko // Metrology and Measurement Systems. – 2010. - V. 7, N 1. - P. 39—46.

2. Васьков, О. С. Метод тепловой релаксационной спектрометрии и определение параметров светодиодов / О. С. Васьков, В. К. Кононенко, В. С. Нисс // Докл. БГУИР. – 2011. – № 4. – С. 74—79.

3. Masana, F. N. A new approach to the dynamic thermal modelling of semiconductor packages / F. N. Masana // Microelectron. Reliability. – 2001. – V. 41, N6.– P. 901–912.

4. Farkas, G. Thermal investigation of high power optical devices by transient testing / G. Farkas, Q. van V. Vader, A. Poppe, G. Bognar // IEEE Trans. Components and Packaging Technol. – 2005. – V. 28, N 1. – P. 45–50.

5. **Карслоу, Г.** Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Наука, 1964. – 486 с.

6. **Bagnoli**, **P. E.** Thermal resistance analysis by induced transient (TRAIT) method for power electronic devices thermal characterization (Pt. 1 and 2) / P. E. Bagnoli, C. Casora, E. Dallago, M. Nardoni // IEEE Trans. Power Electron. – 1998. – V. 13, N 6. – P. 1208–1228.

7. **Glavanovics**, **M**. Thermal destruction testing: an indirect approach to a simple dynamic thermal model of smart power switches / M. Glavanovics, H. Zitta // Proc. ESSIRC. – 2001. – P. 236–239.

8. **Pape, H.** Development of a standard for transient measurement of junction-to-case thermal resistance / H. Pape, D. Schweitzer, L. Chen, R. Kutscherauer, M. Walder // Microelectron. Reliability. - 2012. - V. 52, N 7. - P. 1272—1278.

9. **Керенцев, А. Ф.** Конструктивно-технологические особенности MOSFET-транзисторов / А. Ф. Керенцев, В. Л. Ланин // Компоненты и технологии. – 2007. – № 4. – С. 100—104.

10. **Бумай, Ю. А.** Релаксационный импеданс–спектрометр тепловых процессов / Ю. А. Бумай, О. С. Васьков, В. К. Кононенко, В. М. Ломако // Электроника инфо. – 2010. – № 3. – С. 58—59.

11. Васьков, О. С. Диагностика технологических характеристик мощных транзисторов с помощью релаксационного импеданс-спектрометра тепловых процессов / О. С. Васьков, В. С. Нисс, В. К. Кононенко, А. С. Турцевич, И. И. Рубцевич, Я. А. Соловьев, А. Ф. Керенцев // Книга тез. IX Междунар. конф. «Кремний-2012». – СПб., 2012. – С. 152—153.

 Турцевич, А. С. Исследование качества пайки кристаллов мощных транзисторов релаксационным импеданс–спектрометром / А. С. Турцевич, О. С. Васьков, И. И. Рубцевич, Я. А. Соловьев, О. С. Васьков, В. К. Кононенко, В. С. Нисс, А. Ф. Керенцев // ТКЭА. – 2012. – № 5. – С. 44—47. 13. Huang, W. HotSpot: A compact thermal modeling methodology for early-stage VLSI design / W. Huang, S. Ghosh, S. Velusamy, K. Sankaranarayanan, K. Skadron, M. R. Stan // IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst. – 2006. – V. 14, N 5. – P. 501–513. 14. Wang, X. Bias-dependent MOS transistor thermal resistance and non-uniform self-heating temperature / X. Wang, Y. Ezzahri, J. Christofferson, A. Shakouri // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42, N 7. – P. 075101–1—5.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 47–52.

#### Diagnostics of Technological Characteristics of High–Power Transistors Using Relaxing Impedance Spectrometry of Thermal Processes

Vaskou Oleg Semenovich<sup>1</sup> — e-mail: o\_vascov@mail.ru; Niss Vladimir Semenovich<sup>1</sup> — Candidate of Physics and Mathematics; Kononenko Valerii Konstantinovich<sup>1</sup> — Doctor of Physics and Mathematics, e-mail: vklavik@gmail.com; Turtsevich Arkadii Stepanovich<sup>2</sup> — Doctor of Technical Sciences; Rubtsevich Ivan Ivanovich<sup>2</sup> — Candidate of Technical Sciences; Solov'ev Yaroslav Aleksandrovich<sup>2</sup> — Candidate of Technical Sciences; Kerentsev Anatolii Fedorovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, 220030, Belarus, Minsk, Nezavisimosti ave., 4; <sup>2</sup>JSC «INTEGRAL» – Holding Management Company, 220108, Belarus, Minsk, Kazintsa I. P. Str., 121A

Abstracts. The efficient method of determining thermal parameters in high-power field-effect transistors has been developed and tested based on a study of transient processes during self heating by direct current. With the developed relaxation spectrometer of thermal processes differential distribution profiles of thermal resistance of KP723G transistors have been investigated which were selected in accordance with the regimes of setting of their crystals. Thermal resistance spectra have been obtained from the analysis of time-dependent dynamic thermal impedance using a new non-destructive method of differential spectroscopy using higher order derivatives (order 3). We present both continuous (integral) and discrete spectra of the distribution of internal thermal resistance in the transistors and the value of the junction/case thermal resistance. Thermal characteristics of the KP723G transistors and their imported counterparts IRLZ44 and IRLB3036 have been determined. The method of determining the active area of devices has been developed and its decrease during heating has been shown. The proposed methodology is useful in solving technological problems of forming the setting layers of crystals and intermediate layers between a crystal and a heat sink and also for the development of thermal models in SPICE modeling of powerful MOSFETs and diode emitters.

**Keywords:** MOSFET, equivalent scheme, thermal resistance, relaxation spectrometry, thermal–interface–material (TIM) layer, thermal parameters, efficiency

#### Referensece

1. Bumai Yu. A., Vaskou A. S., Kononenko V. K. Measurement and analysis of thermal parameters and efficiency of laser heterostructures and light-emitting diodes. *Metrology and Measurement Systems*. 2010, vol. 7, no. 1, pp. 39—46. 2. Vas'kov O. S., Kononenko V. K., Niss V. S. Method of thermal relaxation spectrometry and determination of parameters of light–emitting diodes. *Dokl. BGUIR*. 2011, no. 4, pp. 74—79.

3. Masana F. N.A new approach to the dynamic thermal modelling of semiconductor packages. *Microelectron. Reliability.* 2001, vol. 41, no. 6, pp. 901—912.

4. Farkas G., van Vader Q. V., Poppe A., Bognar G. Thermal investigation of high power optical devices by transient testing. *IEEE Trans. Components and Packaging Technol.* 2005, vol. 28, no. 1, pp. 45—50.

5. Karslou G., Eger D. Conduction of heat in solids. *Moscow:* Nauka, 1964. 488 p.

6. Bagnoli P. E., Casora C., Dallago E., Nardoni M. Thermal resistance analysis by induced transient (TRAIT) method for power electronic devices thermal characterization (Pt. 1 and 2). *IEEE Trans. Power Electron.* 1998, vol. 13, no. 6, pp. 1208—1228.

7. Glavanovics M., Zitta H. Thermal destruction testing: an indirect approach to a simple dynamic thermal model of smart power switches. *Proc. ESSIRC*. 2001, pp. 236—239.

8. Pape H., Schweitzer D., Chen L., Kutscherauer R., Walder M. Development of a standard for transient measurement of junction– to–case thermal resistance. *Microelectron. Reliability.* 2012, vol. 52, no. 7, pp. 1272—1278.

9. Kerentsev A. F., Lanin V. L. Constructive and technological features of MOSFET transistors. *Komponenty i tehnologii*. 2007, no. 4, pp. 100—104.

10. Bumai Yu. A., Vas'kov O. S., Kononenko V. K., Lomako V. M. Relaxation impedance spectrometer of thermal processes. *Elektronika info*. 2010, no. 3, pp. 58—59.

11. Vas'kov O. S., Niss V. S., Kononenko V. K., Turtsevich A. S., Rubtsevich I. I., Solov'ev Ya. A., Kerentsev A. F. Diagnostics of technical characteristics on powerful transistors by means of relaxation an impedance spectrometer of thermal processes. *Kniga tez. IX Mezhdunar. konf. «Kremnii–2012».* SPb., 2012. pp. 152—153.

12. Turtsevich A. S., Vas'kov O. S., Rubtsevich I. I., Solov'ev Ya. A., Vas'kov O. S., Kononenko V. K., Niss V. S., Kerentsev A. F. Research of quality of the soldering of crystals of powerful transistors relaxation impedance spectrometer. *TKEA*. 2012, no. 5, pp. 44—47.

13. Huang, W., Ghosh S., Velusamy S., Sankaranarayanan K., Skadron K., Stan M. R. HotSpot: A compact thermal modeling methodology for early-stage VLSI design. *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst.* 2006, vol. 14, no. 5, pp. 501—513.

14. Wang X., Ezzahri Y., Christofferson J., Shakouri A. Biasdependent MOS transistor thermal resistance and non-uniform self-heating temperature. J. Phys. D: Appl. Phys. 2009, vol. 42, no. 7, pp. 075101–1–5.

Received June 10, 2013

#### УДК 621.315.592

# МИКРОСПЕКТРАЛЬНОЕ РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ НА УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЯХ БАЛКИ КАНТИЛЕВЕРА

Изучены изгибные упругие деформации монокристаллического кремния с помощью микроспектрального рамановского рассеяния. Представлены результаты исследований наноразмерных знакопеременных сдвигов основного пика микроспектрального рамановского рассеяния в балке кантилевера из монокристаллического кремния при воздействии на нее изгибных напряжений. Определена максимальная величина рамановского сдвига, характерного для пика кремния (518 см<sup>-1</sup>), при которой еще сохраняется упругость. Она составила 8 см-1, что соответствовало приложенной деформации 4 ГПа. Приведены трехмерные карты распределения внутренних напряжений при разных уровнях деформирования, вплоть до необратимых изменений и хрупкого разрушения исследуемых образцов, на которых наглядно показаны области сжатия, растяжения и недеформированная. Представлено качественное обоснование возрастания прочности микроразмерной балки кантилевера за счет размерного эффекта (малой ее толщины — 2 мкм), которое согласуется с расчетами реальных физических параметров, выполненными в программной среде SolidWorks с помощью модуля SimulationXpress. Установлено значение относительной деформации поверхности балки, которое составило 2 %, и получено подтверждение изменения периода кристаллической решетки кремния с 0,54307 до 0,53195 нм численными методами по алгоритму Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно.

Ключевые слова: спектроскопия рамановского рассеяния, монокристаллический кремний, изгибные напряжения, картирование распределений рамановских сдвигов.

#### © 2013 г. А. П. Кузьменко, Д. И. Тимаков Региональный центр нанотехнологий, Курск, Россия

#### Введение

Рамановская спектроскопия (RS) полупроводниковых материалов и изделий из них позволяет получать данные о фононных частотах, энергиях электронных состояний и электрон-фононных взаимодействиях, концентрации носителей, содержании примесей, кристаллической структуре, ориентации кристалла, температуре, механических напряжениях. Возможности RS становятся все более востребованными, что объясняется значительным усложнением технологических решений (легирование методами лучевой и ионной имплантации и т. д.) при создании электронной элементной базы новых поколений, особенно в наноэлектронике, нано- и микроэлектромеханических устройствах, так называемых NEMS и MEMS соответственно. В процессе уменьшения рабочих размеров отмечается возникновение упругих напряжений, оказывающих существенное влияние на эксплуатационные и функциональные характеристики вновь создаваемых микро- и наноэлементов.

С помощью микрорамановской спектроскопии (MRS) исследуют узколокализованные механические напряжения в многослойных элементах интегральных микросхем. Например, в интегральной схеме, содержащей полоски нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) размером  $240 \times 50$  нм, которые отделены от

кремниевой подложки нанослоями SiO<sub>2</sub> и поликристаллического кремния толщиной 10 нм и шириной 9,4 мкм, обнаруженное рамановское смещение достигало порядка ±4 см<sup>-1</sup> [1]. Это подтверждает практическую ценность такого контроля и диагностики. В высоко интегрированных фотопреобразователях на основе моно- или поликремния, легированных атомами В или Al, с помощью MRS и микрофотолюминесценции с разрешением до 500 нм, исследовано взаимодействие оптических фононов с дефектами, вызванными напряжениями сжатия или растяжения, которые не были обнаружены другими методами [2].

Влияние на рамановский сдвиг одноосных сжимающих напряжений в монокристаллическом кремнии исследовали в работе [3]. Напряжения в пленке размером ~3 дюйма (1 дюйм = 2,54 см) и толщиной 600 нм создавали прижатием к поверхности цилиндров большого радиуса (от 0,5 до 1 м). Для цилиндра радиусом 0,5 м сдвиг при возбуждении излучением лазера на длине волны λ = = 325 нм с глубиной проникновения в кремнии ~9 нм составил 0,4 см<sup>-1</sup>. Распределение рамановского сдвига обладает наглядностью и информативностью, в отличие от используемых в этих целях методов инфракрасной и электронной микроскопии, рентгеновского анализа. В работе [3] с помощью MRS исследована поверхность

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.-мат. наук, директор, *Региональный центр* нанотехнологий, 305040, Россия, Курск, ул. 50 лет Октября, e-mail: apk3527@mail.ru, **Тимаков Д. И.** — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, аспирант, *Региональный* центр нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, 305040, Россия, Курск, ул. 50 лет Октября, e-mail: Timakov.dmitry@gmail.com.

пластины Si(111), наноструктурированной и аморфизированной сверхкороткими импульсами эксимерного лазера. Возникшие напряжения представлены в виде микрораспределений рамановского сдвига, что указывает на локализацию гексагонального Si (510 см<sup>-1</sup>) и α-Si (490 см<sup>-1</sup>).

Влияние упругих деформаций на фононный спектр, характерный для поваренной соли, было изучено в работе [4] методами компьютерного моделирования. Модельные расчеты выполняли методом молекулярной динамики. В расчетах учитывали две моды деформации кристалла: всестороннего растяжения-сжатия и чистого сдвига. Показано, что они вызывают трансформацию плотности фононных состояний, однако локализованные колебательные моды, так называемые дискретные бризеры, оказываются зависимыми только от деформации первого типа — всестороннего растяжения-сжатия, тогда как сдвиговая деформация на них не влияет. Авторы работы [4] отмечают, что в процессе определения механических свойств монокристаллов методами индентирования под нагрузкой 0,1 ≤ *P* ≤ 1 Н при формировании отпечатка следа индентора проявляется действие именно упругой деформации.

Ниже рассмотрены результаты исследования закономерностей знакопеременных сдвигов основного пика комбинационного рассеяния (518 см<sup>-1</sup>) в монокристаллическом кремнии, а также топология распределения упругих напряжений при локализованных деформациях до 4 ГПа по данным наноразмерных микроспектральных исследований.

#### Экспериментальная часть

Проводили наномасштабные исследования знакопеременных сдвигов типичного для Si пика комбинационного рассеяния света 518 см<sup>-1</sup>, возникающих в кремниевой балке кантилевера, подвергнутой воздействию изгибных деформаций.

Для изучения распределений микро- и нанонапряжений в балке кантилевера использовали конфокальный микроскоп и рамановский микроспектрометр OmegaScope, интегрированный с атомно-силовым микроскопом (ACM) AIST-NT (г. Зеленоград). Конфокальный микроскоп позволял выбирать область для точного позиционирования возбуждающего излучения полупроводникового лазера на деформированной балке кантилевера.

Исследования методом MRS выполняли на длине волны  $\lambda = 473$  нм, при мощности 25 мВт и с пространственным разрешением 425 нм. Микроспектрометр обеспечивал спектральное разрешение до 0,8 см<sup>-1</sup>.

Изгибные деформации регистрировали с помощью конфокального микроскопа. Область измерений на балке кантилевера выбирали с помощью конфокального микроскопа объективом 10<sup>×</sup> с числовой апертурой 0,28. Оптическое разрешение позволяло прецизионно визуализировать и выбирать область для построения карт гиперспектральных распределений рамановского сдвига при разных уровнях изгиба балки кантилевера.

В качестве модельного материала для изучения методом MRS распределений напряжений при упругом деформировании был выбран монокристаллический Si(100), обладающий в рамановском спектре одной четкой линией 518 см<sup>-1</sup>. Объектом исследования являлась консольная балка кантилевера с микроскопическими размерами, характерными для кантилеверов: 135 × 35 × 2 мкм<sup>3</sup>.

Для изучения изгибных деформаций монокристаллического кремния использовали два однотипных кантилевера — полуконтактные fpN11 с жесткостью 5,3 Н/м. Первый (испытываемый) кантилевер устанавливали в держателе ACM AIST-NT SmartSPM. Второй кантилевер выступал в роли упора. С этой целью его жестко закрепляли на сканаторе (рис. 1, а). Второй кантилевер микрометрически перемещали в заданном направлении, вызывая изгибные деформации консольной балки неподвижного кантилевера. Величину перемещений сканатора задавали программно. Шаг перемещения устанавливали с учетом минимального уровня измерения линий рамановского спектра и аппаратного спектрального разрешения (0,8 см<sup>-1</sup>). Его значение составляло 20 мкм. Реальный изгиб балки кантилевера отображает его конфокальное изображение (рис. 1, б).

Максимальный ход свободного конца балки достигал более 100 мкм. Во всех измерениях деформация балки оставалась упругой, что подтверждалось ее возвратом в исходное состояние после разгрузки. Наибольший изгиб балки был достигнут при давлении 4,5 ГПа.

Картирование микрорамановских спектров осуществляли с помощью шагового двигателя АСМ [5]. Гиперспектральные данные на характерной для кремния линии 518 см<sup>-1</sup> получены с использованием объектива 100<sup>×</sup> с числовой апертурой 0,7. Следует отметить, что область сканирования кантилевера в ACM  $(100 \times 100 \text{ мкм}^2)$  существенно превышает поперечные размеры балки кантилевера. Это позволило с помощью систем перемещения пьезоприводов позиционера и ввода-вывода излучения с шагом 0,6 мкм в поле  $30 \times 30$  мкм<sup>2</sup> сформировать массив из 900 микрорамановских спектров (рис. 2, 3, а и 4). По этим данным строили карту распределения упругих напряжений в изогнутой части балки кантилевера вдоль ее боковых сторон размером 35 и 2 мкм соответственно.

На первом этапе было изучено распределение микрорамановского сдвига вдоль большей стороны балки кантилевера (135 мкм), что позволило установить область ее наибольшего деформирования, которая не превышала ее третьей части (см. рис. 2). В дальнейшем детальное изучение гиперспектральных распределений проводили именно в этой области.



Рис. 1. Схематическое изображение изгибного деформирования балки кантилевера (*a*) и ее оптическое изображение в конфокальном микроскопе (б): *a*: 1 — балка кантилевера (первый); 2 — источник и возбуждающее лазерное излучение;

3 — сканатор со столиком для образца; 4 — упор из кантилевера (второй)



Рис. 2. Распределение рамановских сдвигов Δω (1) и давлений *P* (2) по оси вдоль продольной плоскости балки кантилевера

Карты распределений напряжений по гиперспектральным данным MRS в балке кантилевера строили, как вдоль большей плоскости размером 35 мкм на (см. рис. 3, *a*, третья стр. обложки), так и в поперечной плоскости размером 2 мкм (см. рис. 4, третья стр. обложки). На рис. 3, *б* (см. третью стр. обложки) представлено изображение расчетного распределения изгибных деформаций вдоль балки в области, прилегающей непосредственно к основанию чипа кантилевера в масштабе  $32 \times 12$  мкм<sup>2</sup>. Упругие напряжения достигают максимума непосредственно в зоне закрепления консоли балки к кантилеверу.

Модельное распределение упругих напряжений и нагрузки выполнено в соответствии с подходом фон Мизеса без учета знака их изменений. Рассматривают результирующие напряжения для произвольно направленных упругих воздействий на объекты с заданными геометрическими размерами и соответствующими характеристиками. Воздействия вдоль каждой их шести степеней свободы, характеризующих любое твердое тело, в одноосном приближении заменяют одним эквивалентным напряжением.

Вычислительный эксперимент выполняли в среде SolidWorks. Расчеты проводили для реальных физических параметров, размеров и с учетом влияния области закрепления балки кантилевера. Создаваемые напряжения анализировали с помощью модуля SimulationXpress. В результате были установлены как критические области напряжений, так и уровни прочности. Как видно из сравнения представленных на рис. 3 и 4 (см. третью стр. обложки) модельных расчетов распределение упругих напряжений в балке кантилевера хорошо согласуется с опытными данными, полученными по гиперспектральным данным MRS.

По данным MRS, в

распределении изгибных напряжений поперек балки кантилевера изменяется знак деформаций (см. рис. 4, *a*, третья стр. обложки), что наиболее наглядно демонстрирует объемное изображение распределений. Результаты анализа массива рассчитанных величин и направлений векторов упругих напряжений, полученных для основания балки кантилевера, наглядно демонстрируют характер их изменений. Даже незначительные упругие напряжения в основании балки в чипе имеют знакопеременный характер. В самой балке кантилевера упругие напряжения приобретают явно выраженное противофазное распределение. Характерно, что вдоль средней линии в балке кантилевера напряжения существенно уменьшаются, вплоть до нуля.

#### Результаты и их обсуждение

Для объяснения данных об изгибных упругих микронапряжениях в балке кантилевера, полученных с помощью MRS, примем во внимание, что в самом общем рассмотрении интенсивность сигнала MRS определяется амплитудой падающей ( $E_i$ ) и рассеянной ( $E_s$ ) световой волны, а также рамановским тензором  $R_i$ :

$$I = C\Sigma |E_i R_j E_s|^2, \tag{1}$$

где *С* — размерный множитель. Для исследованного монокристалла кремния со стандартной для полупроводниковых элементов ориентацией (100) с учетом геометрии прикладываемых упругих изгибных напряжений рамановский тензор, имеющий 9 компонент, существенно упрощается, что сопровождается возникновением в микрорамановском спектре только одной линии 518 см<sup>-1</sup>. В нашем случае все исследования проводили относительно основной линии, что позволило применить выводы, сделанные в работе [1, 2]:

$$\Delta \omega = \left[ p S_{12} + q \left( S_{11} + S_{12} \right) \right] \frac{\sigma}{2\omega_0},$$
 (2)

где  $\omega_0$  =518 см $^{-1}$  — рамановский сдвиг, характерный для недеформированного состояния кремния. С уче-

том известных для кремния значений упругих констант  $S_{11} = 7,68 \cdot 10^{-2} \Pi a^{-1}$ ,  $S_{12} = -2,14 \cdot 10^{-12} \Pi a^{-1}$ ,  $p = 1,43\omega_0^2$  и  $q = -1,889\omega_0^2$  для полученного максимального значения рамановского сдвига, составившего  $\Delta \omega = 8 \text{ см}^{-1}$ , на основании уравнения (2) можно рассчитать соответствующую величину приложенного изгибного напряжения  $\sigma = (\Delta \omega/2) \cdot 10^9 \Pi a = 4 \Gamma \Pi a$ . Таким образом, измеренные данные по упругим напряжениям балки кантилевера, используемого в качестве зонда АСМ, хорошо согласуются с выводами, основанными на теоретических представлениях.

Балка кантилевера с характерным поперечным размером (2 мкм) может быть отнесена к объектам, занимающим промежуточное положение между моно– и микрокристаллическими структурами. Для объектов подобного типа отмечали существенные изменения механических свойств, обусловленные размерными эффектами [4]. Для анализа обнаруженного повышения прочности балки кантилевера к изгибным деформациям будем учитывать как возможность ее размерного упрочнения за счет дислокационно-кинетического механизма, так и изменения параметров кристаллической решетки. В обоих случаях при увеличении прочности моно– и нанокристаллических материалов за счет размерного эффекта отмечали их охрупчивание [6, 7].

Наличие знакопеременных изгибных напряжений в балке кантилевера (см. рис. 4, *a*), когда одновременно на размере в d = 2 мкм реализуются как напряжения сжатия, так и растяжения, само по себе представляет уникальное сочетание, важное для теоретического анализа. Область критического изгиба балки кантилевера *L* по ее длине локализуется (см. рис. 1, *б*) на расстоянии порядка несколько десятков микрометров, начиная от его корпуса. В этом случае значение аспектного отношения R = L/D может уменьшиться почти на порядок. Со-



Рис. 5. Изменения размеров в поперечной плоскости балки кантилевера со схематическими изображениями ячеек решетки кремния при изгибном напряжении 4,5 ГПа в области сжатия и растяжения

гласно работе [4], в микро- и нанокристаллах это вызывает размерный эффект увеличения прочности  $(\sigma \sim D^{-0,6+1,0})$ , препятствующий пластической деформации. На границе с малым R включается механизм деформационного упрочнения за счет диссипации возрастающей упругой энергии на накапливаемых в этой области дислокациях, как это следует из дислокационно-кинетического подхода. Величина наибольшего сдвига в микрорамановском спектре, когда балка кантилевера еще сохраняет упругие свойства (см. рис. 2), составила 2 %, что может быть принято за ее предел текучести для данного R, при котором, согласно работе [6],  $\sigma = D^{-0.75}$ . Из этого вытекает практическая рекомендация производителям кантилеверов: для увеличения значения о следует уменьшать ширину плоскости балки кантилевера с существующих 35 мкм на порядок, что будет способствовать как повышению чувствительности методов атомно-силовой микроскопии, так и долговечности их работы.

Для дальнейшего анализа данных полученных по распределению микрорамановских сдвигов рассмотрим фрагмент балки кантилевера, в наибольшей степени подвергнутый изгибной деформации. Из рис. 4 следует, что по оси балки кантилевера под действием изгибного напряжения отсутствуют деформации: тогда как ее верхняя поверхность растягивается, нижняя, наоборот, — сжимается на величину *Δl*. Если принять, что ширина деформированной области вдоль балки кантилевера составляет a, то относительное удлинение  $\Delta l$  может быть определено из рис. 5. С учетом подобия треугольников, образованных радиусами R и (R + 1) и хордами дуг a и  $(a + \Delta l)$  запишем их отношения:  $R/(R+1) = a/(a + \Delta l)$ . На этой основе деформация, полученная при подстановке реальных размеров балки кантилевера, составляет порядка 2,2 %. Отметим, что изучаемая изгибная деформация балки кантилевера является упругой. При таких условиях наибольшая величина сдвига линии (для пика, соответствующего Si, — 518 см<sup>-1</sup>) в микрорамановском спектре, очевидно, позволяет оценить значение предела прочности σи у деформации, которая также составила порядка 2 %.

С учетом того, что известная величина энергии связи Si—Si в монокристалле кремния сравнительно мала (176 кДж/моль), по аналогии с работой [8] в области упругости сжатие и растяжение должны сопровождаться соответствующими изменениями параметров его кристаллической решетки. Проведем анализ деформационных изменений кристаллической решетки кремния с характерным периодом 0,54307 нм с помощью математического пакета Material Studio, используя алгоритм Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно для опытно определенного значения изгибного напряжения 4,5 ГПа. Рассчитанный таким образом период решетки уменьшился до 0,53195 нм, т. е. на 2 %, что фактически совпало с относительным удлинением  $\Delta l$  (см. рис. 5) и обнаруженным сдвигом указанной линии в микрорамановском спектре.

#### Заключение

Показано, что использование методов MRS для изучения микро- и нанообъектов открывает дополнительные возможности для их исследования при интенсивных деформационных воздействиях и позволяет разрабатывать новые методы неразрушающей диагностики механических свойств в твердых телах.

По результатам наноразмерных микроспектральных исследований комбинационного (рамановского) рассеяния с максимальной амплитудой сдвига до 8 см<sup>-1</sup> на основной линии монокристаллического кремния (518 см<sup>-1</sup>) визуализированы локализованные упругие деформации (до 4 ГПа), имеющие знакопеременный характер. Получены трехмерные карты распределения внутренних напряжений при разных уровнях деформирования в продольной и поперечной плоскостях балки. Представлено качественное обоснование возрастания прочности микроразмерной балки кантилевера за счет размерного эффекта. Установлено значение относительной деформации поверхности балки, которое составило 2 % и получено подтверждение соответствующего изменения периода кристаллической решетки кремния численными методами.

Полученные при этом данные могут быть успешно применены для моделирования процессов деформирования различных твердотельных материалов.

#### Библиографический список

1. **De Wolf, I.** Micro–Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits / I. De Wolf // Semicond. Sci. Technol. – 1996. – V. 11. – P. 139—154.

2. **Gundel, P.** Micro-spectroscopy on silicon wafers and solar cells / P. Gundel, M. C. Schubert, F. D. Heinz, R. Woehl, J. Benick, J. A. Giesecke, D. Suwito, W. Warta // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – V. 6.

3. Amera, M. S. Induced stresses and structural changes in silicon wafers as a result of laser micro-machining / M. S. Amera, L. Dosserb, S. LeClairc, J. F. Maguire // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 187. – P. 291–296.

4. **Dmitriev, S. V.** Effect of elastic deformation on phonon spectrum and characteristics of gap discrete breathers in crystal with NaCl-type structure / S. V. Dmitriev, Yu. A. Baimova // Techn. Phys. Lett. – 2011. – V. 37, Iss. 5. – P. 451–454.

 Kuzmenko, A. P. Domain wall structure of weak ferromagnets according to Raman / A. P. Kuzmenko, P. V. Abakumov, M. B. Dobromyslov // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2012.
V. 324. – P. 1262—1264.

6. Malygin, G. A. Influence of the transverse size of samples with micro- and nano-grained structures on the yield and flow stresses / G. A. Malygin // Phys. solid state. – 2012. – V. 54, N 3. – P. 559—567.

7. **Chaojun, Ouyang.** Combined influences of micro-pillar geometry and substrate constraint on microplastic behavior of compressed single-crystal micro-pillar: Two-dimensional discrete dislocation dynamics modeling, / Chaojun Ouyang, Zhenhuan Li, Minsheng Huang, Lili Hu, Chuantao Hou // Mater. Sci. and Eng. A. - 2009. – V. 526. – P. 235–243.

8. **Omel'chenko, S.** Reversible changes in the structure of zinc sulfide crystals during elastic deformation / S. Omel'chenko, M. Bulanyi // Phys. solid state. -1997. - V. 39, N 7. - P. 1091—1093.

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 53–57.

## Stress Topology within Silicon Single–Crystal Cantilever Beam

*Kuzmenko Alexander Pavlovich*<sup>\*</sup> — Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Director, e-mail: apk3527@mail.ru; *Timakov D. I.*<sup>\*</sup> — Candidate of Physics and Mathematics, Research Associat, e-mail: Timakov.dmitry@gmail.com

\**Regional Center for Nanotechnology*, 305040, Russia, Kursk, 50 let Oktyabrya, 94.

Abstracts. Flexural elastic deformations of single-crystal silicon have been studied using microspectral Raman scattering. Results are reported on nano-scaled sign-changing shifts of the main peak of the microspectral Raman scattering within the single-crystal silicon cantilever beam during exposure to flexural stress. The maximum value of Raman shift characteristic of the silicon peak 518 cm<sup>-1</sup> at which elasticity still remains, has been found to be 8 cm<sup>-1</sup> which corresponds to an applied deformation of 4 GPa. We report three-dimensional maps of the distribution of internal stresses at different levels of deformation up to irreversible changes and brittle fracture of the samples that clearly show compression and tension areas and an undeformed area. A qualitative explanation of the increase in the strength of the cantilever beam due to its small thickness  $(2 \,\mu m)$  has been provided that agrees with the predictions of real-world physical parameters obtained in SolidWorks software environment with the SimulationXpress module. We have defined the relative strain of the beam surface which was 2%and received a confirmation of changes in the silicon lattice parameter from 5.4307E to 5.3195E by the BFGS algorithm.

**Key words:** Raman scattering spectroscopy, silicon single–crystal, flexural stresses, mapping of Raman shift distributions.

#### References

1. De Wolf I. Micro–Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semicond. Sci. Technol.* 1996, vol. 11, pp. 139—154.

2. Gundel P., Schubert M. C., Heinz F. D., Woehl R., Benick J., Giesecke J. A., Suwito D., Warta W. Micro-spectroscopy on silicon wafers and solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2011, vol. 6.

3. Amera M. S., Dosserb L., LeClairc S., Maguire J. F. Induced stresses and structural changes in silicon wafers as a result of laser micro-machining. *Appl. Surf. Sci.* 2002, vol. 187, pp. 291—296.

4. Dmitriev S. V., Baimova Yu. A. Effect of elastic deformation on phonon spectrum and characteristics of gap discrete breathers in crystal with NaCl-type structure. *Techn. Phys. Lett.* 2011, vol. 37, iss. 5, pp. 451—454.

5. Kuzmenko A. P., Abakumov P. V., Dobromyslov M. B. Domain wall structure of weak ferromagnets according to Raman. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2012, vol. 324, pp. 1262—1264.

6. Malygin G. A. Influence of the transverse size of samples with micro- and nano-grained structures on the yield and flow stresses. *Phys. solid state.* 2012, vol. 54, no. 3, pp. 559—567.

7. Chaojun Ouyang, Zhenhuan Li, Minsheng Huang, Lili Hu, Chuantao Hou. Combined influences of micro-pillar geometry and substrate constraint on microplastic behavior of compressed singlecrystal micro-pillar: Two-dimensional discrete dislocation dynamics modeling. *Mater. Sci. and Eng. A.* 2009, vol. 526, pp. 235—243.

8. Omel'chenko S., Bulanyi M. Reversible changes in the structure of zinc sulfide crystals during elastic deformation. *Phys. solid state.* 1997, vol. 39, no. 7, pp. 1091—1093.

Received July 25, 2012

# АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND METHODS OF STRUCTURAL INVESTIGATIONS

УДК 621.315.592:548.73

# СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZrO<sub>2</sub>, ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2013 г. М. А. Борик<sup>1</sup>, В. Т. Бублик<sup>2</sup>, М. Ю. Вилкова<sup>3</sup>, А. В. Кулебякин<sup>1</sup>, Е. Е. Ломонова<sup>1</sup>, Ф. О. Милович<sup>2</sup>, В. А. Мызина<sup>1</sup>, п. А. Рябочкина<sup>3</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>2</sup>, С. Н. Ушаков<sup>1</sup> и просвечиваюосскопии исслеталлов частично го<sub>2</sub> (ЧСЦ) в жания стабилисо<sub>3</sub>). Проведены

#### Введение

Материалы на основе диоксида циркония обладают целым комплексом уникальных физикохимических, электрических и механических свойств, таких как высокая прочность, твердость, ударная вязкость, износостойкость, низкий коэффициент трения, высокая температура плавления, химическая инертность, низкая теплопроводность, биосовместимость [1]. Эти свойства обуславливают широкий спектр различных видов применения: от производства износостойких подшипников до создания медицинских хирургических инструментов и имплантатов. К таким материалам относится частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), представляющий твердый раствор диоксида циркония с небольшими добавками оксида иттрия.

Подавляющее большинство исследований свойств ЧСЦ проводят на керамических материалах [2, 3]. Альтернативным методом получения материалов ЧСЦ является синтез кристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава [1]. Такой подход позволяет получать высокоплотные монолитные кристаллические материалы с нулевой

Методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура кристаллов частично стабилизированного ZrO2 (ЧСЦ) в зависимости от содержания стабилизирующей примеси (Y2O3). Проведены измерения твердости и трещиностойкости методом микроиндентирования. Установлено, что кристаллы ЧСЦ, полученные направленной кристаллизацией расплава, характеризуются наличием двух тетрагональных фаз (t и t'), различающихся степенью тетрагональности. Причем увеличение концентрации Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллах приводит к увеличению содержания нетрансформируемой t'-фазы. Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества кислородных положительно заряженных вакансий, (F++-центров), которые увеличивают параметр решетки и стабилизируют структуру. Обнаружено, что повышение концентрации  $Y_2O_3$  влияет на вид и дисперсность двойниковых доменов. В кристаллах ЧСЦ с концентрацией Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 2,8 до 3,2 % (мол.) выявлены двойники первого, второго, третьего порядков, в свою очередь, каждый из двойников содержит внутри двойники следующего порядка. При больших концентрациях стабилизирующей примеси (3,7-4,0 % (мол.)) двойниковая структура становится более мелкой и однородной, двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах. Показано, что величина упрочнения (трещиностойкость) пропорциональна содержанию трансформируемой t-фазы.

Ключевые слова: частично стабилизированный ZrO<sub>2</sub>, материалы высокой прочности, фазовый анализ, электронная микроскопия.

Борик Михаил Александрович<sup>1</sup> — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail:boric@lst.gpi.ru, Бублик Владимир Тимофеевич<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, Вилкова Мария Юрьевна<sup>3</sup> — аспирант, Кулебякин Алексей Владимирович<sup>1</sup> кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, Ломонова Елена Евгеньевна<sup>1</sup> — доктор техн. наук, зав. лабораторией, Милович Филипп Олегович<sup>2</sup> — инженер, Мызина Валентина Алексеевна<sup>1</sup> — научный сотрудник, Рябочкина Полина Анатольевна<sup>3</sup> — доцент, Табачкова Наталия Юрьевна<sup>2</sup> — кандидат физ.-мат. наук, доцент, е-mail: ntabachkova@ gmail.com, Ушаков Сергей Николаевич<sup>1</sup> — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт общей физики РАН им. А. М. Прохорова, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38, <sup>2</sup> ΦГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4, <sup>3</sup> Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, 430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская, д. 68.

пористостью и отсутствием зеренной структуры. Исследование подобных кристаллических материалов дает уникальную возможность изучать свойства, присущие самому материалу, без учета влияния межзеренных границ, примесей, пор и других факторов, которые вносят существенный вклад в структурные и физико-химические свойства таких материалов.

Поскольку свойства такого перспективного многофункционального материала, как ЧСЦ, зависят от его фазового состава и структуры, в настоящее время продолжаются интенсивные исследования фазовых превращений и связи структуры со свойствами ЧСЦ. Сложности надежного определения фазового состава связаны как с влиянием на него множества технологических параметров процесса получения кристаллов ЧСЦ, так и с выбором экспериментальных методов исследования, позволяющих получить прецизионные данные о кристаллографических параметрах присутствующих в образце фаз.

Актуальной задачей в настоящее время является установление закономерностей, которым подчиняется взаимосвязь между структурой, химическим составом и механическими свойствами кристаллов, что вызывает как фундаментальный, так и значительный прикладной интерес в связи с возможностью целенаправленного изменения свойств функциональных материалов. Цель работы — установление связи «состав—структура—свойства» и определение механизмов влияния структурных особенностей на механические свойства кристаллов ЧСЦ.

#### Образцы и методы исследования

Кристаллы ЧСЦ, стабилизированные оксидом иттрия в диапазоне концентраций 2,8—4,0 % (мол.), выращивали с помощью метода направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере со скоростью кристаллизации 10 мм/ч. Фазовый состав и структуру кристаллов ЧСЦ исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра (Bruker D8), атомно– силового (SPM 9600 Shimadzu) и просвечивающего (JEM 2100) электронных микроскопов.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили следующим образом: из кристаллов вырезали пластины толщиной 200 мкм, плоскости которых были ориентированы перпендикулярно к оси <100> кристалла. Для того, чтобы вырезать из исходного материала диск диаметром 3 мм, применяли ультразвуковую резку. Затем в центральной части диска формировали лунку, на последней стадии утонения образца использовали ионное травление. В процессе приготовления образцов использовали оптический микроскоп Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss). Для контроля элементного состава образцов ЧСЦ использовали приставку INCAx-sight Energy OXFORD instruments, установленную на просвечивающем электронном микроскопе. Измерения твердости и трещиностойкости проводили методом микроиндентирования по Виккерсу.

#### Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации стабилизирующей примеси на микротвердость и трещиностойкость кристаллов ЧСЦ. Для анализа механических свойств кристаллов ЧСЦ проводили измерения микротвердости и трещиностойкости (критический коэффициент интенсивности напряжения K<sub>1c</sub>) методом микроиндентирования. Твердость отражает способность материала сопротивляться упругой и пластической деформации, в основном пластической деформации. А трещиностойкость характеризует разрыв связей при образовании трещины, т. е. фактически работу образования поверхности. Поэтому для определения механических свойств необходимо измерение этих двух величин, так как они по-разному характеризуют механические свойства материала, что существенно при подборе материала для разных задач использования.

Анизотропия микротвердости и трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения обнаружена не была. В качестве примера в табл. 1 представлены средние значения микротвердости кристаллов ЧСЦ в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плоскости (100) для двух направлений <100> и <110>.

Таблица 1

[	1		
Концентрация стабилизирующей примеси Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (мол.)	Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		
	<100>	<110>	
2,8	$1310\pm50$	$1320\pm40$	
3,0	$1360\pm40$	$1350\pm40$	
3,2	$1380\pm40$	$1390\pm50$	
3,7	$1400\pm40$	$1410\pm40$	
4,0	$1390 \pm 40$	$1400 \pm 40$	

Зависимость микротвердости кристаллов ЧСЦ от концентрации  $Y_2O_3$ 

Из результатов, приведенных в табл. 1 видно, что с увеличением концентрации стабилизирующей примеси в этих кристаллах наблюдается незначительное увеличение микротвердости.

Значения трещиностойкости рассчитывали по формуле [4]

$$K_{1c} = 0 \ 0.35 \left(\frac{L}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{CE}{H}\right)^{\frac{2}{5}} Ha^{\frac{1}{2}}C^{-1}$$

где  $K_{1c}$  — коэффициент интенсивности напряжений, МПа · м<sup>1/2</sup>; L — длина радиальной трещины, м;

а — полуширина отпечатка, м; С — коэффициент Пуассона; Е — модуль Юнга, Па; Н — микротвердость, Па.

Ниже приведены значения трещиностойкости исследуемых кристаллов ЧСЦ для разных концентраций стабилизирующей примеси в плоскости (100) и направлении <100>.

Концентрация Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	Трещиностойкость МПа · м <sup>1/2</sup>		
% (мол.)			
2,8	$10 \pm 0,6$		
3,0			
3,2			
3,7			
4,0			

Из приведенных выше результатов видно, что с увеличением концентрации У2О3 значение трещиностойкости монотонно уменьшается.

Такие высокие прочностные характеристики кристаллов ЧСЦ, безусловно, должны быть связаны с их структурой. Изучение закономерностей формирования структуры и механизмов упрочнения кристаллов ЧСЦ может помочь выявить корреляцию между составом, структурой и механическими свойствами. Это, в свою очередь, позволит, целенаправленно изменяя структуру, получать кристаллы ЧСЦ с заданными механическими характеристиками.

Исследование микро- и наноструктуры кристаллов ЧСЦ методами атомно-силовой и просвечивающей

электронной микроскопии. Детальное прямое исследование микро-и наноструктуры проводили методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что все образцы с концентрацией стабилизирующей примеси 2,8—4,0 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают развитой доменно-двойниковой структурой. Плоскостью двойникования доменов является плоскость (110) [5]. Морфология и взаимное расположение двойниковых доменов в образцах с содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> порядка 3,7—4,0 % (моль.) отличалось от кристаллов с меньшими концентрациями (2,8—3,2 % (мол.)). При увеличении концентрации стабилизирующей примеси двойниковая структура становится более однородной и дисперсной. На рис. 1 приведены изображения структуры, характерной для кристаллов ЧСЦ с концентрацией стабилизирующей примеси Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,8 и 4,0 % (мол.), полученные методами атомно-силовой и просвечивающей микроскопии.

Такое изменение морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увещей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах ЧСЦ с содержанием  $Y_2O_3$  3,7—4,0 % (мол.) идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси 2,8—3,2 % (мол.) У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже двойникуются. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область, в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации У2О3, что в итоге и отражается на характере двойниковой структуры.

Исследование фазового состава и удельного объема фаз кристаллов ЧСЦ методом рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах, полученных от образцов, вырезанных из кристалла по плоскости (001), видны отражения второго, четвертого и шестого порядка от данной плоскости. Более подробное рассмотрение участка дифрактограммы под большими углами 20 показало, что во всех исследуемых образцах независимо от концентрации стабилизирующей примеси присутствуют две тетрагональные фазы диоксида циркония, принадлежащие к пространственной группе симметрии P4<sub>2</sub>/mnc.

Анализу профиля дифракционных линий мешало наложение расщепления отражений из-за тетрагональности и расщепления  $CuK_{\alpha}$ -дублета, поэтому был проведен эксперимент с использованием СиК<sub>в</sub>-излучения, который однозначно подтвердил наличие двух тетрагональных фаз в кристал-



личением концентрации стабилизирую- Рис. 1. Изображения микро-и наноструктуры, характерной для кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y2O3 2,8 (а, в) и 4,0 (б, г) % (мол.), полученные методами атомно-силовой (а, б) и просвечивающей электронной микроскопии (в, г)



Рис. 2. Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) для кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,8 (*a*, *б*) и 4,0 % (мол.) (*b*) при использовании CuK<sub>α</sub>- (*a*) и CuK<sub>β</sub>- (*б*) излучения

лах ЧСЦ с разной степенью тетрагональности. На рис. 2 (a, 6) приведены участки дифрактограмм в области рефлексов от плоскостей (006) и (600), снятые в Си $K_{\alpha}$ – и Си $K_{\beta}$ –излучении. Появление на дифрактограмме одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) связано с двойникованием.

Первая тетрагональная фаза t с соотношением *c/a* = 1,014÷1,015 является «трансформируемой», т. е. при воздействии механических напряжений может

подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму. А вторая тетрагональная фаза t' с соотношением  $c/a = 1,004 \div 1,005$  «нетрансформируемая», даже при интенсивном размоле образца она не будет превращаться в моноклинную фазу [6-8]. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси, судя по изменению интенсивности дифракционных линий, увеличивается количество «нетрансформируемой» слаботетрагональной фазы. На рис. 2 (б, в) приведены участки дифрактограмм для образцов с концентрацией У2О3 2,8 и 4,0 % (мол.). Изменение количественного соотношения тетрагональных фаз может влиять на трансформационный механизм упрочнения в кристаллах ЧСЦ, что сказывается на механических характеристиках материала, в частности на его трещиностойкость.

При стабилизации диоксида циркония Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются кислородные вакансии (F<sup>++</sup>-центры), что обусловлено меньшей зарядностью катионов иттрия [9—11]. Образование вакансий может сказываться на процессе стабилизации и тем самым влиять на структуру и механические свойства. Для оценки концентрации вакансий была рассчитана рентгеновская плотность, значение которой сравнивали с результатами по плотности, полученными методом гидростатического взвешивания.

На рис. 3 приведено изменение плотности (экспериментальной и теоретической) при увеличении концентрации стабилизирующей примеси. При построении зависимости учитывали, что две тетрагональные фазы имеют разную плотность ( $\rho_t > \rho_{t'}$ ), так как у них разный объем элементарных ячеек ( $V_t < V_{t'}$ ), и что с увеличением количества стабилизирующей фазы их количественное соотношение изменялось.

С ростом концентрации  $Y_2O_3$  плотность уменьшается, причем плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, уменьшается



Рис. 3. Зависимости рентгеновской плотности (1) и плотности, определенной методом гидростатического взвешивания (2), от концентрации Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Рис. 4. Изменение объемов элементарных ячеек для t- (a) и t'- (б) фаз в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси: 1 — эксперимент; 2 — расчет

быстрее, чем рентгеновская плотность. Данный результат можно объяснить увеличением количества вакансий в кристаллах ЧСЦ с ростом стабилизирующей примеси.

Так же изменение количества вакансий кислорода в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси определяли, сопоставляя экспериментальные и расчетные объемы элементарных ячеек кристаллов ЧСЦ. Для расчета объемов элементарных ячеек двух тетрагональных фаз использовали правило Вегарда:

$$V = \dot{V} \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{\rm Zr}} c \right),$$

где V — объем элементарной ячейки твердого раствора, нм<sup>3</sup>;  $\dot{V}$  — объем элементарной ячейки растворителя, нм<sup>3</sup>;  $\Delta V$ — разница между удельными объемами, приходящимися на одну молекулу  $Y_2O_3$ и ZrO<sub>2</sub> в структуре флюорит, нм<sup>3</sup>; *с* концентрация иттрия.

Так как радиус катиона иттрия больше радиуса циркония, то с увеличением концентрации  $Y_2O_3$  размер элементарной ячейки твердого раствора должен увеличиваться. На рис. 4 приведены объемы элементарных ячеек для кристаллов ЧСЦ, рассчитанные по параметрам решеток и правилу Вегарда.

Объем элементарной ячейки увеличивается с ростом концентрации стабилизирующей примеси. Данное искажение ячейки происходит за счет того, что ионы кислорода  $O^{2-}$ , окружающие  $F^{++}$ -центр, смещаются по направлению положительно заряженной вакансии. Поэтому происходит искажение элементарной ячейки, которое выражается в том, что параметр *a* растет, а параметр *c* уменьшается. Разница объемов экспериментальных и теоретических данных связана с тем, что с ростом концентрации  $Y_2O_3$  образуется все большее количество заряженных вакансий  $F^{++}$ , которые и приводят к росту объема, помимо увеличения объема за счет введения атома иттрия с большим ионным радиусом, по сравнению с радиусом циркония.

Разный объем элементарных ячеек тетрагональных фаз t и t' свидетельствует о том, что в них растворено разное количество иттрия. Концентрацию стабилизирующего оксида в t- и t'-фазе рассчитывали по формуле [7, 8]

$$C = \frac{1,0223 - \frac{c}{a}}{0,001319},$$

где С — концентрация YO<sub>1,5</sub>, % (мол.); с, а — параметры решетки, нм.

Таблица 2

#### Содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в t- и t'-фазе в кристаллах ЧСЦ

Концентра- ция Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в кристаллах ЧСЦ, % (мол.)	Содержание Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (мол.)		Объемная доля фазы, %	
	t–фаза	t′–фаза	t–фаза	t′–фаза
2,8	2,6	5,0	85	15
3,2	2,7	5,6	80	20
3,7	2,8	5,7	70	30
4,0	2,9	5,8	65	35
5,0	3,5	6,7	55	45

0.5 мкм



Рис. 5. Изображения t– и t′–фазы в кристаллах ЧСЦ: *a* — 2,8 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б — 3,7 % (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Количество растворенного иттрия в t-и t'-фазе отличается примерно в два раза (табл. 2), следовательно, отличается в два раза и содержание положительно заряженных вакансий. Меньшее содержание иттрия в t-фазе сказывается на возможности превращения ее, при воздействии механических напряжений, в моноклинную фазу.

Такое существенное различие в содержании Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этих фазах и полученные ранее данные о морфологии и дисперсности двойниковой структуры в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси позволили разделить фазы на изображениях просвечивающей электронной микроскопии [5, 12]. На рис. 5 приведены обзорные изображения двойниковой структуры кристаллов ЧСЦ с крупными двойниками t-фазы, которые ограничены менышими по объему областями с мелкодисперсными двойниками t'- фазы.

Различное количество растворенного иттрия в двух тетрагональных фазах говорит о том, что концентрация вакансий в этих фазах также отличается в два раза. Большее количество иттрия в t'-фазе и, следовательно, большее количество кислородных вакансий сказывается на том, что t'-фаза быстрее стабилизируется и не подвержена тетрагональномоноклинному переходу при воздействии механических напряжений.

#### Заключение

Показано, что кристаллы ЧСЦ всех исследованных составов имеют сложную двойниковую структуру. При охлаждении кристалла превращение фаз с разными удельными объемами (кубической в тетрагональную) приводит к образованию упругих напряжений, релаксация которых происходит в основном путем двойникования, а не за счет образования дислокации. В кристаллах ЧСЦ с концентрацией  $Y_2O_3$ от 2,8 до 3,2 % (мол.) обнаружены двойники первого, второго, третьего порядков, каждый из двойников содержит внутри двойники следующего порядка. При больших концентрациях стабилизирующей примеси (3,7—4,0 % (мол.)) двойниковая структура становится более мелкой и однородной, двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах.

Для образцов всех составов однозначно установлено присутствие двух слаботетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (t и t'). Одна из них (t-фаза) может под действием механических напряжений превращаться в моноклинную фазу, а вторая (t') — нет. Количество «трансформируемой» (t) фазы уменьшается с увеличением концентрации стабилизирующей примеси. Установлено, что концентрация  $Y_2O_3$  отличается в два раза в t- и t'-фазе, что сказывается на морфологии двойниковой структуры.

Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества кислородных, положительно заряженных вакансий (F<sup>++</sup>–центров), которые увеличивают параметр решетки.

Установленл, что значение трещиностойкости уменьшается с ростом концентрации легирующей примеси, что связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы.

#### Библиографический списокя

1. **Osiko, V. V.** Synthesis of refractory materials by skull melting / V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova // Technique Springer Handbook of crystal growth. – 2010. – N 353. – Chap. 14. – P. 432–477.

2. **Badwal, S. P. S.** Science and technology of zirconia V / S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. – Lancaster; Basel: Technomic Publ. Co., 1993. – 858 p.

3. Hannink, R. H. J. Transformation toughening in zirconia– containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Amer. Cer. Soc. – 2000. – V. 83, N 3. – P. 461–487.

4. **Григорович, В. К.** Твердость и микротвердость металлов / В. К. Григорович. – М. : Наука, 1976. – 230 с.

5. Borik, M. A. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Y. Tabachkova // J. Alloys and Comp. – 2014. – V. 586. – P. 231–235.

 Акимов Г. Я. Эволюция фазового состава и физикохимических свойств керамики ZrO<sub>2</sub> — 4 (мол.) % / Г. Я. Акимов, Г. А. Маринин, В. Ю. Каменева // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 2.

7. Yamashita, I. Phase separation and hydrothermal degradation of 3 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub> ceramics / I. Yamashita, K. Tsukuma // J. Ceramic Soc. of Jap. – 2005. – V. 113, N 8. – P. 530—533.

8. Yamashita, İ. Synchrotron X–ray study of the crystal structure and hydrothermal degradation of yttria–stabilized tetragonal zirconia polycrystal / I. Yamashita, K. Tsukuma // J. Amer. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91, N 5. – P. 1634—1639.

9. Eichler, A. Tetragonal Y–doped zirconia: Structure and ion conductivity / A. Eichler // Phys. Rev. – 2001. – V. 64, N 17.

10. Ganduglia–Pirovano, M. V. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges / M. V. Ganduglia–Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer // Surf. Sci. Rep. – 2007. N 63. – P. 219–270.

11. Safonov, A. A. Oxygen vacancies in tetragonal  $ZrO_2$ : ab initio embedded cluster calculations / A. A. Safonov, A. A. Bagatur'yants, A. A. Korkin // Microelectronic Engineering. – 2003. – N 69. – P. 629–632.

 Borik, M. A. Structure and mechanical properties of crystals of partially stabilized zirconia after thermal treatment / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, S. V. Seryakov, N. Y. Tabachkova // Phys. of the Solid State. - 2013. - V. 55, N 8. - P. 1690—1696.

Работа выполнена в рамках проекта №16.1733.2014/К конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности на 2014— 2016 годы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-12051 офи\_м) и компании «ОПТЭК».

Статья поступила в редакцию 09 декабря 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 58–64.

# Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of $ZrO_2$ Partially Stabilized with $Y_2O_3$

**Borik Mikhail Aleksandrovich**<sup>1</sup> — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, e-mail: boric@lst.gpi.ru; **Bublik Vladimir Timofeevich**<sup>2</sup> — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor; **Vilkova Maria Yuryevna**<sup>3</sup> — Graduate Student; **Kulebyakin Alexey Vladimirovich**<sup>1</sup> — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher; Lomonova Elena Evgenyevna<sup>1</sup> — Doctor of Technical Sciences; **Milovich Philippe Olegovich**<sup>2</sup> — Engineer; **Myzina Valentina Alekseevna**<sup>1</sup> — Researcher; **Ryabochkina Paulina Anatolyevna**<sup>3</sup> — Associate Professor; **Tabachkova Natalia Yuryevna**<sup>2</sup> — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, e-mail: ntabachkova@gmail.com; **Ushakov Sergey Nikolayevich**<sup>1</sup> — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher.

<sup>1</sup>A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Vavilov Str., 38; <sup>2</sup>National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4; <sup>3</sup>Ogarev Mordovia State University, 430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevistskaya Str., 68.

Abstracts. The structure of PSZ crystals has been studied as a function of the content of the stabilizing impurity  $(Y_2O_3)$  by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and atomic-force microscope (AFM). The hardness and fracture toughness have been measured by microindentation. The study has shown that PSZ crystals obtained by directional solidification of the melt consist of two tetragonal phases (t and t') with varying degrees of tetragonality. Increasing the stabilizing impurity concentration leads to an increase in the volume fraction of the "untransformable" t' phase. Experiments have shown that an increase in the concentration of the stabilizing impurity leads to a growth in the amount of positively charged oxygen vacancies (the F<sup>++</sup>-centers) which increase the lattice parameter and stabilize the structure. The character of the twinned structure changes depending on the concentration of the stabilizing impurity. In PSZ crystals with  $Y_2O_3$ concentration from 2.8 to 3.2 mol. % twins first, second and third orders as well as large twins consist of smaller twin domains are observed. At high concentrations of stabilizing impurities (3.7-4.0 mol. %) the twin structure becomes smaller and more uniform. This suggests that twinning occurs simultaneously and is localized within small volumes. The character of the twinned structure changes depending on the concentration of the stabilizing impurity. This work shows that the quantity of hardening (fracture toughness) is proportional to the content of the transformable t phase.

**Keywords:** partially stabilized zirconia, high strength materials, biologically inert material, twin domains structure, transmission electron microscopy, *X*–ray diffraction.

#### References

1. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. *Technique Springer Handbook of crystal growth*. 2010, no. 353, chap. 14, pp. 432—477.

2. Badwal S. P. S., Bannister M. J., Hannink R. H. J. Science and technology of zirconia V. *Lancaster*; *Basel: Technomic Publ. Co.*, 1993. 858 p.

3. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia–containing ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.* 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461—487.

4. Grigorovich V. K. Hardness and microhardness of metals. *Moscow: Nauka*, 1976. 230 p. (In Russ.).

 Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. J. Alloys and Comp. 2014, vol. 586, pp. 231–235.
Akimov G. Ja., Marinin G. A., Kameneva V. Ju. Volution of

6. Akimov G. Ja., Marinin G. A., Kameneva V. Ju. Volution of phase structure and physical and chemical properties of ceramics of  $ZrO_2 - 4$  mol. %. *Fizika tverdogo tela*. 2004, vol. 46, no. 2, pp. 250–252. (In Russ.).

7. Yamashita I., Tsukuma K. Phase separation and hydrothermal degradation of 3 mol. %  $Y_2O_3$ —Zr $O_2$  ceramics. J. Ceramic Soc. of Jap. 2005, vol. 113, no. 8, pp. 530—533.

8. Yamashita I., Tsukuma K. Synchrotron X–ray study of the crystal structure and hydrothermal degradation of yttria–stabilized tetragonal zirconia polycrystal. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008, vol. 91, no. 5. pp. 1634—1639.

9. Eichler A. Tetragonal Y–doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Phys. Rev.* 2001, vol. 64, no. 17.

10. Ganduglia–Pirovano M. V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surf. Sci. Rep.* 2007, no. 63. pp. 219—270.

 Safonov A. A., Bagatur'yants A. A., Korkin A. A. Oxygen vacancies in tetragonal ZrO<sub>2</sub>: ab initio embedded cluster calculations. *Microelectronic Engineering*. 2003, no. 69. pp. 629—632.
Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E.,

12. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Seryakov S. V., Tabachkova N. Y. Structure and mechanical properties of crystals of partially stabilized zirconia after thermal treatment. *Phys. of the Solid State*. 2013, vol. 55, no. 8, pp. 1690—1696.

Acknowledgements: This work has been performed within project No. 16.1733.2014/K of the competitive part of the State task for universities subordinated to the Ministry of Education of Russia in the field of scientific activities for 2014–2016.

This work is performed with the inancial support of the Russian Federal Property Fund (Project No. 13-02-12051 ofi\_m) and the OPTEK Company.

Received Dec. 09, 2013

### РЕШЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА «ФИЗИКА КРИСТАЛЛОВ 2013», ПОСВЯЩЕННОГО 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА М. П. ШАСКОЛЬСКОЙ

С 28 октября по 2 ноября 2013 г. в Национальном исследовательском технологическом университете «МИ-СиС» прошел Международный Симпозиум «Физика кристаллов 2013», объединивший Пятую Международную конференцию по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века» и Третьи Московские чтения по проблемам прочности материалов.

Организаторы Симпозиума: Научный совет РАН по физике конденсированных сред, РФФИ, Межгосударственный координационный совет по физике прочности и пластичности материалов, НИТУ «МИСиС», ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ОАО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Институт металловедения и физики металлов ГНЦ РФ «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Представительства в России и СНГ Zwick GmbH & Co. KG и ООО «Ниеншанц Сайнтифик».

Целью Симпозиума является:

 повышение уровня подготовки научных и научно– педагогических кадров и эффективное освоение молодыми исследователями и преподавателями лучших научных и методических отечественных и мировых достижений в области материаловедения, динамики дислокаций, физики пластичности и прочности материалов и физики кристаллов;

 привлечение талантливой молодежи к участию в перспективных научных исследованиях по созданию новых функциональных материалов и технологий, применению кристаллов в квантовой электронике, акустооптике, сцинтилляционной технике, лазерной технике;

 повышение уровня науки и образования за счет кооперации и мобильности ученых.

Симпозиум посвящен памяти выдающегося ученого в области кристаллофизики, теории и динамики дислокаций, кристаллографа, профессора, доктора физ.-мат. наук, организатора кафедры кристаллографии (физики кристаллов) МИСиС Марианны Петровны Шаскольской (1913—1983 гг). Памяти М.П.Шаскольской университет МИСиС провел четыре Международные конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века». Конференции получили высокие оценки научной общественности РФ и зарубежья. Анализ динамики участия в конференциях с 1998 по 2013 г. показал, что наблюдается увеличение интереса к конференции и расширение и углубление научных направлений в соответствии с современными тенденциями развития высоких технологий, с каждым годом увеличивается среди участников конференции количество молодых ученых.

В 2013 г. состав докладчиков Международного Симпозиума «Физика кристаллов 2013» охватывал все основные научные и научно-производственные центры России. География докладчиков широка, докладчики приехали из 49 городов, из России, из ближнего и дальнего зарубежья (Азербайджан, Белоруссия, Молдавия, Узбекистан, Украина, Эстония, Болгария, Венгрия, Вьетнам, Дания, Канада, Польша, США, ФРГ, Франция — 36 человек).

На Симпозиуме было зарегистрировано 286 докладов, в заседаниях участвовало более 360 человек, из них молодых ученых, аспирантов, студентов более 100 человек. Заслушаны 31 пленарный доклад и 90 устных докладов, представлено более 130 стендовых докладов. Работали следующие секции:

1. Чтения по проблемам прочности материалов.

2. Семинар «Износостойкость материалов и покрытий».

3. Физика кристаллов. Структура, дефекты и анизотропия свойств кристаллов.

4. Физика кристаллов. Наноматериалы и нанотехнологии.

5. Функциональные материалы. Пьезо– и сегнетоэлектрики. Материалы квантовой электроники. Сцинтилляторы.

6. Физические основы получения полупроводников и новых функциональных материалов.

 Молодежная секция по проблемам прочности и по физике кристаллов.

Проведен круглый стол памяти М. П. Шаскольской и ее коллег и учеников.

Проведены экскурсии в Научно–исследовательский ЦКП НИТУ МИСиС «Материаловедение и металлургия» и в Музей истории МИСиС.

Организована демонстрация нанотвердомера фирмы ООО «Ниеншанц Сайнтифик» и испытательных машин фирмы Zwick GmbH & Co. KG для определения механических свойств и проведения усталостных испытаний.

Следует отметить, что 95 из 286 представленных на Симпозиуме докладов явились результатом работ, поддержанных государственными научными программами РАН и Минобрнауки. Среди представленных на Симпозиуме работ 10 выполнены по ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России на 2009— 2013 гг.», 5 — по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России за 2007—2013 годы», 8 — по решению Президиума РАН, 9 — по заказу Минобрнауки по программе «Развитие научного потенциала высшей школы», 63 работы поддержаны грантами (РФФИ).

Тематика докладов Симпозиума соответствует тематике основных направлений развития научно-технического комплекса РФ в области фундаментальных и прикладных вопросов физики кристаллов, материаловедения и проблем прочности кристаллических материалов и металлов.

А. М. Глезер посвятил свой доклад новым путям создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения (Институт металловедения и физики металлов ГНЦ РФ «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина»).

Ф. М. Шахов представил новые результаты работы большого коллектива, полученные в области синтеза новых материалов — самоорганизации алмазных нанокристаллов. Впервые экспериментально показано, что при спекании наноалмазов детонационного синтеза возможно формирование объемных кристаллов алмаза (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН).

Доклад О. Д. Вольпяна был посвящен методам получения градиентных материалов для фотоники (НИТУ «МИСиС», ГНЦ РФ «Гиредмет», НИИ «Полюс»). Достигнут прогресс в развитии наноионики, где для детального описания процессов ионного транспорта на функциональных гетеропереходах предложен новый структурно– динамический подход (ИПТМ РАН, г. Черноголовка).

В ряде докладов секции чтений по прочности были представлены результаты воздействия электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов. Достигнут значительный прогресс в изучении резонансной магнитопластичности кристаллов в сверхнизких скрещенных полях, включая магнитное поле Земли (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН). Выявлена роль пинч-эффекта в явлении электропластичности в металлах (Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН). Изучена физика автоволновых явлений при деформировании кристаллов (Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск). Исследованы новые моды бездислокационной деформации и их роль в механоактивации, обнаружена суперлокализация высокотемпературной пластической деформации ковалентных кристаллов (ИК РАН). Показано влияние импульсного электрического тока на структурную релаксацию аморфных и нанокристаллических сплавов, (ТГУ им. Г. Р. Державина, г. Тамбов.). Изучены прочность синтетических кристаллов алмаза и дефекты их структуры (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва). Открыт новый эффект «встроенных зон», новой разновидности пластического течения в результате модифицированного крипа Херринга-Набарро (ННЦ Харьковский Физико-технический институт НАН Украины, ВНИИ неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара).

В работах семинара «Износостойкость материалов и покрытий» отмечено, что использование легированных алмазоподобных нанокомпозитных покрытий является одним из перспективных направлений для создания триботехнических покрытий с высокими противоизностными и антифрикционными свойствами и представляет значительный интерес для практического использования в узлах трения, (ИМАШ РАН, ЗАО «ИНАКОТЕК», НИТУ «МИСиС», МГУ им. М. В. Ломоносова).

Симпозиум считает необходимым развитие методов оценки износостойкости, когезионной и адгезионной прочности покрытий, твердости и других механических характеристик материалов и покрытий путем применения современных средств измерений и стандартизации методик измерений.

Симпозиум отмечает, что на основе пьезоэлектрических структур «*Me1/AlN/Me2/(100)*алмаз» созданы новые акустоэлектронные устройства — высокодобротные резонаторы и сенсоры давления, работоспособные в СВЧ– диапазоне. Впервые получено возбуждение акустических обертонов на рекордно высоких частотах около 20 ГГц (ФТБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк).

Созданы новые углеродные сверхрешетки на основе двухслойного графена, их уникальные механические, электронные и оптические свойства и стабильность структур являются перспективной основой для создания наноэлектронных устройств (Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва).

Симпозиум отмечает работы Института сцинтилляционных материалов НАНУ Украины по разработке легирования оксидных монокристаллов вольфраматов и высокосовершенных и однородных монокристаллов иодида цезия — высококачественных сцинтилляционных материалов для физики высоких энергий и медицинской техники. В Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск), предложены новые сцинтилляционные кристаллы, легированные редкоземельными элементами, на основе иодида стронция с коротким временем затухания для высокоэффективной регистрации ионизирующего излучения.

Симпозиум отмечает успехи Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (г. Томск), по созданию современной технологии выращивания высокосовершенных монокристаллов для решения прикладных задач нелинейной оптики.

В НИТУ МИСиС (проф. Ю. Х. Векилов) проведены исследования физических свойств квазикристаллов с апериодическим дальним атомным порядком и симметрией, запрещенной для периодических структур. Изучены свойства квазикристаллов для оптимизации их практических приложений.

Новые экспериментальные исследования оптической стойкости матричных фотоприемников на основе тепловой модели на многослойных полупроводниковых структурах с квантовыми ямами и создание детекторов ИК-излучения с высокими параметрами на гетероэпитаксиальных структурах полупроводниковых материалов были представлены в докладах М.В. Сахарова, В.Г. Средина, Н.Х. Талипова, А.В. Войцеховского (Военная Академия РВСН им. Петра Великого, г. Москва; ТГУ, г. Томск).

Развитие современной акустоэлектроники требует применения новых пьезоэлектрических кристаллов с высокими значениями пьезоконстант и хорошими пьезоэлектрическими свойствами. В НИТУ «МИСиС» и в ИПТМ РАН совместно с ОАО «Фомос–Материалс» проведены комплексные исследования кристаллов семейства лангасита, материала современной пьезотехники. Симпозиум отмечает, что кристаллы семейства лангасита, выращиваемые в РФ, являются наиболее перспективными в ряде крайне важных сфер применения — в качестве высокотемпературных датчиков вибрации, давления и других механических характеристик.

Получили дальнейшее развитие вопросы кристаллизации аморфных фаз, предложена классификация реакций кристаллизации тонких аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам (проф. А. Г. Багмут, НТУ «ХПИ», г. Харьков) и новая микрокристаллическая модель аморфного состояния (проф. В. Ю. Колосов, Институт естественных наук УрФУ, г. Екатеринбург).

Отмечено повышение количества научных центров, занимающихся получением и управлением доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах, в том числе путем формирования самоорганизованных ансамблей изолированных нанодоменов. Наблюдается расширение сферы применения таких доменных структур для доменной инженерии — создание регулярных прецизионных доменных структур для нелинейно-оптических устройств, для элементов оперативной памяти электронных устройств, для производства актюаторов малых перемещений, для оптических волноводов. Создана универсальная теория эволюции размеров доменов в одномерных системах с дефектами. (ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, НИТУ «МИСиС», Уральский центр коллективного пользования «Современные нанотехнологии», Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

Симпозиум отмечает необходимость развития работ по получению моно– и поликристаллических алмазов для силовой оптики и электроники, что позволит получить прорывные результаты и значительный экономический эффект в прикладной лазерной оптике и в электронике (НЦЛСК «Астрофизика», г. Москва, ИОФ им. А. М. Прохорова РАН).

Симпозиум отмечает практическую целесообразность медицинской ориентации ряда докладов на секциях. Новые геометрические и кристаллофизические подходы к моделированию биологических объектов представлены в докладе С. Б. Рошаля, (Физический факультет Южного Федерального университета, г. Ростов–на–Дону. Получил высокую оценку доклад А. В. Коноплянникова о результатах и перспективах применения детонационных наноалмазов с ингибиторами раковых стволовых клеток как эффективных потенциальных лекарственных препаратов в онкологии (ФГБУ Медицинский радиологический научный центр МЗ РФ, г. Обнинск.).

Участники Симпозиума отмечают, что вечер памяти М.П.Шаскольской был не только вечером воспоминаний, но и оценкой возрастающей в настоящее время значимости научных достижений М.П.Шаскольской в области кристаллофизики, динамики и теории дислокаций.

Учитывая высокий научный и практический уровень представленных докладов, четкую организацию Оргкомитетом и Программным комитетом заседаний Симпозиума и пожелания научного сообщества РФ, участники Симпозиума считают целесообразным проведение следующего Международного Симпозиума по физике кристаллов на базе НИТУ «МИСиС» через 2 года.

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**GENERAL QUESTIONS** 

УДК 620.22:544.03

# ХИМИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА Ф. А. КУЗНЕЦОВА

#### © 2014 г. М. Л. Косинова, И. Г. Васильева, Я. В. Васильев, Т. П. Смирнова Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Россия, Новосибирск

Рассмотрен широкий круг проблем, связанных со становлением, развитием и практической реализацией научных исследований в области материаловедения, выполненных коллективом сотрудников Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН под руководством академика Ф. А. Кузнецова. Показана плодотворность его идеи комплексного физико-химического изучения каждой стадии приготовления материала: от предшественника к готовому элементу конкретного устройства. Отмечено его безошибочное предвидение значимости выбираемых объектов исследования, его умение связывать проводимые исследования с такими насущными и глобальными проблемами, как электроника, информатика, энергетика, фотовольтаика, а также его способность сплачивать коллектив общей идеей и активное участие в развитии как российской, так и международной науки, оставаясь при этом локомотивом проводимых передовых работ. Статья написана в память о человеке, организаторе науки, ученом и патриоте, чья деятельность всегда была нацелена на прорывные технологии, обеспечивающие процветание и безопасность Родины.

Ключевые слова: материалы электронной техники, кремний, рост кристаллов, оксидные кристаллы, химическое осаждение из газовой фазы, термодинамическое моделирование.

Материаловедение является одной из самых древних наук. Отобранные из природы или созданные человеком материалы всегда определяли основные особенности образа жизни людей и основные вехи в историческом развитии человечества — каменный, бронзовый, железный века. Открытие и применение новых материалов каждый раз знаменовало собой значительный рывок в области технологий. Вторая половина XX в. отмечена открытием и взрывным развитием науки, производства и использования материалов, объединенных общим названием «функциональные». Мир, в котором мы живем сегодня, в начале XXI в., стал совершенно другим, прежде всего в результате освоения электронных, оптических и магнитных материалов. Именно этим материалам человечество обязано переходом в пятый технологический уклад.

Ниже речь пойдет об одном из российских коллективов, который занимается разработкой и изучением функциональных материалов — о научной школе академика Федора Андреевича Кузнецова. Коллектив объединяет много высококвалифицированных специалистов, получивших известность благодаря своим оригинальным работам.

В России существует целый ряд замечательных материаловедческих школ. Каждая из них имеет свою специфику. Для Школы академика Ф. А. Кузнецова характерны следующие особенности.

1. Физико-химический подход к материаловедческим проблемам, стремление использовать всю имеющуюся информацию для количественного описания исследуемых веществ, материалов и процессов.

2. Системность в исследованиях. Работа включает все этапы создания материала:

 получение исходных веществ и разработку методов их очистки;

- синтез материалов;

 характеризацию материалов;

 создание элементов устройств;

Косинова Марина Леонидовна<sup>\*</sup> — кандидат хим.наук, заведующая лабораторией, Васильева Инга Григорьевна<sup>\*</sup> — доктор хим. наук, главный научный сотрудник, Васильев Ян Владимирович<sup>\*</sup> — кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, Смирнова Тамара Павловна<sup>\*</sup> — доктор хим. наук, главный научный сотрудник, \*ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, д. 3.  дизайн материалов, моделирование процессов синтеза и старения материалов.

3. Определение областей приложения материалов (самостоятельно или в контакте с партнерами).

4. Пропаганда принятых подходов к решению материаловедческих проблем осуществлена через организацию конференций, школ, материаловедческих проектов, международных организаций.

До 90-х годов XX в. большая часть работ участников Школы выполнялась в рамках сотрудничества с отечественной промышленностью. В последние два десятилетия в связи с кризисом в отечественной промышленности по целому ряду направлений работы ведутся с иностранными партнерами в рамках программ сотрудничества (Япония, Германия, Индия, Китай) или по контрактам (Япония, США). В настоящее время участники Школы проводят исследования, связанные с бурно развивающимся направлением – наноматериалами. Работы Школы по этой тематике докладываются на конференциях и публикуются в ведущих журналах. Все это подтверждает востребованность работ Школы.

#### Краткая история формирования Школы

В 1962 г. постановлениями Совета Министров СССР за № 2133 от 03.08.1962 г. и АН СССР за № 0105 от 15.08.62 г. Институту неорганической химии (ИНХ) было предписано: «В связи с введением в число основных задач ИНХ СО АН исследований по химии полупроводников и сверхчистых веществ — пересмотреть структуру института».

В связи с этим в Институте был организован отдел химии полупроводников, в составе которого находилась лаборатория пленочных полупроводников и

покрытий, заведовать которой было поручено молодому ученому к. х. н. Федору Андреевичу Кузнецову.

Чуть позже была организована Сибирская секция материаловедения полупроводников и твердотельных структур под руководством Ф. А. Кузнецова, вошедшая в состав Научного Совета АН СССР по проблеме «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения», возглавляемого выдающимся ученым-химиком академиком А. В. Новоселовой.

Это было организационное начало фундаментальных исследований в области электронного материаловедения не только в г. Новосибирске, но и на всем пространстве от Урала до Дальнего Востока. Это было началом работы Школы. Характерной чертой молодого коллектива был горячий энтузиазм. Работа лаборатории не ограничивалась академической наукой. Сразу было организовано тесное взаимодействие с предприятиями, в первую очередь электронной промышленности и цветной металлургии г. Новосибирска, а также предприятиями Москвы, Ленинграда и Красноярска. Некоторые результаты работы участников Школы рассмотрены ниже.

#### Полупроводниковый кремний и технология приборов на основе кремния

Первым полупроводником, с использованием которого началось массовое производство приборов, был германий. Однако настоящая революция в электронике связана с освоением технологии производства кремния. Именно этому материалу человечество обязано появлением компьютеров, современных средств связи и систем автоматизации и, наконец, в последние годы силовой электроники — приборов и систем управления электрической энергией.

Участники Школы занимались решением различных материаловедческих проблем, связанных с кремнием и приборами на основе кремния на протяжении всего периода существования коллектива.

На рис. 1 схематично представлен так называемый кремниевый цикл — последовательность процессов получения материала и приборов, начиная с исходного сырья и кончая утилизацией отходов. В правой части рис. 1 показаны проблемы, в решении которых принимали участие члены коллектива. В рассматриваемом кремниевом цикле наиболее сложными для анализа являются процессы получения поликристаллического кремния. Не вдаваясь в детали, можно сказать, что исследования участников Школы позволили предложить модификацию



Рис. 1. Кремниевый цикл и проблемы, исследуемые участниками Школы

системы процессов на всех этапах технологии от металлургического до поликремния. Эта модификация привела к увеличению в несколько раз производительности процесса в целом, уменьшению количества отходов и повышению качества продукции. Изменения коснулись многих деталей системы процессов. В некоторых случаях введены принципиально новые процессы. Проиллюстрируем это одним примером. В производственном цикле поликремний получается в процессе водородного восстановления трихлорсилана (SiHCl<sub>3</sub>). Эффективность этого процесса ~30 %, т. е. треть кремния, содержащегося в исходном веществе, превращается в целевой продукт — поликристаллический кремний. Остальной кремний уходит из реактора восстановления в форме хлорсиланов, в основном в форме тетрахлорида кремния (SiCl<sub>4</sub>). До недавнего времени образующийся SiCl<sub>4</sub> был отходом производства. В последнее время разработаны процессы конверсии SiCl<sub>4</sub> в SiHCl<sub>3</sub> с использованием катализаторов. Этот процесс имеет два недостатка: эффективность конверсии невысока (чуть больше 30 %), а катализатор является источников загрязнений получаемого кремния.

Членами Школы предложен совершенно новый процесс, в котором реакция конверсии инициируется электронным пучком [1, 2]. Разработанные Институтом ядерной физики СО РАН мощные электронные ускорители позволяют вводить электронный пучок в реакторы, при этом полностью исключая загрязнение реакционной смеси. Процесс проводится при пониженной температуре, что позволяет в соответствии с термодинамикой реакции конверсии достичь высокой эффективности.

Еще большей эффективностью обладает технологический прием, предложенный академиком Ф. А. Кузнецовым и д. х. н. В. А. Титовым [3]. На основании результатов термодинамического моделирования, было предложено весь образующийся тетрахлорид кремния использовать в качестве хлорирующего агента в реакторе получения хлорсиланов из металлургического кремния. В настоящее время этот технологический прием применяют на всех использующих Сименс-процесс вновь создаваемых производствах поликристаллического кремния.

Заключая разговор о поликристаллическом кремнии, необходимо подчеркнуть, что технология этого материала относится к разряду тонких химических технологий. Сегодня лишь несколько стран в мире оказались способными разработать и поддерживать эту технологию. Кремний по полному циклу производили в Советском Союзе. Будем надеяться, что Россия располагает достаточным научным и технологическим потенциалом, чтобы быть в числе малого количества «кремниевых держав».

Множество сложных химических задач возникает в технологии приборов на основе кремния. Следует отметить, что такие технологии являются сплавом достижений многих направлений техники. Необходимо обеспечить очень высокую точность построения твердотельных приборов, высокое совершенство структуры материала, высокую точность в задании состава и изменении состава по объему прибора и т. д. Материаловедческая часть разработки технологии требует использования последних достижений химии, физики, механики и, кроме того, часто стимулирует развитие приемов препарирования и средств исследований, до сих пор не существовавших. Следует напомнить, что многие современные средства исследования состава, структуры, свойств поверхности появились именно в связи с разработкой электронных приборов и прежде всего приборов кремниевой электроники.

Много новых подходов было разработано в связи с проблемой регулировки свойств слоев оксида и нитрида кремния, без которых невозможно было создание выпускаемых сегодня разнообразных приборов на основе кремния.

Членами Школы внесено много нового в понимание связи свойств этих веществ с их структурой и составом. Так, в течение долгого времени было принято считать, что слои диэлектрика, получаемые, например, при взаимодействии силана с аммиаком, широко используемые в технологии интегральных схем, представляют собой нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. О том, что природа этих слоев не столь проста, свидетельствовало значительное изменение их свойств в зависимости от условий синтеза и термообработки. Изменялась их реакционная способность, в широком интервале менялись электрические и оптические свойства. Технологи находили условия, соответствующие образованию «нитрида кремния» с нужными им свойствами, и это было важным элементом ноу-хау, которое хранилось как важный технический секрет. Понять же природу этих вариаций свойств было непросто, так как толщина слоев часто составляла всего ~1000 нм. Учениками Ф. А. Кузнецова были разработаны новые оригинальные оптические методы определения состава слоев «нитрида кремния». Оказалось, что при используемых в технологии условиях образуется вещество, которое способно содержать до нескольких десятков атомных процентов водорода. Образование групп ≡Si—Н и =N—Н [4, 5] и было причиной наблюдаемого и по началу необъяснимого изменения свойств. Эти работы коллектива получили широкую известность и внесли вклад в развитие общей методологии изучения состава особо тонких слоев.

Другой показательный пример важности использования количественных химических подходов в технологии электронных приборов — это разработка подхода к анализу стабильности многокомпонентных твердотельных структур. Суть подхода состояла в рассмотрении термодинамической совместимости разнородных веществ, из которых состоят используемые в электронике твердотельные структуры. В настоящее время при изготовлении твердотельных структур используют сложные комбинации веществ. Выбор материалов и последовательности их размещения продиктованы набором их физических и химических свойств, обеспечивающих выполнение требуемой функции построенного прибора. Часто приборы после создания в течение некоторого времени меняют свои свойства. Иногда после некоторого времени параметры прибора стабилизируются. Многие приборы имеют конечный срок службы, хотя если бы при работе прибора протекали лишь процессы, связанные с перемещением электронов, они должны были бы работать вечно. Следовательно, происходит изменение состояния материала. И часто начинается оно на границах раздела разнородных веществ.

В работах Школы рассмотрена стабильность комбинаций многих пар веществ, применяемых в твердотельных электронных структурах, что позволило сделать очень полезные рекомендации по увеличению сроков службы приборов. Проиллюстрируем это некоторыми примерами. Участниками Школы было показано, что для очень многих металлов граница «металл — диоксид кремния» (Me—SiO<sub>2</sub>) нестабильна: металл не сосуществует с диоксидом кремния. Это справедливо, в частности, для алюминия — металла очень широко применяемого в электронике. Рассмотрение термодинамики процессов взаимодействия металла с диоксидом кремния позволяет найти и решение проблемы увеличения долговечности: следует заменить алюминий на металл, сосуществующий с SiO<sub>2</sub>, например на молибден, или поместить между слоем алюминия и оксидом промежуточный слой, состоящий из продуктов их взаимодействия. Аналогичные заключения были сделаны, в частности, для случая контакта никеля и арсенида галлия. Нестабильность этой пары веществ послужила причиной введения в технологию особой операции «формовки», состоящей в специальной термообработке изготовленного прибора. Расчеты показали, что на границе Ni—GaAs в результате взаимодействия соседствующих несосуществующих веществ должен образовываться промежуточный слой очень сложного состава. Последующие эксперименты подтвердили, что в результате операции «формовки» действительно образуются фазы, предсказанные расчетом.

И, наконец, еще один пример. Долгое время многие исследователи делали попытки создать на поверхности соединений  $A^{\rm III}B^{\rm V}$  изолирующие слои путем окисления части вещества. Эти слои планировали далее использовать как части прибора (аналогично тому, как это делается в технологии приборов на основе кремния). Применяли различные способы окисления, но достичь необходимых параметров для поверхности раздела не удавалось: на границе всегда создавался значительный заряд, препятствующий использованию получаемых структур для создания полевых приборов. Расчеты, проведенные участниками Школы, показали, что при окислении всех соединений этого типа на границе раздела окисляемого полупроводника с продуктами всегда будет в каком-то количестве находиться в свободном состоянии элемент V группы (мышьяк или сурьма). Проведенный в работах [6, 7] специальный высокоточный послойный анализ образуемых структур подтвердил количественно выводы термодинамического анализа.

#### Процессы осаждения из газовой фазы

Синтез слоев и структур с использованием процессов осаждения из газовой фазы является предметом исследований участников Школы с самого начала ее формирования. Объектами исследования были слои полупроводников, диэлектрики, многослойные структуры. Применение физико-химического количественного подхода к исследованию этих процессов позволило найти целый ряд оригинальных решений, интересных сами по себе и имеющих общее значении для развития методов приготовления материалов. Примером таких решений является разработка принципа метода комбинированной газожидкостной эпитаксии. Совместное рассмотрение термодинамики газовой и конденсированных фаз позволило рассчитать режимы процессов, когда возможно последовательно осуществить следующие этапы:

 – формирование на подложке слоя жидкого насыщенного раствора осаждаемого вещества (одно– или многокомпонентного);

 – дополнительный переход осаждаемых компонентов из газовой в жидкую фазу в стехиометрических количествах, что приводит к осаждению твердой фазы и сохранению слоя раствора, и процесс кристаллизации в таком случае происходит, как в методе жидкостной эпитаксии;

 – растворение травлением жидкой фазы в газовую до полного ее удаления.

Рассмотрим еще один пример развития процессов осаждения из газовой фазы. Серьезной проблемой в регулировке свойств слоев полупроводниковых соединений (А<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, А<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, А<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>) оказался факт, что при использовании таких транспортных агентов, как галогены, вследствие сильно различающейся прочности галоидных соединений элементов А и В не удается получить все составы внутри области гомогенности соединения. Иными словами, эффективные растворимости осаждаемых элементов в газовой фазе оказались сильно различающимися. Выход из положения предложили участники Школы: использовать наряду с галоидными соединениями летучие элементорганические соединения всех или некоторых из осаждаемых элементов. Таким образом, можно регулировать по желанию эффективную растворимость элементов и подобрать условия осаждения многокомпонентных соединений по составу, соответствующему любой точке области их гомогенности.

Значительным вкладом в развитие методов осаждения из газовой фазы явилось введение в качестве исходных веществ молекул летучих соединений (элементорганических и комплексных соединений), содержащих все осаждаемые элементы.

В работах коллектива Школы было показано, что при правильно выбранных режимах активации удается сохранить фрагменты исходных молекул и построить из них новое соединение с необходимым составом и структурой. В последнее время исследуются процессы синтеза диэлектрических слоев с низким и высоким значением диэлектрической постоянной, барьерного слоя, препятствующего диффузии меди, прозрачных пленок. В этих процессах с использованием комплексных и элементорганических соединений получают тонкие слои новых материалов: бинарных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, сложных оксидов HfO<sub>2</sub> с редкими и редкоземельными металлами (HfO<sub>2</sub>)×( $M_2$ O<sub>3</sub>), где M == Al, La, Sc [8, 9], карбонитридов кремния SiC<sub>*n*</sub>N<sub>*u*</sub> и бора ВС<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [10—17]. В материалах этих тройных систем Si—N—C и B—N—C можно ожидать реализации комбинации свойств, характерных для бинарных фаз этих систем: SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, B<sub>4</sub>C. К настоящему времени показано, что, изменяя условия синтеза, можно варьировать в широких пределах состояние и свойства карбонитридных слоев. Получены однородные нанокристаллические и аморфные слои и пленки, в которых наночастицы распределены в аморфной матрице, а также слои с изменяющимися по толщине составом или степенью кристалличности, так называемые градиентные материалы.

#### Оксидные материалы

Важную роль в системе функциональных материалов играют материалы на основе оксидных фаз. Это ферроэлектрические, нелинейно-оптические, лазерные и сверхпроводящие вещества. Доведение этих веществ до состояния материала с заданными и воспроизводимыми свойствами потребовало очень большой и разнообразной работы:

 исследования кристаллической структуры, характера дефектов, фазовых равновесий в системах, где реализуются требуемые фазы;

 изучение механизма формирования материала при фазообразовании в различных процессах: кристаллизации из газовой фазы, из высокотемпературных многокомпонентных расплавов, из собственного расплава.

В ИНХ СО РАН в результате многолетней работы сложилось направление комплексного исследования оксидных фаз, включающее все перечисленные выше процессы. Особое значение в работах Института имеет развитие и доведение до высоко уровня метода роста оксидных монокристаллов в условиях низких температурных градиентов.

Низкоградиентный метод был предложен А. А. Павлюком в середине 70-х годов XX в. [18] при решении задачи выращивания кристаллов двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов, имеющих общую формулу  $M^+R^{3+}$ [Mo(W)O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, где M = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au, Tl; R = Ln, Bi, In, Sc, Y, Al, Gd, Fe, Cr...

Ряд кристаллов соединений указанного класса, например  $KGd(WO_4)_2$ :  $Nd^{3+}$  (КГВ), оказался перспективным для создания новых высокоэффективных сред для лазерной техники. Разработка этого метода означала существенное изменение широко распространенного метода Чохральского. В этом методе кристаллы вытягивают из расплава на вращающуюся монокристаллическую затравку. Для традиционного варианта метода Чохральского характерны большие градиенты температуры в расплаве, доходящие до сотен градусов Кельвина на сантиметр. В таких условиях форма фронта кристаллизации целиком определяется тепловым полем, задаваемым тепловыми потоками от перегретого расплава к затравке, закрепленной на водоохлаждаемом штоке. Причем рост кристалла происходит по нормали к поверхности раздела. Стабилизируя макроформу, высокие градиенты являются источником термоупругих напряжений в кристалле и крайне осложняют картину гидродинамических течений в расплаве. Поскольку соединения  $M^+R^{3+}[Mo(W)O_4]_2$ , как правило, плавятся с разложением и имеют полиморфные модификации, получить качественные однородные кристаллы с размерами, достаточными для изготовления рабочих элементов, традиционными методами не удавалось.

В варианте метода, разработанном в ИНХ СО РАН, температурный градиент в зоне кристаллизации удалось снизить до 0,1—1 К/см. Изменения в характере протекания процесса кристаллизации, обусловленные снижением температурных градиентов на порядки, оказались столь кардинальными, что можно говорить о появлении отдельной разновидности метода Чохральского.

Наиболее существенные особенности процесса выращивания в условиях таких малых градиентов температур следующие:

 колебания температуры в расплаве, приводящие к неоднородности кристалла, становятся пренебрежимо малыми;

 термические напряжения снижаются до уровня, при котором они не приводят к образованию дефектов в кристаллах;

 ввод штока затравки через патрубок, играющий роль «диффузного затвора», а также уменьшение максимальной температуры расплава подавляют процессы разложения и испарения расплава;

 – для ряда кристаллов преобладающим становится слоевой механизм роста, причем фронт кристаллизации при росте из расплава оказывается полностью ограненным.

Автоматический весовой контроль, применяемый для стабилизации поперечного сечения кристалла, в низкоградиентном методе Чохральского (LTG Cz) играет особую роль. Во-первых, тепловой узел не имеет окон для наблюдения, поскольку они искажали бы тепловое поле. Оператор может судить о происходящем в зоне кристаллизации только по показанию весового датчика. В частности, наблюдая за показаниями датчика, оператор проводит затравку кристалла. Во-вторых, снижение градиентов при росте кристаллов из расплава сопровождается резким ухудшением динамической устойчивости процесса. Практически это означает, что становится невозможным поддерживать поперечное сечение кристалла ни при фиксированных параметрах режима, ни при параметрах, изменяющихся по заданной программе. Стабилизация процесса в этих условиях осуществляется только за счет сигнала обратной связи по изменению массы. Можно сказать, что без обратной связи по геометрии кристалла низкоградиентный метод выращивания кристаллов вытягиванием из расплава нереализуем. Следует отметить, что упоминания о возможных преимуществах применения предельно низких градиентов в методе Чохральского встречались в литературе и ранее, однако они не получили надлежащего развития. По-видимому, исследователям не удалось получить воспроизводимых результатов в силу динамической неустойчивости, присущей методу.

Благодаря специализированной аппаратуре, которая постоянно совершенствовалась, и системе специальных методических приемов в ИНХ СО РАН метод LTG Cz доведен до «рутинного» уровня. Это позволило использовать его в повседневной практике исследовательских работ по росту оксидных кристаллов и далее на основе полученных результатов ввести низкоградиентный метод выращивания кристаллов в производственный обиход. Разработанным методом выращено более двадцати соединений двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов состава:  $M^+M^{3+}(M^{6+}O_4)_2$  (где  $M^+$  = Li, Na, K, Rb, Cs; *M*<sup>3+</sup> = P3M; *M*<sup>6+</sup>= Мо, W). Позднее низкоградиентный метод был успешно использован для роста из расплава ряда оксидных кристаллов, которые ранее выращивали традиционной техникой Чохральского — PbMoO<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (**BGO**), CdWO<sub>4</sub> (**CWO**), ZnWO<sub>4</sub>, ZnMoO<sub>4</sub> и др., причем во всех этих случаях удалось повысить качество кристаллов и увеличить их размеры [19—24].

В советский период технологии выращивания лазерных кристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата и сцинтилляционных кристаллов BGO были внедрены на промышленные предприятия. В новых экономических условиях удалось не только сохранить и развить научно-технический потенциал, накопленный за годы существования Сибирского отделения РАН, но и достигнуть новых результатов, организовав в 1997—1998 гг. в ИНХ СО РАН опытное производство кристаллов при финансовой поддержке Российского фонда технологического развития в рамках проекта ГРАНЬ-4 (рис. 2, см. третью стр. обложки).

Наиболее продвинутыми в практическом отношении являются технологии выращивания сцинтилляционных кристаллов BGO и CWO, широко применяемых для регистрации ионизирующего излучения в ядерной физике, астрофизике, промышленной и медицинской томографии и системах обеспечения безопасности. Выращиваемые кристаллы имеют размеры до 135 мм в поперечнике и до 450 мм по длине. Вес кристаллов BGO составляет более 55 кг, кристаллов СWO — более 10 кг. Кристаллы BGO обладают высоким структурным совершенством, радиационной стойкостью, выдерживая дозу радиации до 10<sup>6</sup> рад. и имеют уникальное оптическое пропускание на длине волны λ сцинтилляции (длина поглощения для  $\lambda = 480$  нм составляет от 7—15 м). По размерам и качеству эти кристаллы не имеют в настоящее время конкурентов в мире. О научно-техническом уровне этих работ можно судить по участию ИНХ СО РАН в поставках кристаллов BGO для крупных научнотехнических проектов, например для антикомптоновского экрана спектрометра IBIS — одного из двух главных инструментов международной аэрокосмической лаборатории INTEGRAL (ESA), запущенной в космос в октябре 2002 г. В свою очередь, кристаллы СWO по своим характеристикам были признаны наилучшими при испытаниях образцов для аэрокосмического проекта GODDARD (NASA).

# Моделирование и развитие информационной системы

Важной частью материаловедческой программы научной Школы является термодинамическое моделирование. Созданную на основе современных функциональных материалов вычислительную технику здесь используют для нужд материаловедения. Как и в других областях, применение вычислительной техники и информационных технологий не только сильно сокращает и удешевляет цикл поиска и разработки материалов, но и часто приводит к решениям, не достижимым эмпирическим путем. Выше уже приводились результаты моделирования на основе использования сведений о термодинамических свойствах веществ и процессов. Основная деятельность по моделированию связана с развитием и использованием информационной системы, которая имеет название «Банк данных по свойствам материалов электронной техники» (БД СМЭТ). Эта система включает базы численных данных по термодинамике большого числа соединений, участвующих в процессах синтеза материалов, и данных по кристаллической структуре. Второй частью информационной системы является пакет служебных программ, решающих задачи по согласованию данных, генерированию данных для произвольного значения параметров и т. д. И, наконец, третья часть системы — набор прикладных программ для решения различных материаловедческих задач [25, 26]. К настоящему времени накоплен опыт решения трех классов задач: выбор материала для осуществления заданной функции, выбор и оптими-
#### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

зация процесса синтеза нужного материала, анализ возможных причин старения материалов и твердотельных структур, нахождение способов замедления или устранения процессов старения.

Ф. А. Кузнецов в составе авторского коллектива получил Государственную премию СССР за вклад в развитие электронного материаловедения.

Направления, развиваемые Школой, получили признание научного сообщества в стране и за рубежом. Об этом свидетельствует популярность многочисленных конференций, школ и семинаров, которые были организованы и проведены участниками Школы под руководством Ф. А. Кузнецова. Ниже приведен краткий список основных научных собраний:

 – 1969—1980 гг. — десять Симпозиумов по процессам синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводников и школ «Математические методы в химии», проводимых всегда в Новосибирске;

 – 1970—1990 гг. — шесть Школ по проблемам электронного материаловедения;

 – 2001—2014 гг. — девять Сибирско-Уральских семинаров «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Екатеринбург);

– 1992—2013 гг. — более 30 научных мероприятий с общим названием «Азиатские приоритеты в материаловедении» и научные конференции в рамках деятельности Азиатско–Тихоокеанской академии материалов (АРАМ), одним из главных организаторов которой являлся академик Ф. А. Кузнецов.

Работая в течение многих лет в международном комитете CODATA, академик Ф. А. Кузнецов развивал методологию моделирования материалов, создания и поддержки материаловедческих баз данных. В рамках комитета КЕМРОН Международного союза теоретической и прикладной химии Ф. А. Кузнецов инициировал и принимал участие в организации конференций «Химия и устойчивое развитие: путь к чистой окружающей среде» (Москва, 1992 г.) и «Материалы для устойчивого развития» (Сеул, 1996 г.) и т. д.

Работы, о которых рассказано выше, проводились в ИНХ СО РАН с начала 60-х годов XX в. К настоящему времени можно говорить уже о четырех или пяти поколениях материаловедов, объединяемых работами Школы. Следует также напомнить, что в методологии и подходах, развиваемых участниками Школы, прослеживается ее предыстория. Первые сотрудники, образовавшие впоследствии этот стабильный коллектив, — это выпускники химических факультетов Ленинградского и Московского государственных университетов. Их научные интересы сформировались под влиянием замечательных профессоров ЛГУ и МГУ С. А. Щукарева, С. М. Ария, Я. И. Герасимова, Б. П. Никольского и А. В. Новоселовой. В дальнейшем основным источником научного пополнения стал Новосибирский государственный университет.

У Школы хорошие связи с другими коллективами из институтов Сибирского отделения РАН: Ин-

ститута физики полупроводников, Института ядерной физики, Института катализа, Института химии твердого тела, Института теплофизики, Иркутского института химии; а также из Томского государственного и политехнического университетов, НГУ, ЛГУ и НИТУ МИСиС. Расширяется круг зарубежных организаций, взаимодействие с которыми идет на постоянной основе. В связи с этим необходимо упомянуть Университет Тохоку (г. Сендай), Муроранский технологический институт, Национальный институт материаловедения (г. Цукуба) в Японии; Институт физики, Институт полупроводников, Институт керамики Китайской академии наук; Национальную физическую лабораторию и Центр передовых исследований в Индии; Технологические университеты в Дармштадте и Дрездене в Германии и др.

У членов Школы много планов, касающихся новых объектов, новых подходов и путей исследования, а также областей приложения результатов. Есть уверенность в том, что участники Школы смогут внести заметный вклад в развитие производства высокотехнологической продукции в стране.

### Заключение

Академик Федор Андреевич Кузнецов был ведущим специалистом в России и за рубежом в области разработки научных основ создания новых материалов электронной техники. Основными направлениями его научных исследований являлись разработка физико-химических основ создания материалов и структур с заданными свойствами, экспериментальное и теоретико-расчетное изучение процессов синтеза и деградации материалов и структур, разработка новых процессов синтеза и аппаратуры, материаловедческая информатика.

Итогом этих исследований стало развитие наиболее используемого в микроэлектронной технологии процесса химического осаждения из газовой фазы. Были проведены обширные исследования взаимосвязи структуры и состава вещества многослойных структур, составляющих основу элементной базы вычислительной техники с физическими параметрами. Заслугой академика Ф. А. Кузнецова было развитие в стране исследований по информационному обеспечению работ по материаловедению и структурной химии. Под его руководством в ИНХ СО РАН создан банк данных свойств материалов электронной техники (СМЭТ), включающий базу термодинамических и кристаллоструктурных данных и комплекс оригинальных программ. К наиболее ярким достижениям Школы следует отнести создание технологии роста оксидных кристаллов высокого качества, рекордные характеристики которых обеспечивают мировое лидерство. Результаты фундаментальных и прикладных исследований, полученные Школой Ф. А. Кузнецова по ряду других материалов (полупроводниковые кристаллы и пленки, особо чистые

соединения, оптические редкоземельные и углеродные материалы) известны научной общественности в нашей стране и за рубежом.

Ф. А. Кузнецов был лидером и генератором идей и объединял многих своим энтузиазмом, отношением к работе и науке.. Каждый, кто общался с ним, ощущал гигантский ум, обширные познания, нестандартность мышления и неизменную интеллигентность и доброжелательность этого человека. Он запомнился нам как целеустремленный и неутомимый человек. Своей компетентностью, благородством и бескорыстием он заслужил уважение и любовь своих коллег и друзей. И уже то, что результаты работы созданной им Школы имеют фундаментальное и прикладное значение сегодня и будут востребованы в будущем, есть огромная заслуга и научное и человеческое наследие Ф. А. Кузнецова. Мы помним, любим его и гордимся тем, что нам выпала честь работать вместе с Федором Андреевичем.

#### Библиографический список

1. Резниченко, М. Ф. Способ получения трихлорсилана / М. Ф. Резниченко, Б. М. Кучумов, Ф. А. Кузнецов, Н. К. Куксанов, С. А. Муравицкий, А. В. Лаврухин, А. И. Корчагин, Л. А. Борисова // Пат. RU (11) 2147292(13) С1. 18.02.1999.

2. Резниченко, М. Ф. Использование промышленных ускорителей электронов для активации процессов в технологии кремния / М. Ф. Резниченко, Ф. А. Кузнецов, Н. К. Куксанов, Б. М. Кучумов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2001. – № 4. – С. 28—31.

3. Титов, В. А. Термодинамическое моделирование процесса водородного восстановления трихлорсилана при повышенных давлениях / В. А. Титов, С. В. Сысоев, А. А. Титов, Л. А. Борисова // Тез. докл. семинара СО РАН–УрО РАН. «Термодинамика и неорганические материалы». – Новосибирск, – 2001. – С. 164.

4. **Belyi, V. I.** Chemical non–uniformity of thin dielectric films produced by ammonolysis of monosilane / V. I. Belyi, F. A. Kuznetsov, T. P. Smirnova, L. V. Chramova, L. Kh. Kravchenko // Thin Solid Films. – 1976. – V. 37. – P. L39–L42.

5. Smirnova, T. P. The mechanism of dehydrogenation of SiN\_x:H films / T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina // Ibid. – 1997. – V. 293. – P. 6—10.

6. **Belyi, V. I.** Phase composition and structure of native oxides on  $A^{III}B^V$  semiconductors / V. I. Belyi, T. P. Smirnova, N. F. Zakharchuk // Appl. Surf. Sci. – 1989. – V. 39. – P. 161—167.

7. Смирнова, Т. П. Фазовый состав и структура пленок собственного оксида на GaAs / Т. П. Смирнова, Н. Д. Захарчук, В. И. Белый // Неорган. материалы. – 1991. – Т. 26. – С. 492—499.

8. Smirnova, T. P. Chemical vapor deposition and characterization of hafnium oxide films / T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, V. N. Kitchai, V. V. Kaichev, Yu. V. Shubin, N. V. Morozova, K. V. Zherikova // J. Phys. Chem. Sol. – 2008. – V. 69, N 2—3. – P. 685—687.

9. **Smirnova, T. P.** Phase formation in double oxide films of Hf-La-O system / T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, V. O. Borisov // J. Crystal Growth. – 2013. – V. 377. – P. 212—216.

10. **Smirnova, T. P.** SiCN Alloys obtained by remote plasma chemical vapor deposition from novel precursors / T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. N. Shmakov, I. P. Asanov. V. I Rachlin, A. N. Fomina // Thin Solid Films. – 2003. – V. 429. – P. 144–151.

11. **Кузнецов, Ф. А.** Новые металлорганические прекурсоры и процессы химического осаждения из газовой фазы в технологиях наноматериалов / Ф. А. Кузнецов, Т. П. Смирнова, Н. И. Файнер, Н. Б. Морозова, И. К. Игуменов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2012. – № 2. – С. 4—12.

 Кузнецов, Ф. А. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Ф. А. Кузнецов, М. Г. Воронков, В. О. Борисов, И. К. Игуменов, В. В. Каичев, В. Г. Кеслер, В. В. Кириенко, В. Н. Кичай, М. Л. Косинова, В. В. Кривенцев, М. С. Лебедев, А. В. Лис, Н. Б. Морозова, Л. Д. Никулина, В. И. Рахлин, Ю. М. Румянцев, Т. П. Смирнова, В. С. Суляева, С. В. Сысоев, А. А. Титов, Н. И. Файнер, И. П. Цырендоржиева, Л. И. Чернявский, Л. В. Яковкина // Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2013. – 175 с.

13. **Файнер, Н. И**. От кремнийорганических соединений– предшественников — к многофункциональному карбонитриду кремния / Н. И. Файнер // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 47—56.

14. **Fainer, N. I.** Thin silicon carbonitride films are perspective low–k materials / N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, F. A. Kuznetsov // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – V. 69. – P. 661–668.

15. Akkerman, Z. L. Chemical stability of hydrogen-containing boron nitride films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition / Z. L.Akkerman, M. L. Kosinova, N. I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev, N. P. Sysoeva // Thin Solid Films. – 1995. – V. 260. – P. 156—161.

16. **Sulyaeva**, **V. S.** PECVD synthesis and optical properties of  $BC_xN_y$  films obtained from N-triethylborazine as a single-source precursor / V. S. Sulyaeva, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, V. G. Kesler, F. A. Kuznetsov // Surf. Coat. Tech. – 2013. – V. 230. – P. 145–151.

17. Голубенко, А. Н. Термодинамическое моделирование процесса химического осаждения фаз различного состава в системе В-С-N из смеси N-триметилборазина и аммиака // А. Н. Голубенко, М. Л. Косинова, А. А. Титов, Ф. А. Кузнецов / Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48. № 7. – С. 792—795.

18. **Pavlyuk, A. A**. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux / A. A. Pavlyuk, Ya. V. Vasiliev, L. Yu. Kharchenko, F. A. Kuznetsov // Proc. of APSAM–92 (Asia Pacific Society for Advanced Materials.). – Shanghai, China, 1992. P. 164—171.

19. Васильев, Я.В. Экспортно ориентированное производство сцинтилляционных элементов ВGO / Я. В. Васильев, Г. Н. Кузнецов, Ю. Г. Стенин, В. Н. Шлегель // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2001. – № 3. – С. 18—22.

20. **Borovlev**, **Yu. A**. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique / Yu. A. Borovlev, N. V. Ivannikova, V. N. Shlegel, Ya. V. Vasiliev, V. A. Gusev // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 229, Iss. 1—4. – P. 305—311.

21. Mamedov, V. M. Control of multi-zone resistive heater in low temperature gradient BGO Czochralski growth with a weighing feedback, based on the global dynamic heat transfer model / V. M. Mamedov, M. G. Vasiliev, V. S. Yuferev, D. Pantsurkin, V. N. Shlegel, Ya. V. Vasiliev // Ibid. – 2010. – V. 312. – P. 2814— 2822.

22. Васильев, Я. В. Низкоградиентная технология роста сцинтилляционных оксидных кристаллов / Я. В. Васильев, Ю. А. Боровлев, Е. Н. Галашов, Н. В. Иванникова, Ф. А. Кузнецов, А. А. Павлюк, Ю. Г. Стенин, В. Н. Шлегель // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. – Харьков: ИСМА, 2011. – С. 119—180.

23. Beeman, J. W. A next-generation neutrinoless double beta decay experiment based on ZnMoO<sub>4</sub> scintillating bolometers / J. W. Beeman, F. A. Danevich, V. Ya. Degoda, E. N. Galashov, A. Giuliani, V. V. Kobychev, M. Mancuso, S. Marnieros, C. Nonese, E. Olivieri, G. Pessina, C. Rusconi, V. N. Shlegel, V. I. Tretyak, Ya. V. Vasiliev // Phys. Lett. B. - 2012. - V. 710. - P. 318-323.

24. Kasimkin, P. V. A new approach to the CZ crystal growth weighing control / P. V. Kasimkin, V. A. Moskovskih, Y. V. Vasiliev, V. N. Shlegel, V. S. Yuferev, M. G. Vasiliev, V. N. Zhdankov // J. Cryst. Growth. – 2014. – V. 390. – P. 67—70.

25. **Кузнецов, Ф. А.** Термодинамическое моделирование в электронном материаловедении / Ф. А. Кузнецов // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск : Наука, 1988. – 198 с.

26. **Kuznetsov, F. A**. Data bank of properties of microelectronic materials / F. A. Kuznetsov, V. A. Titov, A. A. Titov, L. I. Chernyavskii // Proc. Int. Sump. on Adv. Mater. – Jap., 1995. – P. 16–32.

Работы выполнены в рамках интеграционных проектов СО РАН, проектов по программам Президиума РАН, Минобрнауки РФ, ИНТАС, МФТИ и грантов РФФИ.

Статья поступила в редакцию 03 апреля 2014 года.

## ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 67–75.

## Chemistry and Functional Materials. School of Sciences of Academician F. A. Kuznetsov

Kosinova Marina Leonidovna<sup>\*</sup> — Head of Laboratory, PhD; Vasil'eva Inga Grigor'evna<sup>\*</sup> — Chief Researcher, DrSc; Vasil'ev Yan Vladimirovich<sup>\*</sup> — Leading Researcher, PhD, Smirnova Tamara Pavlovna<sup>\*</sup> — Chief Researcher, DrSc.

\**Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,* 630090, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentjev Pr., 3

Abstracts. The paper presents a wide range of problems associated with the formation, development and practical implementation of research in materials science, carried out under direct leadership of Academician F. A. Kuznetsov by the team of researchers from the Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS. It shows the fruitfulness of his ideas of complex physicochemical research into each stage of the preparation of material from the precursor to the finished specific device element. Attention is drawn to his accurate prediction of the importance of selectable objects of study, his ability to correlate ongoing research with urgent global issues such as electronics, computer science, energy and photovoltaics and his skill to rally the team with a common idea and encourage active participation in the development of science both in Russia and internationally while remaining the main driving force of conducted advanced work. The paper is written in the memory of the eminent person, organizer of science, scientist and patriot whose work has always been focused on breakthrough technologies that ensure the prosperity and security of the Motherland.

**Keywords:** materials of electronic technics, silicon, growth of crystals, oxidic crystals, chemical sedimentation from a gas phase, thermody-namic modelling.

#### References

1. Reznichenko M. F., Kuchumov B. M., Kuznetsov F. A., Kuksanov N. K., Muravitskii S. A., Lavrukhin A. V., Korchagin A. I., Borisova L. A. Sposob polucheniya trihlorsilana // Pat. RU (11) 2147292(13) C1. 18.02.1999. (In Russ.).

2. Reznichenko M. F., Kuznetsov F. A., Kuksanov N. K., Kuchumov B. M. Use of industrial accelerators of electrons for activation of processes in technology of silicon. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2001, no. 4, pp. 28—31. (In Russ.).

3. Titov V. A., Sysoev S. V., Titov A. A., Borisova L. A. Termodinamicheskoe modelirovanie processa vodorodnogo vosstanovleniya trihlorsilana pri povyshennyh davleniyah [Thermodynamic modeling of the hydrogen reduction of trichlorosilane at elevated pressures]. *Tez. dokl. seminara SO RAN–UrO RAN. «Termodinamika i neorganicheskie materialy»*. Novosibirsk, 2001. P. 164. (In Russ.).

4. Belyi V. I., Kuznetsov F. A., Smirnova T. P., Chramova L. V., Kravchenko L. Kh. Chemical non–uniformity of thin dielectric films produced by ammonolysis of monosilane. *Thin Solid Films*. 1976, vol. 37, pp. L39–L42.

5. Smirnova T. P., Yakovkina L. V. The mechanism of dehydrogenation of SiN<sub>x</sub> : H films. Thin Solid Films. 1997, vol. 293, pp. 6—10. 6. Belyi V. I., Smirnova T. P., Zakharchuk N. F. Phase composi-

Belyi V. I., Smirnova T. P., Zakharchuk N. F. Phase composition and structure of native oxides on A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> semiconductors. Appl. Surf. Sci. 1989, vol. 39, pp. 161–167.
 Smirnova T. P., Zakharchuk N. D., Belyi V. I. Phase structure

7. Smirnova T. P., Zakharchuk N. D., Belyi V. I. Phase structure and structure of films of own oxide on GaAs. *Neorganicheskie materialy*. 1991, vol. 26, pp. 492—499. (In Russ.).

and structure of finites of own of data Structure structure in the structure of finites of own of the structure in the structure of t

9. Smirnova T. P., Yakovkina L. V.,Borisov V. O. Phase formation in double oxide films of Hf—La—O system. *J. Crystal Growth.* 2013, vol. 377, pp. 212—216.

2013, vol. 377, pp. 212—216.
10. Smirnova T. P., Badalian A. M., Yakovkina L. V., Kaichev V. V., Bukhtiyarov V. I., A. N. Shmakov, I. P. Asanov. V. I Rachlin, A. N. Fomina SiCN Alloys obtained by remote plasma chemical vapor deposition from novel precursors. *Thin Solid Films*. 2003, vol. 429, pp. 144—151.

11. Kuznetsov F. A., Smirnova T. P., Fainer N. I., Morozova N. B., Igumenov I. K. New metallorganichesky precursors and processes of chemical sedimentation of a gas phase in technologies of nanomaterials. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2012, no. 2. pp. 4—12. (In Russ.). 12. Kuznetsov F. A., Voronkov M. G., Borisov V. O., Igumenov I. K., Kaichev V. V., Kesler V. G., Kirienko V. V., Kichai V. N., Kosinova M. L., Kriventsev V. V., Lebedev M. S., Lis A. V., Morozova N. B., Nikulina L. D., Rakhlin V. I., Rumyantsev Yu. M., Smirnova T. P., Sulyaeva V. S., Sysoev S. V., Titov A. A., Fainer N. I., Tsyrendorzhieva I. P., Chernyavskii L. I., Yakovkina L. V. Fundamental'nye osnovy protsessov khimicheskogo osazhdeniya plenok i struktur dlya nanoelektroniki [Fundamental bases of processes of chemical sedimentation of films and structures for a nanoelectronics]. *Novosibirsk: Izd–vo SO RAN*, 2013. 175 p. (In Russ.).

13. Fainer N. I. From organosilicon precursors — the multifunction silicon carbonitride. *Zhurnal obshchei khimii*, 2012, vol. 82, no. 1, pp. 47—56. (In Russ.).

14. Fainer N. I., Kosinova M. L., Rumyantsev Yu. M., Maximovskii E. A., Kuznetsov F. A. Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials. J. Phys. Chem. Solids. 2008, vol. 69, pp. 661—668.

15. Akkerman Z. L., Kosinova M. L., Fainer N. I., Rumyantsev Yu. M., Sysoeva N. P. Chemical stability of hydrogen–containing boron nitride films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 1995, vol. 260, pp. 156—161.

Sulyaeva V. S., Kosinova M. L., Rumyantsev Yu. M., Kesler
 G., Kuznetsov F. A. PECVD synthesis and optical properties of BC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films obtained from N-triethylborazine as a single-source precursor. *Surf. Coat. Tech.* 2013, vol. 230, pp. 145—151.
 Golubenko A. N., Kosinova M. L., Titov A. A., Kuznet-

17. Golubenko A. N., Kosinova M. L., Titov A. A., Kuznetsov F. A. Thermodynamic modeling of BCN chemical vapor deposition from N-trimethylborazine + ammonia mixtures. *Neorganicheskie materialy*. 2012, vol. 48, no. 7, pp. 792—795. (In Russ.).

18. Pavlyuk A. A., Vasiliev Ya. V., Kharchenko L. Yu., Kuznetsov F. A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux. *Proc. of APSAM-92 (Asia Pacific Society for Advanced Materials.)*. Shanghai, China, 1992. Pp. 164—171.

19. Vasil'ev Ya. V., Kuznetsov G. N., Stenin Yu. G., Shlegel V. N. Exportno the focused production of the scintillation elements BGO. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2001, no. 3, pp. 18—22. (In Russ.).

Borovlev Yu. A., Ivannikova N. V., Shlegel V. N., Vasiliev Ya. V., Gusev V. A. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique. J. Cryst. Growth. 2001, vol. 229, iss. 1—4, pp. 305—311.
 Mamedov V. M., Vasiliev M. G., Yuferev V. S., Pantsurkin D.,

 Mamedov V. M., Vasiliev M. G., Yuferev V. S., Pantsurkin D., Shlegel V. N., Vasiliev Ya. V. Control of multi-zone resistive heater in low temperature gradient BGO Czochralski growth with a weighing feedback, based on the global dynamic heat transfer model. J. Cryst. Growth. 2010, vol. 312, pp. 2814—2822.
 Vasilev, Ya. V., Borovlev Yu. A., Galashov E. N., Ivanniko-

22. Vasilev, Ya. V., Borovlev Yu. A., Galashov E. N., Ivannikova N. V., Kuznetsov F. A., Pavlyuk A. A., Stenin Yu. G., Shlegel V. N. Nizkogradientnaya tekhnologiya rosta stsintillyatsionnykh oksidnykh kristallov [Low-gradient technology of growth of scintillation oxidic crystals] *Stsintillyatsionnye materialy. Inzheneriya, ustroistva, primenenie.* – Khar'kov: ISMA, 2011. P. 119–180. (In Russ.).

23. Beeman, J. W., Danevich F. A., Degoda V. Ya., Galashov E. N., Giuliani A., Kobychev V. V., Mancuso M., Marnieros S., Nonese C., Olivieri E., Pessina G., Rusconi C., Shlegel V. N., Tretyak V. I., Vasiliev Ya. V. A next-generation neutrinoless double beta decay experiment based on  $ZnMoO_4$  scintillating bolometers. *Phys. Lett. B.* 2012, vol. 710, pp. 318–323.

Kasimkin P. V., Moskovskih V. A., Vasiliev Y. V., Shlegel V. N., Yuferev V. S., Vasiliev M. G., Zhdankov V. N. A new approach to the CZ crystal growth weighing control. J. Cryst. Growth. 2014, vol. 390, pp. 67—70.
 Kuznetsov F. A. Termodinamicheskoe modelirovanie v ele-

25. Kuznetsov F. A. Termodinamicheskoe modelirovanie v elektronnom materialovedenii [Thermodynamic modeling in electronic materials science]. *Processy rosta poluprovodnikovyh kristallov i plenok*. Novosibirsk: Nauka, 1988. 198 pp. (In Russ.).

26. Kuznetsov F. A., Titov V. A., Titov A. A., Chernyavskii L. I. Data bank of properties of microelectronic materials. *Proc. Int. Sump.* on Adv. Mater. Jap., 1995. Pp. 16–32.

Acknowledgements: The works have been performed within integration projects of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, projects under programs of the Presidium of the Russian Academy of Sciences, the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, INTAS, MFTI and grants of the Russian Federal Property Fund.

# ПАМЯТИ АКАДЕМИКА Ф. А. КУЗНЕЦОВА (1932—2014)

14 февраля 2014 г. ушел из жизни действительный член Российской академии наук, советник РАН Федор Андреевич Кузнецов — основатель и признанный лидер научной Школы по химии функциональных материалов, ведущий специалист в нашей стране и за рубежом в области разработки научных основ создания материалов для микроэлектронной техники.

Научная деятельность Ф. А. Кузнецова началась во время учебы в Ленинградском государственном университете. Первые его работы были связаны с радиохимией, затем — с химической термодинамикой. Этот интерес и привел Федора Андреевича в Сибирское отделение АН СССР, где он стал аспирантом (1958 г.), защитил кандидатскую диссертацию (1961 г.), возглавил лабораторию пленочных полупроводников и покрытий (1962 г.), а в 1972 г. защитил докторскую диссертацию по применению летучих соединений различных элементов Периодической системы для создания материалов электронной техники. В 1976 г. Ф. А. Кузнецов получил звание профессора, в 1984 г. был избран членом-корреспондентом, а в 1987 г. действительным членом АН СССР. С 1983 по 2005 гг. академик Ф. А. Кузнецов занимал пост директора Института неорганической химии СО РАН, после чего выполнял обязанности советника РАН.

Научно-исследовательскую работу Федор Андреевич сочетал с активной педагогической деятельностью в Новосибирском государственном университете, где он многие годы читал курс лекций «Функциональные материалы». Он — признанный глава научной школы, заведовал кафедрой в Новосибирском государственном университете, многократно приглашался для чтения лекций в ведущие научные центры. Ф. А. Кузнецов являлся Почетным профессором Шеньянского университета химической технологии (Китай).

Основные направления научных исследований Ф. А. Кузнецова — разработка физико-химических основ создания материалов и структур с заданными свойствами для микро-, нано- и оптоэлектроники, экспериментальное и теоретико-расчетное изучение процессов синтеза и деградации материалов и структур. В результате этих работ была развита методология количественного исследования одного из наиболее используемых в микроэлектронной технологии типа процессов — химического осаждения из газовой фазы, обоснована содержательность и развита техника термодинамического моделирования процессов синтеза материалов и структур.

Ф. А. Кузнецов инициировал работы по развитию информационного обеспечения исследований в материаловедении и структурной химии. Под его руководством в Институте создан Банк данных свойств материалов электронной техники (СМЭТ), включающий базу кристаллоструктурных данных и комплекс оригинальных программ для верификации самих данных.

Ф. А. Кузнецов много сделал по организации совместных научных исследований, укреплению и развитию международных связей, особенно с китайскими, индийскими, японскими и южнокорейскими учеными. Он возглавлял материаловедческое направление в долгосрочной программе научно-технического сотрудничества России и Индии (ILTP), являлся президентом Азиатско-Тихоокеанской академии материалов (АРАМ), вице-президентом в СОDATA, почетным профессором Шеньянского университета химической технологии (КНР), членом редколлегий ряда зарубежных журналов.

Научные достижения академика Ф. А. Кузнецова отмечены Государственной премией РФ за цикл исследований по химической термодинамике полупроводников (1981 г.) и многими наградами.

Светлая память о Федоре Андреевиче сохранится в наших сердцах.

Коллеги, друзья и редакционная коллегия журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники».