ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

материалы электронной 2/21 техники

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



Учредитель:

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2(94).

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

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

Почтовый адрес редакции: 119991, 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», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4. тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 30.08.2021. Формат 60×90/8. Печать офсетная. Заказ № 17703. Бумага офсетная. Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова Корректор А. В. Щемерова Верстка А. А. Космынина Главный редактор ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, д–р физ.–мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.–мат. наук, КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д–р физ.–мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

> **Ответственный секретарь редакции** Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия) Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Барберо А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика) Бдикин И.К., д-р физ.-мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия) Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания) Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) Гуляев Ю.В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия) **Двуреченский А. В.,** проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия) Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия) Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия) Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина) Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия) Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан) Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания) Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай) Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению», Минск, Беларусь) Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия) Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия) Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия) Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия) Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия) Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь) Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания) Чаплыгин Ю.А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия) Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия) Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

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

@«Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2021 @ НИТУ
 «МИСиС», 2021

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Vol. 24 Electronics 2/21 Engineering

Editor–in–Chief Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC

> Deputy Editor-in-Chief Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina A. Kosmynina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Lomonosov Moscow State University
- of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- I. K. Bdikin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Aveiro Institute of Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro, Portugal
- V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia
- A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia
- **A. K. Fedotov,** Prof., Belarusian State University, Department of Energy Physics, Minsk, Belarus
- Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia
- A. Heredia–Barbero, PhD, Dr. (Biol.), Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico
- B. Hernando, Prof., Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National
- University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., National University of Science and Technology «MISIS». Moscow. Russia
- L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

- N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia
- V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences in Ukraine*, *Kiev, Ukraine*
- E. E. Lomonova, Dr. Sci. (Eng.), A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- Z. A. Mansurov, D. Sci. (Chim.), Prof., Al Farabi Kazakh National University, Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
- D. J. Mapps, Prof., University of Plymouth, Plymouth, United Kingdom
- H.-X. Peng, Prof., Zhejiang University, Hangzhou, China
 A. V. Petrov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Scientific Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
- G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., Dagestan State University, Makhachkala, Russia
- K. D. Shcherbachev, Cand. Sci. (Phys.–Math.), XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
- N. A. Sobolev, Prof., Aveiro University, Aveiro, Portugal A. V. Solnyshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Tver State
- University, Tver, Russia N. Yu. Tabachkova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), A. M. Prokhorov General Physics Institute, Russiar
- A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia **P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research*
- Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia L. Vazquez, Ph. D., Prof., Universidad Complutense
- de Madrid, Madrid, Spain A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *loffe Physico–*
- Technical Institute, Saint Petersburg, Russia

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Journal 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».

Founders: National University of Science

and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 2

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

Address of correspondence:

National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia Tel./fax: +7(495)638-45-31, e-mail: met.misis@inbox.ru. http://met.misis.ru

The journal

 Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.
 Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering» is registered in Federal Service for Supervision in the Sphere of Mass Communications (PI number FS 77–59522 of 10.23.2014), the previous certificate number 016108 from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova Corrector A. V. Shchemerova Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021, том 24, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

Ю. С. Терехова, Д. А. Киселев, А. В. Солнышкин Исследование сегнетоэлектрических нанокомпозитов на основе P(VDF–TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ
А. Н. Алёшин, Н. В. Зенченко, О. А. Рубан Моделирование вольт–амперной характеристики мемристора TiN/HfO ₂ /Pt при различной толщине токопроводящего канала79
В. Л. Евдокимов Моделирование процесса газофазного осаждения и базовых неоднородностей слоев оксида кремния
Е.С.Шамин, Д.А. Жевненко, Ф.П. Мещанинов, В.С. Кожевников, Е.С. Горнев Поиск начального приближения для задачи экстракции параметров модели мемристора с помощью методов машинного обучения97
А. А. Орлов, А. А. Резванов Моделирование времени до пробоя пористого диэлектрика в системе металлизации интегральных схем современного топологического уровня
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
К. Л. Енишерлова, Л. А. Сейдман, Э. М. Темпер, Ю. А. Концевой Влияние особенностей PECVD процессов осаждения SiN _x на электрические параметры структур SiN _x /AlGaN/GaN
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
Н. М. Томпакова, А. А. Полисан Исследование влияния кратковременного воздействия кислородной и водородной плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова119
И. Н. Ганиев, Ё. Дж. Холов, Дж. Х. Джайлоев, Н. И. Ганиева, В. Д. Абулхаев Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей) с кадмием в твердом состоянии
К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

ISSN 1609-3577 (print), ISSN 2413-6387 (online) Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 2

CONTENTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS Yu. S. Terekhova, D. A. Kiselev, A. V. Solnyshkin MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS A. N. Aleshin¹, N. V. Zenchenko¹, O. A. Ruban V. L. Evdokimov E. S. Shamin, D. A. Zhevnenko, F. P. Meshchaninov, V. S. Kozhevnikov, E. S. Gornev Determination of the initial guess for the problem of memristor model parameters extraction A. A. Orlov, A. A. Rezvanov Simulation of the time dependent dielectric breakdown of a porous dielectric EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS K. L. Enisherlova, L. A. Seidman, E. M. Temper, Yu. A. Kontsevoy Influence of PECVD features of SiN_x deposition processes on electrical parameters PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY N. M. Tompakova, A. A. Polisan Investigation of the effect of short-term exposure of oxygen and hydrogen plasma

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 71—78. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-71-78

УДК 621.315.671.5

Исследование сегнетоэлектрических нанокомпозитов на основе P(VDF-TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии

© 2021 г. Ю. С. Терехова^{1,,,,} Д. А. Киселев¹, А. В. Солнышкин²

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

> ² Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

⊠Автор для переписки: terehovajulia1@gmail.com

Аннотация. Нанокомпозиты на основе керамики и полимеров сочетают в себе качества составляющих их компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря этому улучшаются многие свойства материалов по сравнению с исходными компонентами. В последнее время исследователи проявляют большой интерес к изучению свойств сложных композитных соединений. Во-первых, это связано с уникальными свойствами таких структур по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. Во-вторых, — с тем, что подобные соединения могут оказаться значительно более дешевыми, чем однородные структуры, при условии, что композит по ряду физических показателей и в диапазоне заданных параметров (температуры, частоты приложенного поля и т.д.) идентичен однородным веществам. Так, сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (PVDF) и сополимеры на его основе нашли широкое применение в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике за счет своих относительно высоких пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств. Высокая спонтанная поляризация и образование полярных нецентросимметричных кристаллов обуславливают появление в этих материалах высокой пьезо- и пироактивности. Методами сканирующей зондовой микроскопии исследованы сегнетоэлектрические нанокомпозиты различных составов. В качестве образца-матрицы для исследования локального переключения поляризации на наномасштабе был выбран сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом Р(VDF-TrFE), обладающий достаточно высокой долей кристалличности. В качестве наполнителя для композита выбраны порошки сегнетоэлектриков титаната бария BaTiO₃ и дейтерированного триглицинсульфата DTGS, керамический порошок цирконата-титаната бария свинца ВРZТ. Показано, что эти материалы являются перспективными для использования в качестве элементов памяти.

Ключевые слова: нанокомпозиты, сегнетоэлектрический полимер, пьезоэлектрические свойства, сканирующая зондовая микроскопия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20–32–90115 (Структура, механические и электрофизические свойства сегнетоэлектрических нанокомпозитов) и на

оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075–15–2021–696).

Для цитирования: Терехова Ю.С., Киселев Д.А., Солнышкин А.В. Исследование сегнетоэлектрических нанокомпозитов на основе P(VDF–TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 71—78. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-71-78

Study of ferroelectric nanocomposites based on P(VDF–TrFE) by scanning probe microscopy

Yu. S. Terekhova^{1,,,}, D. A. Kiselev¹, A. V. Solnyshkin²

¹ National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia

[™]Corresponding author:terehovajulia1@gmail.com

Abstract. Ceramic and polymer based nanocomponents combine the properties of their constituents, e.g. flexibility, elasticity, polymer reprocessability, hardness typical of glass, wear resistance and high light refraction index. This helps improving many properties of the materials in comparison with the source components. Since recently researchers have been manifesting interest to the properties of complex composite compounds. This is primarily caused by the unique properties of their structures as compared with conventional materials having homogeneous composition. Secondly, this interest is caused by the fact that these compounds may prove to be much cheaper than homogeneous structures provided the physical properties of the composite in a preset range of parameters (temperature, applied field frequency etc.) are identical to those of the respective homogeneous materials. For example, polyvinyl idenfluoride (PVDF) type ferroelectric polymers and copolymers on its basis have found wide application for functional elements of various electromechanic devices in advanced electronics due to their relatively good piezoelectric and pyroelectric properties. The strong random polarization and the formation of polar non-centrosymmetric crystals provide for the high piezoelectric and pyroelectric activity in these crystals. Scanning probe microscopy has been used for study of ferroelectric nanocomposites having different compositions. The matrix specimen for study of local polarization switching at a nanoscale level was vinyl idenfluoride and trifluoroethylene P(VDF-TrFE) copolymer possessing sufficiently high crystallinity. The composite fillers were barium titanate BaTiO₃ and deuterized triglycinsulfate DTGS ferroelectric powders and zirconate-titanate lead barium BPZT ceramic powder. We show these materials to show good promise for use in memory cells.

Keywords: nanocomposites, ferroelectric polymer, piezoelectric properties, scanning probe microscopy

Acknowledgments: The work was carried out with financial support under RBRF Grant 20–32–90115 (Structure, Mechanical and Electrophysical Properties of Ferroelectric Nanocomposites) on equipment of Materials Science and Metallurgy Joint Use Center with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant No. 075–15–2021–696).

For citation: Terekhova Yu.S., Kiselev D.A., Solnyshkin A.V. Study of ferroelectric nanocomposites based on P(VDF-TrFE) by scanning probe microscopy. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 71–78. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-71-78

Введение

Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей [1]. На практике же это — системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), погруженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала. Композиционные материалы различаются типом матрицы (органическая, неорганическая), ее перерабатываемостью (термопласт, термосет), типом усиливающих элементов, их ориентацией (изотропная, одноосно ориентированная) и непрерывностью [2]. Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала, а значительно более слабое — ударную прочность. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. В настоящее время получены десятки нанокомпозитов с высокими физико-механическими свойствами [3].

Сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (PVDF) и сополимеры на его основе нашли широкое применение в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике за счет своих относительно высоких пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств [4, 5]. Полимерные материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с остальными веществами: малая плотность, стабильность электрофизических свойств, простота и относительно низкая стоимость получения. Также стоит отметить, что полимерной пленке можно придать практически любую форму без потери механической прочности и ударостойкости [6], что позволяет применять полимерные пленки во всех отраслях промышленности. В последнее время исследователи проявляют большой интерес к изучению свойств сложных композитных соединений. Во-первых, это связано с уникальными свойствами таких структур по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. Во-вторых, — с тем, что подобные соединения могут оказаться значительно более дешевыми, чем однородные структуры, при условии, что композит по ряду физических показателей и в диапазоне заданных параметров (температуры, частоты приложенного поля и т.д.) идентичен однородным веществам.

В работе представлены результаты исследования пьезоэлектрических свойств полимерных композитных сегнетоэлектрических материалов. Однако трудно оценить дипольное переключение и диффузию локальных доменов в полимерных пленках из-за наличия аморфных областей и низкой кристалличности [7—9]. Хорошо упорядоченные пленки необходимы для исследования наноразмерных сегнетоэлектрических характеристик. Поэтому в качестве образца для исследования локального переключения поляризации на наномасштабе был выбран сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE), обладающий достаточно высокой долей кристалличности.

Образцы и методы исследования

При изготовлении образцов в качестве матрицы композиционного материала использовали сополимер P(VDF–TrFE) с соотношением VDF/TrFE, равном примерно 72/28. При кристаллизации сополимера P(VDF–TrFE) из раствора или расплава сегнетоэлектрическая кристаллическая фаза (β –фаза) формируется без дополнительной обработки, такой как механическая ориентационная вытяжка, отжиг и приложение сильных электрических полей. Этот сополимер имеет достаточно высокие значения пироэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов и отличается высокой температурной стабильностью физических параметров.

В качестве наполнителя для композита выбрали порошки сегнетоэлектриков титаната бария (BaTiO₃) и дейтерированного триглицинсульфата (DTGS), керамический порошок цирконата-титаната бария свинца (BPZT). Порошки BaTiO₃ и DTGS являются классическими модельными сегнетоэлектриками с высокими значениями пьезо- и пироэлектрических параметров. Керамический порошок BPZT является керамикой средней сегнетожесткости, и при содержании Ba ~ 20 % и Ti ~40—50 % демонстрирует отличные пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства и имеет низкий коэффициент диэлектрических потерь.

Для получения образцов использовали метод кристаллизации из раствора. Порошок сополимера P(VDF-TrFE) растворяли в смеси диметилсульфоксида и ацетона. Порошок наполнителя добавляли в раствор после полного растворения сополимера. Раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение ~1 ч до получения однородной взвеси. Полученный раствор разливали в специальную кювету для выпаривания растворителя и формирования пленочной структуры. Более подробное описание приготовления композитных образцов представлено в работах [10—13].

Образцы исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и в режиме Кельвинмоды на сканирующей зондовой нанолаборатории NtegraPrima (NT-MDT, Россия). Исследования структуры поверхности, локальных пьезоэлектрических свойств и поверхностного потенциала пленок исследовали на образцах чистого сополимера P(VDF-TrFE) и композитов на его основе: P(VDF-TrFE) + 20 % BPZT + Fe, P(VDF-TrFE) + 5 % BaTiO₃,



- Рис. 1. Изображения поверхности пленок в режиме полуконтактной моды для сополимера P(VDF-TrFE) с различными добавками сегнетоэлектрических материалов:
 - $a P(VDF-TrFE); \delta P(VDF-TrFE) + 20\%BPZT + Fe; B P(VDF-TrFE) + 5\% BaTiO_3; r P(VDF-TrFE) + 0.5\%DTGS;$ $<math>\mu P(VDF-TrFE) + 10\%DTGS$
- Fig. 1. Semi-contact mode film surface images for P(VDF-TrFE) copolymer with different ferroelectric material additions: (a) P(VDF-TrFE); (b) P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; (b) $P(VDF-TrFE) + 5\% BaTiO_3;$ (c) P(VDF-TrFE) + 0.5% DTGS;(a) P(VDF-TrFE) + 10% DTGS



Рис. 2. СПМ–изображения полимерных пленок после поляризации постоянным напряжением: *a* — P(VDF–TrFE); *б* — P(VDF–TrFE) + 20%BPZT + Fe; *в* — P(VDF–TrFE) + 5%BaTiO₃; *г* — P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS; *д* — P(VDF–TrFE) + 10%DTGS; *e* — PZT

Fig. 2. PFM images after polarization:

(a) P(VDF-TrFE); (d) P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; (b) P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃; (r) P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS; (д) P(VDF-TrFE) + 10%DTGS; (е) PZT

а также P(VDF-TrFE) + 0,5 % DTGS и P(VDF-TrFE) + 10 % DTGS.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе в режиме полуконтактной моды [14] были получены изображения поверхности исследуемых пленок (рис. 1). Из рис. 1 видно, что структуры поверхности полимеров отличаются друг от друга. Это связано с различием в получение и подготовке образцов [15—17]. Увеличение степени легирования приводит к значительному изменению структуры поверхности, что отражено на рис. 1.

Проведена серия экспериментов по исследованию поляризационного эффекта в пленках сополи-







Fig. 3. Piezoresponse singnal profile in the middle of scan for

Рис. 4. Величина остаточного пьезоотклика для исследуемых образцов

Fig. 4. Residual piezoresponse for test samples

мера с различным содержанием добавок сегнетоэлектрических материалов. В этом эксперименте индуцированные макродоменные области создавались путем сканирования участка пленок постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом получали две поляризованные области площадью 6 × 12 мкм²: «светлая» при -55 В, «темная» при +55 В. На рис. 2 представлены сканы сигнала пьезоэлектрического отклика после процесса поляризации. Эффект «обратного» переключения (при подаче «+» получаем сигнал «-») заметен только в сегнетоэлектриках с отрицательными значениями пьезомодуля d_{33} , к которым относятся полимеры [3]. Для сравнения на рис. 2 также представлен скан пленки титаната-цирконата свинца (PZT), у которой d₃₃ имеет положительные значения. где «темный» прямоугольник соответствует поляризации отрицательным напряжением, а «светлый» — положительным. Из рис. 2 видно, что в зависимости от материала добавки в сополимер контраст индуцированных областей различается. Для наглядности сказанного выше все изображения на рис. 2 построены в одинаковом вертикальном масштабе (контраст выровнен относительно нулевого уровня).

Для анализа полученных экспериментальных данных, нами предложена следующая методика расчета индуцированного пьезоэлектрического отклика.

На рис. 3 показан профиль сигнала пьезоэлектрического отклика, проведенный посередине скана для пленки сополимера P(VDF-TrFE) + + 0,5%DTGS. Значение остаточного индуцированного пьезоэлектрического отклика (ΔPR) определяли по высоте «ступени» между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Для иссле-



Рис.5. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для «чистого» сополимера (
) и сополимера с различным процентным содержанием DTGS (●, ▲)

Fig. 5. Residual piezoelectric hysteresis loops for pure copolymer (\blacksquare) and copolymer with different DTGS percentages $(\bullet, \blacktriangle)$



Рис. 6. Топография (*a*—*b*) и сигнал поверхностного потенциала (*r*—*e*) исследованный образцов: *a*, *r*—чистый полимер P(VDF–TrFE); *б*, *д*— P(VDF–TrFE) + 5% BaTiO₃; *b*, *e*— P(VDF–TrFE) + 10%DTGS Fig. 6. (*a*—*b*) topography and (*r*—*e*) surface potential for the test specimens:

(a and r) pure P(VDF-TrFE) copolymer; (6 and d) P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃; (a and e) P(VDF-TrFE) + 10%DTGS



Рис. 7. Распределения сигнала поверхностного потенциала для исследованных образцов

Fig. 7. Surface potential signal distributions for the test copolymers

дованного образца это значение составило ~4,1 нА. Таким образом, можно найти значения ∆PR для всех исследуемых образцов. Кроме того, обращает на себя внимание разница в значениях амплитуды поляризованных областей. Так, среднее значение пьезоотклика для области заполяризованной при +55 В составляет −3,1 нА, а при +55 В — порядка 1 нА. Эффект ассиметричного переключения наблюдался для всех исследованных образцов. На рис. 4 представлена обобщенная диаграмма зависимости значений остаточного пьезоотклика от состава сополимера. Максимальное значение Δ PR определено для образца P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS, минимальное — для P(VDF–TrFE)+20%BPZT+Fe.

В режиме спектроскопии переключения локальной поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (зависимость локальной деформации и фазы пьезосигнала от постоянного напряжения) для образцов P(VDF– TrFE), P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS, P(VDF–TrFE) + + 10%DTGS (рис. 5).

Петли гистерезиса, измеренные в исследуемых образцах, демонстрируют влияние легирования на коэрцитивное напряжение, максимальные значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента и площадь петли гистерезиса, которая соответствует эффективной работе переключения.

Измерение петель пьезоэлектрического гистерезиса позволяет получить дополнительную информацию о поведении доменной структуры при локальном переключении поляризации.

Экспериментально установлено, что наибольшие значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} = 12,6$ пм/В наблюдаются для образца сополимера P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS.

Также, в режиме Кельвин-моды получены карты распределения поверхностного потенциала для образцов P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃, P(VDF-TrFE) + 10%DTGS. Как видно на рис. 6, образцы имеют довольно большой отрицательный сигнал поверхностного потенциала, что свидетельствует о наличии эффекта самополяризации в исследованных образцах с направлением вектора спонтанной поляризации из объема к поверхности пленок. По изображениям поверхностного потенциала построены соответствующие графики распределения (рис. 7), отражающие наличие естественной униполярности (самополяризации) в исследуемых пленках.

Установлено, что с увеличением процентного содержания сегнетоэлектрических добавок в сополимер наблюдается смещение положения максимума кривой распределения и ее уширение.

Заключение

Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована топография поверхности, локальные пьезоэлектрические характеристики композитных материалов на основе сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. Выявлена различная топография поверхности композитных пленок. Установлено, что естественная униполярность фиксировалась во всех исследованных образцах. Максимальная величина остаточной поляризации ΔPR и наибольшие значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} = 12,6$ пм/В свойственны для образца сополимера P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS.

Библиографический список

1. Сатл Н. Новые пьезоэлектрические полимеры. *Материалы и дизайн.* 1998; 9(6): 318—324.

 Тамура М. Свойства и применение пьезоэлектрических полимеров. Материалы ультразвукового симпозиума. 1987: 344—346.

3. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты. *Природа.* 2000; (7): 22—30.

4. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М., Штенберг М.В., Осипов А.А., Песин Л.А. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида. Физика твердого тела. 2017; 59(2): 394—398. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.02.44069.247

5. Солнышкин А.В., Морсаков И.М., Канарейкин А.Г., Богомолов А.А. Пироэлектрический эффект в композитах на основе сополимера P(VDF–TrFE) и сегнетоэлектрической керамики ЦТБС. Известия РАН. Сер. физическая. 2010; 74(9): 1343—1346.

6. Солнышкин А.В., Кислова И.Л., Белов А.Н., Сыса А.В., Строганов А.А., Шевяков В.И., Силибин М.В., Михалчан А.А., Лысенко А.А. Электропроводность пленочных композитов на основе поливинилиденфторида с углеродными нанотрубками. Известия вузов. Электроника. 2016; 21(6): 520—528.

7. Noda K., Ishida K., Kubono A., Horiuchi T., Yamada H., Matsushige K. Structures and ferroelectric natures of epitaxially grown vinylidene fluoride oligomer thin films. *Japanese Journal* of *Applied Physics*. 2000; 39–1(11): 6358–6363.

8. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites. J. Vac. Sci. and Technol. 2002; 20(2): 650—664. https://doi. org/10.1116/1.1459722 9. Kuntz J.D., Zhan G.–D., Mukherjee A.K. Nanocrystalline–matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bulletin*. 2004; (1): 22—27. https://doi.org/10.1557/ mrs2004.12

10. Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Богомолов А.А., Холкин А.Л., Künstler W., Gerhard R. Исследование сегнетоэлектрических пленок сополимера P(VDF-TRFE) и композитов на его основе методом атомной силовой микроскопии. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008; (9): 18—21.

11. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Bogomolov A.A., Belov A.N., Vorobiev M.I., Shevyakov V.I., Silibin M.V., Shvartsman V.V. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate. *Appl. Phys. A.* 2015; 121: 311—316. https://doi.org/10.1007/ s00339-015-9446-z

12. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М., Штенберг М.В., Осипов А.А., Песин Л.А. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида. *Физика твердого тела*. 2017; 59(2): 394—398. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.02.44069.247

 Данилов А.Ю. Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами: дис. ... канд. хим. наук. Тверь; 2015. 117 с.

 Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Уч. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Нижний Новгород: ИФМ РАН; 2004. 114 с.

15. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Корлюков А.А., Локшин Б.В., Волков В.В., Киракосян Г.А., Павлов А.С. Топография поверхности, кристаллическая и доменная структура пленок сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. *Кристаллография*. 2017; 62(2): 317—330. https://doi.org/10.7868/ S002347611702014X

16. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Павлов А.С., Козлова Н.В., Шмакова Н.А. Влияние структуры сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на характеристики локального пьезоэлектрического отклика. Высокомолекулярные соединения. *Сер. А.* 2014; 56(1): 53—68. DOI: 10.7868/S2308112014010064

17. Silibin M.V., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Gavrilov S.A., Malinkovich M.D., Lupascu D.C., Shvartsman V.V. Local ferroelectric properties in polyvinylidene fluoride/barium lead zirconate titanate nanocomposites: Interface effect. J. Appl. Phys. 2013; 114(14): 144102. https://doi.org/10.1063/1.4824463

References

1. Sutl N. New piezoelectric polymers. *Materialy i dizain*. 1998; 9(6): 318—324. (In Russ.)

2. Tamura M. Properties and applications of piezoelectric polymers. *Materials of the ultrasonic symposium*. 1987: 344—346. (In Russ.)

3. Chvalun S.N. Polymeric nanocomposites. *Priroda*. 2000; (7): 22—30. (In Russ.)

4. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products. *Physics of the Solid State*. 2017; 59(2): 408—412. https://doi. org/10.1134/S1063783417020366

5. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Kanareikin A.G., Bogomolov A.A. Pyroelectric effect in composites based on copolymer P(VDF-TrFE) and ferroelectric ceramics BPZT. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2010; 74(9): 1287—1290. https://doi.org/10.3103/S1062873810090303

6. Solnyshkin A.V., Kislova I.L., Belov A.N., Sysa A.V., Stroganov A.A., Shevjakov V.I., Silibin M.V., Mihalchan A.A., Lysenko A.A. Electrical conductivity of the composite films based on polyvinylidene fluoride and carbon nanotubes. *Proceedings of Universities*. *Electronics*. 2016; 21(6): 520—528. (In Russ.)

7. Noda K., Ishida K., Kubono A., Horiuchi T., Yamada H., Matsushige K. Structures and ferroelectric natures of epitaxially grown vinylidene fluoride oligomer thin films. *Japanese Journal* of *Applied Physics*. 2000; 39–1(11): 6358–6363.

8. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites. J. Vac. Sci. and Technol. 2002; 20(2): 650—664. https://doi. org/10.1116/1.1459722

9. Kuntz J.D., Zhan G.–D., Mukherjee A.K. Nanocrystalline–matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bulletin*. 2004; (1): 22—27. https://doi.org/10.1557/ mrs2004.12

10. Solnyshkin A.V., Bogomolov A.A., Kiselev D.A., Kholkin A.L., Künstler W., Gerhard R. Atomic force microscopy study of ferroelectric films of P(VDF-TrFE) copolymer and composites based on it. *Journal of Surface Investigation: X*-*Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2008; 2(5): 692—695. https://doi.org/10.1134/S1027451008050042

11. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Bogomolov A.A., Belov A.N., Vorobiev M.I., Shevyakov V.I., Silibin M.V., Shvartsman V.V. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate. *Appl. Phys. A.* 2015; 121: 311—316. https://doi.org/10.1007/ s00339-015-9446-z 12. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products. *Physics of the Solid State*. 2017; 59(2): 408—412. https://doi. org/10.1134/S1063783417020366

13. Danilov A.Yu. Obtaining polymer composites with high ferroelectric and thermal properties: Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Tver; 2015. 117 p. (In Russ.)

14. Mironov V.L. *Osnovy skaniruyushchei zondovoi mikroskopii* [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Nizhny Novgorod: IPM RAS; 2004. 114 p.

15. Kochervinskii V.V., Pavlov A.S., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Korlyukov A.A., Lokshin B.V., Volkov V.V., Kirakosyan G.A. Surface topography and crystal and domain structures of films of ferroelectric copolymer of vinylidene difluoride and trifluoroethylene. *Crystallography Reports*. 2017; 62(2): 324—335. https://doi.org/10.1134/S1063774517020146

16. Kochervinskii V.V., Pavlov A.S., Kozlova N.V., Shmakova N.A., Kiselev D.A., Malinkovich M.D. Effect of the structure of a ferroelectric vinylidene fluoride– tetrafluoroethylene copolymer on the characteristics of a local piezoelectric response. *Polymer Science. Series A.* 2014; 56(1): 48—62. https:// doi.org/10.1134/S0965545X14010064

17. Silibin M.V., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Gavrilov S.A., Malinkovich M.D., Lupascu D.C., Shvartsman V.V. Local ferroelectric properties in polyvinylidene fluoride/barium lead zirconate titanate nanocomposites: Interface effect. J. Appl. Phys. 2013; 114(14): 144102. https://doi.org/10.1063/1.4824463

Информация об авторах / Information about the authors

Терехова Юлия Сергеевна — аспирант, инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1222-6184; e-mail: terehovajulia1@gmail.com

Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков, PhD, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1047-3007; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Солнышкин Александр Валентинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия; ORCID: https://orcid. org/0000-0002-4044-8761; e-mail: Solnyshkin.AV@tversu.ru Yuliia S. Terekhova — Graduate Student, Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1222-6184; e-mail: terehovajulia1@gmail.com

Dmitry A. Kiselev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), PhD, Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1047-3007; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Alexander V. Solnyshkin — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4044-8761; e-mail: Solnyshkin.AV@tversu.ru

* * *

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 79—87. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-79-87

УДК 621.315.55

Моделирование вольт-амперной характеристики мемристора TiN/HfO₂/Pt при различной толщине токопроводящего канала

© 2021 г. А. Н. Алёшин¹, Н. В. Зенченко¹, О. А. Рубан^{1,,}

¹ Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия

⊠Автор для переписки: mtyx.05@mail.ru

Аннотация. Методом конечных элементов и с использованием в качестве математического базиса уравнений Максвелла в стационарном состоянии проведено моделирование работы биполярного мемристора TiN/HfO₂/Pt, что позволило изучить влияние толщины токопроводящего канала на форму вольт–амперной характеристики. За токопроводящий канал принималась обогащенная ионами Hf фаза HfO_x (*x* < 2), имеющая структуру фазы Магнели, и, соответственно, обладающая повышенной электропроводностью. Разработан механизм образования, роста и растворения фазы HfO_x в условиях биполярного режима работы мемристора, который позволяет управлять потоками кислородных вакансий. Токопроводящий канал имел форму цилиндра с радиусом, варьируемым в пределах 5—10 нм. Показано, что с увеличением толщины канала увеличивается и площадь гистерезисных петель вольт–амперной характеристики, что связано с возрастающей энергетической нагрузкой при работе мемристора. Разработана модель, которая позволяет проводних количественные расчеты и, следовательно, может быть использована при конструировании биполярных мемристоров для оценки тепловых потерь во время их работы.

Ключевые слова: уравнения Максвелла, метод конечных элементов, биполярный режим, проводящая фаза, тепловые потери

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19–29–03003 МК.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между ними.

Для цитирования: Алёшин А.Н., Зенченко Н.В., Рубан О.А. Моделирование вольт-амперной характеристики мемристора TiN/HfO₂/Pt при различной толщине токопроводящего канала. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 79—87. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87

Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I–V curve for different conductive filament thickness

A. N. Aleshin¹, N. V. Zenchenko¹, O. A. Ruban^{1,}

¹ Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7, Bd 5, Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia

[™]Corresponding author:myx.05@mail.ru

Abstract. The operation of the TiN/HfO₂/Pt bipolar memristor has been simulated by the finite elements method using the Maxwell steady state equations as a mathematical basis. The simulation provided knowledge of the effect of conductive filament thickness on the shape of the I–V curve. The conductive filament has been considered as the highly conductive Hf ion enriched HfO_x phase (x < 2) whose structure is similar to a Magneli phase. In this work a mechanism has been developed describing the formation, growth and dissolution of the HfO_x phase in bipolar mode of memristor operation which provides for oxygen vacancy flux control. The conductive filament has a cylindrical shape with the radius varying within 5–10 nm. An increase in the thickness of the conductive filament leads to an increase in the area of the hysteresis loop of the I–V curve due to an increase in the energy output during memristor operation. A model has been developed which allows quantitative calculations and hence can be used for the design of bipolar memristors and assessment of memristor heat loss during operation.

Keywords: Maxwell equations, finite elements method, bipolar mode, conductive phase, heat loss

Acknowledgments: The work was carried out with financial support from the Russian Basic Research Fund, Grant No. 19–29–03003 MK.

For citation: Aleshin A.N., Zenchenko N.V., Ruban O.A. Simulation of TiN/HfO₂/Pt memristor I–V curve for different conductive filament thickness. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 79–87. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-79-87

Введение

В настоящее время активно ведутся разработки таких новых компьютерных технологий, как квантовые компьютеры и нейроморфные системы. Нейроморфная система представляет собой искусственный объект, который имитирует работу человеческого мозга. Принцип действия подобной системы заключается в «запоминании» новой информации путем изменения проводимости контактов между искусственными нейронами (синапсами). Один из возможных вариантов реализации подобной системы — массив мемристоров. Мемристор представляет собой функциональное устройство с двумя электродами. В процессе его работы на верхний электрод мемристора подается постоянное напряжение различного знака, а нижний электрод заземляется. В большинстве случаев в качестве рабочего тела мемристора используют оксиды переходных металлов: TiO₂, HfO₂, NiO, Ta₂O₅. После отключения напряжения мемристор не изменяет своего состояния и, таким образом, «запоминает» последнее значение сопротивления. В процессе работы мемристора происходит переключение режима его работы из высокоомного состояния HRS (HRS — High Resistance State) в низкоомное LRS (LRS — Low Resistance State) и обратно. Принцип переключения режима работы мемристора реализуется за счет образования и разрушения в его рабочем теле токопроводящих каналов (ТК). Такие каналы представляют области повышенной проводимости в виде или кластеров положительно заряженных кислородных вакансий со специфическими механизмами переноса электрических зарядов [1], или отдельной фазы, обладающей более высокой проводимостью по сравнению с рабочим телом мемристора [2-4]. К образующимся в виде ТК фазам относятся обогащенная ионами титана фаза Магнели Ti₄O₇ [2], упорядоченная в структурном отношении фаза HfO_x (x < 2) [3], а также фаза TaO_x [4]. Для двух последних фаз точное содержание ионов кислорода в них не определено, однако, подобно фазе Магнели, обе эти фазы обогащены ионами Hf [3] или Та [4] соответственно. Экспериментальные исследования электропроводности фазы Ti₄O₇, выполненные на массивных образцах, показали, что в этом веществе происходит ряд фазовых переходов по типу металл-полупроводник с реализацией проводимости металлического типа в интервале температур 150—300 К [5, 6]. Что касается фаз HfO_x и TaO_x , то систематических исследований их проводимости на массивных образцах не проводилось. Однако сам факт образования этих фаз в виде ТК и более высокое содержание в них металлических ионов по сравнению с оксидами HfO_2 и Ta_2O_5 свидетельствуют об их повышенной проводимости металлического типа.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) биполярного мемристора образует петлю гистерезиса, что лежит в основе использования этого электротехнического устройства в качестве ячейки с резистивной памятью. Разные ветви ВАХ соответствуют двум разным режимам работы мемристора: LRS и HRS. В работе [7] методом атомно-силовой микроскопии исследовали локальные морфологические изменения в мемристоре на основе TiO₂, вызванные процедурой электроформовки. Реализация в эксперименте различных по форме ВАХ, измеренных непосредственно в области электрического воздействия, позволила авторам работы [7] сделать вывод о взаимосвязи формы ВАХ и характера повреждений. Можно предположить, что наряду с «внешними» морфологическими изменениями в области ТК, обусловленными воздействием электроформовки, на форму ВАХ также влияет и толщина ТК. Однако какие-либо конкретные сведения о влиянии толщины ТК на форму ВАХ отсутствуют. В то же время толщина ТК может оказаться критически значимой величиной, так как она в значительной степени определяет условия тепловыделения при работе мемристора [8].

Цель работы — изучение влияния толщины токопроводящего канала на форму ВАХ в биполярном мемристоре на основе оксида гафния TiN/HfO₂/Pt путем проведения численного моделирования работы мемристора методом конечных элементов при использовании в качестве математического базиса уравнений Максвелла в стационарном состоянии. Такой подход можно квалифицировать как моделирование ВАХ из «первых принципов». За ТК принимали обогащенную Hf фазу HfO_x (x < 2). Оксид гафния широко используется при создании биполярных мемристоров, в которых, в отличие от мемристоров на базе оксида титана, используется более широкий спектр пар электродов: Hf—TiN [3, 9], Pt—TiN [10], TiN—TiN [11, 12], Ni—TaN [13], что облегчает подбор электродов при модельном описании работы биполярного мемристора.

Модель мемристора

Уравнения Максвелла для стационарного случая имеют вид

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E}; \text{ div } \mathbf{i} = 0; \mathbf{E} = -\text{grad } \varphi; \text{ div } \mathbf{E} = \rho/\epsilon\epsilon_0, \quad (1)$$

где і — вектор плотности электрического тока; σ — удельная электропроводность; Е — вектор напряженности электрического поля; φ — электрический потенциал; ε₀ — электрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая постоянная; ρ — плотность электрического заряда. Уравнения Максвелла позволяют рассчитать протекающий в мемристоре электрический ток *I* в зависимости



- Рис. 1. Схематическое изображение конечно–элементной модели в цилиндрической системе координат: *а* — начало формирования токопроводящего канала; *б* — полностью сформированный токопроводящий канал. *г*₁, *г*_m — радиусы токопроводящего канала и мемристора соответственно
- Fig. 1. Schematic diagram of finite elements model in cylindrical coordinate system: (*a*) start of conductive filament formation; (*δ*) complete conductive filament. *r_f*, and *r_m* are conductive filament and memristor radii, respectively

от подаваемого на верхний электрод мемристора напряжения U при различной высоте ТК. При моделировании мемристор рассматривался как конденсатор, состоящий из двух электродов, между которыми располагался слой HfO_2 .

Модель мемристора была построена в цилиндрической системе координат (рис. 1). Радиус r_f растущего в виде цилиндра слоя фазы HfO_x варьировался в пределах 5—10 нм, при этом радиус всей цилиндрической конструкции $r_m = 2r_f$. Высота слоя HfO_2 принималась равной 5 нм, а высота TK h варьировалась в пределах 0—5 нм. Высота верхнего и нижнего электродов мемристора составляла 70 нм. При достижении h = 5 нм электрическая цепь замыкалась, мемристор переходил в низкоомное состояние LRS, а протекающий в цепи ток подчинялся закону Ома. Принятые в модели размеры элементов конструкции мемристора соответствуют реально создаваемым объектам [3, 9—11]. Толщину ТК при моделировании варьировали в пределах размеров структурных дефектов, образующихся при электроформовке мемристоров [2-4, 14].

На рис. 2 показана сетка конечных элементов, построенная для описанной выше конструкции мемристора и соответствующая системе уравнений Максвелла для стационарного случая. Поведение отдельных элементов сетки рассматривалось как результат линейного взаимодействия соседних узлов под действием внешних сил (напряженности электрического поля) и описывалось соответствующими матричными уравнениями [15]. Минимальный размер ячейки в токопроводящем канале составил 0,2 нм, а в остальных областях модели — 4 нм. Подобный выбор параметров сетки обусловлен высокими градиентами плотности тока и электрического поля, которые потенциально могли возникнуть при значениях h, близких к краевым. Приведенная на рис. 2 конечно-элементная сетка была построена в программной среде Comsol.

Выбор материала для электродов мемристора

Материалом для верхнего электрода служила платина Pt, а для нижнего — нитрид титана TiN. Выбор платины в качестве верхнего электрода основывался на ее универсальных свойствах. В разных условиях платина может как блокировать ионы кислорода [16], так и пропускать их через электрод (т. е. быть прозрачной) [17], что способствует протеканию окислительно-восстановительных реакций в области границы раздела «платина — оксид переходного металла», которые играют важную роль при работе мемристоров [8, 17], регулируя скорость вакансионных потоков. Платина, обладая степенью окисления «+2» (при соответствующей энергии ионизации 18,56 эВ), под действием положительного электрического потенциала вступает в химическую реакцию с анионами кислорода HfO₂, которая в обозначениях Крёгера [18] имеет вид:

$$Pt + O_{O}^{\times} \to PtO + V_{O}^{\bullet} + 2e^{-}, \qquad (2)$$

где O_O^{\times} — узловой анион кислорода (согласно представлениям Ф. Крёгера [18], изначально узловые катионы и анионы в решетке ионного кристалла находятся в нейтральном состоянии); V_O^{∞} — положительно заряженная кислородная вакансия.

Важным обстоятельством использования Pt в качестве верхнего электрода мемристора на основе оксида гафния является ее способность проявлять свойства катализатора, разлагая в силу хемосорбции молекулы адсорбированного на ее поверхности газа. Согласно работе [17], хемосорбция молекул кислорода, находящихся в воздухе, протекает в соответствии со следующей реакцией:

$$\frac{1}{2}O_2(ras) + V_{ad} \to O_{ad}, \qquad (3)$$

где V_{ad} — вакантное адсорбционное место в платине; O_{ad} — адсорбированный нейтральный атом (адатом) кислорода. В результате диффузии адатома кислорода в глубь платинового электрода (происходящей преимущественно по границам зерен) на поверхности платины остается вакантное адсорбционное место. Адатом кислорода, захватывая на своем пути электроны из зоны проводимости платины, приобретает отрицательный заряд и далее путем рекомбинации с имеющейся в приповерхностной области



Рис. 2. Конечно–элементная сетка в области токопроводящего канала

Fig. 2. Finite elements array in the vicinity of conductive filament



Рис. 3. Графическое изображение последовательных стадий процесса вторичного окисления (обусловленного каталитическим свойствами платины) в прилегающей к аноду области рабочего тела мемристора на основе оксида гафния:

1 — стадия хемосорбции молекул кислорода на поверхности Pt-электрода; 2 — миграция адатома кислорода в глубь Pt-электрода

Fig. 3. Graphical representation of process stage sequence for secondary oxidation (caused by catalytic effect of platinum) in anode region of hafnium oxide memristor working body.
(1) is stage of oxygen molecule chemisorptions on Pt surface and (2) is oxygen adatom migration inward Pt electrode

положительно заряженной кислородной вакансией превращается в нейтральный узловой анион. Соответствующая реакция имеет следующий вид [17]:

$$O_{ad} + 2e^- + V_O^* \to O_O^* + V_{ad}.$$
 (4)

Таким образом, каталитические способности Pt приводят к вторичному окислению оксида гафния, т. е. к процессу замещения образованных в результате протекания реакции (2) кислородных вакансий ионами кислорода, резервуаром для которых является окружающая среда. Процесс вторичного окисления иллюстрирует рис. 3. При приложении к верхнему Pt-электроду отрицательного напряжения скорость обмена адатома кислорода, имеющего два захваченных электрона, с положительно заряженной кислородной вакансией в силу законов электростатики возрастает. Используемый в качестве нижнего электрода нитрид титана в рамках рассматриваемой модели обладал инертными свойствами.

Формирование, рост и растворение токопроводящего канала

В работе [3] вопросы, связанные с кристаллографическим строением фазы HfO_x , не рассматривались. В то же время понятно, что обогащения ионами Hf исходной решетки HfO_2 можно достичь двумя путями:

 прямой заменой части ионов кислорода на ионы гафния;

- увеличением числа кислородных вакансий.

Мы предполагали, что при формировании фазы HfO_x обогащение исходной решетки HfO_2 ионами Hf осуществляется по второй схеме. Механизм образования кислородной вакансии в решетке ионного кристалла описывается реакцией

$$O_{O}^{\times} \to V_{O}^{\bullet} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_{2}(ras).$$
 (5)

Результатом такой реакции является поступление двух свободных электронов в зону проводимости, что обуславливает возрастание проводимости металлического типа в образующейся при работе мемристора фазе HfO_x . При достаточном количестве кислородных вакансий и условии упорядоченного строения вакансионной подсистемы (что является отличительной чертой фаз Магнели Ti_nO_{2n-1} [19]) фаза HfO_x в структурном отношении должна быть похожа на фазы типа Ti_nO_{2n-1} , что способствует реализации механизма электронной проводимости металлического типа.

Работа мемристора определялась двухполярным сигналом треугольного профиля (рис. 4). На участке I двухполярного сигнала непрерывно генерируемые в области Pt-электрода кислородные вакансии в результате дрейфа собираются в области инертного TiN-электрода (в данном случае являющегося катодом) и таким образом создают предпосылки для образования и роста обедненной в отношении кислорода фазы HfO_x. На участках II и III сигнала, вплоть до подачи на верхний Pt-электрод мемристора максимального (по абсолютной величине) отрицательного напряжения,



- Рис. 4. Двухполярный сигнал треугольного профиля, развернутый во времени с периодом т и подаваемый на верхний электрод мемристора при моделировании ВАХ. I—IV — различные участки сигнала, соответствующие положительному (I и IV) и отрицательному (II и III) склонам профиля
- Fig. 4. Time-deconvoluted triangular shape bipolar signal with period τ fed to memristor top electrode for I–V curve simulation. I–IV are different sections of signal corresponding to positive (I and IV) and negative (II and III) signal slopes

сформированный на участке I электрического сигнала ТК (фаза HfO_x) в силу инерционности процессов фазообразования оставался стабильным. При этом на участке II сигнала генерация кислородных вакансий продолжалась, вследствие чего в ТК образовались избыточные вакансии (по отношению к концентрации «структурных» кислородных вакансий в фазе HfO_{*x*}). При смене полярности напряжения на Pt-электроде избыточные вакансии, образующиеся на участке II сигнала, будут нивелированы на участке III сигнала, так как в этом случае в области, прилегающей к Pt-электроду, усиливается процесс вторичного окисления и в системе начинают работать дополнительные вакансионные стоки. На участке IV в ТК (в силу продолжающейся работы вакансионных стоков) вакансионные потоки, направленные от инертного TiN-электрода к Pt-электроду, захватывают «структурные» кислородные вакансии, что приводит к растворению фазы HfO_x.

Предложенный механизм перехода работы мемристора в режим LRS, основанный на образовании и росте токопроводящей фазы HfO_x, относится к гетерогенным процессам, которые характеризуются различными стадиями, которые могут происходить как последовательно, так и параллельно [20]. Важный аспект гетерогенных процессов — это то обстоятельство, что одна из стадий процесса является, как правило, лимитирующей [20]. Принимая во внимание, что процесс дрейфа вакансий естественным образом связан со скоростью роста фазы HfO_x (в простейшем случае h = vt, где v — скорость дрейфа вакансий; t — время), необходимо выяснить, при каких условиях процесс превращения фазы HfO_2 в фазу HfO_x может быть исключен из анализа проблемы. Наиболее разработаны в плане теоретического описания двухстадийные гетерогенные процессы. Рассматриваемый случай можно охарактеризовать двумя последовательными стадиями: дрейфом кислородных вакансий и стадией образования фазы HfO_x.

Будем считать, что образование фазы HfO_x в области катода происходит в результате химической реакции первого порядка $HfO_2 \rightarrow HfO_x$, скорость которой ω_2 подчиняется уравнению $\omega_2 = kc_x$, где k — постоянная скорости реакции, $[k] = c^{-1}; c_x$ равновесная концентрация кислородных вакансий в фазе HfO_x , выраженная в мольных долях. Так как при образовании фазы HfO_x происходит определенный расход кислородных вакансий, необходимым условием протекания реакции $HfO_2 \rightarrow HfO_x$ является неравенство $c_0 > c_x$, где c_0 — концентрация кислородных вакансий вдали от границы раздела двух фаз. Это условие приводит к концепции узкого пограничного слоя, примыкающего к границе раздела, в котором скорость подвода вещества характеризуется коэффициентом массопереноса β ([β] = c⁻¹). При этом скорость подвода вещества

ω₁ в пограничном слое определяется выражением $\omega_1 = \beta(c_0 - c_r)$. Если подвод вакансий к границе раздела является лимитирующей стадией процесса $(\beta \ll k)$, то в стационарном случае ($\omega_1 = \omega_2$) $\omega_2 = \beta c_0$ [20], т. е. образование фазы HfO_x определяется исключительно условиями внешнего массопереноса. Таким образом, в стационарном случае скорость реакции HfO₂ → HfO_x можно исключить из анализа процесса, и базовым выражением для моделирования ВАХ будет выражение для скорости дрейфа кислородных вакансий в электрическом поле. Следует отметить, что наложенные нами ограничения на процесс образования фазы HfO_r (лимитирующий характер стадии подвода вакансий к границе раздела фаз и стационарность процесса в целом) являются общепринятыми и не противоречат представлениям о природе гетерогенных процессов.

Построение вольт-амперной характеристики

Общее выражение для скорости дрейфа заряженных вакансий *v* под действием электрического поля *E* имеет вид [21]

$$v = \frac{2D_v}{a} \sinh\left(\frac{qaE}{2k_{\rm B}T}\right),\tag{6}$$

где *а* — период кристаллической решетки; D_v — коэффициент диффузии кислородных вакансий; q — заряд кислородной вакансии; $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Введя характерную величину электрического поля $E_0 = 2k_{\rm B}T/qa$, а также используя такую кинетическую константу дрейфующей в электрическом поле вакансии, как подвижность m_v ($m_v = qD_v/k_{\rm B}T$), выражение (6) можно представить в виде

$$v = m_v E_0 \sinh\left(\frac{E}{E_0}\right),\tag{7}$$

который удобен для моделирования. Для миграции кислородных вакансий в оксиде гафния при комнатной температуре (T = 300 K) $E_0 = 5 \cdot 10^7$ В/м, что для рассматриваемой модели мемристора соответствует напряжению $U_0 = 0,25$ В. Величину E_0 обычно используют для характеристики электрических полей, при которых работает то или иное электротехническое устройство. Для слабых электрических полей напряженность поля E много меньше величины E_0 ($E \ll E_0$), в то время как поля, для которых справедливо соотношение $E \approx E_0$, следует относить к сильным полям [22]. Для наших целей выражение (7) необходимо переформатировать, связав vс переменной U.

Выражение для высоты слоя фазы HfO_x в зависимости от времени, h = vt, справедливо при постоянном значении U. В случае представления h в виде двухпараметрической функции h = h(U, t) (что соответствует поставленной задаче), и учитывая, что



Рис. 5. Модельные ВАХ мемристора на основе оксида гафния для двух ТК, каждый из которых имеет форму цилиндра (моделирующего фазу HfO_x,) с радиусами *r*_f, равными 5 (*a*) и 10 (*б*) нм. Красным цветом обозначены ветви BAX, соответствующие работе мемристора в режиме HRS, черным — в режиме LRS

Fig. 5. Simulated I–V curves of hafnium oxide based memristor for two conductive filaments having cylindrical shapes (simulating HfO_x phase) with radii r_f of (a) 5 and (δ) 10 nm. Red I–V curve branches correspond to HRS memristor operation mode and black one, to LRS memristor operation mode

 $y = \sinh(U/U_0)$ имеет экспоненциальный характер, выражение h = h(U, t) можно представить в виде

$$h = K_0 \sinh\left(\frac{U}{U_0}\right),\tag{8}$$

где K_0 — полуэмпирическая константа, включающая в себя характерное время рабочего цикла мемристора. Использование выражения (8) при расчете ВАХ позволяет исключить время из задачи.

Для биполярных мемристоров на основе HfO_2 напряжение переключения в состояние LRS составляет 1,0—1,5 В [3, 9—12]. При моделировании мы ограничивались напряжением переключения, равным 1,0 В. Подставляя в уравнении (8) h = 5 нм и U = 1,0 В, получаем $K_0 = 0,183$ нм. Это значение K_0 использовали при расчете тока *I* при всех значениях U и для любых линейных (в рамках сделанных ограничений) размеров мемристора. Данные об электрических и диэлектрических свойствах веществ (TiN, Pt, HfO₂ и HfO_x), определяющих архитектонику мемристора [23, 24], представлены в таблице. Расчетные BAX (для TK различного диаметра) показаны на рис. 5. Из рис. 5 видно, что BAX имеют вид петли гистерезиса. На участках II и III сигнала наличие в структуре мемристора TK с металлическим типом проводимости обеспечивало выполнение закона Ома.

Свойства веществ, испо.	льзуемых і	в модели	[23, 24]
[Properties of mate	erials used i	n model]	

Веще- ство	Удельная электропроводность, См/м	Относительная диэлектрическая постоянная
TiN	10^{6}	-10^{6}
HfO_{2}	9	25
HfO_x	$2\cdot 10^{4^*}$	-10^{6}
Pt	$5\cdot 10^6$	-10^{6}

* Значение σ для фазы HfO_x было рассчитано на основании BAX, приведенной в работе [9] и в соответствии с данными о размерах TK, приведенными в работе [3].

Характер изменения ВАХ на участках I и IV сигнала близок к экспоненциальному. Для $r_f = 5$ нм ВАХ характеризуется максимальным значением тока соответствия 1,5 мкА, а для $r_f = 10$ нм — 45 мкА. При различных толщинах ТК при приложении одного и того же сигнала в мемристоре протекает различный ток, причем не только в состоянии LRS, но и в состоянии HRS. Таким образом, модельная ВАХ чувствительна к толщине ТК и, следовательно, разработанная модель позволяет учитывать не только «прямую» связь между током и напряжением, но и влияние толщины ТК на протекающий в мемристоре ток. Последнее обстоятельство представляется важным при конструировании мемристора в связи с анализом тепловых потерь при его работе.

Заключение

Проведено моделирование работы биполярного мемристора на основе оксида гафния методом конечных элементов при использовании в качестве математического базиса уравнений Максвелла для стационарного случая. Токопроводящий канал представлял собой фазу HfO_x, обладающую металлическим типом проводимости. Режим работы мемристора состоял из четырех последовательных временных интервалов, соответствующих различным участкам двухполярного сигнала треугольного профиля. Моделирование проводили при различной толщине TK, которую варьировали в пределах 5—10 нм. Модельные ВАХ мемристора имели вид петли гистерезиса, что соответствует известным экспериментальным данным, причем большей толщине ТК соответствовали более широкие гистерезисные петли, что свидетельствует о возрастающей энергетической нагрузке при работе мемристора. На участках I и IV двухполярного сигнала зависимость тока I(U) имела экспоненциальный характер, а на участках II и III выполнялся закон Ома. В зависимости от толщины ТК в одном и том же интервале напряжения в мемристоре протекал различный ток, причем не только в состоянии LRS, но и в состоянии HRS. Описанная процедура расчета BAX может быть полезной для анализа тепловых потерь при работе мемристора.

Библиографический список

1. Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafría M. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J. Appl. Phys.*, 2011; 110(12): 124518. https://doi.org/10.1063/1.3671565

2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 2010; 5(2): 148—153. https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456

3. Privetera S., Bersuker G., Butcher B., Kalantarian A., Lombardo S., Bongiorno C., Geer R., Gilmer D.C., Kirsch P.D. Microscopy study of the conductive filament in HfO₂ resistive switching memory devices. *Microelectronic Engineering*, 2013; 109: 75–78. https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.145

4. Miao F., Strachan J.P., Yang J.J. Zhang M.–X., Goldfarb I., Torrezan A.C., Eschbach P., Kelley R.D., Medeiros– Ribeiro G., Williams R.S. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high–performance memristor. *Advanced Materials*, 2011; 23(47): 5633—5640. https://doi. org/10.1002/adma.201103379

5. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.*, 1969; 187(3): 828—833. https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.828

6. Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B.K., Buder R., Marezio M. Metal–insulator transitions in Ti₄O₇ single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance. *Phys. Rev. B.*, 1976; 14(4): 1429—1440. https://doi. org/10.1103/PhysRevB.14.1429

7. Münstermann R., Yang J.J., Strachan J.P., Medeiros–Ribeiro G., Dittmann R., Waser R. Morphological and electrical changes in TiO_2 memristive devices induced by electroforming and switching. *Phys. Status Solidi RRL*, 2010; 4(1–2): 16–18. https://doi.org/10.1002/pssr.200903347

8. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*, 2011; 22(25): 254002. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002

9. Wouters D.J., Zhang L., Fantini A., Degraeve R., Goux L., Chen Y.-Y., Govorenau B., Kar G.S., Groeseneken G.V., Jurczak M. Analysis of complementary RRAM switching. *IEEE Electron Device Letters*, 2012; 33(8): 1186—1188. https://doi. org/10.1109/LED.2012.2198789

10. Goux L., Chen Y.-Y., L. Pantisano L., Wang X.-P., Groeseneken G., Jurczak M., Wouters D.I. On the gradual unipolar and bipolar resistive switching of TiN\HfO₂\Pt memory systems. *Electrochemical and Solid–State Letters*, 2010; 13(6): G54—G56. https://doi.org/10.1149/1.3373529

11. Nardi F., Larentis S., Balatti S., Gilmer D.C., Ielmini D. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM — part I: experimental study. *IEEE Transactions on* *Electron Devices*, 2012; 59(9): 2461—2467. https://doi.org/10.1109/ TED.2012.2202319

12. Egorov K.V., Kirtaev R.V., Lebedinskii Yu.Yu., Markeev A.M., Matveyev Yu.A., Orlov O.M., Zablotskiy A.V., Zenkevich A.V. Complementary and bipolar regimes of resistive switching in TiN/HfO₂/TiN stacks grown by atomic–layer deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2015; 212(4): 809—816. https://doi.org/10.1002/pssa.201431674

13. Voronovskii V.A., Aliev V.S., Gerasimova A.K., Islamov D.R. Conduction mechanisms of TaN/HfO_x/Ni memristors. *Materials Research Express*, 2019; 6(7): 076411. https://doi. org/10.1088/2053-1591/ab11aa

14. Park G.–S., Li X.–S., Kim D.–C., Jung R–J., Lee M.–J., Seo S. Observation of electric–field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007; 91(22): 222103. https://doi.org/10.1063/1.2813617

 Шурина Э.П., Великая М.Ю., М.П. Федорук М.П.
 Об алгоритмах решения уравнений Максвелла на неструктурированных сетках. Вычислительные технологии, 2000; 5(6): 99—116.

16. Fóti G., Jaccoud A., Falgairette C., Comninellis C. Charge storage at the Pt/YSZ interface. *J. Electroceram.*, 2009; 23: 175—179. https://doi.org/10.1007/s10832-007-9352-7

17. Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 2008; 104(12): 123716. https://doi.org/10.1063/1.3043879

 Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, 654 с.

19. Liborio L., Harrison N. Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B*, 2008; 77(10): 104104. https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.77.104104

20. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 2001, 232 с.

21. Noman M., Jiang W., Salvador P.A., Skowronski M., Bain J.A. Computational investigations into the operating window for memristive devices based on homogeneous ionic motion. *Appl. Phys. A*, 2011; 102: 877—883. https://doi.org/10.1007/ s00339-011-6270-y

22. Strukov D.B., Williams R.S. Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin–film memristors. *Appl. Phys. A*, 2009; 94: 515—519. https://doi.org/10.1007/s00339-008 -4975-3

23. CRC handbook of chemistry and physics. Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2008, 2475 p.

24. Yaws C.L. The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015, 832 p.

References

1. Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D., Kirsch P., Vandelli L., Padovani A., Larcher L., McKenna K., Shluger A., Iglesias V., Porti M., Nafría M. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J. Appl. Phys.*, 2011; 110(12): 124518. https://doi.org/10.1063/1.3671565

2. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 2010; 5(2): 148—153. https://doi.org/10.1038/NNANO.2009.456

3. Privetera S., Bersuker G., Butcher B., Kalantarian A., Lombardo S., Bongiorno C., Geer R., Gilmer D.C., Kirsch P.D. Microscopy study of the conductive filament in HfO₂ resistive switching memory devices. *Microelectronic Engineering*, 2013; 109: 75–78. https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.03.145

4. Miao F., Strachan J.P., Yang J.J. Zhang M.–X., Goldfarb I., Torrezan A.C., Eschbach P., Kelley R.D., Medeiros– Ribeiro G., Williams R.S. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. *Advanced Materials*, 2011; 23(47): 5633—5640. https://doi. org/10.1002/adma.201103379

5. Bartholomew R.F., Frankl D.R. Electrical properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.*, 1969; 187(3): 828—833. https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.828

6. Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B.K., Buder R., Marezio M. Metal–insulator transitions in Ti_4O_7 single crystals: Crystal characterization, specific heat, and electron paramagnetic resonance. *Phys. Rev. B.*, 1976; 14(4): 1429—1440. https://doi. org/10.1103/PhysRevB.14.1429

7. Münstermann R., Yang J.J., Strachan J.P., Medeiros– Ribeiro G., Dittmann R., Waser R. Morphological and electrical changes in TiO₂ memristive devices induced by electroforming and switching. *Phys. Status Solidi RRL*, 2010; 4(1–2): 16–18. https://doi.org/10.1002/pssr.200903347

8. Kim K.M., Jeong D.S., Hwang C.S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. *Nanotechnology*, 2011; 22(25): 254002. https:// doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002

9. Wouters D.J., Zhang L., Fantini A., Degraeve R., Goux L., Chen Y.-Y., Govorenau B., Kar G.S., Groeseneken G.V., Jurczak M. Analysis of complementary RRAM switching. *IEEE Electron Device Letters*, 2012; 33(8): 1186—1188. https://doi. org/10.1109/LED.2012.2198789

10. Goux L., Chen Y.-Y., L. Pantisano L., Wang X.-P., Groeseneken G., Jurczak M., Wouters D.I. On the gradual unipolar and bipolar resistive switching of TiN\HfO₂\Pt memory systems. *Electrochemical and Solid–State Letters*, 2010; 13(6): G54—G56. https://doi.org/10.1149/1.3373529

11. Nardi F., Larentis S., Balatti S., Gilmer D.C., Ielmini D. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM — part I: experimental study. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012; 59(9): 2461—2467. https://doi.org/10.1109/ TED.2012.2202319

12. Egorov K.V., Kirtaev R.V., Lebedinskii Yu.Yu., Markeev A.M., Matveyev Yu.A., Orlov O.M., Zablotskiy A.V., Zenkevich A.V. Complementary and bipolar regimes of resistive switching in TiN/HfO₂/TiN stacks grown by atomic–layer deposition. *Phys. Status Solidi A*, 2015; 212(4): 809—816. https:// doi.org/10.1002/pssa.201431674 13. Voronovskii V.A., Aliev V.S., Gerasimova A.K., Islamov D.R. Conduction mechanisms of TaN/HfO_x/Ni memristors. *Materials Research Express*, 2019; 6(7): 076411. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab11aa

14. Park G.–S., Li X.–S., Kim D.–C., Jung R–J., Lee M.–J., Seo S. Observation of electric–field induced Ni filament channels in polycrystalline NiO_x film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007; 91(22): 222103. https://doi.org/10.1063/1.2813617

15. Shurina E.P., Velikaya M.Yu., Fedoruk M.P. On algorithms for the solution of Maxwell equations on non-structured grids. *Computational Technologies*, 2000; 5(6): 99—116. (In Russ.)

16. Fóti G., Jaccoud A., Falgairette C., Comninellis C. Charge storage at the Pt/YSZ interface. J. Electroceram., 2009; 23: 175—179. https://doi.org/10.1007/s10832-007-9352-7

17. Jeong D.S., Schroeder H., Breuer U., Waser R. Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere. *J. Appl. Phys.*, 2008; 104(12): 123716. https://doi.org/10.1063/1.3043879

18. Kröger F.A. *The chemistry of imperfect crystals*. North–Holland Publ. Co, Amsterdam, 1964.

19. Liborio L., Harrison N. Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: a first-principles study. *Phys. Rev. B*, 2008; 77(10): 104104. https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.77.104104

20. Bokshtein B.S., Mendeleev M.I. *Kratkii kurs fizicheskoi khimii* [Short course of physical chemistry]. Moscow: CheRo, 2001, 232 p. (In Russ.)

21. Noman M., Jiang W., Salvador P.A., Skowronski M., Bain J.A. Computational investigations into the operating window for memristive devices based on homogeneous ionic motion. *Appl. Phys. A*, 2011; 102: 877—883. https://doi.org/10.1007/ s00339-011-6270-y

22. Strukov D.B., Williams R.S. Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin–film memristors. *Appl. Phys. A*, 2009; 94: 515—519. https://doi.org/10.1007/s00339-008 -4975-3

23. CRC handbook of chemistry and physics. Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2008, 2475 p.

24. Yaws C.L. The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015, 832 p.

Информация об авторах / Information about the authors

Алёшин Андрей Николаевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низко-размерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; е-mail: a.n.aleshin@mail.ru

Зенченко Николай Владимирович — научный сотрудник лаборатории «Исследований и разработок методов моделирования и проектирования наногетероструктурных СВЧтранзисторов и МИС, и исследования их характеристик в см- и мм-диапазонах», Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; e-mail: zenchenko.nikolay@yandex.ru

Рубан Олег Альбертович — старший научный сотрудник лаборатории «Фундаментальных исследований низкоразмерных электронных систем в наногетероструктурах соединений A^3B^5 », Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова РАН, Нагорный проезд, д. 7, стр. 5, Москва, 117105, Россия; е-mail: myx.05@mail.ru **Andrey N. Aleshin** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Laboratory for Basic Research of Low–Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e–mail: a.n.aleshin@ mail.ru

Nikolay V. Zenchenko — Researcher, Laboratory of Research and Development of Methods for Modeling and Design of Nanoheterostructure Microwave Transistors and MICs, and Research of Their Characteristics in cm and mm Ranges, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e-mail: zenchenko.nikolay@ yandex.ru

Oleg A. Ruban — Senior Researcher, Laboratory for Basic Research of Low–Dimensional Electronic Systems in Nanoheterostructures of A^3B^5 Compounds, Institute of Ultra High Frequency Semiconductor Electronics of RAS, 7–5 Nagorny Proezd, Moscow 117105, Russia; e–mail: myx.05@mail.ru Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 88—96. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-88-96

УДК 621.315

Моделирование процесса газофазного осаждения и базовых неоднородностей слоев оксида кремния

© 2021 г. В. Л. Евдокимов^{1,}⊠

¹ АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия

⊠Автор для переписки: vevdokimov@niime.ru

Аннотация. Предложена молекулярно–кинетическая модель процесса осаждения слоев из газовой фазы, включающая комплексную схему стадий и выражения для расчета скоростей по гетерогенному и гомогенному механизмам роста. Модель учитывает диффузию, адсорбцию и химическое превращение реагентов с образованием на подложке и в пограничном газовом слое основного, побочного продуктов и кластеров. На основе полученных выражений сформулированы показатели химической, структурной и топологической неоднородностей, как отклонений базовых характеристик слоев. Сделаны оценки характеристик слоев оксида кремния на примерах их осаждения окислением моносилана и тетраэтоксисилана.

Ключевые слова: осаждение слоев, моделирование процесса, гетерогенный и гомогенный рост, показатели неоднородностей

Для цитирования: Евдокимов В.Л. Моделирование процесса газофазного осаждения и базовых неоднородностей слоев оксида кремния. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 88—96. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-88-96

Modeling of kinetics of chemical vapor deposition and the basic characteristics of the layers

V. L. Evdokimov^{1,}

¹ Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia

[™]*Corresponding author: vevdokimov@niime.ru*

Abstract. Proposed the molecular–kinetic model of formation of layers from the gas phase, including complex kinetic scheme of stages and equations for calculations of the speeds of heterogeneous and homogeneous growth. The growth rate takes into account the stage of diffusion, adsorption and chemical reaction with the formation on the substrate and in a boundary layer of the main gas, by–products and clusters. Defined indicators of chemical, structural and topological irregularities, as the deviations of the basic characteristics of layers. The characteristics of silicone oxide layers are estimated using examples of deposition by oxidation of monosilane and tetraethoxysilane.

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на II-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 19—21 октября 2020 г.

Keywords: deposition of layers, process modelling, heterogenious and homogenious deposition, the irregularity indices of the layers

For citation: Evdokimov V.L. Modeling of kinetics of chemical vapor deposition and the basic characteristics of the layers. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 88—96. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-88-96

Введение

Процессы газофазного химического осаждения слоев являются одними из основных в технологии изготовления микросхем [1, С. 123—180; 2, С. 211-213]. Широкое применение находят процессы осаждения оксида и нитрида кремния, поликристаллического кремния, вольфрама, нитрида титана и др., способом термической активации исходных реагентов [3; 4, С. 26—34]. В работах [5—15] дан анализ процессов газофазного осаждения, представлены схемы процессов в концепции пограничного газового слоя, отмечается роль диффузии, адсорбции и химической реакции на характеристики слоев при гетерогенном и гомогенном механизмах роста. Однако указанные работы не дают комплексного представления о стадиях протекания процесса и их количественной роли в формировании состава, структуры и топологии, как базовых характеристик слоев. Для оценки и прогнозирования степени примесности, полиморфности и неконформности слоев требуется разработка адекватной физикохимической модели, учитывающей полный комплекс стадий и ветвей процесса осаждения.

Кинетическая схема процесса осаждения

В соответствии с предлагаемой моделью, кинетическая схема процесса осаждения (рис. 1) показывает равновесное состояние комплекса взаимно связанных скоростей диффузии, адсорбции, десорбции и химической реакции в газовом пограничном слое и на подложке, включая образование и диффузию основного и побочного молекулярных продуктов и кластеров. По ординате стрелками условно обозначены стадии диффузии и адсорбции — десорбции, отражающие доставку реагентов и отвод летучих продуктов, по абсциссе — стадии химического или физического превращения продуктов реакции.

Обобщенное уравнение химического превращения реагентов в основной и побочный продукты представим как

$$G + aJ \Longrightarrow bS + cI$$
,

где G — главный реагент, например, SiH₄; J — второй реагент (окислитель), например, O₂; S — основной продукт, SiO₂; I — побочный продукт, H₂O. Кинетика формирования слоев представлена тремя параллельными ветвями.





По 1-й ветви слой формируется по гетерогенному механизму, включающему в себя стадии диффузии реагента G: (скорость r_{g0}), его адсорбцию (r_{ga}) и химическое превращение в основной продукт $S(r_s)$ с побочным продуктом $I(r_i)$, а также стадии дезактивации молекул побочного продукта (r_{da}), адсорбцию на подложке (r_{i1}) и диффузию из пограничного слоя (r_{id}).

По 2-й ветви рост протекает по гомогенному механизму с образованием продуктов в объеме пограничного слоя, в основном в области максимума реакции. Стадии включают в себя образование в газовом слое основного продукта S_v (скорость r_{sv}), побочного продукта $I_v(r_{iv})$, диффузию основного продукта к подложке (r_{ss}) и диффузию основного и побочного продуктов наружу пограничного слоя (r_{s0} и r_{i0}). Заметим, что при гомогенном механизме диффузия продуктов реакции протекает из области максимума, как к подложке, так и наружу пограничного слоя.

Ветвь 3 представляет собою также гомогенный механизм и определяет формирование слоя за счет кластеров, образующихся в пограничном слое. Кластеры, с их концентрацией C, образуются и растут в столкновениях молекул основного и побочного продуктов ($r_{\rm sc} + r_{ic} \Rightarrow r_{\rm nc}$) и диффундируют к подложке ($r_{\rm nd}$), а также наружу пограничного слоя ($r_{\rm co}$).

Математические выражения для вышеуказанных скоростей и обозначения входящих в них аргументов приведены в Приложении.

Концентрация продуктов и характеристики кластеров

Равновесная концентрация основного продукта $S_{\rm v}$ (ветвь 2) определяется уравнением материального баланса

$$\frac{r_{\rm g0}}{b} = r_{\rm s} + 2\left(r_{\rm ss} + \frac{S}{Nr_{\rm nd}}\right),\tag{1}$$

где *b* — стехиометрический коэффициент основного продукта в уравнении реакции.

Также равновесная концентрация побочного продукта *I*_v определяется уравнением

$$\frac{r_{\rm g0}}{c} = r_{i1} + 0.5r_{i\rm d} + 2\frac{I}{Nr_{\rm nd}},\tag{2}$$

где с — стехиометрический коэффициент побочного продукта в уравнении реакции. Множитель удвоения в уравнениях (1) и (2) учитывает приближение

$$r_{
m s0} pprox r_{
m ss},$$
и $r_{
m nd} pprox r_{
m c0}, r_{i
m d} pprox r_{i0},$

при допущении примерно симметричного распределения образующихся продуктов по толщине пограничного слоя. Уравнения (1) и (2) совместно с выражениями для С и d_c (Приложение, пп. 3.2 и 3.3) образуют систему с неизвестными S_v , I_v , С и d_c . В приближении $d_g \approx d_s \approx d_i = d$, $D_g \approx D_s \approx D_i = D$, $I \approx cS/b$, $c/b \approx 2$, решение системы уравнений дает следующие выражения для неизвестных, определяющих скорости стадий гомогенного роста по ветвям 2 и 3:

$$S_{\rm v} = G_{\rm s}^{2/3} \left(ce_4 - be_1 \right) \frac{vk_{\rm ca}\delta}{3D\lambda}, \quad I_{\rm v} \approx 2S_{\rm v},$$
$$d_{\rm c} = 3S_{\rm v}d^3v\tau_{\rm c}k_{\rm c}, \quad C = 9S_{\rm v}^{-2}d^2v\tau_{\rm c}k_{\rm z}. \tag{3}$$

Концентрация адсорбированного реагента, которая влияет на скорость стадий гетерогенного роста по ветви 1, определяется из уравнения баланса скоростей смежных стадий $br_{\rm s} = r_{\rm ga}$. С учетом выражений для этих скоростей (Приложение, пп. 1.2 и 1.3)

$$G_{\rm a} = G_{\rm s}^{1/3} \left(\frac{v k_{\rm g} e_1}{2\lambda b d^2 v_0 e_2 e_3} \right)^{1/2}.$$
 (4)

Используемые в формулах (3) и (4) значения концентрации реагента G_s определяются из уравнения $r_g = r_{ga}$. С учетом пп. 1.1 и 1.2 Приложения, это уравнение принимает вид:

$$\frac{G_{\rm s}D_{\rm g}}{\delta} + \frac{G_{\rm s}^{2/3}vk_{\rm g}e_{\rm 1}}{\lambda} - \frac{GD_{\rm g}}{\delta},\tag{5}$$

и решается численным методом.

Выражения для показателей неоднородности

Выражения для S_v , I_v , C и d_c позволяют определить скорости различных стадий процесса и оценить базовые показатели неоднородностей осаждаемого слоя.

Примесность, как показатель химической неоднородности, определяется долей скорости роста по побочному продукту в молекулярном виде и в составе кластеров в отношении в полной скорости по всем составляющим роста,

$$K_{i} = \frac{r_{i1} + r_{in}}{r},$$
 (6)

где $r = r_{\rm s} + r_{i1} + r_{\rm ss} + r_{\rm nd}$.

Полиморфность, как показатель структурной неоднородности, выразим долей скорости роста за счет основного продукта, поставляемого из пограничного слоя в молекулярной и кластерной формах в общей скорости роста,

$$K_{\rm s} = \frac{r_{\rm ss} + r_{\rm nd}}{r}.$$
 (7)

Показатель отражает неупорядоченность аморфной структуры слоя вследствие нарушений из-за встроенных в него кластеров и молекул продуктов. Неконформность, как показатель топологической неоднородности, отражает локальную неравномерность толщины слоев у элементов микрорельефа подложки и на ее поверхности при гетерогенном или гомогенном механизмах роста.

При гетерогенном росте, топологическая неоднородность возникает вследствие недостаточно быстрой поверхностной диффузии адсорбирующегося реагента. Она может быть выражена степенью превышения скорости адсорбции (*r*ga) над последовательно связанной скоростью процесса адсорбции — диффузии (*r*ad), как

$$K_{\rm t1} = \frac{r_{\rm ga} + r_{\rm ad}}{r_{\rm ga}},\tag{8}$$

где $r_{\rm ad} = r_{\rm d} r_{\rm ga} / (r_{\rm ga} + r_{\rm d})$ и скорость поверхностной диффузии (см $^{-2} \cdot c^{-1}$)

$$r_{\rm d} = \left(\frac{G_{\rm a} v_0 a^2}{z h^2}\right) e^{-\frac{Q_{\rm dg}}{RT_{\rm s}}}.$$
(9)

Скорость диффузии выражена через количество перескоков молекул адсорбированного реагента G_a (см⁻²) на площадке h^2 по узлам перескока с периодом решетки *а*. Площадка h^2 поверхностной диффузии принята сопоставимой с характерными размерами элементов рельефа; *z* — число кристаллографических направлений перескоков на поверхности; v_0 — характерная частота тепловых колебаний молекулы; Q_{dg} — энергетический барьер перескока.

Более простое выражение для показателя топологической неоднородности при гетерогенном росте, достаточное для оценки, может быть записано, как

$$K_{\rm t1} = \frac{1 - r_{\rm s}}{r},\tag{10}$$

где $r = r_{\rm s} + r_{\rm ss}$ — общая скорость роста по гетерогенной и гомогенной составляющей. Очевидно, что при относительно больших значениях $r_{\rm s}$ приближающихся к значениям r, характерным для этого режима, показатель неоднородности имеет невысокую величину, и неравномерность слоя на уступах рельефа подложки будет минимальной.

По гомогенной составляющей роста топологическая неоднородность на уступах рельефа определяется в основном неравномерностью диффузионной доставки продуктов. Для этих условий показатель топологической неоднородности выразим как

$$K_{t2} = \frac{r_{ss}}{r}.$$
 (11)

Подчеркнем, что рассмотренные топологические показатели являются лишь индикаторами равномерности или неравномерности распределения толщины слоя на микрорельефе подложки. Количественный профиль слоя на уступах или в канавках рельефа зависит от их конкретной геометрии и может быть рассчитан отдельно с учетом условий доставки и диффузии реагента [15].

Результаты оценки и обсуждение скоростей стадий и показателей неоднородности

В порядке апробации модели оценивались скорости стадий и показатели неоднородности слоев. Типичный процесс осаждения оксида кремния окислением моносилана (SiH₄) либо тетраэтоксисилана (TEOS) проводится при давлениях в реакторе P = 10 Па и температуре положки $T_{\rm s} \approx 700$ К. Указанные реагенты имеют сопоставимую энергию активации окисления $E_{\rm a} \approx 10$ ккал/моль [5], но существенно различающуюся теплоту адсорбции, Qga, соответственно, около 10 и 12 ккал/моль. Промежуточные продукты в газовой фазе, преимущественно SiH₂ для SiH₄ [7] или сополимеры в случае TEOS приравниваем к исходным реагентам. В качестве побочного продукта, химически загрязняющего осаждаемый слой, принимаются молекулы воды. Энергия активации поверхностной диффузии указанных реагентов принимается величиной порядка $Q_{\rm gd} = 0.5 Q_{\rm ga}$. Необходимый перечень исходных данных для расчета скоростей и показателей неоднородности приведен в таблице.

Исходные данные для расчета характеристик слоев Initial data for calculating the characteristics of layers

Nº	1	2	3	4	5
Обозначение	Р	$T_{ m s}/T_{ m v}$	G	δ/λ	$d_{ m SiH_4}/d_{ m TEOS}$
Единицы	Па	К	см ⁻³	СМ	СМ
Величина	10	700/600	$10^{14}/10^{15}/10^{16}$	0,1/0,01	$3 \cdot 10^{-8} / 6 \cdot 10^{-8}$
Nº	6	7	8	9	10
Обозначение	$D_{ m SiH_4,H_2O,SiO}/\ D_{ m TEOS}$	$V_{ m SiH_4,H_2O}/\ V_{ m TEOS}$	$E/Q_{ m SiH_4,H_2O}/Q_{ m SiO_2}/Q_{ m TEOS}$	$\frac{V_{0{ m SiH}_4}}{V_{0{ m TEOS}}}$	$rac{k_{ m z}/k_i/k_{ m g}/k_{ m cSiH_4}}{k_{ m cTEOS}}$
Единицы	см ² /с	см/с	ккал/моль	c ⁻¹	отн. ед.
Величина	$5 \cdot 10^3 / 10^2$	$5 \cdot 10^4 / 10^4$	10/12/20/12	$10^{13}/10^{10}$	$\frac{10^{-6}/10^{-1}/10^{-1}/}{10^{-1}/5\cdot10^{-2}}$

Численное решение уравнения (5) для конкретных процессов осаждения SiO₂ окислением SiH₄ или TEOS при типичных концентрациях $G = 10^{14}$, 10^{15} и 10^{16} см⁻³ дает значения $G_{\rm s}$ для SiH₄, соответственно, $6 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{14}$ и $6 \cdot 10^{15}$ см⁻³, и в случае TEOS значения $G_{\rm s}$, составляют, соответственно, $9 \cdot 10^{13}$, $9 \cdot 10^{14}$ и $9 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Из полученных значений $G_{\rm s}$ рассчитываются соответствующие $S_{\rm v}$, $I_{\rm v}$, C и $d_{\rm c}$ (по формуле (3)) и скорости стадий гомогенного роста 2-й и 3-й ветвей. Значения поверхностной концентрации адсорбата, $G_{\rm a}$, рассчитываются по формуле (4), и по ним — скорости стадий гетерогенного роста ветви 1.

Для настройки разрабатываемой модели некоторые неизвестные значения молекулярных характеристик, указанные в Приложении определялись по экспериментальным характеристикам слоев. Так, величина предэкспоненциального множителя v₀ для SiH₄ и TEOS выбиралась из сопоставления расчетной скорости роста ($r_{\rm s} + r_{\rm ss}$) с реальной в процессах осаждения для каждого реагента в отдельности. Для сопоставляла в экспериментах около 1600 А/мин (~5 · 10¹⁵ см⁻² · с⁻¹), при прочих исходных данных Приложения 2, приняты к расчетам значения v_{0 SiH4} = 10¹² с⁻¹ и v_{0 TEOS} = 10¹⁰ с⁻¹.

Теплота адсорбции воды Q_i уточнялась по данным о ее концентрации в осажденных слоях по инфракрасным спектрам поглощения (рис. 2). Для концентрации воды (вместе с гидроксильными группами), в слоях, осажденных из SiH₄ и TEOS, которая составляет, соответственно, 3 и 8 %, теплота адсорбции принята около 12 ккал/моль. При этом условии, измеренным значениям концентрациям удовлетворительно соответствуют расчетные показатели примесности, которые для указанных реагентов составляют соответственно около 1,5 и 5,3 % (см. рис. 6).



Рис. 2. Пики поглощения примесями воды и гидроксильными группами в инфракрасных спектрах слоев SiO₂ [14], осажденных из SiH₄ (верхний) и из TEOS (нижний)

Fig. 2. Absorption peaks by water impurities and hydroxyl groups in the infrared spectra of SiO₂ layers [14] deposited from SiH₄ (upper) and from TEOS (lower)



Рис. 3. Профиль слоев SiO₂, осажденных из SiH₄ в гомогенном режиме (*a*) и из TEOS в гетерогенном (б)

Fig. 3. Profile of SiO₂ layers deposited from SiH₄ in a homogeneous mode (a) and from TEOS in a heterogeneous mode (σ)

Также уточнялась теплота адсорбции реагентов Q_g, которая в существенной мере определяет механизм роста — гетерогенный либо гомогенный. Неравномерный профиль слоя в случае SiH₄ (рис. 3, *a*) говорит о невысокой скорости адсорбции реагента, в связи с чем, $r_{\rm ss} >> r_{\rm s}$, и слой формируется в основном доставкой продукта из объема. И, напротив, для TEOS *r*_{ss} << *r*_s, и профиль равномерный (рис. 3, б) так как при относительно большой теплоте адсорбции рост слоя контролируется кинетикой на поверхности и слабо зависит от доставки продуктов из объема. Для SiH4 и TEOS выбраны значения, соответственно, $Q_{\rm SiH4}$ = 10 ккал/моль и $Q_{\rm TEOS}$ = = 12 ккал/моль, что примерно соответствует теплоте их испарения, коррелирующей с теплотой адсорбции. При этом расчетные значения показателя топологической неоднородности, Kt, слоев осаждаемых из SiH4 и TEOS составляют соответственно 0,8-0,95 и 0,45—0,49 (см. рис. 6).

Коэффициент зародышеобразования k_z (см. таблицу), который определяет концентрацию кластеров C_v и влияет на показатель полиморфности K_s , определялся по соответствию экспериментальным значениям расчетной поверхностной концен-



Рис. 4. Полиморфная структура слоя SiO₂ осажденного из TEOS (разрешение 1,2 нм)

Fig. 4. Polymorphic structure of the SiO_2 layer deposited from TEOS (resolution 1.2 nm)



Рис. 5. Кластеры в полиморфной структуре слоя SiO₂, осажденного из SiH₄ (увеличение 10000^x)

Fig. 5. Clusters in the polymorphic structure of the SiO_2 layer deposited from SiH_4 (10000 $^{\rm x}$ magnification)

трации кластеров ($C^* = C_v^{2/3}$ кл/см²). Это значение по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) составляет около $2 \cdot 10^8$ см⁻². Также неизвестный коэффициент прилипания молекул на кластерах, $k_{\rm ca}$, в выражении для расчета размера $d_{\rm c}$ выбирался по соответствию среднему размеру в экспериментальных слоях, который составляет около 100 А при осаждении из ТЕОЅ и около 600 А — из SiH₄ (рис. 5). Для этих условий расчетные показатели полиморфности, $K_{\rm s}$, слоев составляют соответственно 0,51—0,54 и 0,83—0,97 ед. (см. рис. 6).

Соотношения показателей примесности $K_{iTEOS} > K_{iSiH4}$, полиморфности $K_{sSiH4} > K_{sTEOS}$ и неконформности $K_{tSiH4} > K_{tTEOS}$ (см. рис. 6) действительны для всего диапазона исходных концентраций



Рис. 6. Зависимость показателей примесности (K_i), полиморфности (K_s) и неконформности (K_t) от концентрации реагента (G, см⁻³) для SiH₄ и TEOS

Fig. 6. Dependence of indicators of impurity (K_i), polymorphism (K_s) and nonconformity (K_t) on the concentration of the reagent (G, cm⁻³) for SiH₄ and TEOS

реагента. Являясь характеристикой осажденных слоев и исходных реагентов, их величины в широком диапазоне концентраций реагентов, изменяются несущественно.

Более высокая расчетная примесность слоев, осаждаемых из TEOS обусловлена относительно высоким стехиометрическим выходом воды в реакции окисления реагента. Однако по показателям



Рис. 7. Скорости (*r*, см⁻² · с⁻¹) основных стадий формирования слоев из реагентов SiH₄ и TEOS в зависимости от их концентрации (*G*, см⁻³)

Fig. 7. Rates (r, cm⁻² · s⁻¹) of the main stages of formation of layers from the reagents SiH₄ and TEOS depending on their concentration (G, cm⁻³)



- Рис. 8. Концентрации молекул основного продукта (*S*, см⁻³), кластеров (*C*, см⁻³) и размера кластеров (*d*_c, см) в пограничном слое в зависимости от концентрации реагента (*G*, см⁻³) для SiH₄ и TEOS
- Fig. 8. Concentrations of molecules of the main product (S, cm⁻³), clusters (C, cm⁻³) and cluster size (d_c , cm) in the boundary layer depending on the concentration of the reagent (G, cm⁻³) for SiH₄ and TEOS

полиморфности и неконформности, качество слоев из TEOS существенно выше, чем в случае SiH₄. Это обусловлено преимущественно гетерогенным характером роста со значением $r_{\rm s}/r_{\rm ss}$ превышающим таковой для SiH₄ на порядок (рис. 7).

Гомогенный характер процесса из SiH₄ проявляется в высокой концентрации основного продукта (*S*) в газовой фазе, что приводит к резкому росту концентрации кластеров до значений $C = 10^{15}$ см⁻³ и их размера до $4 \cdot 10^{-5}$ см при концентрациях реагента $G = 10^{16}$ см⁻³ (рис. 8). При осаждении в тех же условиях из TEOS, концентрация и размер кластеров не превышают значений, соответственно, $C = 7 \cdot 10^{11}$ см⁻³ и $d_c = 8 \cdot 10^{-6}$ см.

Заключение

Разработанная кинетическая схема и модель процесса осаждения учитывают полный комплекс стадий, протекающих на подложке и в пограничном слое. Предложенные выражения позволяют оценить скорости и концентрации образующихся продуктов и кластеров. По их значениям могут быть рассчитаны показатели примесности, полиморфности и неконформности, как типы базовых неоднородностей слоев.

Сравнительный анализ процессов осаждения на примере SiO₂ из SiH₄ или из TEOS, как модельных реагентов различающихся теплотой адсорбции и энергией активации окисления, показывает, что примесность больше у слоев, осаждаемых из TEOS, полиморфность — у слоев из SiH₄, и неконформность — также у слоев из SiH₄.

Модель может быть применена для оценки и прогнозирования базовых характеристик различных типов слоев из различных реагентов. Неопределенность значений отдельных коэффициентов модели для конкретных типов слоев может быть снята их настройкой и верификацией по результатам измерения характеристик слоев в экспериментах.

Приложение

Выражения для скоростей стадий

Скорости стадий сформулированы на основе классических положений химической кинетики, диффузии и адсорбции и приведены в единицах потока (молекул/см²с).

1. Скорости стадий 1-й ветви.

1.1. В соответствии с законом Фика при допущении постоянного градиента концентрации по толщине пограничного слоя, скорость диффузионной доставки реагента к подложке $r_{\rm g} =$ = $(G - G_{\rm s})D_{\rm g}/\delta$, где G и $G_{\rm s}$ — концентрация, соответственно, на поверхности эффективного пограничного слоя и вблизи подложки; $D_{\rm g}$ — коэффициент диффузии молекул реагента.

1.2. Скорость адсорбции реагента, $r_{\rm ga}$, выразим через интенсивность бомбардировки подложки с учетом его теплоты адсорбции Qga. Бомбардировка протекает из фронта, находящегося на расстоянии длины свободного пробега λ при поверхностной концентрации молекул на фронте, G_s^{2/3}. В соответствии с законом Генри для малой степени заполнения адсорбатом (это реализуется в условиях непрерывно обновляющейся поверхности осаждения), скорость адсорбции реагента, пропорциональна концентрации или потоку доставки к подложке. Тогда $r_{\rm ga}$ = $= G_{
m s}^{2/3} v k_{
m g} e_1/2 \lambda$, где $k_{
m g}$ — коэффициент прилипания молекул реагента; $e_1 = e^{Q \text{ga}/RT_{\text{S}}}$ (положительная степень соответствует физической адсорбции); v скорость теплового движения; λ — длина свободного пробега; делитель «2» показывает долю молекул, траектории которых направлены к подложке.

1.3. Скорость реакции в соответствии с уравнением Аррениуса запишем как $r_s = G_a J_a dve_2$, где $e_2 = e^{-E/RT_s}$, E — энергия активации химической реакции; T_s — температура подложки; R — универсальная газовая постоянная; d — сечение столкновения, которое приблизительно равно диаметру адсорбированной молекулы в двухмерном пространстве на поверхности; v = av — скорость диффузии молекулы при перескоках с частотой $v = v_0e_3$, где $e_3 = e^{-Qgd/RT_s}$, Q_{gd} — энергия активации поверхностной диффузии реагента; a — расстояние перескока порядка параметра решетки. При расстоянии перескока $a \approx d$ и $G_a \approx J_a$, $r_s = G_a^{-2}d^2v_0e_2e_3$.

1.4. Скорость образования побочного продукта связана со скоростью для основного продукта через отношение стехиометрических коэффициентов c/b уравнения реакции как $r_i = r_{\rm s}c/b$, тогда, с учетом выражения из 1.3

$$r_i = G_a d^2 v_0 e_2 e_3 \frac{c}{b}$$

1.5. Для определения концентрации побочного продукта I_s у поверхности осаждения (на расстоянии порядка λ от поверхности) и вывода выражения скорости его адсорбции необходимо учесть следующие эффекты. Молекулы побочного продукта, образовавшегося на подложке, имеют повышенную энергию быстро десорбируются (rd) вследствие экзотермической реакции. Затем возбужденные десорбированные молекулы $I_{\rm d}^*$ дезактивируются ($r_{\rm da}$) в столкновениях с «холодными» молекулами в газе и реадсорбируются (r_{a1}) как I_a . Так как скорость дезактивации существенно выше скорости диффузии, то $I_{\rm d}^* \approx I_{\rm s}$, а скорость реадсорбции дезактивированного побочного продукта бомбардирующего подложку, $r_{i1} = I_{\rm s}^{2/3} v k_i e_4 / k_{\rm s} e_5 2 \lambda$, где $e_4 = e^{Q i a / RT_{\rm s}}$, $e_5 = e^{Q s a / RT_{\rm s}}$, Q_{ia} — теплота адсорбции побочного продукта, конкурирующего при адсорбции с основным продуктом, Q_{sa} — теплота адсорбции основного продукта k_{i} и ks коэффициентs прилипания молекул побочного и основного продуктов.

1.6. Скорость диффузии побочного продукта наружу через активную и внешнюю области шириной 2 δ пограничного слоя, $r_{id} = (I_s - I_0)D_i/2\delta$. Учитывая малость величины I_0 снаружи пограничного слоя, $r_{id} = I_s D_i/2\delta$.

1.7. Общая скорость роста слоя по первой ветви $r_{\rm 1} = r_{\rm s} + r_{i\rm 1}.$

2. Скорости стадий 2-й ветви.

2.1. Скорость образования основного продукта в единице объема пограничного слоя выразим как r_{sv} (молекул/см³с) = GJs_gve_5 , где $e_5 = e^{-E/RTv}$, E — энергия активации химической реакции; T_v — усредненная температура газа в активной части пограничного слоя; s_g — сечение столкновения молекул реагентов. Учитывая толщину активного пограничного слоя δ , в объеме которого образуется продукт, и принимая $G \approx J$, скорость на единицу поверхности осаждения r_{sv} (молекул/см²с) = $\delta G^2 s_g v e_5$. Оценки, сделанные на примере осаждения оксида кремния [14], показывают, что максимум скорости реакции r_{sv} находится на некотором расстоянии δ_9 от подложки в пограничном слое, где произведение температуры и концентрации, имеющие взаимообратные градиенты, максимально.

2.2. Скорость диффузионной доставки основного продукта к подложке $r_{\rm ss} = (S - S_2)D_{\rm s}/\delta$, где S_2 — концентрация у подложки; $D_{\rm s}$ – коэффициент диффузии основного продукта. Учитывая низкую упругость паров основного продукта (твердое вещество), его молекулы захватываются растущим слоем не десорбируясь, поэтому $S_2 << S$, и $r_{\rm ss} = SD_{\rm s}/\delta$.

2.3. Скорость диффузии основного продукта из пограничного слоя $r_{\rm s0} = SD_{\rm s}/\delta$.

2.4. Так как $r_{iv} = r_{sv}c/b$ и учитывая r_{sv} (2.1), скорость образования побочного продукта по толщине газового слоя δ отнесенная к единице поверхности осаждения, $r_{iv} = \delta G^2 sve_5 c/b$, где c/b — соотношение стехиометрических коэффициентов побочного и основного продуктов.

2.5. Скорость диффузии побочного продукта к потоку вне пограничного слоя $r_{i0} = I_v D_i / \delta$. Заметим, что в отличие от основного продукта, диффузия побочного продукта, образовавшегося в газовом слое, может протекать только наружу под действием однонаправленного градиента вместе с другой частью побочного продукта (r_{id} — 1.6), который образовался на подложке.

2.6. Скорость роста слоя, формирующегося по второй ветви за счет основного и побочного продуктов, $r_2 = r_{ss} + r_{i1}$.

3. Скорости стадий 3-й ветви.

3.1. По классическому представлению о зарождении твердой фазы, ее зародыши формируются на активных центрах. Для рассматриваемых реагентов наиболее вероятными центрами могут быть молекулы побочного продукта, такие как полярные молекулы H₂O или валентно ненасыщенные радикалы Si_nH_m, C_nH_m и др. Указанные центры, обладая повышенной внутренней энергией, способны в столкновениях с молекулами основного и побочного продуктов присоединять их к себе с образованием устойчивых зародышей. Из них затем могут формироваться многомолекулярные кластеры. Зародыши примем в виде двух соединившихся молекул, как наиболее вероятное образование в парных столкновениях молекул побочного и основного продуктов. Частота зародышеобразования соответствует частоте столкновений с учетом коэффициента захвата k_z , и может быть выражена как r_z (зародышей/см³с) = $\pi N^2 d_n^2 v k_z/4$, где $N = S_v + I_v$ — суммарная концентрация молекул основного и побочного продуктов, $\pi d_n^2/4$ — сечение столкновения; d_n — усредненный диаметр молекул обоих продуктов.

3.2. Считая зародыши устойчивыми, концентрация растущих на них кластеров связана со временем их пробега (τ) в потоке у подложки, как *C* (кл/см³) = $\pi N^2 d_n^2 v k_z \tau/4$, где $\tau = L/V$, *L* — размер подложки; *V* — скорость потока, усредненная по толщине пограничного слоя.

3.3. Средний размер кластера d_c определим из его объема, образующегося за счет захвата молекул в количестве n_c за время роста т. Количество молекул столкнувшихся с растущим кластером и захваченных им составляет $n_c = \pi N v d_c^2 \tau k_{ca}/4$, где k_{ca} — коэффициент прилипания молекул на кластере. Так как количество молекул в кластере $n_c = (d_c/d_n)^3$, тогда $d_c = d_n^3 \pi N v \tau k_{ca}/4$.

3.4. Скорость диффузионной доставки кластеров к подложке $r_{\rm cd}$ (класт./см²с) = $CD_{\rm c}/\delta$, где $D_{\rm c}$ — коэффициент диффузии кластера среднего размера. С учетом соотношения коэффициентов диффузии частиц различного диаметра и массы (кластер, как большая молекула размером $d_{\rm c}$), $D_{\rm c} = D_{\rm n}(d_{\rm n}/d_{\rm c})^{7/2}$, тогда $r_{\rm cd} = CD_{\rm n}(d_{\rm n}/d_{\rm c})^{7/2}/\delta$.

3.5. В осаждаемый слой попадают лишь те кластеры, время диффузии которых меньше времени выноса потоком $\tau_{\rm d} < \tau_{\rm v}$ или $\delta^2/D_{\rm c}$, $<L/V^*$. Так как $D_{\rm c} = D_{\rm n}(d_{\rm n}/d_{\rm c}^*)^{7/2}$, критические размеры кластеров способных попадать в осаждаемый слой, $d_{\rm c}^* </= d_{\rm n}(D_{\rm n}L/V^*\delta^2)^{2/7}$, где V^* — критическая скорость потока, при которой (и менее) кластеры размером $d_{\rm c}^*$ способны попадать в растущий слой.

3.6. Скорость диффузионной доставки основного и побочного продуктов в молекулярном исчислении в составе кластеров, $r_{\rm nd} = r_{\rm cd} (d_{\rm c}/d_{\rm n})^3$, где $(d_{\rm c}/d_{\rm n})^3$ — количество молекул в кластере. Учитывая $r_{\rm cd}$ (п. 3.4), $r_{\rm nd} = CD_{\rm n} (d_{\rm n}/d_{\rm c})^{1/2} / \delta$.

3.7. Скорость диффузионной доставки основного продукта содержащегося в кластерах в доле S/N, равной таковой в газе, $r_{\rm sn} = r_{\rm nd}S/N$.

3.8. Аналогично, скорость диффузионной доставки побочного продукта содержащегося в кластерах $r_{\rm in} = r_{\rm nd} I_{\rm v}/N$.

3.9. Скорость диффузионного выноса молекул основного и побочного продуктов, содержащихся в кластерной фазе $r_{\rm c0} = CD_{\rm n}(d_{\rm n}/d_{\rm c})^{1/2}/\delta$.

3.10. Концентрация кластеров, содержащихся в единице объема осажденного слоя C^* (кл/см³) = r_{cd}^*/r_{sd} , где r_{cd}^* (кл/(см² · с)) — скорость доставки кластеров докритического размера, r_{sd} (см/с) — скорость роста толщины слоя. При этом концентрация кластеров лежащих на поверхности слоя C_s (кл/см²) = $(C^*)^{2/3}$, а концентрация кластеров в объеме осажденного слоя толщиной d_s , приведенная к единице его поверхности C_{s1} (кл/см²) = C^*d_s . Подчеркнем, что приведенная концентрация C_{s1} отражает микро-шероховатость осажденного слоя, так как каждый кластер или микрочастица внутри слоя проявляются на поверхности в виде микро-выступа.

3.11. Скорость роста слоя по третьей ветви определяется диффузионной доставкой кластеров докритического размера d_c^* по п. 3.5, $r_3 = r_{\rm nd.}$

Библиографический список

1. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера; 2011. 800 с.

2. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Физико–технологические основы обеспечения качества СБИС. В 2 ч. М.: Микрон–Принт; 1999. Ч. 1. 226 с.

3. Kern W., Ban W.S. Chemical vapor deposition of inorganic thin films in thin film processes. In: *Thin film processes*. USA, NY: Academic Press; 1978: 257—331. https://doi.org/10.1016/ B978-0-12-728250-3.50012-X

4. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition. USA, NY: Academic Press; NJ: Pennington; 1992. 436 p.

5. Васильев В.Н., Репинский С.М. Осаждение диэлектрических слоев из газовой фазы. Успехи химии. 2005; 74(5): 452—483.

6. Rosenberger F. Flow dinamics and modelling of CVD. Proc. 10th Int. Conf on CVD. Electrochemical Society. USA, NJ: Pennington; 1987: 193—203.

7. Cobianu C., Rovelescu C. A theoretical study of the low-temperature CVD of SiO₂ films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1983; 130(9): 1888—1893. https://doi.org/10.1149/1.2120118

8. Morosanu C., Segal E. Mechanism of the CVD of Si_3N_4 films from SiH_2Cl_2 and NH_3 under diffusion controlled conditions. *Thin Solid Films*. 1982; 91(3): 251–256. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90114-6

9. Vasilyeva L.L., Drozdov V.N., Repinsky S.M., Svitashev K.K. Deposition of silica films by the oxidaton of silane in oxygen. *Thin Solid Films*. 1978; 55(2): 221—228. https://doi. org/10.1016/0040-6090(78)90052-4

10. Arora R., Pollard R. A mathemathical model for the coupled reaction kinetics and transport processes in CVD systems. In: CVD–XI: Proc. of the Eleventh Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition. USA, NJ: Pennington; 1990: 106–112.

11. Tobin P., Price J., Kempbell L. Gas phase composition in the low pressure CVD of silicon dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1980; 127(10): 2222—2227. https://doi.org/10.1149/1.2129379

12. Shintany A., Suda K., Suzuki M., Maki M., Takami K. SiO₂ particulates dispersed in CVD reactor: I. Semi–in situ. Journal of the Electrochemical Society. 1977; 124(11): 1771—1776. https://doi.org/10.1149/1.2133154

 Евдокимов В.Л. Моделирование процесса химического осаждения слоев из газовой фазы. Электронная промышленность. 1994; 6: 136.

14. Евдокимов В.Л. Молекулярно-кинетическая модель процесса осаждения слоев из газовой фазы. Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2017; 4(168): 42—55.

15. Евдокимов В.Л. Моделирование топологической неравномерности слоев осаждаемых из газовой фазы на микрорельефную подложку. Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2020; 1(177): 47—53.

References

1. Krasnikov G.Ya. Design and technological features of submicron MOSFETs. Moscow: Tekhnosfera; 2011. 800 p. (In Russ.)

2. Krasnikov G.Ya., Zaitsev N.A. Physical and technological bases of VLSI quality assurance. In 2 p. Moscow: Mikron–Print; 1999. Pt 1. 226 p. (In Russ.)

3. Kern W., Ban W.S. Chemical vapor deposition of inorganic thin films in thin film processes. In: *Thin film processes*. USA, NY: Academic Press; 1978: 257—331. https://doi.org/10.1016/ B978-0-12-728250-3.50012-X

4. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition. USA, NY: Academic Press; NJ: Pennington; 1992. 436 p.

5. Vasilev V.Yu., Repinsky S.M. Chemical vapour deposition of thin–film dielectrics. *Russian Chemical Reviews*. 2005; 74(5): 413—441. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH000886

6. Rosenberger F. Flow dinamics and modelling of CVD. Proc. 10th Int. Conf on CVD, Electrochemical Society. USA, NJ: Pennington; 1987: 193—203.

7. Cobianu C., Rovelescu C. A theoretical study of the low-temperature CVD of SiO2 films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1983;130(9): 1888—1893. https://doi. org/10.1149/1.2120118

8. Morosanu C., Segal E. Mechanism of the CVD of $\rm Si_3N_4$ films from SiH_2Cl_2 and NH_3 under diffusion controlled conditions. Thin Solid Films. 1982; 91(3): 251—256. https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90114-6

9. Vasilyeva L.L., Drozdov V.N., Repinsky S.M., Svitashev K.K. Deposition of silica films by the oxidaton of silane in oxygen. *Thin Solid Films*. 1978; 55(2): 221-228. https://doi. org/10.1016/0040-6090(78)90052-4

10. Arora R., Pollard R. A mathemathical model for the coupled reaction kinetics and transport processes in CVD systems. In: CVD-XI: Proc. of the Eleventh Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition. USA, NJ: Pennington; 1990: 106—112.

11. Tobin P., Price J., Kempbell L. Gas phase composition in the low pressure CVD of silicon dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 1980; 127(10): 2222—2227. https://doi. org/10.1149/1.2129379

12. Shintany A., Suda K., Suzuki M., Maki M., Takami K. SiO₂ particulates dispersed in CVD reactor: I. Semi–in situ. *Journal of the Electrochemical Society*. 1977; 124(11): 1771—1776. https://doi.org/10.1149/1.2133154

13. Evdokimov V.L. Simulation of the process of chemical deposition of layers from the gas phase. *Elektronnaya promyshlennost*'. 1994; 6: 136. (In Russ.)

14. Evdokimov V.L. Modeling of kinetics of chemical vapor deposition and the basic characteristics of the layers. *Electronic Engineering. Series 3 Microelectronics*. 2017; 4(168): 42—55. (In Russ.)

15. Evdokimov V.L. Modeling the topological non-uniformity of the layers deposited from the gas phase on a substrate microrelief. *Electronic Engineering. Series 3 Microelectronics*. 2020; 1(177): 47—53. (In Russ.)

Информация об авторе / Information about the author

Евдокимов Владимир Лукьянович — научный сотрудник, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; e-mail: vevdokimov@niime.ru Vladimir L. Evdokimov — Researcher, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; e-mail: vevdokimov@niime.ru УДК 621.315.671.5

Поиск начального приближения для задачи экстракции параметров модели мемристора с помощью методов машинного обучения

© 2021 г. Е. С. Шамин^{1,2,∞}, Д. А. Жевненко^{1,2}, Ф. П. Мещанинов^{1,2}, В. С. Кожевников^{1,2}, Е. С. Горнев^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия

² АО «НИИ молекулярной электроники»,

ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия

⊠Автор для переписки: eshamin@niime.ru

Аннотация. В работе рассмотрено решение задачи экстракции параметров модели мемристора из экспериментально полученных вольт–амперных характеристик. Ставится проблема поиска начального приближения для данной задачи на основе анализа внешнего вида вольт–амперных характеристик средствами машинного обучения.

Ключевые слова: модель мемристора, вольтамперная характеристика, машинное обучение

Для цитирования: Шамин Е.С., Жевненко Д.А., Мещанинов Ф.П., Кожевников В.С., Горнев Е.С. Поиск начального приближения для задачи экстракции параметров модели мемристора с помощью методов машинного обучения. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 97—101. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-97-101

Determination of the initial guess for the problem of memristor model parameters extraction using machine learning algorithms

E. S. Shamin^{1,2,⊠}, D. A. Zhevnenko^{1,2}, F. P. Meshchaninov^{1,2}, V. S. Kozhevnikov^{1,2}, E. S. Gornev^{1,2}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

² Molecular Electronics Research Institute, JSC,
6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia

[⊠]*Corresponding author:eshamin@niime.ru*

Abstract. The focus of this work is on the algorithm of extraction of parameters of the memristor model from the experimentally obtained current–voltage characteristics. The problem of finding the initial guess for this algorithm based on current–voltage characteristic features is stated and solved by means of machine learning algorithms.

Keywords: memristor model, current-voltage characteristic, machine learning

For citation: Shamin E.S., Zhevnenko D.A., Meshchaninov F.P., Kozhevnikov V.S., Gornev E.S. Determination of the initial guess for the problem of memristor model parameters extraction using machine learning algorithms. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 97—101. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-97-101

Введение

Мемристор — микроэлектронное устройство, в основе работы которого лежит обратимое изменение своего сопротивления в зависимости от протекшего через него заряда и сохранение этого сопротивления после отключения питания. Первый образец мемристора был получен в 2008 г. [1], однако задача построения его точной физической модели все еще не решена [2]. Основное распространение получили компактные модели [3], которые применяются для множества прикладных задач, включая построение схемотехнических моделей на основе мемристоров. Использование компактных моделей для анализа реальных устройств предваряется экстракцией их ключевых параметров из эксперимента. Для экстракции применяются различные методы [4-6], самым распространенным из которых является аппроксимация вольт-амперной характеристики (ВАХ) мемристора при помощи различных методов оптимизации.

Количество итераций, необходимых для аппроксимации даже одной ВАХ может исчисляться десятками тысяч. Это может занимать значительное время, ведь для каждого определения целевой функции необходимо полностью пересчитывать модельную ВАХ. В случае, когда необходимо определить параметры модели для десятков тысяч ВАХ (например, для анализа серии переключений), это не является приемлемым. На данный момент разработка методов быстрой оптимизации серии переключений является открытой задачей.

Описание подхода к решению проблемы

В данной работе предлагается решение, представляющее собой комбинацию различных методов. В основе этих методов лежит применение машинного обучения, а именно алгоритмов случайного леса (*Random Forest*), для определения начального приближения аппроксимации по признакам обрабатываемых BAX.

Ввиду того, что, обычно, экстракция параметров мемристора подразумевает достаточно хорошее совпадение модельных и эмпирических ВАХ — составление обучающей выборки, в рамках данного решения, завязано на рандомизации параметров модели мемристора, используемой далее для задачи экстракции параметров. В случае данной работы в качестве модели мемристора использовалась модифицированная версия модели Yakopcic, имеющая



Рис. 1. Утилита, позволяющая в реальном времени варьировать параметры модели мемристора и следить за изменениями вида ВАХ

Fig. 1. Utility that allows you to vary the parameters of the memristor model in real time and monitor changes in the I-V curves



Рис. 2. Особые точки модельной ВАХ (а) и схематическое изображение рассчитываемых признаков ВАХ (б). Жирные точки — координаты, жирные линии — первые производные, круги — вторые производные

Fig. 2. Singular points of the model I–V curve (*a*) and a schematic representation of the calculated features of the I–V curve (*δ*). Bold dots are coordinates, thick lines are first derivatives, circles are second derivatives

13 настраиваемых параметров (не включая параметры управляющего сигнала).

Для анализа зависимостей между признаками ВАХ и параметрами модели было реализовано программное средство, позволяющее в реальном времени варьировать параметры модели мемристора и следить за изменениями вида ВАХ (рис. 1). С помощью него было определено более 40 признаков ВАХ, среди которых координаты различных точек, расстояния, первые и вторые производные, а также площади.

Определение численных значений признаков ВАХ начинается с выделения особых точек (рис. 2) по следующему алгоритму:

 выделение крайних точек по току (самой верхней и самой нижней) в предположении, что переключение состояния мемристора заканчивается именно в них;

— разбиение ВАХ на 4 ветви — $R_{\rm off}$ + переключение и $R_{\rm on}$ для положительных и отрицательных напряжений;

— нахождение точек переключения на ветвях $R_{\rm off}$ + переключение — выделение точки с максимальным расстоянием на ветви $R_{\rm off}$ + переключение от ветви $R_{\rm on}$;

 – разбиение ВАХ на 6 ветвей (*R*_{on}, *R*_{off} и переключение).

Далее для каждой из ветвей проводится расчет числовых признаков ВАХ. На рис. 2, *а* показан результат работы алгоритма по выделению особых точек на примере модельной ВАХ мемристора. Также на рис. 2, б можно видеть схематичное изображение рассчитываемых признаков ВАХ.

Для получения начального приближения для каждого параметра модели мемристора проводился регрессионный анализ, по вычисленным признакам BAX с помощью алгоритмов случайного леса. График точности случайного леса для параметра *b* используемой модели мемристора можно видеть на рис. 3.

Для каждой построенной модели проводился выбор глубины деревьев леса, а также их количества на сетке с помощью кросс–валидации. По графикам, представленным для модели для параметра *b* можно видеть, что после определенной глубины деревьев и их количества точность алгоритма перестает принципиально увеличиваться. Алгоритм с параметрами в соответствующей точке будет оптимальным в смысле вычислительной сложности и точности (рис. 4).

Обученные модели случайного леса использовались для анализа серии переключений мемристора, состоящей из 300 контуров. На рис. 5 можно видеть



Рис. 3. График точности предсказания параметра *b* модели Yakopcic

Fig. 3. Prediction accuracy plot of parameter *b* of the Yakopcic model











точность определения параметра V_n с помощью использования построенных моделей, относительно определения параметра V_n с помощью средств

аппроксимации. Полученные результаты подходят на роль начального приближения для задачи аппроксимации.

Библиографический список

1. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found. *Nature*. 2008; 453(7191): 80—83. https://doi.org/10.1038/nature06932

2. Pershin Yu.V., Di Ventra M. On the validity of memristor modeling in the neural network literature. *Neural Networks*. 2020; 121: 52—56. https://doi.org/10.1016/j.neunet.2019.08.026

3. Кожевников В.С., Горнев Е.С., Мещанинов Ф.П., Жевненко Д.А. Анализ методов математического моделирования мемристоров. Международный форум «Микроэлектроника– 2019». 5-я Международная научная конференция «Электронная компонентная база и микроэлектронные модули»: Сб. тезисов. Алушта, 30 сентября — 5 октябр 2019 года. М.: Техносфера; 2019. С. 556—568. https://elibrary.ru/ pnbmnh

4. Chawa A.M.M., Picos P. A simple quasi-static compact model of bipolar ReRAM memristive devices. *IEEE Transactions* on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2020; 67(2): 390—394. https://doi.org/10.1109/TCSII.2019.2915825

5. Garcia A.A., Reyes L.O. Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov's non–linear model. *Journal of Semiconductors*. 2018; 39(12): 124009. https:// doi.org/10.1088/1674-4926/39/12/124009

6. Yakopcic C., Taha T., Subramanyam G., Pino R., Rogers S. A memristor device model. *IEEE Electron De*vice Letters. 2011; 32(10): 1436—1438. https://doi.org/10.1109/ LED.2011.2163292

References

1. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found. *Nature*. 2008; 453(7191): 80—83. https://doi.org/10.1038/nature06932

2. Pershin Yu.V., Di Ventra M. On the validity of memristor modeling in the neural network literature. *Neural Networks*. 2020; 121: 52—56. https://doi.org/10.1016/j.neunet.2019.08.026

3. Kozhevnikov V.S., Gornev E.S., Meshchaninov F.P., Zhevnenko D.A. Analysis of methods of mathematical modeling of memristors. International forum "Microelectronics-2019". 5th International Scientific Conference "Electronic Component Base and Microelectronic Modules": Collection of abstracts. Alushta, September 30 — October 5, 2019. Moscow: Technosfera; 2019. P. 556—568. (In Russ.). https://elibrary.ru/pnbmnh

4. Chawa A.M.M., Picos P. A simple quasi-static compact model of bipolar ReRAM memristive devices. *IEEE Transactions* on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2020; 67(2): 390—394. https://doi.org/10.1109/TCSII.2019.2915825

5. Garcia A.A., Reyes L.O. Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov's non–linear model. *Journal of Semiconductors*. 2018; 39(12): 124009. https:// doi.org/10.1088/1674-4926/39/12/124009

6. Yakopcic C., Taha T., Subramanyam G., Pino R., Rogers S. A memristor device model. *IEEE Electron De*vice Letters. 2011; 32(10): 1436—1438. https://doi.org/10.1109/ LED.2011.2163292

Информация об авторах / Information about the authors

Шамин Евгений Сергеевич — научный сотрудник, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; аспирант, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-0470-350X; e-mail: eshamin@niime.ru **Evgeniy S. Shamin** — Researcher, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia; Postgraduate Student, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0470-350X; e-mail: eshamin@niime.ru Жевненко Дмитрий Алексеевич — Московский физикотехнический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; e-mail: DmitryZhev@yandex.ru

Мещанинов Федор Павлович — Московский физикотехнический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; e-mail: fmeshaninov@yandex.ru

Кожевников Владислав Сергеевич — Московский физикотехнический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; е-mail: vladislavkozhevnikov@gmail.com

Горнев Евгений Сергеевич — чл.–корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, Московский физико–технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; зам. руководителя приоритетного технологического направления — начальник управления РПТН, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1706-4142; e-mail: egornev@niime.ru **Dmitriy A. Zhevnenko** — Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia; Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; e–mail: DmitryZhev@yandex.ru

Fedor P. Meshchaninov — Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia; Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; e–mail: fmeshaninov@yandex.ru

Vladislav S. Kozhevnikov — Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia; Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; e-mail: vladislavkozhevnikov@ gmail.com

Evgeniy S. Gornev — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia; Deputy Head of Priority Technology Direction — Head of Department, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Moscow, Zelenograd 124460, Russia; ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-1706-4142; e-mail: egornev@niime.ru

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на II-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 19—21 октября 2020 г.

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 102—106. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-102-106

УДК 621.315.049.771.12

Моделирование времени до пробоя пористого диэлектрика в системе металлизации интегральных схем современного топологического уровня

© 2021 г. А. А. Орлов^{1,2,,,,}, А. А. Резванов^{1,2}

¹ АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия

⊠Автор для переписки: aorlov@niime.ru

Аннотация. В работе выполняется имитационное моделирование процессов диффузии ионов металлического барьера в low-k диэлектрик между двумя близлежащими медными линиями. На основании экспериментальных данных по коэффициенту диффузии, опубликованных в научной литературе, и расчетов согласно математической модели распределения ионов металлического барьера в диэлектрике проведена оценка времени до пробоя пористого low-k диэлектрика в элементах сверхбольших интегральных схемах современного топологического уровня. Дополнительно, в работе получены зависимости времени пробоя диэлектрика от расстояния между двумя близлежащими медными линиями, а также в зависимости от напряжения питания линии (другая линия заземлена).

Ключевые слова: low-k диэлектрик, пористость, временной пробой диэлектрика, медная металлизация

Для цитирования: Орлов А.А., Резванов А.А. Моделирование времени до пробоя пористого диэлектрика в системе металлизации интегральных схем современного топологического уровня. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 102—106. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-102-106

Simulation of the time dependent dielectric breakdown of a porous dielectric in the metallization system of integrated circuits of the modern topological level

A. A. Orlov^{1,2,,,}, A. A. Rezvanov^{1,2}

¹ Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Zelenograd, Moscow 124460, Russia

 ² Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region 141701, Russia

[™]*Corresponding author:aorlov@niime.ru*

Abstract. In this work, the simulation of the processes of diffusion of metal barrier ions into a low-k dielectric between two nearby copper lines was performed. Based on experimental data on the diffusion
coefficient published in the scientific literature and calculations according to the mathematical model of the distribution of metal barrier ions in the dielectric, the time dependent breakdown of a porous low–k dielectric in the elements of very large–scale integrated circuits of the modern topological level was estimated. Additionally, the work obtained dependences of the dielectric breakdown time on the distance between two nearby copper lines along with dependence on the supply voltage of the line (the other line is grounded).

Keywords: low-k dielectric, porosity, time dependent dielectric breakdown, copper metallization

For citation: Orlov A.A., Rezvanov A.A. Simulation of the time dependent dielectric breakdown of a porous dielectric in the metallization system of integrated circuits of the modern topological level. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 102–106. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-102-106

Введение

С постоянным уменьшением топологических норм в производстве сверхбольших интегральных схем (СБИС) и внедрением новых материалов (например, пористые SiOCH *low-k* диэлектрики), согласно международной дорожной карте для устройств и систем (*International Roadmap for Devices and Systems* — IRDS 2020), временной пробой диэлектрика (*Time Dependent Dielectric Breakdown* — TDDB) является одной из основных проблем, приводящих к отказу СБИС [1]. Временной пробой диэлектрика это механизм отказа в системе металлизации, при котором пробой диэлектрика — результат длительного воздействия электрического поля.

В системе медной металлизации для технологий 90 нм и ниже основной причиной снижения надежности СБИС является диффузия и дрейф ионов меди в диэлектрик под действием внешнего электрического поля [2—5]. Но для технологий с проектными нормами 32 нм и ниже необходимо также рассматривать потенциальные токи ионов диффузионного барьера между медью и диэлектриком.

Причиной TDDB в таком случае предполагается формирование проводящего слоя ловушек, соединяющего две близлежащие металлические линии (электрода), что впоследствии приводит к существенному увеличению тока. Считается, что ловушки (центры локализации туннелирующих электронов из электродов) формируются за счет диффузии ионов металлического барьера (например, Ta/TaN) [6]. Локальная проводимость между медными линиями определяется вероятностью прыжка электрона между ближайшими центрами, которая, в свою очередь, экспоненциально зависит от расстояния между центрами (1).

$$\sigma_{i,j} \sim \gamma_{i,j}^0 \exp\left\{-\frac{2r_{i,j}}{a} - \frac{\varepsilon_{i,j}}{k_{\rm B}T}\right\},\tag{1}$$

где $r_{i,j}$ — расстояние между *i* и *j* центрами; *a* — радиус локализации электронов на указанных центрах; $\varepsilon_{i,j}$ — энергетический барьер между двумя центрами; $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана; T — температура.

Все ловушки формируют сеть резисторов, где сопротивление $R_{i,j}$ между *i* и *j* центрами пропорционально обратной величине локальной проводимости $\sigma_{i,j}$. При этом, в двумерной системе расстояние $r_{i,j}$ определяется через концентрацию ионов металлического барьера C(x,y,t) в рассматриваемом слое через выражение $r_{i,j} = C(x,y,t)^{-1/2}$ [7]. Из–за разницы в расстоянии между центрами и экспоненциальной разницы между значением сопротивления резисторов полное сопротивление проводящего пути определяется минимумом указанной концентрации (схема на рис. 1; d — расстояние между медными линиями) [8].

Целью работы является разработка математической модели распределения ионов металлического барьера в low-k диэлектрике и оценка влияния входных параметров модели на численное значение временного пробоя диэлектрика.

Моделирование временного пробоя диэлектрика

Нормированную минимальную концентрацию ионов металла C_{norm}^{\min} можно определить, исходя из уравнения диффузии и дрейфа ионов в электрическом поле (2) и граничными условиями на электродах (3) [9].

$$\frac{\partial C_{\text{norm}}}{\partial t} = D\Delta C_{\text{norm}} - qDE \frac{\nabla C_{\text{norm}}}{k_{\text{B}}T};$$
(2)

$$C_{\text{norm}}(x=0) = C_{\text{norm}}(x=d) = 1.$$
 (3)

Представленные на рис. 2 расчеты нормированной концентрации ионов металла между двумя близлежащими медными линиями в зависимости от времени проводились в программе COMSOL Multiphysics® методом конечных элементов (значения входных параметров моделирования показаны

Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на II–й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 19—21 октября 2020 г.



вверху рис. 2) [7]. Исходя из графика зависимости нормированной концентрации от времени $C_{\text{norm}}^{\min}(t)$, можно определить время до пробоя диэлектрика (*Time to Failure* — TTF) при условии $C_{\text{norm}}^{\min} \approx 1$ (область определения TTF указана на рис. 3). В данном случае значение TTF составляет примерно 1,25 × 10^8 с ($\approx 3,96$ лет). Аналогичные расчеты проведены для параметров, указанных в работе [10]. Получено, что значение TTF в таком случае составляет около 4 ч (входные данные указаны на рис. 4).

Требуемые входные параметры для моделирования можно получить из экспериментальных данных. В работе [11] показано, что средняя диффузионная длина ионов может быть аппроксимирована выражением $2(Dt)^{1/2}$, где D и t — коэффициент диффузии ионов в веществе и время диффузии соответственно. Далее, из аппроксимации графика Аррениуса (зависимость коэффициента диффузии D от температуры T) можно извлечь параметры D_0 и энергию активации диффузионного процесса E_a из формулы (4), используя следующую известную



- Рис. 1. Схематичное изображение физических процессов в моделируемой структуре, представляющей собой две близлежащие медные линии с диэлектриком между ними [8].
 Входные параметры: *Т* температура; *D* коэффициент диффузии атомов металла в диэлектрик; *k* диэлектрическая проницаемость диэлектрика; *E* напряженность электрического поля в промежутке между медными линиями
 Fig. 1. Schematic of physical processes in simulated structure containing two poor back structure containing two
 - in simulated structure containing two nearby copper lines separated by dielectric [8]. Input parameters: *T* is temperature, *D* is metal atom diffusion coefficient in dielectric, *k* is dielectric permeability of dielectric and *E* is electric field magnitude between copper bias lines

связь между коэффициентом диффузии и температурой:

$$D = D_0 \exp(-E_{\rm a}/k_{\rm B}T). \tag{4}$$

Диффузионную длину можно определить, например, методом просвечивающей микроскопии. Также, график Аррениуса можно вычислить из полученных профилей в методе рентгеновской дифракции [11].

На рис. 5 представлена зависимость TTF от расстояния *d* между двумя близлежащими медными линиями при постоянных значениях коэффициента диффузии *D*, температуры *T* и диэлектрической проницаемости *k*. Аппроксимация полученной зависимости имеет экспоненциальный характер и описывается следующим выражением:

$$\mathrm{TTF} = A_1 \exp\left(\frac{d}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{d}{t_2}\right) + \mathrm{TTF}_0. \tag{5}$$

Рис. 2. Распределение концентрации ионов металличе-Время, с ского барьера между двумя близлежащими медными линиями. Входные параметры: k = 2,9; d = 40 нм; разность потенциалов $\Delta V = 1,1$ B; $D = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, где $D_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации *E*_a = 0,9 эВ, T = 333 K Fig. 2. Distribution of ion concentration in metallic barrier between two nearby copper lines. Input parameters: k = 2.9: d = 40 nm; potential difference $\Delta V = 1.1$ V $D = D_0 \exp(-E_a/k_BT)$, where $D_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, activation energy $E_{\rm a}$ = 0.9 eV and T = 333 K



Рис. 3. Определение времени до пробоя (TTF) пористого диэлектрика



Для параметров, использованных в моделировании на рис. 2 [7], коэффициенты в выражении (5) имеют следующие значения: $A_1 = 3,33739, A_2 =$ $3,33739, t_1 = 55,8961, t_2 = 68,31746, TTF_0 = -8,66352.$

В данной работе рассматривается случай постоянной разности потенциалов между двумя линии (или, эквивалентно, постоянное электрическое поле), который охватывает следующие случаи питания линий: линия питания — заземленная линия; линия питания — периодический сигнал; периодический сигнал — периодический сигнал. Случай заземленная линия — периодический сигнал планируется рассмотреть в дальнейших исследованиях.

На рис. 6 представлена зависимость TTF от напряжения питания линии $V_{\rm DD}$ (другая линия заземлена) при постоянных значениях коэффициента диффузии D, температуры T и диэлектрической проницаемости k.







Аппроксимация полученной зависимости имеет также экспоненциальный характер и описывается следующим выражением:

$$TTF = A_1 \exp\left(\frac{V_{DD}}{t_1}\right) + TTF_0.$$
 (6)

Для параметров, использованных в моделировании на рис. 2 [7], коэффициенты в выражении (6) имеют следующие значения: $A_1 = 67,11307, t_1 = -0,24943$, TTF₀ = 3,17971.

Заключение

Таким образом, в работе представлен метод оценки времени до пробоя пористого диэлектрика в элементах СБИС на основании извлечения из экспериментальных данных коэффициента диффузии и расчетов по математической модели распределения ионов металлического барьера в диэлектрике между двумя близлежащими медными линиями. Дополнительно, в работе произведены расчеты зависимости TTF от расстояния между двумя близлежащими медными линиями, а также в зависимости от напряжения питания линии (другая линия заземлена). Получено, что указанные зависимости носят экспоненциальный характер. В дальнейших исследованиях планируется рассмотреть изменение TTF при подаче периодического сигнала на линию (другая линия заземлена), а также зависимость TTF от геометрии топологии интегральной схемы.

Библиографический список / References

1. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) Interconnect. 2020. https://irds.ieee.org/editions/2020

2. Gonella R. Key reliability issues for copper integration in damascene architecture. *Microelectronic Engineering.* 2001; 55(1–4): 245—255. https://doi.org/10.1016/S0167-9317-(00)00454-8

3. Lloyd J.R., Murray C.E., Ponoth S., Cohen S., Liniger E. The effect of Cu diffusion on the TDDB behavior in a low-k interlevel dielectrics. *Microelectronics Reliability*. 2006; 46(9–11): 1643—1647. https://doi.org/10.1016/j.microrel.2006.08.003

4. Chen F., Bravo O., Chanda K., McLaughlin P., Sullivan T., Gill J., Lloyd J., Kontra R., Aitken J. A comprehensive study of low-k SiCOH TDDB phenomena and its reliability lifetime model development. In: *Proc. of the Intern. Reliability Physics Symposium.* 26–30, March 2006. New York: IEEE; 2006. P. 46–53. https://doi.org/10.1109/RELPHY.2006.251190

5. Suzumura N., Yamamoto S., Kodama D., Makabe K., Komori J., Murakami E., Maegawa S., Kubota K. A new TDDB degradation model based on Cu ion drift in Cu interconnect dielectrics. In: *Proc. of the Intern. Reliability Physics Symposium.* 26–30, March 2006. New York: IEEE; 2006. P. 484—489. https:// doi.org/10.1109/RELPHY.2006.251266

6. Tan T.L., Gan C.L., Du A.Y., Cheng C.K. Effect of Ta migration from sidewall barrier on leakage current in Cu/SiOCH low–k dielectrics. *Journal of Applied Physics*. 2009; 106(4): 043517. https://doi.org/10.1063/1.3202387

7. Huang X., Sukharev V., Qi Z.–D., Kim T.–Y., Tan S. X.–D. Physics–based full–chip TDDB assessment for BEOL interconnects. In: *Proc. of the 53rd Annual Design Automation Conference 2016 – DAC '16.* 05–09, June 2016. Austin, USA: IEEE; 2016. https://doi.org/10.1145/2897937.2898062

8. Валеев А.С., Красников Г.Я. Технология изготовления внутрикристальных и межкристальных межсоединений современных СБИС (обзор, концепция развития). Микроэлектроника. 2015; 44(3): 180—201. https://doi.org/10.7868/ S0544126915030084

Valeev A.S., Krasnikov G.Yu. Manufacturing technology of intra– and interchip interconnects for modern ULSIs: Review and concepts of development. *Russian Microelectronics*. 2015; 44(3): 154—172. https://doi.org/10.1134/S1063739715030087

9. Groove A.S. Physics and Technology of Semiconductor Devices. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 1967.

10. Yang L.Y., Zhang D.H., Li C.Y., Liu R., Wee A.T.S., Foo P.D. Characterization of Cu/Ta/ultra low-k porous polymer structures for multilevel interconnects. *Thin Solid Films*. 2004; 462–463: 182–185. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.071

11. Kuo Y.-L., Lee H.-H., Lee C., Lin J.-C., Shue S.-L., Liang M.-S., Daniels B.J. Diffusion of copper in titanium zirconium nitride thin films. *Electrochemical and Solid–State Letters*. 2004; 7(3): C35—C37. https://doi.org/10.1149/1.1644355

Информация об авторах / Information about the authors

Орлов Андрей Алексеевич — младший научный сотрудник, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; e-mail: orlov.aa@ phystech.edu

Резванов Аскар Анварович — канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории, АО «НИИ молекулярной электроники», ул. Акад. Валиева, д. 6, стр. 1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия; Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141707, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1677-9122; e-mail: arezvanov@ niime.ru Andrey A. Orlov — Junior Researcher, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Zelenograd, Moscow 124460, Russia; Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region 141701, Russia; e-mail: orlov. aa@phystech.edu

Askar A. Rezvanov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory, Molecular Electronics Research Institute, JSC, 6–1 Acad. Valieva Str., Zelenograd, Moscow 124460, Russia; Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), 9 Institutskiy Lane, Dolgoprudny, Moscow Region 141701, Russia; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1677-9122; e-mail: arezvanov@niime.ru

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 107—118. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-107-118

УДК 621.315.592:621.793

Влияние особенностей PECVD процессов осаждения SiN_x на электрические параметры структур SiN_x/AlGaN/GaN

© 2021 г. К. Л. Енишерлова^{1,,∞}, Л. А. Сейдман¹, Э. М. Темпер¹, Ю. А. Концевой¹

> ¹ АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

[™]Автор для переписки: enisherlova@pulsarnpp.ru

Аннотация. Исследовано влияние процессов плазмохимического осаждения (PECVD) пленок SiN_x на электрические параметры структуры диэлектрик/AlGaN/GaN. Дан анализ влияния состава формируемых пленок, воздействия дополнительной обработки поверхности гетероструктур в плазме азота перед осаждением диэлектрика, а также влияния подачи ВЧ-смещения при такой обработке на особенности C-V- и I-V- характеристик структур SiN_x/AlGaN/GaN. Установлено, что для пленок с соотношением концентраций азота и кремния 60 и 40 %, а также с повышенным содержанием кислорода характерно уменьшение фиксированного положительного заряда в этих структурах, однако, на /—/-характеристиках структур наблюдается появление пульсаций тока. Выявлено как режимы процесса плазмохимии влияют на такие параметры осцилляций, как период, амплитуда, длина участка *I—V*-характеристики, на котором наблюдаются осцилляции. Предложено возможное объяснение причин появления характерных пульсаций. Установлено, что дополнительное воздействие азотной плазмы на поверхность гетероструктуры до напуска в камеру моносилана приводит к изменению величины и знака фиксированного заряда, а также к уменьшению концентрации свободных носителей в канале двумерного газа гетероструктур SiN_x/AlGaN/GaN. Экспериментально показано, как технологические особенности процессов PECVD осаждения и подготовки поверхности могут влиять на электрические параметры формируемых гетероструктур.

Ключевые слова: гетероструктура, пассивирующее покрытие, метод осаждения PECVD, *С*—*V*-характеристика, HEMT, *I*—*V*-характеристика, пьезозаряд, 2DEG

Для цитирования: Енишерлова К.Л., Сейдман Л.А., Темпер Э.М., Концевой Ю.А. Влияние особенностей PECVD процессов осаждения SiN_x на электрические параметры структур SiN_x/ AlGaN/GaN. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 107—118. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2021-2-107-118

Influence of PECVD features of SiN_x deposition processes on electrical parameters of SiN_x /AlGaN/GaN structures

K. L. Enisherlova^{1,,,,} L. A. Seidman¹, E. M. Temper¹, Yu. A. Kontsevoy¹

> ¹ JSC «S&PE «Pulsar», 27 Okruzhnoy proezd, Moscow 105187, Russia

Corresponding author:enisherlova@pulsarnpp.ru

Abstract. In this work, we studied the influence of the processes of plasma-chemical deposition of SiN_x films on the electrical parameters of the dielectric/AlGaN/GaN structure. The effect of the composition of the formed films, the effect of additional surface treatment of heterostructures in nitrogen plasma prior to dielectric deposition, as well as the effect of the RF bias supply during this treatment on the C-V and I-V characteristics of the SiN_x/AlGaN/GaN structures were analyzed. It was found that for films with a ratio of nitrogen and silicon concentrations of 60% and 40%, as well as with an increased oxygen content, a decrease in the value of a fixed positive charge in these structures is characteristic, but the appearance of current pulsations is observed on the I-V characteristics of the structures. It was revealed how the modes of the plasma chemistry process affect such parameters of oscillations as the period, amplitude, length of the section of the I-V characteristic, where oscillations are observed. A possible explanation of the reasons for the appearance of characteristic pulsations is proposed. It has been established that the additional action of nitrogen plasma on the surface of the heterostructure before the monosilane is introduced into the chamber leads to a change in the magnitude and sign of the fixed charge and to a decrease in the concentration of free carriers in the channel of a two-dimensional gas of SiN_x/AlGaN/ GaN heterostructures. It is shown experimentally how the technological features of the deposition and surface preparation processes can affect the electrical parameters of the formed heterostructures.

Keywords: heterostructure, passivating coating, PECVD deposition method, C–V characteristic, HEMT transistor, I–V characteristic, piezo charge, 2DEG

For citation: Enisherlova K. L., Seidman L. A., Temper E. M., Kontsevoy Yu. A. Influence of PECVD features of SiN_x deposition processes on electrical parameters of SiN_x/AlGaN/GaN structures. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 107—118. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-107-118

Введение

Диэлектрические пленки, используемые в качестве пассивирующих покрытий в НЕМТтранзисторах (транзистор с высокой подвижностью электронов) на основе нитридных соединений, играют важную роль для получения приборов с требуемыми параметрами, в частности с низкими токами утечки, а также для исключения такого негативного явления, как коллапс тока. Для формирования пассивирующих покрытий обычно используются пленки с высокой диэлектрической проницаемостью. а в качестве метода их получения при промышленном изготовлении нитридных приборов чаще всего применяется метод плазмохимического осаждения (PECVD, Plasma enhanced chemical vapor deposition), а в качестве диэлектрика — пленки SiN_x и SiON [1, 2].

В результате проведенных исследований к настоящему моменту уже известно, что при плазмохимии, практически при использовании всех известных прекурсоров [3], в структурах диэлектрик/ AlGaN/GaN может формироваться фиксированный положительный заряд. Образование положительного заряда, в свою очередь, приводит к существенному сдвигу С—V-характеристик структур в сторону отрицательных напряжений [3-6]. На основании экспериментальных результатов показано, что основной причиной возникновения положительного заряда в структурах с пленками SiN_x является большая величина пьезозаряда, возникающего изза изменения упругих напряжений в слое AlGaN при нанесении пленки диэлектрика. В работе [3] показано, что сама сформированная пленка диэлектрика может иметь внутренние механические напряжения порядка 300-600 МПа, что почти на

порядок ниже, чем напряжения в буферном слое AlGaN, вызванные несогласованностью его решетки с решеткой нижележащего слоя GaN. В работе [7] с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии показано, что после осаждения методом PECVD пленки SiN_x толщиной 40 нм растягивающие напряжения в слое AlGaN увеличиваются на 15 %, при этом концентрация носителей заряда в канале двумерного электронного газа (2DEG) возрастает на 9,5 %. Оценивалась величина фиксированного заряда, в частности для структур SiN_x/AlGaN при мольном содержании алюминия 0,26 и толщине барьерного слоя 20 нм эта величина составила

$$Q_{\text{dbuk}} = (2,76 \div 2,81) \cdot 10^{-2} \text{ K/m}^2.$$

Однако с ростом мольного содержания алюминия величина фиксированного заряда уменьшалась. В работах [8, 9] показано, что механические свойства защитной пленки могут также влиять на величину упругих напряжений, возникающих в слое AlGaN при формировании структур диэлектрик/AlGaN/ GaN.

При формировании защитных покрытий интерес вызывают образующиеся электрические состояния на границе раздела диэлектрик-полупроводник. В работах [1-10] анализируются особенности границы раздела «пленка — поверхность гетероструктуры», в частности рассматривается возможность образования донорно-подобных ловушечных центров под воздействием ионов плазмы в процессах PECVD. По данным работы [9], ловушечных состояний в самом объеме диэлектрических пленок практически нет, они располагаются очень близко к границе раздела диэлектрик-полупроводник. Установлено также, что состав плазмы играет значительную роль. Например, в работе [12] показано, что при формировании пленок SiO₂ и SiON с использованием реактивного газа N2O идет образование глубоких ловушек с $\Delta E > 0,657$ эВ, а при использовании плазмы NH₃ в процессе осаждения пленки SiN_x формируются дефекты с высокой плотностью мелких ловушек с энергией 0,46 < ∆E < 0,57 эВ, образующиеся из-за насыщения поверхности AlGaN вакансиями N2. В то же время из результатов анализа Оже-спектров структур диэлектрик/AlGaN/GaN в работе [9] сделано предположение, что определяющую роль в формировании фиксированного заряда в структуре SiON/AlGaN/GaN играет кислород. Избыток кислорода в пленке приводит к изменению ее свойств, а это, в свою очередь, вызывает уменьшение напряжений в слое AlGaN и обуславливает уменьшение пьезозаряда в системе AlGaN/GaN.

Таким образом, работ по анализу диэлектрических пленок, нанесенных методом PECVD при формировании защитного покрытия структур AlGaN/ GaN, много, но они не отвечают на вопрос какие особенности процессов PECVD ответственны за те или иные электрические свойства формируемых структур. Имеется несколько работ, где рассмотрено влияние обработки непосредственно в плазме азота структуры AlGaN/GaN перед осаждением покрытия SiN_x [13—15], однако, в них не проанализировано влияние параметров ионной бомбардировки на изменение электрических свойств структур SiN_x /AlGaN/GaN. В то же время проведение такого исследования может быть полезно, как для понимания физики происходящих процессов, так и для оптимизации технологии HEMTs приборов.

Ниже рассмотрена возможность дальнейшей оптимизации PECVD процессов осаждения пленок SiN_x . Для этого проведены исследования влияния на электрические параметры структур SiN_x /AlGaN/GaN следующих факторов: состава формируемых пленок, предварительной обработки поверхности гетероструктур в плазме азота перед осаждением диэлектрика, а также влияния включения BЧ–смещения при такой обработке.

Образцы и методика эксперимента

Для PECVD осаждения пленок использовали установку Plasmalab System 100 ICP180 фирмы Oxford Instruments Plasma Technology с источником ІСР и устройством подачи ВЧ-смещения на подложку. В этой установке можно управлять как ВЧ-мощностью возбуждения плазмы, так и независимо от этого ускорением ионов в направлении к подложке. Это обеспечивается тем, что к источнику ІСР в установке подключен ВЧ-генератор с частотой 13,56 МГц для создания плотной плазмы (ВЧ-мощность составляла 1200 Вт), а другой ВЧгенератор той же частоты подключен к подложкодержателю. В результате взаимодействия ВЧмощности на подложке с плазмой на поверхности подложки возникает постоянный отрицательный потенциал, который используется для независимой регулировки постоянного потенциала смещения на подложке относительно корпуса установки. Известно, что при использовании метода PECVD плазма в рабочей камере имеет относительно стенок положительный потенциал, который, по некоторым оценкам [10], составляет от 10 до 40 В, такой же потенциал плазма имеет относительно подложки. Если на подложку не подано смещение от внешнего источника питания, тогда ее потенциал равен потенциалу стенок камеры (нулю). Поэтому из плазмы, даже без подачи ВЧ-смещения на подложку, идет поток бомбардирующих ее положительных ионов (азота, кремния, водорода и состоящих из них радикалов).

Высокая скорость диссоциации в источнике ICP позволяет использовать для осаждения пленки SiN_x в качестве прекурсора азот вместо NH_3 , что дает

возможность получить пониженную концентрацию водорода в рабочей камере и, следовательно, в растущей пленке. Азот подается в камеру источника ІСР, а моносилан — через распределительное кольцо, расположенное вблизи подложкодержателя, чтобы приблизить к подложке продукты разложения SiH₄. При этом расход азота составил 15,8 см³/мин, моносилана — 11,2 см³/мин. Рабочее давление в камере (1,33 Па) при помощи автоматического изменения степени открытия вакуумного затвора поддерживалось неизменным. Перед каждым процессом осаждения проводили разной длительности обработку поверхности подложек в азотной плазме в том же режиме, только без напуска моносилана. Поток моносилана в камеру включали непосредственно после завершения обработки. Температуру подложки удерживали порядка 200 °С, используя электрический нагреватель в подложкодержателе и подачу потока гелия 10 см³/мин между подложкой и подложкодержателем.

В качестве исходных образцов использовали гетероструктуры AlGaN/GaN диаметром 52 мм, выращенные методом MOCVD на сапфировых подложках с толщиной слоя AlGaN 20-25 нм и мольным содержанием Al 0,26—0,28. Перед загрузкой в камеру гетероструктуры подвергали обработке в течение 90 с в струе диметила с температурой 80 °C, формируемой под давлением 80 атм., с последующей обработкой в течение 30 с струей изопропилового спирта при температуре 30 °C, далее осуществляли сушкау образцов в азоте. Оценку толщины образующихся пленок диэлектрика и их коэффициента преломления проводили на контрольных кремниевых спутниках, которые проходили аналогичный процесс плазмохимической обработки. Толщину пленки и коэффициента преломления измеряли в пяти точках эллипсометром L1165300 фирмы Gartner с длиной волны лазера 632,8 нм. Разброс толщины по спутнику не превышал 0,11 %, коэффициента преломления — 0,03 %.

Емкостные измерения проводили на установке Semiconductor Measurement Sistem MDC CSM/Win, C-V-характеристики измеряли на частотах f == 1 МГц и 10 кГц. Характеристики снимали при планарном расположении зондов с помощью ртутного зонда — 0,005 см⁻², второй контактный зонд имел кольцевую форму, его площадь в 38 раз превышает площадь измерительного зонда. Для оценки гистерезиса и восстановления величины емкости *С*—*V*характеристики измеряли в разных диапазонах управляющего напряжения. Параллельно снимали *I—V*-характеристики при различных скоростях развертки (с периодом от 0,1 до 0,9 с). Измерения С—Vхарактеристик проводили с использованием последовательной (C_s—R_s) схемы замещения. Концентрацию носителей тока в 2DEG определяли двумя методами: по оценке вихревых ВЧ-токов при неразрушающих бесконтактных измерениях на установке LEI-1600 Mobility Systems (на см⁻²) и из С—V-характеристик $(\Delta C/\Delta V)$ в см⁻³. При этом также определяли положение по глубине структуры пика концентрации свободных носителей, т. е. глубину 2DEG. Концентрацию и глубину определяли из С—V-характеристик как для структур диэлектрик/AlGaN/GaN, так и для гетероструктур AlGaN/GaN после удаления химическим путем пленки диэлектрика.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния концентрации азота в пленках SiN_x в зависимости от изменения режимов плазмохимического осаждения показало, что увеличение содержания азота приводит, во-первых, к уменьшению положительного фиксированного заряда в структурах SiN_x /AlGaN/GaN и, во-вторых, к уменьшению коэффициента преломления пленок и росту их диэлектрической проницаемости при концентрации кислорода < 2 % (табл. 1).

Изучение *I—V*-характеристик структур диэлектрик/AlGaN/GaN показало, что при соотношении

Таблица 1

Содержание элементов в пленках SiN_x и их влияние на параметры и напряжение отсечки в полученных структурах диэлектрик/AlGaN/GaN Elemental contents in SiN_x films and their effect on parameters and cutoff voltage of dielectric/AlGaN/GaN structures

Номер образца	Содержание элементов, %			Коэффициент	Диэлекрическая	Напряжение
	N	Si	0	преломления	проницаемость	отсечки, В
1	36	63	< 2	2,72	6,2—6,5	-1517
2	60	40	< 2	1,78	7	-56
3	55—56	42	5—8	1,85—1,92	_	-46
4	> 60	_	-	1,65—1,66	7,5—7,6	-2,54

Примечания. Осаждение пленок проводили при *T* = 400 °С. Диэлектрическую проницаемость оценивали из значения емкости слоя AlGaN, рассчитанной из измеренной емкости структуры диэлектрик/AlGaN/GaN.





Fig. 1. I–V curves of different nitride heterostructures with and without dielectric: (a) AlGaN/GaN; (b) SiN_x/AlGaN/GaN with Si : N = (60 : 36)%; (b) SiN_x/AlGaN/GaN with Si : N = (40 : 60)% (1 — C–V curves of the same structure for f = 1 MHz)

концентраций азота и кремния 60 и 40 % на кривых наблюдается появление характерных пульсаций тока.

Обычно ВАХ диодов Шотки нитридных гетероструктур AlGaN/GaN представляют как несимметричные ветви, расположенные в положительном секторе по оси «У» как при положительных значениях управляющего напряжения, так и при

臣

ڻ

отрицательных [16, 17], с резким снижением значений тока при приближении к нулю управляющего напряжения с образованием «клюва» (рис. 1, *a*). Для анализируемых структур диэлектрик/AlGaN/GaN минимальные значения тока, как правило, сдвигаются относительно нуля управляющего напряжения, образуя, так называемое «плечо». В частности, на рис. 1, б показаны ВАХ структуры (см. табл. 1), где в диэлектрике SiN_x преобладал кремний. Для структур диэлектрик/AlGaN/GaN с содержанием азота 60 % и кремния 40 % было зафиксировано появление на ВАХ характерных пульсаций тока (рис. 1, в). При этом диапазон значений управляющего напряжения, где наблюдаются пульсации на *I—V*-характеристиках, как правило, совпадает с диапазоном напря-





- Рис. 2. *С*—*V*-характеристики структур SiN_x/AlGaN/GaN с соотношением Si к N (40 : 60) %. Осаждение пленки SiN_x проводили без дополнительного воздействия азотной плазмы (1, 2) и с дополнительным воздействием плазмы (3—5) в течение 25 (3), 50 (4) и 100 (5) с
- Fig. 2. C–V curves of SiN_x/AlGaN/GaN heterostructures with Si : N = (40 : 60)%. (1, 2) SiN_x film deposited without nitrogen plasma treatment and (3-5) with additional plasma treatment for (3) 25, (4) 100 and (5) 200 s



Рис. 3. *С*—*V*-характеристики структур SiN_x/AlGaN/GaN с дополнительным воздействием плазмой при осаждении SiN_x в течение 20 с для различных режимов:

а — гистерезис; *б* — восстановление.

Стрелки — направление развертки

Fig. 3. C–V curves of SiN_x/AlGaN/GaN heterostructures synthesized with additional 20 s plasma treatment during SiN_x film deposition for different curve sections: (a) hysteresis and (b) recovery. Arrows show sweep direction

жений на *С*—*V*-характеристиках тех же структур, где значение измеряемой емкости *С* практически не изменяется (см. рис. 1, *в*). Хотя значение тока на участке пульсаций низкое (10⁻¹⁰—10⁻¹¹ A), сами пульсации имеют четко выраженную форму, определенную амплитуду и период, которые зависят от вида структур, а также от скорости развертки.

Аналогичные пульсации ранее наблюдались на *I—V*-кривых структур диэлектрик/AlGaN/GaN, где в качестве диэлектрика использовали пленку SiON [9].

Исследование влияния непосредственного воздействия азотной плазмы разной продолжительности на электрические параметры формируемых структур SiN_x/AlGaN/GaN показало следующее:

– даже непродолжительное использование обработки азотной плазмой (25 с) перед подачей моносилана приводит к незначительному изменению измеряемой емкости при прямой развертке по управляющему напряжению и практически к исчезновению положительного фиксированного заряда в структурах: U_{отс.} сдвигается к нулевым значениям (рис. 2, кривые 1—3);

— увеличение продолжительности воздействия плазмы приводит к дальнейшему незначительному уменьшению измеряемой емкости C—V-характеристик в обогащении и к увеличению смещения C—V-кривых в сторону положительных значений, т. е. к возникновению отрицательного фиксированного заряда (рис. 2, кривые 4 и 5);

 – при использовании предварительной обработки плазмой изменение направления развертки управляющего напряжение приводит к изменению емкости на *С*—*V*-характеристиках при одних и тех же значениях управляющего напряжения. На рис. 3 показана *С*—*V*-характеристика для структуры с предварительной обработкой плазмой в течение 40 с при разном направлении развертки (прямое и обратное), одному и тому же значению напряжения соответствуют разные значения измеряемой емкости;

 при увеличении времени воздействия плазмы концентрация свободных носителей в канале двумерного газа уменьшалась (рис. 4, табл. 2). Например,



- Рис. 4. Зависимость концентрации носителей в 2DEG для структур SiN_x/AlGaN/GaN от продолжительности дополнительного воздействия плазмой на поверхность гетероструктур при осаждении пленки SiN_x
- Fig. 4. Carrier concentration in 2DEG for SiN_x/AlGaN/GaN structures as a function of additional plasma treatment duration of heterostructure surface during SiN_x film deposition

Таблица 2

Номер струк- туры Время воздей- ствия плазмы, с	Измеряемая емкость, пФ		Концентрация носителей в 2DEG		Осцилляции				
	До осаж- дения SiN _x	После осажде- ния SiN _x	Эффект Холла, 10 ¹² см ⁻²	С—V- измерения, 10 ¹⁹ см ⁻³	Период, В	Ампли- туда, отн. ед.	Длина участка с осцилляци- ями, ∆В	напряже- ние отсеч- ки, В	
1	0	1550	246	11	8,5—9,0	0,18	1	3,5	$-6 \dots -6, 5$
2	25	1400	249	8,5—9,0	7,5	0,16	1,2	2,8	-0,50,8
3	50	1500	192	8,4	4,0	0,14	1,5	4,5	0,5
4	100	1499	219	6,54	2,5	0,12	1	2,5	1
5	200	1500	_	1—2	0,21	0,18	0,2	0,7	
6	159 (с ВЧ– смещением)	1200 - 1300	250 (на <i>f</i> = = 10 кГц)		0,3—0,5	0,16	0,6	6	-21

Электрические параметры структур SiN_x/AlGaN/GaN Electrical parameters of SiN_x/AlGaN/GaN structures

 \varPi римечание. В процессе осаждения слоя SiN_x использовали дополнительное воздействие азотной плазмой разной продолжительности.

при продолжительности обработки 200 с концентрация составляла $(1-2) \cdot 10^{12}$ см⁻² ((1-2) $\cdot 10^{18}$ см⁻³);

– при времени предварительного воздействия плазмы от 25 до 200 с на *I*—V-характеристиках структур диэлектрик/AlGaN/GaN наблюдались характерные пульсации тока (см. табл. 2, рис. 5).

Рассмотрение особенностей пульсаций при увеличении продолжительности непосредственного воздействия плазмы на поверхность выявило немонотонный характер изменения периода и амплитуды колебаний при общей тенденции уменьшения периода и повышения амплитуды пульсаций с увеличением продолжительности плазменной обработки (см. табл. 2, рис. 5). При длительном воздействии (200 с) при измерении на частоте 1 МГц C—V-характеристики практически отсутствуют ($C = 10 \ п\Phi$).

Исследование влияния подачи ВЧ-смещения при непосредственном воздействии плазмы на поверхность до процесса плазмохимического осаждения показало, что этот прием приводит к резкому увеличению длины участка с осцилляциями на *I*—V-характеристиках, т. е. к росту количества осцилляций (см. табл. 2).

Таким образом, с учетом результатов, полученных ранее [9], установлено, что с позиции образования фиксированного заряда в системе SiN_x/AlGaN/ GaN при использовании метода PECVD пленки с содержанием 60 % N и 4 % Si аналогичны пленкам с повышенным (более 5 %) содержанием кислорода (см. табл. 1). Скорее всего, это свидетельствует о том, что в процессе изготовления таких пленок в образцах диэлектрик/AlGaN/GaN формируются аналогичные системы упругих напряжений с близкими по величине и знаку напряжениями в слое AlGaN, и, следовательно, системы диэлектрик/AlGaN/GaN в этих двух случаях близки по образующемуся пьезозаряду на границе AlGaN/GaN. Кроме того, общим для этих процессов PECVD оказалось появление характерных пульсаций на *I—V*-характеристиках анализируемых структур.

Как уже указывалось выше, ВАХ исходных гетероструктур AlGaN/GaN и структур диэлектрик/AlGaN/GaN исследовали в ряде работ [16, 17], посвященных технологии изготовления HEMTs. Однако в этих работах обращали мало внимания на области ВАХ с минимальными токами. Нами ранее [9] и теперь в этих областях были обнаружены неожиданные немонотонные зависимости токов утечки от управляющего напряжения. Причем исследования показали, что появление, а также форма (амплитуда, период, длина участка по управляющему напряжению) таких пульсаций определяются особенностями процесса формирования границы диэлектрик/AlGaN, а также особенностями подготовки поверхности гетероструктуры к процессу осаждения.

Исследования показали, что появление пульсаций не наблюдали при формировании пленок SiN_x методом атомно-слоевого осаждения **(ALD)**, но даже при использовании метода PECVD пульсации выявляли только при формировании пленок с повышенным содержанием азота или кислорода (см. табл. 1). Таким образом, на основе полученных экспериментальных результатов установлено, что в процессах формирования пленок с повышенным содержанием азота или кислорода для появления характерных пульсаций, прежде всего, необходимо наличие плазменной составляющей. Более того, исследования показали, что увеличение продолжительности дополнительного прямого воздействия азотной плазмы на поверхность гетероструктур приводит к изменению характера пульсаций, а именно: к увеличению амплитуды и слабому уменьшению периода пульсаций (см. табл. 2, рис. 5).

Как уже указывалось выше, при стандартном плазменном осаждении на поверхность гетероструктуры направлен поток положительных ионов (азота, кремния, водорода и состоящих из них радикалов) [10]. Их энергии достаточно для активации химических процессов, десорбции молекул летучих

10⁻⁹ 10-10 10-10 Ι, A 10 10 10-12 10-12 а 10^{-13} 10^{-13} 10-10 10 10-10 10 10-1 *Ι*, Α 10-12 10-12 10-13 б 10⁻¹³ 10^{-14} 10-10 10-10 10 10 ≪ ______10⁻¹² 10-12 10-13 10-13 В 10-14 10--3 -2 -1 0 4 -3 1 -1

U. В

Рис. 5. Участки /—V-характеристики с осцилляциями тока утечки структур SiN_x/AlGaN/GaN с SiN_x без дополнительной обработки плазмой (а) и с дополнительной обработкой плазмой в различных режимах (б—е): *б—д* — обработка плазмой в течение 25, 50, 100 и 200 с соответственно; *е* — обработка плазмой при подаче ВЧ–смещения

Fig. 5. I-V curve sections with current oscillations for SiN_x/AIGaN/GaN structures, SiN_x (a) without additional plasma treatment and (6-e) with additional plasma treatment in different modes: (6-a) plasma treatment for 25, 50, 100 and 200 s, respectively and (e) plasma treatment with HF bias

соединений с поверхности слоя AlGaN, однако, она ниже пороговой энергии, необходимой для ионного распыления материала подложки [10, 18]. Полученные нами результаты позволяют предположить, что при плазмохимической обработке при наличии избытка таких химически активных элементов, как кислород и азот, активность образования их соединений увеличивается. В работе [19] методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали атомное строение граничных слоев при LPCVD (CVD-процесс при давлении ниже атмосферного)



слоя SiN_x на GaN. Было показано, что образующиеся на границе слои имеют кристаллическую структуру с различной граничной атомной конфигурацией в зависимости от условий осаждения, а далее уже формируется основная часть слоя аморфного диэлектрика, при этом начальная конфигурация граничных слоев в дальнейшем может изменяться за счет релаксации напряжений. Надо также учитывать, что на структуру образующихся на границе слоев влияет состояние поверхности слоя AlGaN, в частности наличие и толщина естественного оксида на этой поверхности [19]. С другой стороны, наши исследования показали также, что возникновение пульсаций и их особенности связаны с состоянием образующейся границы раздела диэлектрик/AlGaN. Помимо этого, необходимо учесть, что в отличие от результатов работы [19], где рассматривались граничные конфигурации для случая SiN_x/GaN, мы исследовали границу SiN_x/AlGaN, где атомы алюминия будут увеличивать возможность образования кислородных связей. Что касается азота, то этот элемент образует связи и с алюминием, и с галлием, так как азот в плазме ионизируется и становится химически активным. Учитывая малые толщины слоя AlGaN (20-25 нм) при избытке на границе диэлектрик/AlGaN кислорода или азота при осаждении, вероятно, может иметь место оттеснение этих активных примесей от границы с диэлектриком к границе AlGaN/GaN с образованием насыщения этими примесями приграничного слоя. Как показано в работе [20], в гетероструктурах AlGaN/GaN при определенных условиях может легко происходить перераспределение таких примесей как кислород, азот и углерод.

Таким образом, мы предполагаем, что в рассматриваемых случаях может формироваться дефектная область слоя AlGaN у границы с GaN, обогащенная межузельными атомами кислорода, азота, алюминия, галлия и их комплексами. Это, в свою очередь, во-первых, может приводить к образованию высокой плотности электрически активных граничных состояний, а, во-вторых, — подзоны в буферном слое вблизи границы AlGaN/GaN. Сравнение С—V- и I—V-характеристик показало, что пульсации тока возникают при напряжениях, при которых электрическое поле уже влияет на область AlGaN вблизи границы AlGaN/GaN (см. рис. 1, в). При наблюдении пульсаций постоянного тока у образцов после осаждения без предварительной обработки в плазме концентрация носителей заряда в канале двумерного газа структуры SiN_x/AlGaN/GaN остается такой же, как у исходной гетероструктуры AlGaN/GaN до осаждения (см. табл. 2).

Осцилляции тока на *I—V*-характеристиках гетероструктур также обнаружены в ряде экспериментальных исследований. Так, авторы работы [21] наблюдали осцилляции тока как на BAX характеристиках гетероструктур с квантовыми ямами, так и в пленках GaAs с различным уровнем легирования и объяснили это возникновением в структурах статических и движущихся акустических доменов. Такой же механизм осцилляций тока предложили авторы работы [22] для объяснения осцилляций тока в гетероструктурах AlGaN/GaN. Авторы работы [12] наблюдали зависимость колебаний фототока в гетероструктурах AlGaN/GaN от состава диэлектрика на поверхности AlGaN и связали появление осцилляций с образованием дефектов определенного состава. На наш взгляд, эффект появления осциллирующей компоненты тока в гетероструктуре AlGaN/ GaN при определенных режимах обработки поверхности структуры связан с формированием подзоны в AlGaN вблизи границы AlGaN/GaN и вызван туннелированием электронно-дырочных пар через состояния виртуальной квантовой ямы, формирующейся в этой области структуры [23, 24].

Таким образом, PECVD при определенных режимах, по-видимому, может обуславливать образование повышенной концентрации дефектов ряда примесей в объеме слоя AlGaN, практически не изменяя диэлектрические свойства такого слоя. Это приводит к тому, что, как подтвердили *С*—*V*измерения, концентрация свободных носителей в канале, а также расположение канала относительно поверхности гетероструктуры после осаждения диэлектрика не изменяются по сравнению с исходной гетероструктурой до осаждения (см. табл. 2).

Общую картину процессов, происходящих при РЕСVD диэлектрических пленок SiN_x на поверхность гетероструктур AlGaN/GaN, на наш взгляд, дополняют эксперименты с прямым воздействием разной продолжительности азотной плазмы на поверхность гетероструктур до напуска моносилана. Как уже указывалось выше, непосредственное воздействие азотной плазмы в стандартных процессах плазмохимии на поверхность структур не может приводить к распылению материала из-за низких энергий частиц азота (не выше 50 эВ), но, как показано в ряде работ [13—15], может происходить азотирование материала. Увеличение продолжительности воздействия плазмы при таком процессе не приводит к увеличению глубины проникновения атомов азота в материал, т. е. глубина дефектной области с повышенным содержанием азота в буферном слое AlGaN не увеличивается, а растет лишь «насыщение» атомами азота такой области слоя AlGaN [13, 25]. Это подтверждают результаты нашего эксперимента: уже при продолжительности воздействия плазмы 25 с азотирование приповерхностной области буферного слоя приводит к возникновению приповерхностной дефектной области с повышенным содержанием азота, что может изменять упругие напряжения на границе «буферный слой — диэлектрик».

Заключение

В результате *С*—*V*- и *I*—*V*-измерений структур SiN_r/AlGaN/GaN, сформированных методами **PECVD** при различных технологических вариантах процесса, показано, что у структур с пленкой SiN_x с содержанием азота 60 % и кремния 40 % или обогащенных кислородом (5-8 %) наблюдается появление на *I—V*-кривых характерных пульсаций тока утечки. Экспериментально показано, что параметры наблюдаемых осцилляций определяются, в частности, особенностями воздействия плазмы на поверхность гетероструктуры. Даны возможные объяснения причин появления характерных пульсаций. Установлено, что с помощью дополнительного непосредственного воздействия азотной плазмы разной продолжительности на поверхность гетероструктур AlGaN/GaN можно управлять величиной и знаком фиксированного заряда в системе SiN_r/AlGaN/GaN и изменять концентрацию свободных носителей в канале двумерного газа в системе AlGaN/GaN.

Библиографический список

l. Chevtchenko S.A., Reshchikov M.A., Fan Q., Ni X., Moon Y.T., Baski A.A., Morkoç H. Study of SiNx and SiO₂ passivation of GaN surfaces. J. Appl. Phys., 2007; 101(11): 113709. https://doi.org/10.1063/1.2740324

2. Liu Z.H., Ng G.I., Zhou H., Arulkumaran S., Maung Y.K.T. Reduced surface leakage current and trapping effects in AlGaN/GaN high electron mobility transistors on silicon with SiN/Al₂O₃ passivation. *Appl. Phys. Lett.*, 2011; 98(11): 113506. https://doi.org/10.1063/1.3567927

3. Jayanta Joglekar S. Surface and mechanical stress effects in AlGaN/GaN high electron mobility transistors. Thesis: Ph.D. Massachusetts Institute of Technology, 2017. 161 p. https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/111325

4. Osipov K.Y., Ostermay I., Brunner F., Würfl J., Tränkle G. Effect of external mechanical stress on DC performance and reliability of integrated E/D GaN HEMTs. *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 2018; 31(4): 419—425. https://doi.org/10.1109/ TSM.2018.2865106

5. Новак А.В., Новак В.Р., Дедкова А.А., Гусев Е.Э. Зависимость механических напряжений в плёнках нитрида кремния от режимов плазмохимического осаждения. Известия вузов. Электроника, 2017; 22(2): 138—146. https://doi. org/10.24151/1561-5405-2017-22-2-138-146

6. Dergez D., Bittner A., Schalko J., Schmid U., Low-stress and long-term stable a–SiN_x: H films deposited by ICP-PECVD. *Procedia Engineering*, 2014; 87: 100—103. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.392

7. Dinara S.M., Jana S.K., Ghosh S., Mukhopadhyay P., Kumar R., Chakraborty A., Biswas D., Bhattacharya S. Enhancement of two dimensional electron gas concentrations due to Si₃N₄ passivation on Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN heterostructure: strain and interface capacitance analysis. *AIP Advances*, 2015; 5(4): 047136-047136-11. https://doi.org/10.1063/1.4919098

8. Сейдман Л.А., Концевой Ю.А., Енишерлова К.Л., Миннебаев С.В. Пленки $\mathrm{SiN}_{\mathrm{x}},$ полученные методом PECVD, в качестве пассивации AlGaN/GaN HEMT. Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, 2020; (3 (258)): 22—33.

9. Enisherlova K.L., Temper E.M., Kolkovsky Y.V., Medvedev B.K., Kapilin S.A. The ALD films of Al₂O₃, SiNx, and SiON as passivation coatings in AlGaN/GaN HEMT. *Russ. Microelectron.*, 2020; 49(8): 603—611. https://doi.org/10.1134/ S106373972008003X

Картина изменения упругих напряжений и, как следствие, пьезополяризации в системе AlGaN/ GaN меняется так сильно, что практически исчезает положительный фиксированный заряд в анализируемой системе: $U_{\text{отс.}}$ стремится к нулю (см. рис. 2, кривая 3). Как видно из рис. 2 (кривые 4 и 5), дальнейшее увеличение продолжительности воздействия плазмы приводит, к возникновению уже отрицательного фиксированного заряда в системе диэлектрик/AlGaN/GaN из-за увеличения степени насыщения этой же дефектной области буферного слоя азотом: U_{отс} сдвигается в сторону положительных значений. При этом измеряемая емкость при прямой развертке меняется от 250 до 180 пФ практически при одинаковом наклоне С-V-кривых на участке перехода из обеднения в обогащение. При этом концентрация носителей в канале двумерного газа, например, при продолжительности воздействия плазмы 100 с уменьшается на порядок (см. рис. 4), а при увеличении продолжительности воздействия до 200 с падает до (6—7) · 10¹⁷ см⁻³. Кроме того, при непосредственном воздействии плазмы на поверхность гетероструктур не наблюдается восстановление значения измеряемой емкости (см. рис. 3, б) при изменении направления развертки управляющего напряжения и появляется гистерезис (рис. 3, а). На наш взгляд, это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае имеет место не только простое азотирование части буферного слоя, но и формирование в этом слое электрических активных дефектов, природа которых требует дальнейшего изучения.

Роль воздействия плазменной составляющей на процесс формирования пульсаций подтверждает эксперимент с подачей ВЧ-смещения на гетероструктуру в процессе непосредственного воздействия плазмой на ее поверхность. Активное воздействие азотной плазмы при этом резко возрастает из-за ускорения частиц азота к поверхности (энергия частиц плазмы значительно превышает 50 эВ). Это приводит, как видно из данных табл. 2, к резкому возрастанию количества осцилляций (см. рис. 5).

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, насколько сложными по своему воздействию на гетероструктуры являются PECVD процессы, а также подготовка поверхности к этому процессу и как малейшие изменения или нарушения в технологии могут повлиять на электрические параметры формируемых структур AlGaN/GaN с пассивирующими слоями. Кроме того, наличие наблюдаемых пульсаций тока, несмотря на очень низкие значения тока утечки, может, на наш взгляд, приводить к самым неожиданным эффектам при работе транзисторов, например, быть причиной низкочастотных шумов. 10. Берлин Е.В., Григорьев В.Ю., Сейдман Л.А. Индуктивные источники высокоплотной плазмы и их технологические применения. М.: Техносфера, 2018, 462 с.

11. Gweon G.H., Lim J.H., Hong S.P.,Yeom G.Y. Effect of DC bias voltage on the characteristics of low temperature silicon nitride films deposited by internal linear antenna inductively coupled plasma source. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010; 49(5R): 056505. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.056505

12. Kuiwei Geng , Ditao Chen, Quanbin Zhou, Hong Wang. AlGaN/GaN MIS-HEMT with PECVD SiN_x , SiON, SiO_2 as gate dielectric and passivation layer. *Electronics*, 2018; 7(12): 416. https://doi.org/10.3390/electronics7120416

13. Romero M.F., Jimenez A., Miguel–Sánchez J., Bra-ña A.F., González–Posada F., Cuerdo R., Calle F., Muñoz E. Effects of N₂ plasma pretreatment on the SiN passivation of AlGaN/GaN HEMT. *IEEE Electron Device Lett.*, 2008; 29(3): 209–211. https://doi.org/10.1109/LED.2008.915568

14. Meunier R. Optimization of the elaboration of insulating layers for the gate structures and the passivation of MIS–HEMT transistors on GaN: Dr. Diss. Université Paul Sabatier–Toulouse III, 2016, 154 p. https://hal.laas.fr/tel-01376016

15. Pletschen W., Kirste L., Cimalla V., Müller S., Himmerlich M., Krischok S., Ambacher O. Changes of electronic properties of AlGaN/GaN HEMTs by surface treatment. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2014, 1736. https://doi.org/10.1557/ opl.2014.937

16. Антонова И.В., Поляков В.И., Руковишников А.И., Мансуров В.Г., Журавлев К.С., Глубокие уровни и электронный транспорт в гетероструктурах AlGaN/GaN. Физика и техника полупроводников, 2008; 42(1): 53—59. https:// journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6484

17. Fu C., Lin Z., Cui P., Lv Y., Zhou Y., Dai G., Luan C., Liu H., Cheng A. The influence of the PCF scattering on the electrical properties of the AlGaN/AlN/GaN HEMTs after the Si_3N_4 surface passivation. *Appl. Phys. A*, 2018; 124(4): 1–10. https://doi. org/10.1007/s00339-018-1702-6

18. Liu S.C., Huang C.K., Chang C.H., Lin Y.C., Chen B.Y., Tsai S.P., Majlis B.Y., Dee C.F., Chang E.Y., Effective passivation with high-density positive fixed charges for GaN MIS-HEMTs. *IEEE J. Electron Devices Society*, 2017; 5(3): 170–174. https://doi. org/10.1109/JEDS.2017.2669100

19. Liu X., Wang X., Zhang Y., Wei K., Zheng Y., Kang X., Jiang H., Li J., Wang W., Wu X., Wang X. Insight into the nearconduction band states at the crystallized interface between GaN and SiN_x grown by low–pressure chemical vapor deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018; 10(25): 21721–21729. https://doi. org/10.1021/acsami.8b04694

20. Enisherlova K.L., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Rusak T.F., Gladysheva N.B., Razgulyaev I.I. AlGaN/GaN heterostructure study using Rutherford backscattering spectrometry. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2011; 5(4): 626—635. https://doi.org/10.1134/ S1027451011070093

21. Антонов А.В., Гавриленко В.И., Демидов Е.В., Звонков Б.Н., Ускова Е.А. Осцилляции тока при латеральном транспорте в гетероструктурах GaAs/InGaAs с квантовыми ямами. Физика и техника полупроводников, 2005; 39(1): 53—58. http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5699

22. Yoder P.D., Sridharan S., Graham S., Shen S.C., Ryou J.H., Dupuis R.D. Traveling dipole domains in AlGaN/GaN heterostructures and the direct generation of millimeter-wave oscillations. *Phys. Status Solidi C*, 2011; 8(7–8): 2285—2287. https://doi.org/10.1002/pssc.201001143

23. Eller B.S., Yang J., Nemanich R.J., Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGaN. J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2013; 31(5): 050807. https://doi.org/10.1116/1.4807904

24. Gustafson B. Resonant tunneling in laterally confined quantum structures. Lund University (Sweeden), 2001, 106 p. https://lup.lub.lu.se/record/41579

25. Dong Z., Hao R., Zhang Z., Cai C., Zhang B., Cheng Z. Impact of N-plasma treatment on the current collapse of AlGaN/GaN HEMTs. In: 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT). Guilin (China): IEEE, 2014, pp. 1—3. https://doi.org/10.1109/ ICSICT.2014.7021380

References

1. Chevtchenko S.A., Reshchikov M.A., Fan Q., Ni X., Moon Y.T., Baski A.A., Morkoç H. Study of SiN_x and SiO₂ passivation of GaN surfaces. J. Appl. Phys., 2007; 101(11): 113709. https://doi.org/10.1063/1.2740324

2. Liu Z.H., Ng G.I., Zhou H., Arulkumaran S., Maung Y.K.T. Reduced surface leakage current and trapping effects in AlGaN/GaN high electron mobility transistors on silicon with SiN/Al₂O₃ passivation. *Appl. Phys. Lett.*, 2011; 98(11): 113506. https://doi.org/10.1063/1.3567927

3. Jayanta Joglekar S. Surface and mechanical stress effects in AlGaN/GaN high electron mobility transistors. Thesis: Ph.D. Massachusetts Institute of Technology, 2017, 161 p. https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/111325

4. Osipov K.Y., Ostermay I., Brunner F., Würfl J., Tränkle G. Effect of external mechanical stress on DC performance and reliability of integrated E/D GaN HEMTs. *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 2018; 31(4): 419—425. https://doi.org/10.1109/ TSM.2018.2865106

5. Novak A.V., Novak V.R., Dedkova A.A., Gusev E.E. Dependence of mechanical stress in silicon nitride films on conditions of plasma–enhanced chemical vapor deposition. *Proc. of universities. Electronics*, 2017; 22(2): 138—146. (In Russ.). https:// doi.org/10.24151/1561-5405-2017-22-2-138-146

6. Dergez D., Bittner A., Schalko J., Schmid U., Lowstress and long-term stable $a-SiN_x$: H films deposited by ICP-PECVD. *Procedia Engineering*, 2014; 87: 100—103. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.392

7. Dinara S.M., Jana S.K., Ghosh S., Mukhopadhyay P., Kumar R., Chakraborty A., Biswas D., Bhattacharya S. Enhancement of two dimensional electron gas concentrations due to Si₃N₄ passivation on Al_{0.3}Ga_{0.7}N/GaN heterostructure: strain and interface capacitance analysis. *AIP Advances*, 2015; 5(4): 047136-047136-11. https://doi.org/10.1063/1.4919098

8. Seidman L.A., Enisherlova K.L., Koncevoy U.A., Minnebaev S.V., Jilnicov I.A. SiN_x films obtained by the PECVD metod as passivation of AlGaN/GaN HEMT. *Electronic engineering. Series 2. Semiconductor devices*, 2020; (3 (258)): 22—33. (In Russ.). http://j.pulsarnpp.ru/images/journal/issues/2020/3_258/ Seidman_str22.pdf

9. Enisherlova K.L., Temper E.M., Kolkovsky Y.V., Medvedev B.K., Kapilin S.A. The ALD films of Al₂O₃, SiNx, and SiON as passivation coatings in AlGaN/GaN HEMT. *Russ. Microelectron.*, 2020; 49(8): 603—611. https://doi.org/10.1134/S106373972008003X

10. Berlin E.V., Grigoriev V.Yu., Seidman L.A. *Induktivnye istochniki vysokoplotnoi plazmy i ikh tekhnologicheskie primeneniya* [Inductive sources of high-density plasma and their technological applications]. Moscow: Tekhnosfera, 2018, 462 p. (In Russ.)

11. Gweon G.H., Lim J.H., Hong S.P.,Yeom G.Y. Effect of DC bias voltage on the characteristics of low temperature silicon nitride films deposited by internal linear antenna inductively coupled plasma source. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010; 49(5R): 056505. https://doi.org/10.1143/JJAP.49.056505

12. Kuiwei Geng , Ditao Chen, Quanbin Zhou, Hong Wang. AlGaN/GaN MIS-HEMT with PECVD SiN_x , SiON, SiO_2 as gate dielectric and passivation layer. *Electronics*, 2018; 7(12): 416. https://doi.org/10.3390/electronics7120416

13. Romero M.F., Jimenez A., Miguel–Sánchez J., Braña A.F., González–Posada F., Cuerdo R., Calle F., Muñoz E. Effects of N_2 plasma pretreatment on the SiN passivation of AlGaN/GaN HEMT. IEEE Electron Device Lett., 2008; 29(3): 209—211. https://doi.org/10.1109/LED.2008.915568

14. Meunier R. Optimization of the elaboration of insulating layers for the gate structures and the passivation of MIS–HEMT transistors on GaN: Dr. Diss. Université Paul Sabatier–Toulouse III, 2016, 154 p. https://hal.laas.fr/tel-01376016

15. Pletschen W., Kirste L., Cimalla V., Müller S., Himmerlich M., Krischok S., Ambacher O. Changes of electronic properties of AlGaN/GaN HEMTs by surface treatment. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2014, 1736. https://doi.org/10.1557/ opl.2014.937

16. Antonova I.V., Mansurov V.G., Zhuravlev K.S., Polyakov V.I., Rukavishnikov A.I. Deep levels and electron transport in AlGaN/GaN heterostructures. *Semiconductors*, 2008; 42(1): 52—58. https://doi.org/10.1007/s11453-008-1007-z

17. Fu C., Lin Z., Cui P., Lv Y., Zhou Y., Dai G., Luan C., Liu H., Cheng A. The influence of the PCF scattering on the electrical properties of the AlGaN/AlN/GaN HEMTs after the Si_3N_4 surface passivation. *Appl. Phys. A*, 2018; 124(4): 1–10. https://doi.org/10.1007/s00339-018-1702-6

18. Liu S.C., Huang C.K., Chang C.H., Lin Y.C., Chen B.Y., Tsai S.P., Majlis B.Y., Dee C.F., Chang E.Y., Effective passivation with high-density positive fixed charges for GaN MIS-HEMTs. *IEEE J. Electron Devices Society*, 2017; 5(3): 170–174. https://doi. org/10.1109/JEDS.2017.2669100

19. Liu X., Wang X., Zhang Y., Wei K., Zheng Y., Kang X., Jiang H., Li J., Wang W., Wu X., Wang X. Insight into the nearconduction band states at the crystallized interface between GaN and SiN_x grown by low–pressure chemical vapor deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018; 10(25): 21721–21729. https://doi. org/10.1021/acsami.8b04694 20. Enisherlova K.L., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Rusak T.F., Gladysheva N.B., Razgulyaev I.I. AlGaN/GaN heterostructure study using Rutherford backscattering spectrometry. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2011; 5(4): 626—635. https://doi.org/10.1134/ S1027451011070093

21. Antonov A.V., Gavrilenko V.I., Demidov E.V., Zvonkov B.N., Uskova E.A. Current oscillations under lateral transport in GaAs/InGaAs quantum well heterostructures. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2005; 39(1): 53—58. (In Russ.). http:// journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5699

22. Yoder P.D., Sridharan S., Graham S., Shen S.C., Ryou J.H., Dupuis R.D. Traveling dipole domains in AlGaN/GaN heterostructures and the direct generation of millimeter–wave oscillations. *Phys. Status Solidi C*, 2011; 8(7–8): 2285—2287. https://doi.org/10.1002/pssc.201001143

23. Eller B.S., Yang J., Nemanich R.J., Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGaN. J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2013; 31(5): 050807. https://doi.org/10.1116/1.4807904

24. Gustafson B. Resonant tunneling in laterally confined quantum structures. Lund University (Sweeden), 2001, 106 p. https://lup.lub.lu.se/record/41579

25. Dong Z., Hao R., Zhang Z., Cai C., Zhang B., Cheng Z. Impact of N-plasma treatment on the current collapse of AlGaN/GaN HEMTs. In: 12th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT). Guilin (China): IEEE, 2014, pp. 1—3. https://doi.org/10.1109/ ICSICT.2014.7021380

Информация об авторах / Information about the authors

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, начальник лаборатории, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Сейдман Лев Александрович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия; e-mail: seid1@yandex.ru

Темпер Элла Моисеевна — старший научный сотрудник, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

Концевой Юлий Абрамович — доктортехн. наук, профессор, главный научный сотрудник, АО «НПП «Пульсар», Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия; e-mail: kontsevoy@ pulsarnpp.ru Kira L. Enisherlova — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory, JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy proezd, Moscow 105187, Russia; e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Lev A. Seidman — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy proezd, Moscow 105187, Russia; e-mail: seid1@yandex.ru

Ella M. Temper — Senior Researcher, JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy proezd, Moscow 105187, Russia

Yuliy A. Kontsevoy — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Professor, kontsevoy@pulsarnpp.ru; JSC "S&PE "Pulsar", 27 Okruzhnoy proezd, Moscow 105187, Russia; e-mail: kontsevoy@pulsarnpp. ru

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 119—130. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-119-130

УДК 621.315.592

Исследование влияния кратковременного воздействия кислородной и водородной плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова

© 2021 г. Н. М. Томпакова^{1,,,,} А. А. Полисан²

¹ Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, ул. Сатпаева, д. 22А, Алма–Ата, 050013, Казахстан

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

⊠Автор для переписки: nazgulyai@mail.ru

Аннотация. Современные технологии не обходятся без производства тонких пленок диоксида олова, которые наиболее широко применяются в основном в трех областях: в качестве прозрачных электродов, катализаторов и твердотельных сенсоров различных газов. Применение их в качестве прозрачных электродов связано с высоким коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне, а также с их низким удельным электрическим сопротивлением. Рассмотрено влияние кратковременного воздействия плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова, полученных из раствора пятиводного тетрахлорида олова в 97%–ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Выявлен линейный характер зависимости толщины пленок диоксида олова SnO₂ от концентрации раствора и количества нанесенных слоев. Обнаружено уменьшение электрического сопротивления пленок с повышением концентрации исходного раствора и увеличением количества слоев. Показано, что обработка пленок SnO₂ водородной плазмой позволяет снизить их электрическое сопротивление без уменьшения прозрачности. Обработка кислородной плазмой снижает прозрачность пленок SnO₂, а сопротивление пленок увеличивается с увеличением длительности такой обработки.

Ключевые слова: тонкие пленки олова, сопротивление пленок, обработка плазмой, оптические свойства пленок

Для цитирования: Томпакова Н.М., Полисан А.А. Исследование влияния кратковременного воздействия кислородной и водородной плазмы на состав и структуру тонких пленок диоксида олова. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 119—130. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2021-2-119-130

Investigation of the effect of short-term exposure of oxygen and hydrogen plasma on the composition and structure of thin tin dioxide films

N. M. Tompakova^{1, \Box}, A. A. Polisan²

¹ Satbayev University, 22A Satpayev Str., Alma–Ata 050013, Kazakhstan

² National Research Technological University MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

[™]Corresponding author:nazgulyai@mail.ru

Abstract. Modern technologies cannot do without the production of thin films of tin dioxide, which are most widely used mainly in three areas: as transparent electrodes, catalysts, and solid–state sensors of various gases. Their use as transparent electrodes is associated with a high transmittance of tin dioxide layers in the optical range, as well as with their low electrical resistivity. The effect of short–term exposure to plasma on the composition and structure of thin films of tin dioxide obtained from a solution of pentahydrate tin tetrachloride in 97 % ethanol with different concentrations of tin ions is considered. A linear character of the dependence of the thickness of the tin dioxide SnO₂ films on the concentration of the solution and the number of deposited layers is revealed. A decrease in the electrical resistance of the films with an increase in the concentration of the initial solution and an increase in the number of layers was found. It is shown that the treatment of SnO₂ films with hydrogen plasma makes it possible to reduce their electrical resistance of the films without decreasing the transparency. Treatment with oxygen plasma reduces the transparency of the SnO₂ films, and the resistance of the films increases with an increase in the duration of such treatment.

Keywords: thin tin films, film resistance, plasma treatment, optical properties of films

For citation: Tompakova N.M., Polisan A.A. Investigation of the effect of short-term exposure of oxygen and hydrogen plasma on the composition and structure of thin tin dioxide films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 119—130. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2021-2-119-130

Введение

Современные технологии не обходятся без производства тонких пленок диоксида олова, которые наиболее широко применяются в основном в трех областях: в качестве прозрачных электродов, катализаторов и твердотельных сенсоров различных газов [1, 2]. Применение их в качестве прозрачных электродов связано с высоким коэффициентом пропускания слоев диоксида олова в оптическом диапазоне, а также с их низким удельным электрическим сопротивлением.

Среди различных методов, используемых для повышения функциональных свойств слоев оксидов металлов, особый интерес представляет обработка их плазмой. Анализ изменений, наблюдаемых в оптических параметрах и структурных характеристиках диоксида олова после плазменной обработки, позволяет лучше понять динамику изменений физических и структурных свойств тонких пленок диоксида олова. Как известно, методика получения пленок диоксида олова существенно влияет практически на все их характеристики [3—5]. Отличительными характеристиками пленок, полученных с использованием различных методов, являются изначально состав синтезированной пленки и ее стехиометрия, которые оказывают сильное влияние на свойства пленки как после осаждения, так и после обработки.

Цель работы — исследование влияния кратковременного воздействия плазмы на состав, структуру и свойства тонких пленок диоксида олова, полученных из раствора пятиводного тетрахлорида олова (SnCl₄ \cdot 5H₂O) в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова.

Образцы и методы исследования

Была приготовлена серия растворов пятиводного тетрахлорида олова в 97%-ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Растворы наносили на подложки (предметные стекла размером $76 \times 26 \times 1$ мм³) модифицированным методом окунания. Пленку наносили в несколько этапов на одну сторону подложки. После нанесения образцы сушили на воздухе не менее 30 мин, затем отжигали в муфельной печи при 400 °C в течение 15 мин.

Полученные образцы пленок SnO₂ подвергали кратковременному воздействию кислородной и водородной плазмы. Образцы пленок, которые затем подвергали воздействию кислородной плазмы, получали из растворов с концентрацией ионов олова 0,08, 0,11 и 0,14 моль/л. Обработку кислородной плазмой проводили в кварцевой трубке. Кислород был получен пиролитическим разложением перманганата калия. Плазменную обработку осуществляли при давлении 6,5 Па и мощности ~ 20 Вт. Частота колебаний, создаваемых генератором, составляла 27,12 ± 0,6 % МГц. Температура образцов во время обработки не превышала 100 °С. Время обработки составляло 30 и 60 с. Для того, чтобы избежать уменьшения коэффициента пропускания пленок при обработке кислородной плазмой, контролировали спектры пропускания тонких пленок SnO₂ после каждого шага обработки.

Образцы пленок, которые затем подвергали воздействию водородной плазмы, получали из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л. Обработку водородной плазмой также проводили в кварцевой трубе. Водород получали путем электролиза воды. Для очистки от паров воды водород пропускали через нагретый платиновый фильтр. Обработку водородной плазмой осуществляли при давлении 6,5 Па. Мощность плазмы составляла ~ 20 Вт, частота колебаний, создаваемых генератором, — 27,12 МГц \pm 0,6 %. Температура образцов при обработке не превышала 100 °C. Время обработки составляло 3, 6 и 9 мин. После обработки тонких пленок SnO₂ водородной плазмой проводили спектрофотометрический анализ образцов.

Электрическое сопротивление пленок определяли двухзондовым методом по 10 измерениям на разных участках образцов. Коэффициент Стьюдента для 10 измерений при надежности 0,95 составляет 2,262. Погрешность рассчитывали по формуле

$$\Delta \overline{A} = t_{y,n-1} \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (A_i - \overline{A})^2}}{\sqrt{n}}$$

где $\Delta \overline{A}$ — абсолютная погрешность измерений; $t_{\chi n^{-1}}$ — коэффициент Стьюдента; A_i — значение i—го измерения; \overline{A} — среднеарифметическое значение; n — число измерений.

Спектры пропускания пленок измеряли на двулучевых спектрофотометрах СФ-256 УВИ (длина волны 190—1100 нм) и СФ-256 БИК (длина волны 1000—2500 нм). Структуру поверхности пленок изучали с помощью оптического микроскопа МПЭ–11. Для вывода данных на персональный компьютер использовали телевизионную камеру для микроскопа VEC–535.

Пленки SnO_2 также исследовали методом рентгеновской дифрактометрии сразу после нанесения и после обработки в плазме в течение разного времени.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания пленок SnO₂, полученных при различных концентрациях пленкообразующего раствора, после нанесения и после обработки в кислородной плазме в течение 30 и 60 с.

Из рис. 1 видно, что воздействие кислородной плазмы на прозрачность пленок SnO_2 зависит от концентрации ионов олова в пленкообразующей системе. После обработки кислородной плазмой пленок, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, прозрачность увеличилась на 3—5 % в видимой область спектра (см. рис. 1, а). Обработка в течение 30 с в кислородной плазме пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, привела к увеличению прозрачности в видимой области спектра на 1—3 %. Увеличение длительности обработки до 60 с вызвало уменьшение прозрачности в видимой области спектра и увеличение в длинноволновой части спектра. Прозрачность образцов, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л, уменьшалась с увеличением длительности обработки [6-8].

В табл. 1 приведены средние значения электрического сопротивления исследуемых пленок. Как видно из табл. 1, электрическое сопротивление пленок вне зависимости от концентрации ионов олова в пленкообразующем растворе уменьшается с увеличением длительности обработки кислородной плазмой. Обработка кислородной плазмой должна приводить к увеличению электрического сопротивления пленок за счет заполнения вакансий кислорода. Однако на практике наблюдается обратная картина. Механизм этого явления нуждается в дальнейшем изучении [9—12].

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок SnO₂, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, после обработки в кислородной плазме. На рис. 2 наблюдается участок с четкими очертаниями, по контуру которого видны трещины.

На поверхности пленки, полученной из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, сформировались блисте-



Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок SnO₂ с различной концентрацией пленкообразующего раствора: *a* — 0,08 моль/л; *б* — 0,11; *в* — 0,14; (*1* — стеклянная подложка; *2* — пленка после нанесения; *3* — пленка после 30 с обработки кислородной плазмой; *4* — пленка после 60 с обработки кислородной плазмой)

Fig. 1. Transmission spectra of SnO₂ thin films with different concentrations of the film–forming solution: (a) 0.08 mol/L; (b) 0.11;
 (b) 0.14; (1) glass substrate; (2) film after application; (3) film after 30 s treatment with oxygen plasma; (4) film after 60 s treatment with oxygen plasma

Таблица 1

ры (пузырьки). Присутствие паров растворителя и продуктов реакции на границе пленка—подложка приводит к формированию «пузырьков» в еще гелеобразной пленке [13—16]. Во время отжига гелеобразная пленка переходит в керамику, и образовавшиеся блистеры затвердевают.

На рис. 3 изображена поверхность пленок SnO₂ (0,14 моль/л) до и после обработки кислородной плазмой. Из рис. 3 видно, что после обработки кислородной плазмой появились участки поверхности, с которых под воздействием плазмы верхний слой откололся. Под верхним слоем обнаружилась ячеистая структура (см. рис. 3, б).

Рентгеноструктурный анализ показал уменьшение интенсивности отражений при обработке в течение 60 с в кислородной плазме для всех исследованных образцов. Из рис. 4 видно, что с увеличением длительности обработки кислородной плазмой интенсивность отражений от всех наблюдаемых плоскостей уменьшается. После обработки в кислородной плазме в течение 60 с отражение от плоскости с индексами Миллера (211) идентифицировать не удалось. Воздействие плазмы привело к разрушению кристаллитов в пленке [17, 18].

На рис. 5. представлены фотографии поверхности тонкой пленки SnO₂, полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л, до и после обработки в водородной плазме. Как видно из рис. 5, изменения происходят после обработки в водородной плазме в течение 9 мин. На поверхности образца наблюдаются темные вкрапления размером менее 5 мкм (см. рис. 5, *г*, выделены цветными линиями). Структура поверхности пленок, полученных из растворов с концентрацией ионов

Электрическое сопротивление исследуемых пленок

Electrical resistance of the investigated films

Концентрация пленкообразу- ющего раство- ра, моль/л	Электрическое сопротивление, кОм				
	Без обработки	30 с в О ⁺ – плазме	60 с в О ⁺ – плазме		
0,08	2240 ± 427	1550 ± 146	226 ± 47		
0,11	1867 ± 374	1180 ± 102	278 ± 61		
0,14	3255 ± 858	1310 ± 151	159 ± 17		



- Рис. 2. СЭМ–изображение поверхности пленки SnO₂, полученной из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, после обработки в кислородной плазме в течение 60 с
- Fig. 2. SEM image of the surface of the SnO_2 film obtained from the $SnCl_4$ /EtOH film–forming system with a tin ion concentration of 0.08 mol/L, after treatment in oxygen plasma for 60 s



Рис. 3. СЭМ–изображения поверхности пленок SnO₂, полученных из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л:

а — после нанесения пленки; б — после 60 с обработки в кислородной плазме

Fig. 3. SEM images of the surface of SnO₂ films obtained from the SnCl₄/EtOH film–forming system with a tin ion concentration of 0.14 mol/L: (a) after applying the film; (b) after 60 s treatment in oxygen plasma





a — после нанесения; б, в — после обработки в кислородной плазме в течение 30 и 60 с соответственно Fig. 4. X–ray diffraction patterns of SnO₂ films: (a) after application; (б, в) after treatment in oxygen plasma for 30 and 60 s, respectively

олова 0,12 и 0,2 моль/л без обработки и при обработке водородной плазмой в течение 3 и 6 мин, аналогична структуре пленок, приведенной на рис. 5.

На рис. 6 представлены фотографии поверхности пленок SnO₂, полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л после обработки водородной плазмой в течение 9 мин. Из рис. 6, *a*, видно, что на поверхности образца, полученного из растворов с концентрацией 0,12 моль/л, присутствуют вкрапления квадратной формы размером до 15 мкм (выделены цветными линиями). На поверхности образцов, полученных из растворов с концентрацией 0,16 и 0,2 моль/л, наблюдаются темные вкрапления круглой формы (см. рис. 6, б и *в*). Следует отметить, что на поверхности образца, полученного из раствора с концентрацией 0,2 моль/л, таких вкраплений меньше [6, 19, 20].

После нанесения пленок SnO₂ и их обработки водородной плазмой снимали спектры пропускания (рис. 7). Как видно из рис. 7, на спектрах пропускания пленок, полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12, 0,16 и 0,2 моль/л (рис. 7, а-е, кривая 2) присутствуют слабо выраженные интерференционные пики. Прозрачность образцов в видимой области спектра составляла 85—90 %. Обработка тонких пленок SnO₂ водородной плазмой в течение 3 мин. (рис. 7, а и в, кривая 3) приводит к уменьшению прозрачности на 0,5—2 % для образцов, полученных из растворов с концентрацией ионов олова 0,12 и 0,2 моль/л. Прозрачность образца, полученного из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л, уменьшилась на 3 % в видимой области спектра. Дальнейшее увеличение длительности воздействия водородной плазмы до 6 и 9 мин. приводит к умень-



- Рис. 5. Микрофотографии поверхности пленки SnO₂, полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л:
- а без обработки; б—г после обработки в водородной плазме в течение 3, 6 и 9 мин соответственно
- Fig. 5. Micrographs of the surface of the SnO₂ film obtained from a film–forming solution with a tin ion concentration of 0.16 mol/L: (a) without processing; (δ -r) after treatment in hydrogen plasma for 3, 6, and 9 minutes, respectively





Рис. 7. Спектры пропускания тонких пленок SnO₂, полученных из растворов с различной концентрацией ионов олова, моль/л: *a* — 0,12; *б* — 0,16; *в* — 0,2; (*1* — стеклянная подложка; *2* — пленка SnO₂ после нанесения; *3*—5 — пленки после обработки водородной плазмой в течение 3, 6 и 9 мин., соответственно)

Fig. 7. Transmission spectra of SnO₂ thin films obtained from solutions with different concentrations of tin ions, mol/L: (a) 0.12;
(b) 0.16; (b) 0.2; (1) glass substrate; (2) SnO₂ film after application; (3-5) films after treatment with hydrogen plasma for 3, 6, and 9 minutes, respectively

шению прозрачности пленок на 0,5—1,0 % (рис. 7, *a*—*b*, кривые 4 и 5). В длинноволновой области спектра прозрачность пленок, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, изменяется в пределах точности измерений.

По имеющимся интерференционным пикам были рассчитаны толщина пленки, коэффициент экстинкции, коэффициент преломления пленки и коэффициент поглощения. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2 после обработки водородной плазмой в течение 3 мин. толщина пленки увеличилась, вероятно, за счет уменьшения плотности. Произошло увеличение коэффициента поглощения. Как отмечалось ранее [10—12], водород, являясь восстановителем и находясь в химически активном (ионизированном) состоянии, восстанавливает часть молекул SnO₂ до SnO:

 $SnO_2 + 4H^+ \rightarrow SnO + 2H_2O.$

Образующийся в результате реакции оксид олова (SnO) обладает черно-синим или коричневаточерным цветом. Образование молекул SnO приводит к снижению прозрачности (см. рис. 8).

Восстановление диоксида олова до металлического олова маловероятно из-за отсутствия уменьшения коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра. Исходя из теоретических соображений, обработка кислородной плазмой приводит к заполнению вакансий кислорода, что и вызывает увеличение поверхностного сопротивления пленок диоксида олова. Сопротивление пленок без обработки зависит от концентрации пленкообразующеого Таблица 2

Параметры пленок, рассчитанные из спектров пропускания

Film parameters calculated from transmission spectra

Параметр пленки	Без обработки	3 мин. в Н ⁺ плазме
Толщина пленки, нм	158,8	168,5
Коэффициент экстинкции	0,021	0,024
Коэффициент преломления пленки	1,669	1,632
Коэффициент поглощения пленки	$4,978 \cdot 10^{3}$	$5,402 \cdot 10^{3}$

раствора. Пленки, полученные из растворов с меньшей концентрацией, обладают меньшей толщиной, что приводит к увеличению сопротивления образца. Обработка водородной плазмой в течение 3 мин привела к уменьшению сопротивления образцов, примерно в 1,5 раза, за счет увеличения кислородных вакансий под воздействием водородной плазмы.

Обработка в водородной плазме в течение 6 мин привела к дальнейшему снижению сопротивления. Например, сопротивление пленок, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, уменьшилось в 1,2 раза. Происходит дальнейшее увеличение кислородных вакансий под воздействием плазмы, однако, образуется аморфная и кристаллическая фаза SnO. Оксид олова SnO это полупроводник p- или n-типа проводимости в зависимости от условий получения, но с большим, чем у SnO₂, сопротивлением. Обработка в течение 9 мин в водородной плазме обусловила увеличение сопротивления, вероятно, за счет разрушений кристаллитов SnO_2 .

На рис. 8 приведено изменение прозрачности пленок в зависимости от длительности воздействия водородной плазмы при длине волны 550 нм.

Как видно из рис. 8, кривая 1, прозрачность пленки, полученной из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л, меняется с 90,1 до 87,4 %. Прозрачность остальных образцов сильнее зависит от длительности воздействия водородной плазмы [21—23]. Прозрачность образца, полученного из раствора с концентрацией ионов олова 0,2 моль/л, меняется с 88,0 до 84,2 %. Наибольшее воздействие водородная плазма оказала на пленку, полученную из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л. Ее прозрачность (при $\lambda = 550$ нм) меняется от 89,5 до 81.3 %. Количество, образованных на поверхности образцов черных вкраплений SnO (см. рис. 9) влияет на прозрачность пленок. Наибольшее количество таких вкраплений наблюдалось на поверхности образцов, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,16 моль/л: прозрачность этого образца снизилась на 8,2 %. Наименьшее — на поверхности образцов, полученных из раствора с концентрацией ионов олова 0,12 моль/л: прозрачность снизилась на 2,7 %.

На рис. 9 представлена рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки SnO₂, полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией 0,36 моль/л.

Из рис. 9 видно, что полученный спектр имеет высокий уровень шума. Наблюдается гало с максимумом на 20-25°, соответствующее аморфной составляющей. Пики от исследуемой тонкой пленки лишь слегка угадываются. Для выделения сигнала был использован способ повышения уровня (отношения) сигнал-шум при применении «принципа затухания помехи», заключающийся в синхронизации частотно-временных элементов входного сигнала и затем суммирования всех частотно-временных элементов входного сигнала, сформированных на передающей стороне, для которых частотно-временные параметры реализации шума, принимаемого с сигналом в одной и той же полосе, должны удовлетворять условиям независимости для случайных величин [14].

Однако выделение сигнала отраженных рентгеновских лучей от кристаллов размером менее 100 нм не произошло. Выделить сигнал отраженных рентгеновских лучей от кристаллов размером порядка 5 нм на аморфной подложке возможно при использовании фотографического метода регистрации сигнала, малом угле наклона (5°) рентгеновского излучения и экспозиции образцов в течение 35 ч [15]. Для этого необходимо специфическое рентгеновское оборудование и длительная экспозиция. Уменьшение времени экспозиции дает способ [16],



Рис. 8. Пропускание при длине волны 550 нм пленок SnO₂, полученных из растворов с различной концентрацией ионов олова, моль/л: 1 — 0,12; 2 — 0,16; 3 — 0,2

Fig. 8. Transmission at a wavelength of 550 nm for SnO_2 films obtained from solutions with different concentrations of tin ions, mol/L: (1) 0.12; (2) 0.16; (3) 0.2



Рис. 9. Рентгеновская дифрактограмма тонкой пленки SnO₂, полученной из пленкообразующего раствора с концентрацией 0,36 моль/л на стеклянной подложке

Fig. 9. X–ray diffraction pattern of a thin SnO_2 film obtained from a film–forming solution with a concentration of 0.36 mol/L on a glass substrate

основанный на том, что полезный сигнал выделяют из шума путем сочетания двух действий: накопление отклонений от среднего значения спектра вдоль спектра (горизонтальное накопление) и усреднение спектра по времени (вертикальное накопление). Способ позволяет достигнуть того же отношения сигнал/шум, что и используемый в спектроскопии магнитного резонанса стандартный способ усреднения по времени (вертикального накопления спектра), за время, примерно на два порядка меньшее [24]. Однако может иметь место существенное искажение формы сигнала при исследовании нанообъектов на аморфных или поликристаллических







подложках из-за низкого отношения сигнал/шум и наличия искажающего фонового сигнала. Кроме того, исходный сигнал в результате накопления по горизонтали получается в интегральной форме, т. е. в виде сигнала поглощения, что в ряде случаев представляет существенные неудобства для анализа [6, 25]. В данной работе осуществлялось снятие спектра пустой подложки, накопление фонового сигнала вдоль спектра на интервале, ограниченном параметром порядка. Далее проводилось вычитание накопленного сигнала подложки, от накопленного сигнала подложки с тонкой пленкой SnO₂. На рис. 10 представлены исходный сигнал и накопленный спектр от стеклянной подложки.

Из рис. 10, *а* видно, что наблюдаемый широкий пик с вершиной на 20—25°, соответствующий

300

250

200

150

100

50

0

20

30

40

60

50

20, град.

Ň



аморфной составляющей, принадлежит стеклянной подложке. Из рис. 10, б видно, что уровень белого шума значительно уменьшен. Накопление вдоль спектра — в соответствии с правилом Si =

 $=rac{1}{(2n+1)}{\displaystyle\sum}_{i=n}^{i+n}X_{j}$. При этом белый шум уменьшает-

ся в $\sqrt{2n+1}$ раз. Параметр порядка, в данном случае, составлял n = 50.

На рис. 11 приведен накопленный сигнал от тонкой пленки SnO_2 на стеклянной подложке и спектр, после вычитания накопленного сигнала подложки, от накопленного сигнала подложки с тонкой пленкой.

Из рис. 11, б видно, что уровень белого шума значительно уменьшен. Однако анализ кристалло-



Рис. 11. Сигнал от тонкой пленки SnO₂ на стеклянной подложке: *a* — накопленный сигнал; б — после вычитания сигнала подложки Fig. 11. Signal from a thin film of SnO₂ on a glass substrate: (*a*) accumulated signal; (б) after subtraction of the substrate signal

80

70

графических плоскостей исследуемого образца затруднителен. Как видно из рис. 11, б сигнал от тонкой пленки SnO₂ выделен в достаточной мере и может быть проанализирован. На рис. 11, б видны четыре пика на углах $2\theta = 26,6^{\circ}, 33,9^{\circ}, 37,8^{\circ}$ и $51,7^{\circ}$, соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей SnO₂(110), SnO₂(101), SnO₂(200) и SnO₂(211) соответственно. Это показывает возможность увеличения отношения сигнал/шум для спектров от тонких (нанометровой толщины) пленок SnO₂-на аморфных или поликристаллических подложках, с использованием методик, изложенных в работах [5, 6, 26, 27].

Заключение

Кислородная и водородная плазмы оказывают большее воздействие на пленки SnO₂, полученные из раствора пятиводного тетрахлорида олова в 97%ном этаноле с различной концентрацией ионов олова. Возможно, это связано с большей пористостью образца и, следовательно, с увеличением поверхности соприкосновений ионизированных газов с материалом пленки. После обработки кислородной плазмой пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,08 моль/л, прозрачность увеличилась на 3-5 % в видимой область спектра. Обработка в течение 30 с в кислородной плазме пленок, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,11 моль/л, привела к увеличению прозрачности в видимой области спектра на 1—3 %. Увеличение длительности обработки до 60 с вызвало уменьшение прозрачности в видимой области спектра и увеличение в длинноволновой части спектра. Прозрачность образцов, полученных из пленкообразующей системы с концентрацией ионов олова 0,14 моль/л, уменьшалась с увеличением длительности обработки.

Предполагается, что под воздействием восстановительных свойств водородной плазмы происходит образование оксида олова, Восстановление диоксида олова до металлического олова маловероятно из-за отсутствия уменьшения коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра. Обработка водородной плазмой в течение 3 мин привела к уменьшению сопротивления образцов примерно в 1,5 раза за счет увеличения кислородных вакансий под воздействием водородной плазмы. Обработка в водородной плазме в течение 6 мин приводит к дальнейшему снижению сопротивления из-за образования аморфной и кристаллической фаз оксида олова SnO, обладающего большим, чем у SnO₂ сопротивлением. Обработка в течение 9 мин в водородной плазме приводит к увеличению сопротивления, вероятно, за счет разрушений кристаллитов SnO₂. Уменьшение сопротивления тонких пленок SnO2 после обработки в водородной плазме в

течение 3 мин без значительного уменьшения прозрачности способствует применению слоев диоксида олова в качестве прозрачных электродов.

Библиографический список

1. Lee S.Y., Cho S.H., Cho Y.S., Kim S.J., Kim S.H. Carbon black and titanium interlayers between zinc oxide photo electrode and fluorine-doped tin oxide for dye-sensitized solar cells. *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2019; 19(7): 4260—4264. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16269

2. Demir E., Aydin M., Arie A.A., Demir–Cakan R. Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium–ion batteries. *J. Alloys and Compounds*. 2019; 788: 1093—1102. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.264

3. Park B.E., Park J., Lee S., Lee S., Kim W.H., Kim H. Phase–controlled synthesis of SnO_x thin films by atomic layer deposition and post–treatment. *Applied Surface Science*. 2019; 480: 472—477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.013

4. Tompakova N.M., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Grushevskaya E.A., Mit' K.A., Fedosimova A.I. Influence of hydrogen plasma on SnO₂ thin films. *Materials To-day: Proceedings.* 2020; 25(1): 83—87. https://doi.org/10.1016/j. matpr.2019.12.053

5. Kiliç C., Zunger A. Observation of solitary elastic surface pulses. *Physical Review Letters*. 2002; 88: 076104–2—076104–4.

6. Томпакова Н.М., Дмитриева Е.А., Грушевская Е.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Мухамедшина Д.М., Мить К.А. Влияние трехминутной обработки водородной плазмой на структуру и свойства тонких пленок SnO₂. Вестник КазГу. Сер. физическая. 2019; 71(4): 67—74. https://doi.org/10.26577/ RCPh-2019-i4-9

7. Fedosimova A.I., Baytimbetova B.A., Dmitrieva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliev A.T. Noise alignment for thin SnO₂ films. XX International Sol–Gel Conference, The Next Generation. St. Petersburg (Russia); 2019: 457.

8. Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Грушевская Е.А., Мурзалинов Д.О., Серикканов А.С., Томпакова Н.М., Федосимова А.И. Влияние трехминутного воздействия кислородной плазмы на свойства пленок оксида олова. Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ». Алматы (Казахстан); 2020: 197.

9. Cui H.T., Zheng Z.Q. Electrically conductive $TiO_2/$ indium tin oxide coated glass substrates with high visible light transparency prepared by an electrodeposition method. *Thin Solid Films*. 2019; 691: 137612. https://doi.org/10.1016/j. tsf.2019.137612

10. Mohammad T., Kumar V., Dutta V. Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application. *Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures.* 2020; 117: 113793. https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113793

11. Ozen Y., Candan I. SnO₂ interlayer effects on the inverted polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*. 2020; 740: 137078. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137078

12. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface science*. 2005; 79: 47—154. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002

13. Zhang R.Y., Zhu F.F., Dong Y., Wu X.M., Sun Y.H., Zhang D.R., Zhang T., Han M.L. Function promotion of SO_4^{2-}/Al_2O_3 -SnO₂ catalyst for biodiesel production from sewage sludge. *Renewable Energy*. 2020; 147(1): 275–283. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.141

14. Chen Z., Fan T.T., Zhang Y.Q., Xiao J., Gao M.R., Duan N.Q., Zhang J. Zhang J., Li J.–H., Liu Q., Yi X., Luo J.–L. Wavy SnO₂ catalyzed simultaneous reinforcement of carbon dioxide adsorption and activation towards electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH. *Applied Catalysis B–environmental.* 2020; 261: 118243. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

15. Zhang B., Wang Y., Zhang J., Chen S., Sun L. Well– dispersed SnO_2 nanocrystals on n-doped carbon nanowires as efficient electrocatalysts for carbon dioxide reduction. *Journal* of Energy chemistry. 2020; 41: 7—14. https://doi.org/ 10.1016/j. jechem.2019.04.022

16. Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliev A.T. sensitivity to ethanol vapour of thin films SnO₂ doped with fluorine. *Eurasian Chemico–Technological Journal*. 2019; 21(1): 13—17. https://doi.org/10.18321/ectj781

17. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Lebedev I.A., Girina I.I., Fedosimova A.I., Grushevskya E.A. Doping of fluorine of tin dioxide films synthesized by sol-gel method. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (series of geology and technical sciences)*. 2019; 433(1): 73—79. https://doi.org/10.32014/2019.2518-170x.9

18. Manikandan V., Petrila I., Vigneselvan S., Mane R.S., Vasile B., Dharmavarapu R., Lundgaard S., Juodkazis S., Chandrasekaran J. A reliable chemiresistive sensor of nickeldoped tin oxide (Ni–SnO₂) for sensing carbon dioxide gas and humidity. *RSC Advances*. 2020; 10(7): 3796—3804. https://doi. org/10.1039/c9ra09579a

19. Somjaijaroen N., Sakdanuphab R., Chanlek N., Chirawatkul P., Sakulkalavek A. Simultaneous O_2 plasma and thermal treatment for improved surface conductivity of Cu–doped sno₂ films. *vacuum*. 2019; 166: 212—217. https://doi.org/10.1016/j. vacuum.2019.05.017

20. Stuckert E.P., Fisher E.R. Ar/O_2 and H_2O plasma surface modification of SnO_2 nanomaterials to increase surface oxidation. Sensors and Actuators B: Chemical. 2015; 208: 379–388. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.049

21. Seo H.B., Bae B.S., Bang H.I., Yun E.J. Effects of plasma treatment on the composition and phase changes of sputter-deposited SnO_x thin films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020; 20(1): 197—205. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17225

22. Neeraj K.M., Kumar Ch., Kumar A., Kumar M., Chaudhary P., Rajeev Singh. Structural and optical properties of SnO₂–Al₂O₃ nanocomposite synthesized via sol–gel route. *Materials science–poland.* 2015; 33(4): 714—718. https://doi.org/10.1515/msp-2015-0101

23. Ярмонов А.Н., Ларионов Д.Д., Яхиханов Р.Р. Получение оптически прозрачных токопроводящих покрытий термическим испарением. Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015; 17(2(4)): 936—939.

24. Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A. The effect of NH_4F and NH_4OH on the structure and physical properties of thin SnO_2 films synthesized by the sol-gel method. *Glass Physics and Chemistry*. 2014; 40(1): 31—36. https://doi.org/10.1134/s1087659614010076

25. Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Mit' K.A., Serikkanov A.S. Influence of plasma treatment on physical properties of thin SnO₂ films obtained from SnCl₄ solutions with additions of NH₄F and NH₄OH. *Eurasian Chemico– Technological Journal*. 2019; 21: 57—61. https://doi.org/10.18321/ ectj791

26. Грушевская Е.А., Дмитриева Е.А., Лебедев И.А., Рябикин Ю.А., Темиралиев А.Т., Федосимова А.И. Способ увеличения отношения сигнал/шум в ЭПР спектроскопии. Вестник КазНУ. 2018; (2): 76—82.

27. Zhukov R.N., Kiselev D.A., Shcherbachev K.D., Voronova M.I., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Chichkov M.V., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Synthesis and nanoscale characterization of LiNbO₃ thin films deposited on Al_2O_3 substrate by RF magnetron sputtering under electric field. J. of Nano- and Electronic Physics. 2017; 8(4): 04025. https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04025

References

1. Lee S.Y., Cho S.H., Cho Y.S., Kim S.J., Kim S.H. Carbon black and titanium interlayers between zinc oxide photo electrode and fluorine-doped tin oxide for dye-sensitized solar cells. *J. Nanoscience and Nanotechnology.* 2019; 19(7): 4260—4264. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16269

2. Demir E., Aydin M., Arie A.A., Demir–Cakan R. Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium–ion batteries. *J. Alloys and Compounds*. 2019; 788: 1093—1102. https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2019.02.264

3. Park B.E., Park J., Lee S., Lee S., Kim W.H., Kim H. Phase–controlled synthesis of SnO_x thin films by atomic layer deposition and post–treatment. *Applied Surface Science*. 2019; 480: 472—477. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.013

4. Tompakova N.M., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Grushevskaya E.A., Mit' K.A., Fedosimova A.I. Influence of hydrogen plasma on SnO₂ thin films. *Materials Today: Proceedings.* 2020; 25(1): 83—87. https://doi.org/10.1016/j. matpr.2019.12.053

5. Kiliç C., Zunger A. Observation of solitary elastic surface pulses. *Physical Review Letters*. 2002; 88: 076104–2—076104–4.

6. Tompakova N.M., Dmitriyeva E.A., Grushevskaya E.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A. Effect of three-minute hydrogen plasma treatment on the structure and properties of SnO2 thin films. *Recent Contributions to Physics*. 2019; 71(4): 67—74. (In Russ.). https://doi.org/10.26577/ RCPh-2019-i4-9

7. Fedosimova A.I., Baytimbetova B.A., Dmitrieva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliev A.T. Noise alignment for thin SnO₂ films. XX International Sol–Gel Conference, The Next Generation. St. Petersburg (Russia); 2019: 457.

8. Dmitrieva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Murzalinov D.O., Serikkanov A.S., Tompakova N.M., Fedosimova A.I. The effect of three-minute exposure of oxygen plasma on the properties of tin oxide films. *Materials of the international scientific conference of students and young scientists "FARABI ∂LEMI"*. Almaty (Kazakhstan); 2020: 197. (In Russ.)

9. Cui H.T., Zheng Z.Q. Electrically conductive $TiO_2/$ indium tin oxide coated glass substrates with high visible light transparency prepared by an electrodeposition method. *Thin Solid Films*. 2019; 691: 137612. https://doi.org/10.1016/j. tsf.2019.137612

10. Mohammad T., Kumar V., Dutta V. Spray deposited indium doped tin oxide thin films for organic solar cell application. *Physica E: Low-dimensional Systems & Nanostructures.* 2020; 117: 113793. https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113793

11. Ozen Y., Candan I. SnO₂ interlayer effects on the inverted polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*. 2020; 740: 137078. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137078

12. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface science*. 2005; 79: 47—154. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002

13. Zhang R.Y., Zhu F.F., Dong Y., Wu X.M., Sun Y.H., Zhang D.R., Zhang T., Han M.L. Function promotion of SO_4^{2-}/Al_2O_3 -SnO₂ catalyst for biodiesel production from sewage sludge. *Renewable Energy.* 2020; 147(1): 275–283. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.141

14. Chen Z., Fan T.T., Zhang Y.Q., Xiao J., Gao M.R., Duan N.Q., Zhang J. Zhang J., Li J.–H., Liu Q., Yi X., Luo J.–L. Wavy SnO₂ catalyzed simultaneous reinforcement of carbon dioxide adsorption and activation towards electrochemical conversion of CO₂ to HCOOH. *Applied Catalysis B–environmental.* 2020; 261: 118243. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019

15. Zhang B., Wang Y., Zhang J., Chen S., Sun L. Well– dispersed SnO_2 nanocrystals on n-doped carbon nanowires as efficient electrocatalysts for carbon dioxide reduction. *Journal* of Energy chemistry. 2020; 41: 7—14. https://doi.org/ 10.1016/j. jechem.2019.04.022 16. Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Serikkanov A.S., Temiraliev A.T. Sensitivity to ethanol vapour of thin films SnO₂ doped with fluorine. *Eurasian Chemico–Technological Journal*. 2019; 21(1): 13—17. https://doi.org/10.18321/ectj781

17. Dmitriyeva E.A., Mukhamedshina D.M., Mit' K.A., Lebedev I.A., Girina I.I., Fedosimova A.I., Grushevskya E.A. Doping of fluorine of tin dioxide films synthesized by sol-gel method. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (series of geology and technical sciences)*. 2019; 433(1): 73—79. https://doi.org/10.32014/2019.2518-170x.9

18. Manikandan V., Petrila I., Vigneselvan S., Mane R.S., Vasile B., Dharmavarapu R., Lundgaard S., Juodkazis S., Chandrasekaran J. A reliable chemiresistive sensor of nickeldoped tin oxide (Ni–SnO₂) for sensing carbon dioxide gas and humidity. *RSC Advances*. 2020; 10(7): 3796—3804. https://doi. org/10.1039/c9ra09579a

19. Somjaijaroen N., Sakdanuphab R., Chanlek N., Chirawatkul P., Sakulkalavek A. Simultaneous O_2 plasma and thermal treatment for improved surface conductivity of Cu–doped sno₂ films. *vacuum*. 2019; 166: 212—217. https://doi.org/10.1016/j. vacuum.2019.05.017

20. Stuckert E.P., Fisher E.R. Ar/O₂ and H₂O plasma surface modification of SnO₂ nanomaterials to increase surface oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2015; 208: 379—388. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.049

21 Seo H.B., Bae B.S., Bang H.I., Yun E.J. Effects of plasma treatment on the composition and phase changes of sputter–deposited SnO_x thin films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2020; 20(1): 197—205. https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17225

22. Neeraj K.M., Kumar Ch., Kumar A., Kumar M., Chaudhary P., Rajeev Singh. Structural and optical properties of SnO₂–Al₂O₃ nanocomposite synthesized via sol–gel route. *Materials science–poland.* 2015; 33(4): 714—718. https://doi.org/10.1515/msp–2015–0101

23. Yarmonov A.N., Larionov D.D., Yakhikhanov R.R. Obtaining optically transparent conductive coatings by thermal evaporation. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk.* 2015; 17(2(4)): 936—939. (In Russ.)

24. Dmitrieva E.A., Mukhamedshina D.M., Beisenkhanov N.B., Mit' K.A. The effect of NH_4F and NH_4OH on the structure and physical properties of thin SnO_2 films synthesized by the sol-gel method. *Glass Physics and Chemistry*. 2014; 40(1): 31—36. https://doi.org/10.1134/s1087659614010076

25. Mukhamedshina D.M., Fedosimova A.I., Dmitriyeva E.A., Lebedev I.A., Grushevskaya E.A., Ibraimova S.A., Mit' K.A., Serikkanov A.S. Influence of plasma treatment on physical properties of thin SnO₂ films obtained from SnCl₄ solutions with additions of NH₄F and NH₄OH. *Eurasian Chemico– Technological Journal*. 2019; 21: 57—61. https://doi.org/10.18321/ ectj791

26. Grushevskaya E.A., Dmitrieva E.A., Lebedev I.A., Ryabikin Yu.A., Temiraliev A.T., Fedosimova A.I. A method for increasing the signal-to-noise ratio in EPR spectroscopy. *Vestnik KazNU*. 2018; (2): 76—82. (In Russ.)

27. Zhukov R.N., Kiselev D.A., Shcherbachev K.D., Voronova M.I., Ksenich S.V., Temirov A.A., Timushkin N.G., Chichkov M.V., Bykov A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Synthesis and nanoscale characterization of LiNbO₃ thin films deposited on Al_2O_3 substrate by RF magnetron sputtering under electric field. J. of Nano- and Electronic Physics. 2017; 8(4): 04025. https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04025

Информация об авторах / Information about the authors

Томпакова Назгуль Меиркановна — сениор-лектор, магистр физики, Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, ул. Сатпаева, д. 22А, Алма-Ата, 050013, Казахстан; ORCID: https://orcid. org/0000-0003-1881-2886; e-mail: nazgulyai@mail.ru

Полисан Андрей Андреевич — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1226-0382; e-mail: apolisan@mail.ru **Nazgul M. Tompakova** — Senior–Lecturer, Master of Physics, Satbayev University, 22A Satpayev Str., Alma–Ata 050013, Kazakhstan; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1881-2886; e-mail: nazgulyai@mail.ru

Andrey A. Polisan — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Research Technological University MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow, 119049, Russia, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1226-0382; e-mail: apolisan@mail.ru УДК 669.715+620.193

Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с кадмием в твердом состоянии

© 2021 г. И. Н. Ганиев^{1,,,,,} Ё. Дж. Холов², Дж. Х. Джайлоев¹, Н. И. Ганиева³, В. Д. Абулхаев¹

¹ Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан

> ² Дангаринский государственный университет, ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан

³ Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, просп. Акад. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан

⊠Автор для переписки: ganiev48@mail.ru

Аннотация. При создании новых материалов, предназначенных для работы в особо жестких условиях, встает задача придания им коррозионной стойкости, практическое решение которой связано с уровнем знаний в области высокотемпературного окисления металлов и сплавов. При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т. д. могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Поэтому изучение взаимодействия кислорода с металлами и сплавами приобрело большое значение в связи с широким применением новых материалов с особыми физико-химическими свойствами. В этом ряду особое место отводится алюминиевому проводниковому сплаву E-AIMqSi (алдрей). Процесс окисления сплавов исследовался на воздухе в изотермических условиях термогравиметрическим методом с непрерывной фиксацией массы образца в течение 1 ч при температурах 723, 773 и 823 К. На основании экспериментальных данных строились кинетические кривые окисления, а также зависимости величины удельного увеличения массы от количества кадмия в сплаве E–AIMgSi (алдрей), времени и температуры. Обработкой квадратичных кинетических кривых окисления сплавов при указанных температурах установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости $y = kx^n$, где значение *n* изменяется от 1 до 4. Зависимость IgK от 1/Т для сплава E–AIMgSi (алдрей) с кадмием показывает, что с ростом температуры и содержания кадмия скорость окисления растет.

Ключевые слова: алюминиевый проводниковый сплав E–AIMgSi (алдрей), кадмий, термогравиметрия, окисление, скорость окисления, энергия активации

Для цитирования: Ганиев И.Н., Холов Ё.Дж., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., Абулхаев В.Д. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей) с кадмием в твердом состоянии. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 131—137. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2021-2-131-137

Kinetics oxidation aluminum conductive of alloy E-AlMgSi (Aldrey) with cadmium in the solid state

I. N. Ganiev^{1,,,,} E. J. Kholov², J. H. Jailoev¹, N. I. Ganieva³, V. J. Abulkhaev¹

¹ V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, 299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan

² Dangara State University, 25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan

³ Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Academicians Radjabov's Ave., Dushanbe 734042, Tajikistan

[™]*Corresponding author: ganiev48@mail.ru*

Abstract. When creating new materials designed to work in particularly harsh conditions, the task of giving them corrosion resistance arises, the practical solution of which is associated with the level of knowledge in the field of high-temperature oxidation of metals and alloys. When using conductive aluminum alloys for the manufacture of thin wire, for example, winding wire, etc., certain difficulties may arise due to their insufficient strength and a small number of bends before failure. The solution of many problems of modern technology is associated with the use of materials with high oxidation resistance. Therefore, the study of the interaction of oxygen with metals and alloys has become of great importance due to the recent widespread use in various fields of science and technology of new materials with special physical and chemical properties. In this series, a special place is given to the aluminum conductor alloy E-AIMgSi (Aldrey). In the literature there is no information about the heat resistance of these alloys doped with cadmium. The process of oxidation of alloys was studied in air under isothermal conditions by the thermogravimetric method with continuous fixation of the sample mass, for an hour at temperatures of 723, 773 and 823 K. On the basis of experimental data, kinetic curves of oxidation were constructed, as well as the dependences of the specific mass increase on the amount of cadmium in the E-AIMgSi alloy (Aldrey), time and temperature. Treatment of quadratic curves of oxidation of alloys at these temperatures is established that the oxidation of alloys obeys the hyperbolic function $y = kx^n$, where n varies from 1 to 4. $\lg k$ dependence of 1/T for alloy E–AIMgSi (Aldrey) cadmium shows that with increasing temperature and cadmium oxidation rate increases.

Keywords: aluminum alloy E–AIMgSi (Aldrey), cadmium, thermogravimetry, high–temperature oxidation, oxidation rate, activation energy

For citation: Ganiev I.N., Kholov E.J., Jailoev J.H., Ganieva N.I., Abulkhaev V.J. Kinetics oxidation aluminum conductive of alloy E–AIMgSi (Aldrey) with cadmium in the solid state. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(2): 131–137. https://doi. org/10.17073/1609-3577-2021-2-131-137

Введение

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводникового и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электротеплопроводностью (после меди максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов). Алюминий также отличается малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, высокой стойкостью против воздействия химических веществ [1]. Другим преимуществом алюминия является то, что его отличает нейтральное поведение по отношению к изоляционным материалам, например к маслам, лакам и термопластам, в том числе при повышенных температурах. Алюминий отличается от других металлов малым магнитной восприимчивостью, а также образование неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта (Al₂O₃) в электрической дуге [2, 3].

Использование алюминия и его сплавов в качестве материала для коммутационных аппаратов, матч линии электропередач, корпусов электродвигателей и выключателей и т. д. регламентируется особыми предписаниями или общими правилами конструирования.

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью [1]. Однако сплавы, разработанные в последние годы, даже в мягком состоянии обладают достаточными прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [4—6].

Одним из проводниковых алюминиевых сплавов является сплав E–AlMgSi (алдрей), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач [7—9].

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в откры-

12

той атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов являются особенно актуальными.

Цель работы — изучение влияния добавок кадмия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), химического состава, % (мас.): Si — 0,5; Mg — 0,5. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов [10—14].

Образцы и методы исследования

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750—800 °С. В качестве шихты при получении сплава E–AlMgSi использовали алюминий марки A6, который дополнительно легировалось расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия металлический кремний (0,1 % (мас.)). Магний, завернутый



Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей) (а), легированного кадмием, % (мас.): 0,05 (б); 0,1 (в); 0,5 (г)

Fig. 1. Kinetic curves of oxidation of the aluminum conductive alloy E–AIMgSi (Aldrey) (a) doped with cadmium, wt.%: 0.05 (6); 0.1 (b); 0.5 (r)

в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью «колокольчика». Металлический кадмий вводили в чистом виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1—2 % (отн.) синтез сплавов проводился заново.

Результаты и их обсуждение

Окисление алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного кадмием в атмосфере воздуха, проводили при постоянных температурах 823, 773 и 723 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследуемых сплавов представлены на рис. 1. С повышением температуры наблюдался рост удельной массы образца *g/s* в зависимости от времени t. Процесс окисления сплавов интенсивно протекал впервые 10-20 мин и носил прямолинейный характер, т. е. защитные свойства образующейся тонкой оксидной пленки на поверхности исследуемых образцов из сплавов недостаточно проявлялись в ранних стадиях процесса окисления. При температуре 873 К истинная скорость окисления исходного сплава, и сплава, содержащего 0,01 % (мас.) кадмия, изменялась от 3,28 · 10⁻⁴ до 3,35 · 10⁻⁴ кг/(м² · с) соответственно, а величина эффективной энергии активации сплавов колебалась в диапазоне 128,5—119,9 кДж/моль (табл. 1). Далее, в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя, процесс окисления затормаживался и кривые приобретали гиперболический вид, о чем свидетельствует непрямолинейность квадратичных кинетических кривых окисления сплавов (рис. 2) и аналитическая зависимость $y = kt^n$, где n = 1—4 (табл. 2). Из рис. 2 и табл. 2 видно, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняются параболическим законам роста оксидной пленки в выбранном температурном интервале.

Кинетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры оксидной пленки. Окисление сплавов после 20 мин не приводит к росту удельной массы. Максимальное значение истинной скорости окисления и минимальная величина эффективной энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащим 0,1 и 0,5 % (мас.) кадмия, которые характеризуются низкой энергией взаимодействия образцов с кислородом газовой фазы в твердом состоянии (см. табл. 1).

В координатах lgK—1/*T* кривые процесса высокотемпературного окисления сплавов представляются прямыми линиями (рис. 3), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации окисления.

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления алюминиевого сплава E–AlMgSi с кадмием характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением эффективной энергии активации от содержания

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с кадмием, в твердом состоянии

Kinetic and energy parameters of the oxidation process of the aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) with cadmium, in the solid state

Содержание кадмия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления <i>K</i> , 10 ⁴ кг/(м ^{2.} с)	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
0	723 773 823	2,67 2,89 3,28	128,5
0,01	723 773 823	2,73 2,94 3,35	119,9
0,05	723 773 823	2,77 2,99 3,39	114,2
0,1	723 773 823	2,81 3,05 3.46	107,0
0,5	723 773 823	2,86 3,11 3,50	99,5



Рис. 2. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей) (а), легированного 0,5 % (мас.) кадмием (б)

Fig. 2. Quadratic kinetic curves of oxidation of an aluminum conductive alloy E–AIMgSi (Aldrey) (a) doped with 0.5 wt.% cadmium (δ)

Таблица 2

Результаты обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с кадмием в твердом состоянии Results of processing the quadratic kinetic curves of the oxidation process of the aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) with cadmium in the solid state

Содержание кадмия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0	723 773 823	$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	0,981 0,988 0,994
0,01	723 773 823	$\begin{split} y &= -0.5 \cdot 10^{-2} x^4 - 0.001 x^3 - 0.016 x^2 + 0.934 x \\ y &= -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 - 0.5 \cdot 10^{-7} x^3 - 0.032 x^2 + 1.168 x \\ y &= -0.6 \cdot 10^{-3} x^4 + 0.001 x^3 - 0.057 x^2 + 1.455 x \end{split}$	0,987 0,989 0,993
0,05	723 773 823	$\begin{split} y &= -0.5 \cdot 10^{-3} x^4 - 0.000 x^3 - 0.011 x^2 + 0.95 x \\ y &= -0.6 \cdot 10^{-9} x^4 + 0.001 x^3 - 0.045 x^2 + 1.414 x \\ y &= -0.6 \cdot 10^{-2} x^4 + 0.001 x^3 - 0.059 x^2 + 1.526 \end{split}$	0,983 0,988 0,992
0,1	723 773 823	$\begin{split} y &= -0.5 \cdot 10^{-2} x^4 - 0.001 x^3 - 0.017 x^2 + 1.033 x \\ y &= -0.5 \cdot 10^{-1} x^4 - 0.5 \cdot 10^{-1} x^3 - 0.038 x^2 + 1.321 x \\ y &= -0.6 \cdot 10^{-5} x^4 + 0.001 x^3 - 0.073 x^2 + 1.770 x \end{split}$	0,984 0,987 0,994
0,5	723 773 823	$egin{aligned} y &= -0.5\cdot 10^{-3}x^4 - 0.001x^3 - 0.011x^2 + 1.042x \ y &= -0.5\cdot 10^{-2}x^4 - 0.001x^3 - 0.033x^2 + 1.323x \ y &= -0.7\cdot 10^{-9}x^4 + 0.001x^3 - 0.062x^2 + 1.636x \end{aligned}$	0,980 0,984 0,990

легирующего компонента кадмия в исходном сплаве $E{-}AlMg{\bf S}i.$

По результатам исследований построены изохронны окисления алюминиевого сплава E–AlMgSi, содержащего различные концентрации кадмия, которые представлены на рис. 4. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере, так и при 20-минутной выдержке. Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации кадмия.

Заключение

Как известно температура оказывает большое влияние на термодинамическую возможность протекания реакции взаимодействия металла с кисло-



Рис. 3. Зависимость IgK от 1/*T* для алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей) (1), легированного кадмием, % (мас.): 0,01(*2*); 0,05 (*3*); 0,1 (*4*); 0,5 (*5*)

Fig. 3. Dependence of IgK on 1/T for aluminum conductive alloy E–AIMgSi (Aldrey) (1) doped with cadmium, wt.%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5)



Рис. 4. Изохронны окисления (723 К) алюминиевого проводникового сплава E–AIMgSi (алдрей), легированного кадмием

Fig. 4. Isochrones of oxidation (723 K) of the aluminum conductive alloy E–AIMgSi (Aldrey) doped with cadmium

родом газовой фазы и соответственно на скорость газовой коррозии. Повышение температуры вызывает увеличение константы скорости химической реакции окисления сплавов (см. табл. 1), что рассчитывается по уравнению Арренуса, также рост скорости диффузии реагентов в пленке продуктов окисления. Температура оказывает существенное влияние также на состав образующихся пленок и закон их роста.

При окислении алюминиевого сплава E–AlMgSi (алдрей) продукты окисления в основном состоят из α -Al₂O₃, что подтверждается результатами ИК спектроскопических исследований. Частоты поглощения при 457, 599, 630 и 1097 см⁻¹ соответствуют связям O = Al — O — Al = O в структуре оксида α -Al₂O₃.

Легирование сплава E—AlMgSi (алдрей) кадмием увеличивает его скорость окисления (см. табл. 1), что связано с ухудшением защитной способности образующегося в результате окисления оксидов Al₂O₃ и CdO. Последний, механически проникая в состав Al₂O₃, ухудшает его защитную способность. Можно предполагать, что оксид CdO не растворяется в оксиде Al₂O₃.

В соответствии с теорией В.И. Архарова повышение жаростойкости достигается, если легирующий элемент образует с основным металлом двойные оксиды типа шпинели. По этой теории легирующие элементы должны предотвратить образование на поверхности образцов отдельно взятых оксидов.

Библиографический список

1. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. В 2–х томах. Т. 2. М.–Л.: Госэнергоиздат; 1957. 184 с.

2. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение / отв. ред. Л.Х. Райтбарг. М.: Металлургия, 1979. 679 с.

3. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: справочник / отв. ред. Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер. М.: Металлургия; 1984. 528 с.

4. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение) / под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ; 2005. 365 с.

5. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay D. L. Corrosion-fatigue behaviour of 7075-T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads. *International Journal of Fatigue*. 2007; 29(9-11): 1941—1949. https://doi.org/10.1016/j. ijfatigue.2007.01.010

6. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарск. гос. тех. ун-т; 2013. 81 с.

7. Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Хакимов А.Х., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием. Вестник технологического университета. 2020; 23(8): 35—38. https://www.elibrary.ru/ vgblbl

8. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием. Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019; (4(30)): 34—39.

9. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием. Вестник Таджикского национального универсиmema. Серия естественных наук. 2018; (4): 219—225. https:// www.elibrary.ru/hdjkaz

10. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Сангов М.М., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии. Известия Санкт-Петербургский государственный технологический университет (технический институт). 2020; 55(81): 28—33. https://doi. org/10.36807/1998–9849–2020–55–81–28–33

11. Ганиев И.Н., Шарипова Х.Я., Ганиева Н.И. Зокиров Ф.Ш., Иброхимов Н.Ф. Кинетика окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твердом состоянии. Вестник Сибирского государственного индустриального универсиmema. 2020; 4(34). С. 3—9. https://www.elibrary.ru/rghbrn

12. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х., Джайлоев Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10, модифицированного кальцием, в твердом состоянии. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2020; 3: 172—181. https://www.elibrary. ru/wvvxhp 13. Давлатзода Ф.С., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Иброхимов И.Н. Влияние титана на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твердом состоянии. Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2020; (3(51)): 53—57. https://www.elibrary.ru/xhohkf

14. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Влияние теллура на кинетику окисления свинцово-сурьмяного сплава ССу3 в твердом состоянии. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2020; (3): 181—189. https://www.elibrary. ru/grhrsq

References

1. Usov V.V., Zaimovsky A.S. Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering. Vol. 2. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat; 1957. 184 p. (In Russ.)

2. Aluminum alloys: properties, processing, application. Moscow: Metallurgy; 1979. 679 p. (In Russ.)

3. Alieva S.G., Altman M.B., Ambartsumyan S.M. et al. Industrial aluminum alloys: Handbook. Moscow: Metallurgy; 1984. 528 p. (In Russ.)

4. Beleskiy V.M., Krivov G.A. Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application). Kiev: KOMITEKh; 2005. 365 p. (In Russ.)

5. Chlistovsky R. M., Heffernan P. J., DuQuesnay D. L. Corrosion-fatigue behaviour of 7075-T651 aluminum alloy subjected to periodic overloads. *International Journal of Fatigue*. 2007; 29(9-11): 1941—1949. https://doi.org/10.1016/j. ijfatigue.2007.01.010

6. Luts A.R., Suslina A.A. Aluminum and its alloys. Samara: Samara State Technical University, 2013; 81 p. (In Russ.)

7. Ganiev I.N., Boqiev L.A., Hakimov A.H., Jailoev J.H., Yakubov U.Sh. Oxidation kinetics of the AlFe5Si10 aluminum alloy with cerium. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* = *Bulletin of the Technological University.* 2020; 23(8): 35—38. https://www.elibrary.ru/vgblbl 8. Jayloev J.H., Ganiev I.N., Ganieva N.I., Yakubov U.Sh., Hakimov A.H. Oxidation kinetics of aluminium alloy Al+2.18Fe modified with strontium. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrialnogo universiteta = Bulletin of the Siberian State Industrial University.* 2019; (4(30)): 34—39. (In Russ.)

9. Jailoev J.H., Ganiev I.N., Khakimov A.H., Azimov Kh.Kh. Kinetics oxidation of aluminum alloy AlFe2.18 with calcium. *Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences.* 2018; (4): 219—225. https://www.elibrary.ru/hdjkaz

10. Ganiev I.N., Zokirov F.Sh., Sangov M.M., Berdiev A.E. Kinetics of oxidation of aluminum alloy AK12M2, modified by barium, in solid state. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University).* 2020; 55(81): 28—33. https://doi.org/10.36807/1998–9849–2020–55–81–28–33

11. Ganiev I.N., Sharipova Kh.Ya., Ganieva N.I., Zokirov F.Sh., Ibrokhimov N.F. Oxidation kinetics of aluminum alloy AMG2 with gallium in solid state. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrialnogo universiteta* = Bulletin of the Siberian State Industrial University. 2020; 4(34): 3—9. https://www.elibrary.ru/rghbrn

12. Ganiev I.N., Yakubov U.Sh., Khakimov A.Kh., Jayloev J.H. Kinetics of oxidation of aluminum alloy AlFe5Si10, modified with calcium, in the solid state. *Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences*. 2020; 3: 172—181. https://www.elibrary.ru/wvvxhp

13. Davlatzoda F.S., Ganiev I.N., Odinazoda Kh.O., Ibrokhimov I.N. Influence of titanium on the kinetics of oxidation of aluminum AMr2 alloy in solid state. *Polytechnic Bulletin. Series: Engineering Studies*. 2020; (3(51)): 53—57. https://www.elibrary. ru/xhohkf

14. Khudoyberdizoda S.U., Ganiev I.N., Eshov B.B., Mulloeva N.M., Yakubov U.S. Influence of tellurium on the kinetics of oxidation of the lead–antimony alloy SSu3, in the solid state. *Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences.* 2020; (3): 181–189. https://www.elibrary.ru/grhrsq

Информация об авторах / Information about the authors

Ганиев Изатулло Наврузович — академик Национальной академии наук Таджикистана, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2791-6508; e-mail: ganievizatullo48@ gmail.com, ganiev48@mail.ru

Холов Ёрмахмад Джонмахмадович — ассистент, кафедра геологии и электроснабжения, Дангариский государственный университет, ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан

Джайлоев Джамшед Хусейнович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан; e-mail: husenzod85@mail.ru

Ганиева Наргис Изатуллоевна — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, металлургических станков и оборудования, Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, просп. Акад. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан; e-mail: n.ganieva1977@ mail.ru

Абулхаев Владимир Джалолович — доктор хим. наук, профессор, зам. директора, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан; e-mail: abulkhaev-48@mail.ru **Izatullo N. Ganiev** — Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head Laboratory Corrosion Resistant Materials, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of The Republic of Tajikistan, 299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2791-6508; e-mail: ganievizatullo48@gmail.com, ganiev48@mail.ru

Ermakhmad J. Kholov — Assistant, Department of Geology and Power Supply, Dangara State University, 25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan

Jamshed H. Jayloev — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of The Republic of Tajikistan, 299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan; e-mail: husenzod85@mail.ru

Nargis I. Ganieva — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Materials Science, Metallurgical Machines and Equipment, Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Academicians Radjabov's Ave., Dushanbe 734042, Tajikistan; e-mail: n.ganieva1977@mail.ru

Vladimir Dz. Abulkhaev — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Director, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of The Republic of Tajikistan, 299/2 Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan; e-mail: abulkhaev-48@mail.ru

К сведению авторов

Научно—технический журнал «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» публикует на русском языке оригинальные и обзорные (заказные) статьи.

Адресован российским и зарубежным специалистам в области материаловедения и технологии полупроводниковых, диэлектрических и других материалов электронной техники.

Статья представляется в следующем виде:

1. Распечатанной через 2 интервала с размером шрифта не меньше 12 пунктов в 2 экз.; с левой стороны страницы должно быть свободное поле шириной 30 мм, с правой — шириной 15 мм.

2. К распечатке необходимо проложить электронную версию статьи, подготовленную в **MS** Word с соблюдением правил:

а) текст форматируется только по левому краю (без выравнивания по правому), это касается и заголовков, переносы не ставятся, красная строка отсутствует;

б) абзацы отделяются друг от друга пустой строкой, все слова внутри абзацев разделяются только одним пробелом;

в) между словом и знаком препинания после слова пробел не ставить. После знака препинания должен быть пробел. Скобки снаружи отделяются пробелом, внутри — без пробела;

г) никакие разрядки слов не допускаются;

д) не надо украшать текст линейками и прочей псевдографикой.

3. Для ускорения подготовки журнала следует избегать перегрузки статей большим количеством формул, дублирования результатов в формулах, таблицах и рисунках.

4. Ориентировочный объем публикаций: для статьи — не более 16 стр. (включая рисунки, таблицы, аннотацию и список литературы), для краткого сообщения — не более 2 стр.

5. Первая страница статьи оформляется следующим образом:

 – название статьи (должно быть лаконичным, как можно точнее отражать ее содержание);

- ФИО и место работы авторов;

– фамилия автора, ответственного за прохождение статьи в редакции и его е-mail (выделяется цветом или любым другим способом);

 – аннотация (порядка 150—200 слов с изложением конкретных результатов исследования);

– ключевые слова;

6. В конце статьи необходимо привести:

 – фамилия, имя, отчество авторов (полностью); место работы каждого автора в именительном падеже; должность; ученая степень, адрес места работы;

– контактная информация (телефон, e-mail) для каждого автора при ее наличии;

Эти данные должны приводиться на русском и английском языках.

Перевод названия статьи, аннотации и ключевых слов на английский язык. 7. В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки: Введение, Теоретический анализ, Методика, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, Библиографический список. Единицы измерения физико-технических величин давать по Международной системе (СИ).

8. Иллюстрации:

 чертежи должны быть четкими, пригодными для компьютерного воспроизведения. Не следует перегружать рисунки второстепенными данными, не имеющими прямого отношения к тексту статьи.

 представленные в электронном виде, должны быть в формате WMF, EPS или JPG; для фотографий — TIF (с разрешением не меньше 300 dpi); другие форматы по согласованию с редакцией.

 – должны быть обязательно упомянуты в тексте и пронумерованы. (Подрисуночные подписи (если они имеются) прилагаются на отдельном листе).

9. Формулы в распечатках должны быть тщательно выверены автором, который несет за них полную ответственность.

10. Таблицы должны иметь тематический заголовок и последовательно пронумерованы. В тексте должны быть ссылки на все таблицы.

11. Библиографический список в конце статьи должны содержать следующие сведения:

 при ссылке на журнальную статью: фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, полное название журнала, год издания, том, номер, страницы начала и конца статьи, DOI;

 – для книг: фамилии и инициалы всех авторов, название произведения, место издания, издательство, год издания, общее количество страниц в книге;

 – для статей в сборнике: название сборника, название работы, номер выпуска (или тома), место издания, издательство (или издающая организация), страницы начала и конца статьи.

Номер литературной ссылки дается в квадратных скобках в соответствующем месте текста.

12. К статье прилагается разрешение на публикацию, сопроводительное письмо, авторский договор. Статья должна быть подписана всеми авторами.

13. За опубликованные материалы гонорар не выплачивается.