

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

3'12

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609-3597

*Поздравляем выпускников
и преподавателей факультета ПМП
НИТУ «МИСиС»
с пятидесятилетним юбилеем!*

Москва



МИСиС



2012

Главный редактор
Ю. Н. Пархоменко

Заместители главного редактора
Ю. В. Осипов, С. П. Кобелева

Ответственный секретарь редакции
А. А. Космынина

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф.
Асеев А. Л., акад. РАН
Белогорохов А. И., д-р физ.-мат. наук, проф.
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф.
Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гармаш В. М., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гераськин В. В., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гуляев Ю. В., акад. РАН
Дашевский М. Я., проф.
Двуреченский А. В., проф., член-кор. РАН
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф.
Кибизов Р. В., канд. физ.-мат. наук
Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф.

Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф.
Кузнецов Г. Д., д-р техн. наук, проф.
Кузнецов Ф. А., акад. РАН
Литовченко В. Г., акад. УК АН
Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф.
Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф.
Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф.
Новоторцев В. М., акад. РАН
Орликовский А. А., акад. РАН
Петров С. В., канд. техн. наук
Сафаралиев Г. К., проф., член-кор. РАН
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф.
Федотов А. К., проф.
Чаплыгин Ю. А., проф., член-кор. РАН

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».

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

Почтовый адрес редакции: 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.

Тел.: (495) 638-45-31, внутренний 040-68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Подписано в печать 12.10.2012. Формат 60×90/8. Печать офсетная.

Бумага мелованная. Печ. л. 10,0.

Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

Редактор М. И. Воронова

Корректор К. С. Чарчян

Набор М. В. Саморукова

Компьютерный дизайн, верстка А. А. Космынина

Отпечатано в ООО «Типография Мосполиграф», г. Москва, тел.: (495) 510-53-44.

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2012

© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2012

© НИТУ «МИСиС», 2012

СОДЕРЖАНИЕ №3(59), 2012

ФАКУЛЬТЕТУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ — 50 лет 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

- В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Г. И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова**
Структура объемного термоэлектрического материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания 10

- И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, А. И. Сорокин, Л. П. Булат, Г. И. Пивоваров, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова**
Термоэлектрические свойства материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания 18

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

- А. С. Быков, Д. А. Киселев, В. В. Антипов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**
Исследование ориентационной зависимости латерального пьезоотклика в Y-срезе периодически поляризованных монокристаллов ниобата лития 22

- Д. В. Рощупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин, Р. Р. Фахртдинов, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров**
Перспективные материалы акустоэлектроники 25

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Н. Читанов, В. М. Трухан**
О некоторых методах индуцирования высококоэрцитивного состояния в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов для термомагнитной записи информации 29

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

- М. Г. Лаврентьев, М. В. Меженный, В. Б. Освенский, А. И. Простомолотов**
Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала 35

- В. С. Кузнецов, П. А. Кузнецов**
К вопросу о механизме пространственной самоорганизации свободных носителей тока в сильных электрических полях 40

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

- С. В. Быткин, Т. В. Критская, Е. Г. Радин, В. И. Гончаров, Ю. И. Куницкий, С. П. Кобелева**
Экспериментальное исследование характеристик тиристоров, изготовленных на Si<Ge> , при действии гамма-облучения 45

- С. П. Кобелева, И. М. Анфимов, Б. В. Жалнин, О. В. Торопова, Т. В. Критская**
Влияние условий формирования первого каскада трехкаскадного солнечного элемента на распределение фосфора в германии 48

- О. И. Рабинович, В. П. Сушков**
Моделирование зависимости квантового выхода InGaN/Si светодиодов от плотности тока 50

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

- Л. А. Балагуров, М. А. Агафонова, Е. А. Петрова, А. Г. Яковенко**
Исследование процесса формирования нанопористых и нанотрубчатых слоев оксида титана методом электрохимической импедансной спектроскопии 54

- Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова**
Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники 59

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, М. И. Воронова**
Влияние фотовозбуждения *in situ* на структуру нарушенного слоя «кремний–на–изоляторе» 68

- А. В. Лютцау, М. М. Крымко, К. Л. Енишерлова, Э. М. Темпер, И. И. Разгуляев**
Исследование гетероструктур методом рентгеновской однокристалльной дифрактометрии 72

- АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 78**

- CONTENTS AND ABSTRACTS 80**

ФАКУЛЬТЕТУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ — 50 лет

В октябре 2012 г. исполняется 50 лет как в Институте стали был создан факультет полупроводниковых материалов и приборов (ПМП). Факультет был укомплектован студентами сразу на шесть курсов общей численностью 1640 человек, и было начато обучение на всех шести курсах.

Деканом факультета и ответственным за его организацию был назначен доцент кафедры рентгенографии и физики металлов **Семен Самуилович Горелик**. Заместителями декана — доцент кафедры теории металлургических процессов Д. И. Рыженков и доцент кафедры физики Г. М. Ашмарин.

Организация факультета была поручена группе преподавателей физико-химического факультета и факультета цветных металлов. На руководство кафедрами были приглашены с физико-химического факультета С. С. Горелик, М. П. Шаскольская и А. П. Любимов, с факультета цветных металлов — А. И. Беляев, А. Н. Крестовников, из специалистов в области электроники — П. С. Киреев, Я. А. Федотов и другие.

Насколько сложна была поставленная перед коллективом Института стали в 1962 г. задача, прекрасно и полно изложено в книге С. С. Горелика «Без малого век».

Семен Самуилович Горелик
выступает перед первым выпуском
факультета ПМП (1963 г.)



Из книги С. С. Горелика «БЕЗ МАЛОГО ВЕК»*

«В 1962 г. произошел крутой поворот в моей жизни — мне поручили подготовку специалистов в области полупроводников.

Защита докторской диссертации в мае 1962 г. совпала с одним важным событием в жизни высшей школы страны. ЦК КПСС и Совет министров СССР вынесли 21 апреля 1962 г. постановление «О мерах по дальнейшему увеличению подготовки специалистов по радиоэлектронике и электронной технике с высшим и средним специальным образованием». В постановлении перечислялись несколько десятков вузов, которых непосредственно оно касалось. В большинстве вузов создавались отдельные кафедры, а в Институте стали — целый факультет полупроводниковых материалов и приборов (ПМП).

В этой связи Институт стали реорганизован в Московский институт стали и сплавов (МИСиС). [...]

На организацию нового факультета отпущено всего пять месяцев, из них два каникулярных. Набрать на шесть курсов нового факультета нужно ни много ни мало 1600 человек и к концу будущего года выпустить первую группу — 300—350 специалистов, подобрать кадры руководителей и сотрудников новых кафедр, разработать учебные планы и проч. [...]

В июле 1962 г. я приступил к выполнению обязанностей декана факультета ПМП. Нужно было фактически одновременно решать очень большое число вопросов.

1. Самой неотложной по времени проблемой было укомплектование контингента студентов. Все 1600 студентов на шести курсах должны были начать заниматься одновременно с 1 октября 1962 г. Решение этого вопроса я целиком возложил на заместителей декана.

В связи с тем, что студенты 6-го курса должны были с весны будущего года, т. е. через семь месяцев, приступить к дипломной работе и в декабре 1963 г. ее защитить, 6-й курс было решено целиком укомплектовать из студентов 5-го курса Института стали (физикохимии и металловеды) и бывшего института «Цветметзолото» (кафедра физической химии и проблемная лаборатория высокочистых металлов и полупроводниковых материалов). Остальных студентов (около 1150 человек) нужно было набрать из вузов Москвы (в том числе вечерников). С этой целью мы поместили объявление в «Вечерней Москве» о наборе студентов на новый факультет. Минвузом СССР было запрещено ректорам всех вузов Москвы препятствовать переходу студентов из своих вузов на факультет ПМП МИСиС.

Наплыв желающих перевестись на наш факультет был огромным. В результате факультет был полностью укомплектован студентами, причем достаточно высокого уровня. Как правило, это были молодые люди,

интересующиеся физикой, но не прошедшие по разным причинам конкурс. О высоком уровне интереса к физическим наукам свидетельствует то, что многие из первого выпуска после защиты дипломных работ были приняты в аспирантуру и вскоре стали научными сотрудниками, руководителями лабораторий [...]

2. Ознакомление с основными особенностями полупроводниковой электроники и с опытом подготовки специалистов для этой отрасли в электротехнических вузах.

Постановление ЦК КПСС и Совмина СССР, о котором я упомянул, было принято примерно через 12 лет после создания в США первого полупроводникового транзистора. У нас в стране массовая подготовка специалистов для электроники началась с заметным опозданием и при этом в ограниченном числе электротехнических вузов (МЭИ, ЛЭТИ) и университетов (МГУ, ЛГУ). В технически передовых странах она началась лет на пять раньше.

Никакими познаниями в области полупроводников к моменту назначения деканом я не обладал. Думаю, что это относилось и к абсолютному большинству преподавателей МИСиС. Но человек, приглашенный со стороны, не смог бы использовать ценный опыт физико-химического факультета, и факультет ПМП оказался бы чужеродным телом в МИСиС. Работа на физико-химическом факультете убедила меня в том, что уровень знаний, полученных на факультете, позволяет освоить в короткие сроки и новые материалы, и технологии. [...]

3. Выбор профиля факультета, профилирующих кафедр, подбор их руководителей. [...]

С выбором особенности профиля факультета в нашем институте непосредственно было связано решение срочных вопросов, таких, как перечень основных учебно-научных дисциплин, объем и последовательность их преподавания, т. е. основа учебного плана факультета, перечень профилирующих кафедр и их руководителей. При этом прежде всего пришлось думать о кафедрах чисто полупроводникового профиля, совершенно нового для института и меня.

Помогла информация об особенностях природы полупроводников, которую я получил. Первая реакция оказалось очень важной. Ко мне обратился молодой доцент кафедры физики полупроводников Московского энергетического института, выпускник физфака МГУ Петр Семенович Киреев. Беседа с ним была очень полезной и оставила самое благоприятное впечатление. [...] Я договорился о повторной встрече и через пару дней сказал, что хочу рекомендовать Ученому совету института его кандидатуру на должность заведующего кафедрой физики полупроводников. [...]

* С. С. Горелик «Без малого век». — М.: Калвис, 2007.

То, что Киреев не имеет еще докторской степени, меня не смутило. Договорились, что он будет думать о составе кафедры, оснащении ее оборудованием и т. д.

Должен сказать, что П. С. Киреев сыграл важную роль в становлении факультета ПМП.

На должность заведующего кафедрой полупроводниковых приборов несколько человек мне рекомендовало Якова Андреевича Федотова — главного инженера одного НИИ. Он был одним из советников министра электронной промышленности А. Н. Шокина, автором нескольких популярных книг по полупроводниковой электронике, свободно владел английским, был хорошо известен руководителям полупроводниковых заводов и НИИ страны, очень близко был знаком, еще по службе в армии, с Б. А. Сахаровым, директором Гиредмета — ведущего научно-исследовательского института в области редких металлов и полупроводниковых материалов. Я. А. Федотов был явно доволен моим предложением и дал согласие на руководство кафедрой полупроводниковых приборов, но только на условиях совместительства (т. е. на полставки). Учитывая, что, сохранив свое положение в электронной промышленности, он сможет оказать важную помощь в становлении факультета ПМП, я согласился с его предложением.

Хуже сложилось положение с кафедрой, которая в последующем получила название «Материаловедение полупроводников». Федотов и другие советовали мне пригласить С. А. Медведева, человека с нестандартной биографией. Он был сыном белоэмигрантов, осевших во Франции. Свободно владел французским, но и по-русски говорил без акцента. Высшее образование в области полупроводниковой электроники получил во Франции, где и работал в научно-исследовательском институте. Министр электронной промышленности СССР А. Н. Шокин, будучи в командировке во Франции в период становления электронной промышленности в Советском Союзе, познакомился с С. А. Медведевым и предложил ему переехать в Москву, обещая обеспечить работой в одном из ведущих НИИ и хорошим жильем. Медведев в 1953 г. приехал с семьей в Москву и успешно работал.

Я пригласил его, рассказал о создании нового факультета, его перспективах, о комплектовании новых кафедр и их руководителей. Предложил перейти на работу в наш институт и возглавить кафедру, связанную с полупроводниковыми материалами. [...]

Руководители остальных профилирующих кафедр были отобраны из специалистов МИСиС и института «Цветметзолото». Важными из предметов, отражающих специфику факультета ПМП, были физическая химия, технология полупроводниковых материалов и высокочистых металлов, кристаллография. Кафедра физической химии института «Цветметзолото», возглавляемая заслуженным деятелем науки и техники СССР А. Н. Крестовниковым, соответствовала

этим требованиям. Поэтому он был рекомендован для утверждения Ученым советом института. Впоследствии его сменил крупный специалист в области физической химии полупроводников Василий Михайлович Глазов.

Самостоятельной кафедры кристаллографии в МИСиС не было. Но на кафедре экспериментальной физики работала доцентом Марианна Петровна Шаскольская. До нашего института она много лет проработала в Институте кристаллографии АН СССР, была очень квалифицированным научным работником и педагогом, автором большого числа книг и научных публикаций в области кристаллографии, очень стремилась создать такую кафедру, и ее рекомендация на роль заведующей кафедрой была совершенно естественной. Марианна Петровна считала целесообразным, кроме собственно кристаллографии, организовать на кафедре выращивание монокристаллов-соединений с диэлектрическими свойствами. Это отвечало ее научным интересам, и было мной с большим удовлетворением поддержано.

Профессор Андрей Павлович Любимов, руководивший кафедрой экспериментальной физики МИСиС, занимался изучением активных диэлектрических соединений, в частности, сегнетоэлектриков. Участие в этих исследованиях принимал научный сотрудник Петров. Представлялось целесообразным не создавать кафедры активных диэлектриков, а передать факультету ПМП с физико-химического факультета кафедру экспериментальной физики, на которой развивать научно-исследовательскую работу в области активных диэлектриков.

В числе важнейших кафедр, определяющих особенность факультета ПМП в нашем институте, должна была быть кафедра технологии полупроводниковых материалов. Одно из важнейших требований к этим материалам — их очень высокая чистота от примесей, на несколько порядков превышающая требования к чистоте металлов и сплавов на их основе. Специалистов в области легких металлов высокой чистоты (прежде всего алюминия) в институте «Цветметзолото» готовила кафедра легких металлов, возглавляемая чл.-корр. АН СССР, профессором Анатолием Ивановичем Беляевым, крупным ученым и педагогом. Его отличала высокая организованность, успешное руководство аспирантами и дипломниками, обязательность и чувство ответственности. Предложение о его назначении заведующим кафедрой на факультете ПМП не вызвало сомнений. [...] Кафедра технологии получения полупроводниковых материалов под руководством А. И. Беляева была полностью укомплектована.

Таким образом, все профилирующие кафедры факультета ПМП были укомплектованы руководителями. Перечисленные выше кандидатуры были утверждены Ученым советом института.

С их участием был разработан оригинальный учебный план. Он отличался от учебного плана ЛЭТИ и других институтов, готовящих специалистов

для электронной промышленности, увеличением доли предметов, обеспечивающих усиленную материаловедческую подготовку выпускаемых специалистов. Опыт последующих лет показал оправданность этого принципиального отличия.

Кроме профилирующих, каждому факультету были приданы одна или две общенаучные или общетехнические кафедры.

Факультету ПМП были приданы кафедры электротехники и иностранных языков.

Немного о кафедре электротехники: примерно через год после создания нашего факультета П. И. Полухин пригласил для руководства кафедрой по совместительству заместителя председателя Государственного комитета по науке и технике (ГКНТ), в прошлом министра электротехнической промышленности СССР — Геннадия Васильевича Алексенко. Это было очень удачным решением. Г. В. Алексенко отнесся к руководству кафедрой очень ответственно. Он преобразил кафедру, глубоко вник в учебный процесс, привлек несколько новых лекторов, оснастил кафедру современным оборудованием, создал высокого уровня практикум. Заведовал кафедрой на протяжении двенадцати лет. [...]

Многих и меня, конечно, тоже занимал вопрос о том, чем вызвано было создание в Институте стали факультета полупроводниковых материалов и приборов, совершенно, казалось бы, не свойственного профилю нашего института. Это решение было принято министром высшего образования, в прошлом ректора нашего института, инициатором создания в нем в 1949 г. физико-химического факультета — Вячеславом Петровичем Елютиным.

Одним из мотивов, которым руководствовался В. П. Елютин при создании факультета ПМП, было, по моему убеждению, стремление спасти Институт стали от возможного его распада под влиянием волюнтаристских решений Н. С. Хрущева. [...]

Сейчас, по прошествии многих лет, решение о создании факультета ПМП представляется мне абсолютно правильным еще по одной причине: в развитии полупроводниковой электроники огромную роль сыграло создание все новых соединений и все более сложных по составу материалов. Решение этой задачи требовало глубокого проникновения в природу свойств полупроводниковых и диэлектрических материалов, их электронного строения, особенно химических связей, по сравнению с металлическими материалами, характера фазовых превращений и структурных изменений. [...]

Не скрою, у нас были все основания для удовлетворенности сделанным.

Хочу вспомнить одно обстоятельство, связанное с защитой дипломных работ в первые два года работы факультета. При организации массовой подготовки специалистов для радиоэлектроники и электронной техники Министерство высшего образования не указало, какое инженерное звание давать выпускникам.

Но присваивать звание инженера-металлурга выпускникам факультета ПМП казалось мне нелепым. Поэтому мы, с разрешения ректора, решили присваивать выпускникам факультета звание инженера-физика. Студенты были, конечно, очень рады, и это стало дополнительным стимулом к поступлению на наш факультет. Но через два года министерство с опозданием, но разумно установило звание «инженер электронной техники». Студенты вначале были разочарованы, некоторые даже считали себя обманутыми. Но после нашего разъяснения все страсти улеглись (с тех пор и поныне мы даем выпускникам факультета диплом инженера электронной техники, в отличие от выпускников всех остальных факультетов, получающих диплом инженера-металлурга). [...]

Главными вопросами в первые годы работы факультета были организация учебного процесса и выбор основных научных направлений, близких профилю факультета. Много занимались согласованием учебных курсов, читаемых разными кафедрами с учетом особенностей намеченного нами профиля. У кафедр материаловедения и кристаллографии постепенно складывалось четкое разделение. Кафедра материаловедения полупроводников сосредоточилась на особенностях полупроводниковых материалов, выращивания монокристаллов и свойствах полупроводников: кремния как основного полупроводникового материала и монокристаллических кремниевых лент, а также полупроводниковых соединений, в частности A(III)B(V), предсказанных профессором Н. В. Горюновой из Ленинградского института полупроводников, свойства которых в перспективе представляли огромный интерес. Кафедра кристаллографии, кроме оригинального развития основного курса собственно кристаллографии, все большее внимание уделяла получению и свойствам диэлектрических соединений. На кафедре экспериментальной физики под руководством профессора А. П. Любимова развернулись исследования в области одного из важных классов диэлектрических соединений — сегнетоэлектриков.

Кафедра технологии материалов занималась разработкой методов получения все более сложных по составу полупроводниковых материалов и эпитаксиальных (многослойных) композиций, механизма образования и перспектив использования этих материалов.

Кафедра физической химии сосредоточила внимание на особенностях термодинамики полупроводниковых материалов и на особенностях жидких полупроводников.

Особое внимание уделялось подбору аспирантов из числа студентов, хорошо проявивших себя при выполнении дипломных работ. Число аспирантов на профилирующих кафедрах достигало шести-восьми и более. Активную научную работу вели и все преподаватели этих кафедр.

Эффективная работа аспирантов, а также сотрудников кафедр над кандидатскими и докторскими

Деканы факультета ПМП

Слева направо: Л. М. Летюк, Ю. В. Осипов, С. С. Горелик,
А. А. Блистанов, Г. Д. Кузнецов (2004 г.)



диссертациями дала свои плоды, особенно в первые шесть–семь лет существования факультета.

Большое внимание с первых лет работы факультета уделялось написанию учебников, опять–таки отражающих материаловедческие требования. Одним из первых было учебное пособие С. С. Горелика и М. Я. Дашевского «Материаловедение полупроводников и металловедение» объемом 30 печ. л. (1973 г.). [...]

Работа факультета ПМП и научный уровень его не остались незамеченными. Всесоюзная аттестационная комиссия ВАК в 1970 г. приняла решение о создании при факультете Совета по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук, причем не только технических, но и физических. Это был первый подобный Ученый совет в технических вузах страны, готовящих кадры для электронной промышленности. Я был назначен председателем этого Совета и пробыл в этой роли 17 лет. Совет, особенно первые три года, работал очень интенсивно, заседал регулярно два раза в месяц. За эти 17 лет в нем были защищены 35 докторских и 371 кандидатская диссертации.»

С. С. Горелик проработал деканом до 1970 г. Его последовательно сменили Ю. С. Авраамов, А. А. Блистанов, Л. М. Летюк, Г. Д. Кузнецов и Ю. В. Осипов.

В 2006 г. в рамках созданной в МИСиС концепции развития конкурентоспособности и качества, проведена модернизация организационной структуры

университета, на базе факультетов созданы институты, в которых ведется как образовательная, так и научная деятельность. В рамках этой реорганизации на базе физико–химического факультета и факультета полупроводниковых материалов и приборов был образован Институт физикохимии материалов (ИФХМ), впоследствии, с 2009 г., — Институт новых материалов и нанотехнологий (ИНМиН). В состав ИФХМ вошли от факультета ПМП кафедры технологии материалов электроники, полупроводниковой электроники и физики полупроводников и материаловедения полупроводников и диэлектриков, которая была образована путем объединения кафедры физики кристаллов и кафедры материаловедения полупроводников.

Сегодня эти кафедры ведут подготовку инженеров, бакалавров и магистров по следующим специальностям и направлениям: «Материаловедение и технология новых материалов», «Микроэлектроника и твердотельная электроника», «Электроника и наноэлектроника», «Техническая физика», «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Широкий спектр научных интересов, огромный потенциал кафедр определяют преподаватели и сотрудники. За пятьдесят лет кафедрами факультета ПМП подготовлено более 7000 инженеров, бакалавров и магистров, 500 кандидатов и 50 докторов наук, опубликовано более 10000 научных статей, издано

свыше 30 учебников и монографий, огромное количество учебных пособий, по которым ведется обучение как в России, так и за ее пределами, получено более 500 авторских свидетельств и зарегистрировано 1 научное открытие.

Признанием достижений кафедр факультета ПМП является то, что в МИСиС регулярно совместно с Минобразованием России, Федеральным фондом развития электронной техники России, Научным советом РАН «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения», ОАО «Гиредмет», ОАО «ЭЛМА», ОАО «ПХМЗ», проводятся международные конференции по кремнию и летние школы молодых ученых России и стран СНГ по материаловедению полупроводников; совместно с Минобразованием РФ, Институтом кристаллографии РАН, Институтом физики твердого тела РАН, Межгосударственным координационным советом по физике прочности и пластичности с 1998 г. регулярно проводятся Международные конференции по росту и физике кристаллов, посвященные памяти выдающегося кристаллографа М. П. Шаскольской и другие конференции и семинары. С 1998 г. издается журнал «Известия вузов. Материалы электронной техники».

Сегодня по специальностям и направлениям факультета ПМП ведут обучение студентов три выпускающие кафедры.

Кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков готовит специалистов широкого профиля для научной и производственной работы в области разработки, исследования и производства полупроводниковых и диэлектрических материа-

лов, используемых в микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике, солнечной энергетике, медицине, силовой электронике и в устройствах отображения информации.

Материаловедение (*Material Science and Engineering*) является одним из наиболее востребованных направлений подготовки специалистов в мире.

Кафедра полупроводниковой электроники и физики полупроводников занимает ведущие позиции в России по подготовке кадров высшей квалификации в области материаловедения и нанотехнологий приборных структур электроники, полупроводниковой оптоэлектроники, микросхемотехники, микроэлектроники, проектирования и изготовления полупроводниковых приборов, поддерживает связи с ведущими предприятиями страны, зарубежными фирмами, отечественными и зарубежными научно-исследовательскими и учебными центрами.

Кафедра технологии материалов электроники специализируется на подготовке специалистов в области разработки материалов, технологического оборудования для создания светодиодов (в том числе и на основе органических материалов), материалов, элементов и устройств преобразования энергии (солнечные элементы, термоэлектрические генераторы, охлаждающие модули Пельтье и т. п.), материалов для устройств экстремальной электроники (т. е. работающих в условиях высоких температур, неблагоприятной атмосферы), мощных силовых полупроводниковых приборов для энергетики, например выпрямительные диоды высокой мощности для транспорта, углеродных наноматериалов.



Ученый совет факультета ПМП (2004 г.)

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592:

СТРУКТУРА ОБЪЕМНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2012 г. В. Т. Бублик¹, И. А. Драбкин², В. В. Каратаев², М. Г. Лаврентьев²,
В. Б. Освенский², Ю. Н. Пархоменко², Г. И. Пивоваров³,
А. И. Сорокин², Н. Ю. Табачкова¹

¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
²ОАО «Гиредмет»,
³ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Исследованы образцы объемно-наноструктурированного материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания. Исходные порошки с размером частиц 10—12 нм изготовлены помолотом в шаровой мельнице. С помощью методов рентгеновской дифрактометрии, растровой и просвечивающей (в том числе высокого разрешения) электронной микроскопии изучены закономерности изменения тонкой структуры в зависимости от температуры спекания в интервале 250—550 °С. Впервые установлено, что размеры областей когерентного рассеяния не возрастают монотонно с ростом температуры спекания, а при температуре выше 400 °С происходит их измельчение в результате процесса повторной рекристаллизации. Наиболее вероятно, что изменения структуры связаны с перераспределением собственных структурных дефектов вакансионного типа в процессе спекания образцов.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, шаровая мельница, наноструктурированный материал, теллурид висмута, структурные дефекты, рекристаллизация, наночастица.

Введение

Последние годы характеризуются появлением большого количества исследований в области создания наноструктурных термоэлектрических материалов, прежде всего на основе твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. Однако полученные результаты, демонстрирующие возможность существенного увеличения термоэлектрической эффективности, не вышли за рамки лабораторных исследований и не привели к созданию промышленного производства наноструктурированных термоэлектриков и тем более охладителей или генераторов на их основе.

Различные аспекты современного состояния работ по объемным наноструктурированным материалам и перспективы их развития содержатся в обзорах [1—4]. В большинстве работ наноструктурированный материал получали методом помола в планетарной шаровой мельнице с последующей консолидацией нанопорошков горячим прессованием [2]. В некоторых случаях для изготов-

ления нанопорошка использовали метод спиннингования расплава [5, 6], а компактирование осуществляли методом искрового плазменного спекания [6].

Первые сообщения о создании объемного наноструктурированного материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ с высокой эффективностью появились в 2008 г. [7—9]. Авторы этих работ использовали горячее прессование нанопорошка, полученного помолотом в шаровой мельнице. В России работы по наноструктурированному материалу на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ начались примерно в то же время, причем использовали аналогичные технологические приемы [10—13]. Создание объемных нанокристаллических термоэлектрических материалов методом механоактивационной обработки в планетарной шаровой мельнице с последующим горячим прессованием было ранее предложено в работе [14]. Полученные авторами в последующих исследованиях результаты в значительной мере обобщены в работах [15—17].

Ниже представлены результаты исследования с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии закономерностей изменения структуры в зависимости от температуры спекания компактированных объемных наноструктурированных материалов на основе твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученных методом спекания в искровом плазменном разряде (spark plasma sintering — **SPS**), который имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом горячего прессования [18].

Образцы и методы исследования

Наноструктурированные образцы получали из нанопорошков синтезированного материала заданного состава. В качестве исходного сырья использовали Bi (99,999), Sb (99,999), Te (99,999). Синтез проводили прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах. В этом случае полученные слитки подвергали механоактивационной обработке в защитной атмосфере в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице типа АГО-2У («Активатор», Россия) или РМ400 (Retsch, Германия). Параллельно порошок получали методом механохимического синтеза из исходных компонентов в шаровой мельнице. Не было обнаружено различий ни в размерах и составе частиц нанопорошков, ни в термоэлектрических свойствах скомпактированного из них объемного материала для обоих методов синтеза.

Компактные наноструктурированные образцы получали методом SPS в установке SPS-511S (**SPS Syntex**, Япония). Предварительно из нанопорошка получали холоднопрессованную таблетку, которую переносили в установку SPS. Все операции с нанопорошком проводили в перчаточном боксе в защитной атмосфере с контролем содержания влаги и O_2 . Концентрацию O_2 поддерживали на уровне ниже 10 ppm для предотвращения окисления порошка.

Спеченные в графитовой пресс-форме образцы имели толщину от 3 до 10 мм и диаметр 20 мм. Спекание проводили при температурах от 250 до 550 °С под давлением от 30 до 70 МПа в течение 5 мин. Из полученных таблеток на станке электроэрозионной резки АРТА-151 («Дельта-Тест», Россия) вырезали образцы различного размера в зависимости от метода измерения свойств.

Структурные исследования порошков и спеченного материала методом рентгеновской дифрактометрии проводили на дифрактометре Bruker D8 (Bruker AXS, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Морфологию поверхности излома спеченных образцов во вторичных электронах наблюдали в растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония). Исследование структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) проводили на электронном микроскопе

ЖЕМ 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония), который может работать в режиме дифракции и режиме изображения. Разрешение микроскопа составляет по точкам 0,23 нм и по линиям — 0,14 нм (прямое увеличение до 1,5 млн раз). Определение элементного состава в локальных областях образца проводили методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью приставки INCA DRY COOL (OXFORD Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Поскольку свойства объемного материала в большой мере зависят от его структуры на микро- и наноуровне, исследование структуры компактных образцов выполняли на различных стадиях их получения — от порошка до спеченного объемного материала.

Частицы порошка твердого раствора $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного из исходного материала, синтезированного обоими указанными выше методами, были однофазные и сохраняли состав исходного материала. Средний размер частиц порошка, определенный по данным просвечивающей электронной микроскопии, составил 10–12 нм, что совпадает с размером областей когерентного рассеяния (**ОКР**), оцененным по уширению пиков на рентгеновских дифрактограммах.

Порошок был агломерирован. Размер агломератов в зависимости от условий помола изменялся от 0,2 до единиц мкм. На рис. 1, а показано светопольное ПЭМ-изображение нескольких агломератов порошка, а на рис. 1, б — соответствующая этой области дифракционная картина. Размытость колец на электронограмме свидетельствует о мелкодисперсной структуре агломератов. Отдельные частицы, из которых состоят агломераты, хорошо видны на темнопольном изображении, полученном в рефлексах, выделенных на кольцевой дифракционной картине (рис. 1, в). На рис. 1, г приведено изображение в высоком разрешении отдельной частицы агломерата размером ~12 нм.

Сохранение наноструктурного состояния в компактных образцах представляет собой серьезную проблему, связанную с негативным влиянием процессов рекристаллизации, приводящих к укрупнению зерен. О микроструктуре образцов, полученных спеканием при повышенной температуре, обычно судят по морфологии поверхности излома при наблюдении в растровом электронном микроскопе (**РЭМ**). На рис. 2 представлены изображения поверхности излома во вторичных электронах для образцов, полученных методом SPS-спекания при различных температурах (от 250 до 400 °С).

При температурах спекания 350 и 400 °С зерна растут до размеров нескольких микрометров и ограничиваются, что свидетельствует об активно протекающем процессе рекристаллизации. Для об-

разцов, спеченных при более низкой температуре, характерна мелко-дисперсная структура, фрагменты поверхности излома не огранены, т. е. зерна еще не претерпели рекристаллизацию.

В серии более ранних работ авторов (например [14, 19, 20]) в качестве основной характеристики структуры на наноуровне использовали размер ОКР рентгеновских лучей. Следует отметить, что размер ОКР совпадает с размером зерен, выявляемых на изображении поверхности излома компактного образца в РЭМ, при размере зерен до нескольких десятков нанометров (как это, например, отмечалось выше для нанопорошков). В более крупных зернах ОКР являются частью внутренней структуры зерна. Размеры ОКР определяются фрагментацией зерна, возникающей по различным механизмам, связанным со структурными дефектами, имеющими собственную или примесную природу.

На рис. 3, а представлены полученные рентгенодифракционным методом характерные кривые распределения ОКР по размерам для образцов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, спеченных при температурах 250, 300, 450 и 500 °С (кривые 1—4 соответственно). По сути, величины, отложенные вдоль оси ординат, характеризуют объемные доли ОКР различного размера. Поэтому при одинаковом количестве ОКР различного размера их объемная доля возрастает с увеличением размера, что отражается на кривой распределения. Принятая методика измерения позволяет достаточно надежно определять размер ОКР d только при $d \leq 300$ нм. Поэтому представленные на рис. 3, а кривые распределения ограничены этим размером. В исследованном диапазоне температур спекания максимальную объемную долю имеют ОКР размером от 50 до 120 нм. Для того, чтобы перейти к распределению ОКР по их количеству, необходимо объемную долю данного размера разделить на объем этих областей, который пропорционален d^3 . Полученное таким образом распределение ОКР по размерам приведено на рис. 3, б. В этом случае величины, отложенные вдоль

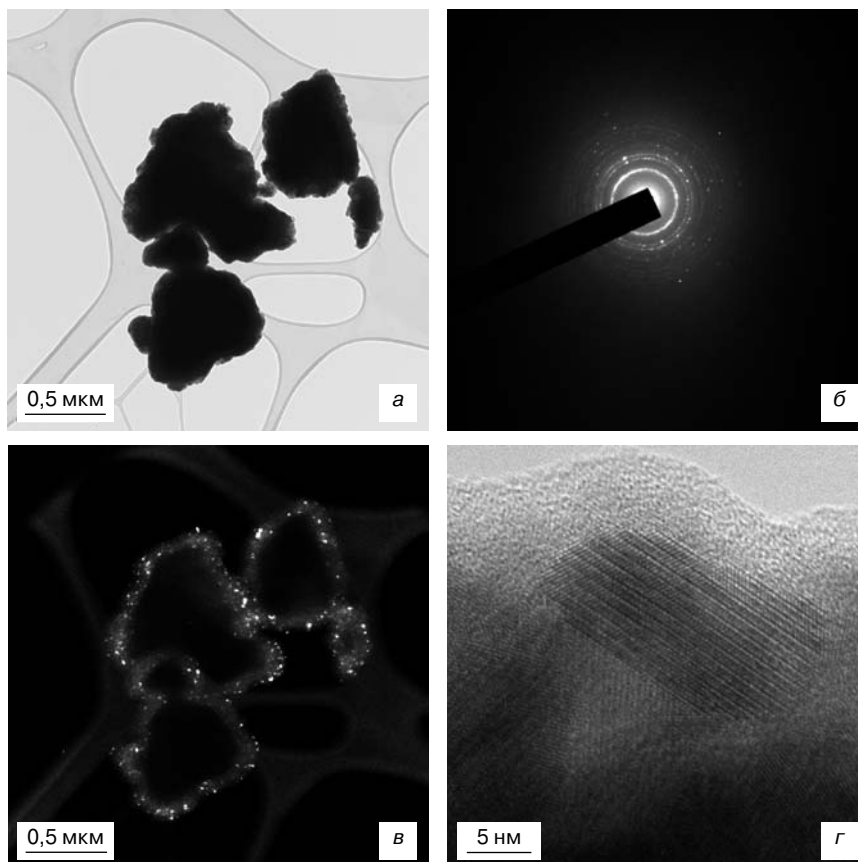


Рис. 1. ПЭМ-изображения (а, в, г) и дифракционная картина (б) агломератов нанопорошка на основе твердого раствора $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$: а, в — светло- и темнопольные изображения нескольких агломератов порошка соответственно; б — дифракционная картина, соответствующая данной области агломератов; г — изображение в высоком разрешении отдельной частицы агломерата в просвечивающем электронном микроскопе

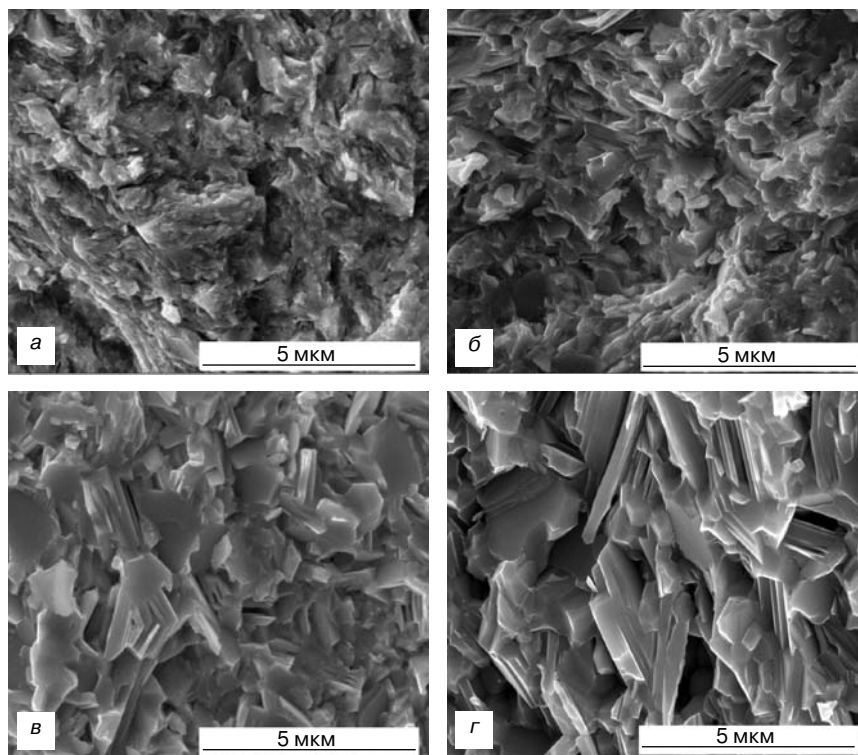


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности излома во вторичных электронах для образцов, полученных методом SPS-спекания при температуре 250 (а), 300 (б), 350 (в) и 400 (г) °С

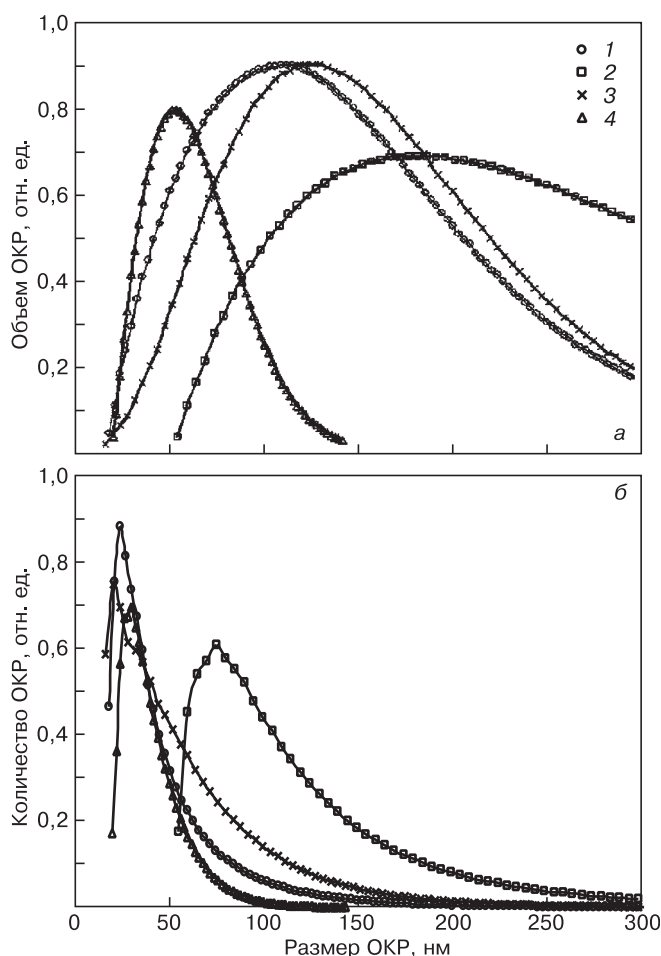


Рис. 3. Зависимости объема (а) и количества (б) ОКР от их размера в образцах $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, полученных спеканием при различных температурах T_{SPS} , °C: 1 — 250; 2 — 300; 3 — 450; 4 — 500

оси ординат, характеризуют количественную долю ОКР различного размера.

Как следует из полученных результатов, для образцов, спеченных при тех же температурах, что и на рис. 3, а, максимальное количество ОКР соответствует интервалу размеров от 20 до 75 нм, т. е. максимум на кривых распределения смещен в сторону существенно меньших размеров.

С практической точки зрения представляет особый интерес сравнительный анализ распределения ОКР по размерам в нанобласти (до 100 нм) для образцов, спеченных при температурах 450 и 500 °C (таблица), при которых получены наиболее высокие термоэлектрические свойства [21].

Распределение областей когерентного рассеяния по размерам в нанобласти (до 100 нм) для образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$

Размер ОКР, нм	Количественная доля ОКР, %	
	$T_{\text{SPS}} = 450$ °C	$T_{\text{SPS}} = 500$ °C
≤ 20	17	3
≤ 50	57	76
≤ 100	86	99

Авторами проведено сравнение построенных таким образом кривых распределения ОКР по размерам с аналогичным распределением количественной доли нанозерен, полученным прямым подсчетом их числа в просвечивающем электронном микроскопе, представленным в работе [22], в которой сообщалось о получении образцов с $ZT = 1,4$. Образцы состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ были изготовлены из нанопорошков со средним размером 20 нм методом горячего пресования с пропусканием тока, являющимся, по-видимому, аналогом SPS. Условия компактирования (температура, давление) не указаны. Полученные результаты представлены на рис. 4.

В пределах области размером до 200 нм количественная доля нанозерен до 20 нм составляет 45 %, до 50 нм — 78 %, до 100 нм — 83 %. Характер зависимости в общем аналогичен показанной на рис. 3, б. Если учесть, что доля нанозерен размером до 200 нм, по данным работы [22], составляет 25 % от общего количества зерен, в том числе размером до 3,5 мкм, можно констатировать, что доля нанозерен (до 100 нм) очень мала.

Экспериментальные кривые, показанные на рис. 3, б, удовлетворительно описываются законом логнормального распределения, в котором плотность вероятности ϕ размера ОКР d описывается выражением

$$\phi(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln a)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1)$$

где a и σ — параметры распределения.

В качестве примера на рис. 5 представлены расчетная и экспериментальная кривые распределения ОКР в образце, полученном SPS-спеканием при температуре 500 °C.

Знание закона распределения дает возможность рассчитать средний размер ОКР и дисперсию распределения.

Были построены зависимости размера ОКР от температуры спекания образцов. При этом, помимо рассчитанных в соответствии с законом логнормального распределения (1) средних размеров, использо-

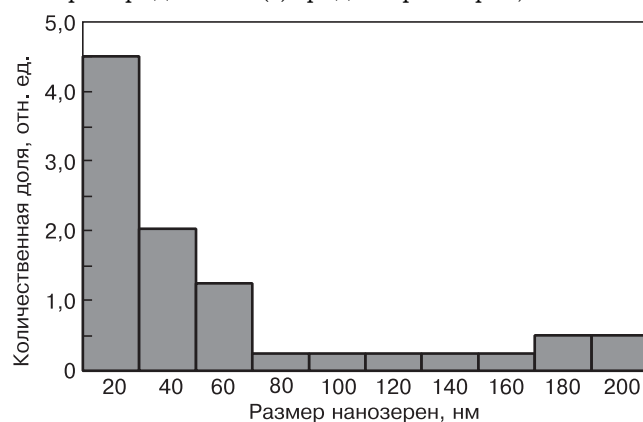


Рис. 4. Гистограмма распределения количественной доли нанозерен по их размерам в компактном наноструктурированном образце $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ по данным работы [22]

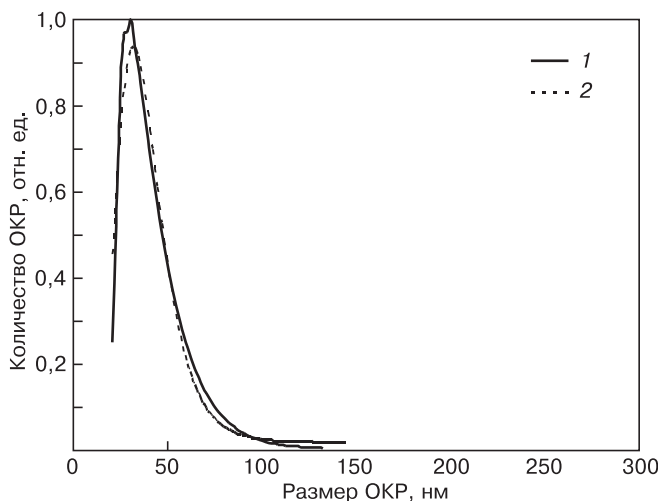


Рис. 5. Зависимости количества ОКР от их размера в образце $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, спеченном при температуре 500 °С: 1 — эксперимент; 2 — расчет по закону логнормального распределения (1)

вали также значения размеров ОКР, соответствующие максимуму на кривых зависимости объема ОКР от их размера на рис. 3, а.

На рис. 6, а показана зависимость размеров ОКР, соответствующих максимальной объемной доле, от температуры спекания T_{SPS} . Подобные зависимости для T_{SPS} до 400 °С были приведены в более ранних работах авторов [15, 20], на основании которых был сделан вывод о том, что размер ОКР возрастает с повышением температуры горячего прессования и SPS-спекания в результате собирательной рекристаллизации. В образцах состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, спеченных при 400 °С, размер ОКР возрастает настолько, что они не вносят вклад в уширение дифракционных максимумов. Однако при дальнейшем возрастании T_{SPS} свыше 400 °С ОКР уменьшается до размеров, даже меньших, чем при $T_{\text{SPS}} = 250$ °С. Аналогичная картина наблюдается также на образцах состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

На рис. 6, б представлена зависимость средних размеров ОКР, рассчитанных на основании экспериментальных данных по закону распределения (1), от температуры спекания. Как и на рис. 6, а, можно выделить две области: возрастание размеров ОКР при T_{SPS} до 400 °С и их уменьшения при T_{SPS} выше 400 °С. При этом, как уже отмечалось ранее, абсолютные значения размеров ОКР на рис. 6, б при одинаковой T_{SPS} ниже. При идентичных условиях спекания в образцах состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ размер ОКР больше, чем для состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Для получения более полного представления о структуре образцов, спеченных методом SPS при различных температурах, было проведено их исследование методом ПЭМ. Уже при 250 °С размер зерен на порядок больше исходных частиц порошка, и зерна продолжают расти по мере повышения температуры спекания до 400 °С. Для образцов, спеченных при температуре от 250 до 350 °С, характерен разброс зерен по размерам, который практически исчезает

при температуре спекания 400 °С. Все это является результатом собирательной рекристаллизации, что согласуется с ростом ОКР, которые остаются меньше размеров зерен. При температурах 250—300 °С происходит фрагментация некоторых зерен дислокациями. При $T_{\text{SPS}} \leq 350$ °С в структуре материала наблюдаются наночастицы (рис. 7, а и б), количество которых не увеличивается с повышением температуры. Согласно данным локального энергодисперсионного анализа, состав наночастиц не отличается от состава окружающих зерен. Можно предположить, что эти наночастицы наследованы из исходного порошка. В некоторых зернах происходит двойникование (рис. 7, в). По мере повышения T_{SPS} увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным под углом 120° (рис. 7, г). По данным ПЭМ, в образцах, спеченных при 400 °С, внутренняя структура зерен становится более совершенной, что согласуется с резким ростом размеров ОКР.

При температуре спекания 450 °С картина на ПЭМ-изображениях резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен, расположенных преимущественно внутри объема зерна (рис. 8, а).

Общий объем новых нанозерен невелик. Размер ОКР при этом уменьшается при очень малых микродеформациях.

На рис. 8, б и в показаны изображения наноразмерных зерен в высоком разрешении в объеме и на границе с крупными зернами. Как показали результаты локального рентгеноспектрального анализа (рис. 8, г), состав наноразмерных зерен не отличается от состава образца в целом. При этом на электронограммах не наблюдаются новые рефлексы, отличающиеся от основного твердого раствора. Поэтому можно с уверенностью говорить, что возникновение нанозерен происходит не вследствие фазового превращения, а в результате повторной рекристаллизации.

При температуре спекания 500 °С количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую ограни-

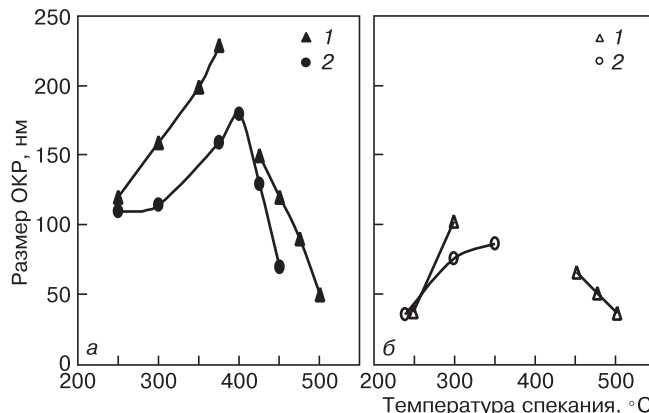


Рис. 6. Зависимости размеров ОКР от температуры спекания: а — размер ОКР, соответствующий максимальной объемной доле; б — среднее значение ОКР, рассчитанное по закону логнормального распределения (1); 1 — $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; 2 — $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

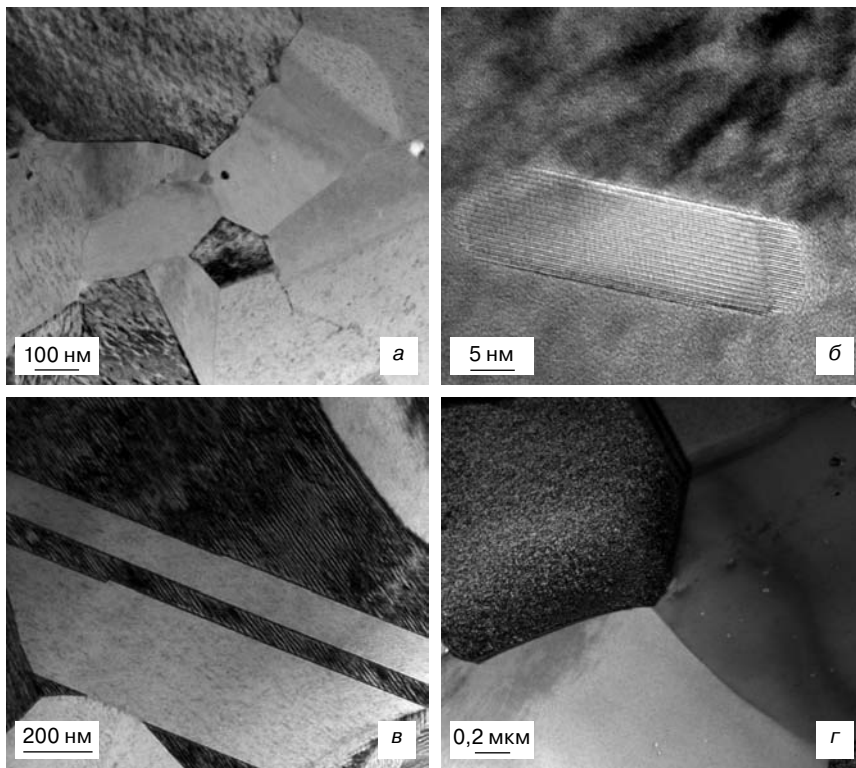


Рис. 7. Светлопольные изображения структуры термоэлектрического материала состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, полученного методом SPS при температурах 250—400 °C: а — наночастицы в зернах образца ($T_{\text{SPS}} = 250\text{--}350\text{ °C}$); б — изображение высокого разрешения наночастицы на границе двух зерен; в — зерно с двойником; г — стык трех зерен ($T_{\text{SPS}} = 400\text{ °C}$)

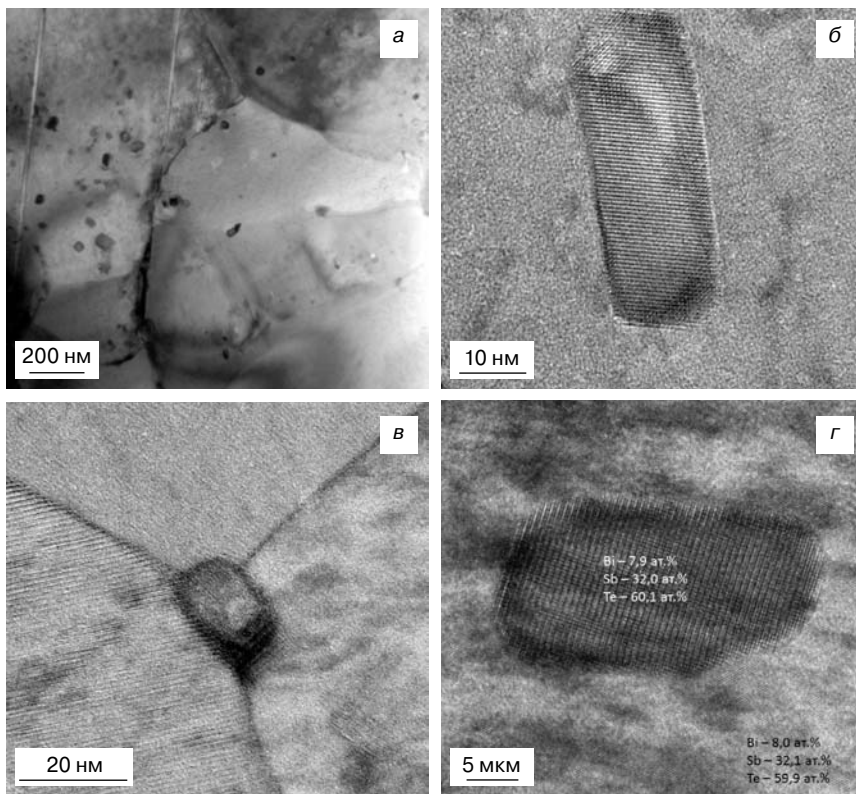


Рис. 8. Светлопольные изображения структуры термоэлектрического материала состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, полученного методом SPS при температуре 450 °C: а — наночастицы в зернах образца; б, в — изображение высокого разрешения наночастицы в объеме зерна на стыке трех зерен; г — сравнение составов твердого раствора в наночастице и окружающем зерне, определенных методом локального энергодисперсионного анализа

ку (рис. 9, а и б). Поэтому в объеме «старого» зерна наблюдаются зерна разного размера: вновь зародившиеся и успевшие вырасти на более поздней стадии повторной рекристаллизации в процессе спекания. В некоторых случаях вновь выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старого» зерна. Общий объем этих зерен значительно больше, чем при температуре спекания 450 °C. В структуре спеченных при 500 °C образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450 °C.

Таким образом, на процесс роста зерен при собирательной рекристаллизации накладывается процесс повторной рекристаллизации, активно протекающий при температуре выше 450 °C.

При температуре спекания 550 °C структура соответствует более поздней стадии повторной рекристаллизации, на которой выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен (рис. 9, в и г).

Экспериментальные результаты, полученные при ПЭМ-исследовании, позволяют объяснить наблюдаемое при высоких температурах спекания уменьшение размеров ОКР. При $T_{\text{SPS}} = 450\text{ °C}$ происходит фрагментация исходных зерен в результате образования в их объеме нанозерен, соответствующих начальной стадии повторной рекристаллизации. При этом размер ОКР уменьшается, а сами они могут не иметь четких границ. С повышением температуры спекания до 500 °C количество и размер вновь образовавшихся зерен возрастает, что приводит к дальнейшему уменьшению размера областей, когерентно рассеивающих рентгеновское излучение в объеме «старого» зерна размером от одного до нескольких микрометров. В образцах, спеченных при 550 °C, в соответствии с образованием крупнозернистой структуры ОКР, являющиеся частью внутренней структуры зерна, вновь вырастают до размеров, при которых они не вносят вклад в уширение дифракционных максимумов.

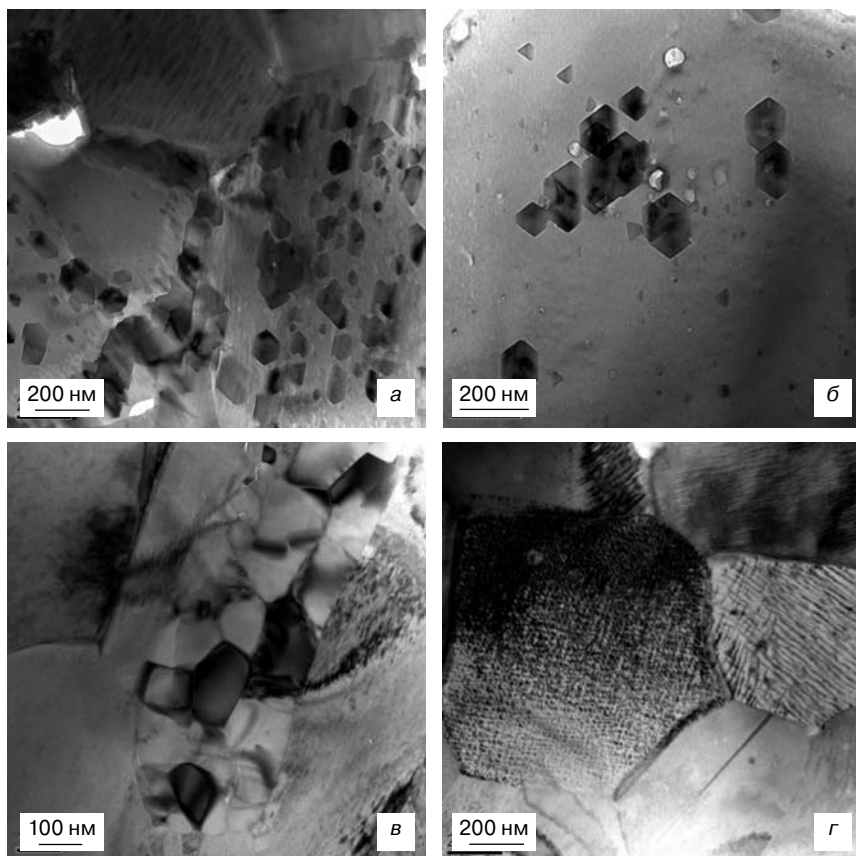


Рис. 9. Светлопольные изображения структуры материала состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, спеченного при температуре 500 (а, б) и 550 (в, г) °С

Таким образом, основными вопросами являются природа новых зерен и причина их зарождения. В отличие от процесса собирательной рекристаллизации, движущей силой которой является уменьшение протяженности границ, причиной образования мелких зерен в объеме крупных скорее всего может быть уменьшение их объемной энергии. Совпадение элементных составов новых и «старых» зерен позволяет заключить, что причиной повторной рекристаллизации является уменьшение энергии, связанной с собственными дефектами в объеме зерна. В отсутствие дислокаций это могут быть собственные точечные дефекты (СТД). В этом случае можно предположить, что зарождающиеся новые зерна имеют более низкую концентрацию СТД по сравнению со «старым» зерном.

Высокая концентрация СТД в объемном материале может быть обусловлена их возникновением в частицах исходного порошка в результате помола в высокоэнергетической шаровой мельнице. В этом случае для реализации процесса повторной рекристаллизации необходимо наличие неоднородного распределения концентрации СТД на наноразмерном уровне. Возникновение такой локальной неоднородности в SPS-образцах может иметь различные причины. Во-первых, сами наночастицы порошка, отличающиеся по размеру, могут изначально иметь различную концентрацию СТД, которая наследует-

ся при их консолидации. Во-вторых, существует локальная неоднородность плотности импульсного тока в образце в процессе спекания в искровом плазменном разряде, что неизбежно приводит к неоднородности распределения температур. В этом случае в процессе спекания отжиг СТД происходит при различных температурах, результатом чего является наличие локальных областей с различной концентрацией СТД.

В процессе повторной рекристаллизации происходит перераспределение СТД в объеме зерен. Поскольку этот процесс диффузионный, рекристаллизация активно происходит при высоких температурах спекания в условиях возросшей подвижности СТД. Избыточные СТД могут как уходить на границы зерен, так и образовывать скопления в объеме зерен. Наблюдаемые в электронном микроскопе поры в структуре образцов, спеченных при $T_{\text{SPS}} = 450\div 550$ °С, свидетельствуют о том, что СТД имеют вакансионную природу.

Следовательно, наиболее вероятно, что все отмеченные выше изменения структуры обусловлены перераспределением СТД в процессе спекания образцов, что приводит к уменьшению средней концентрации СТД в наноструктурированном материале.

Однако нельзя отрицать и другой гипотетически возможной причины повторной рекристаллизации в сильно анизотропном материале, каким является твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$. В этом случае энергия границ сильно зависит от их ориентации. Наименьшей энергией обладает граница двух зерен, близкая к плоскости спайности. В условиях значительной анизотропии скоростей роста отдельных зерен образующиеся в процессе рекристаллизации межзеренные границы могут иметь такую конфигурацию, при которой для уменьшения их энергии одно зерно будет расти за счет другого в направлении, где скорость роста мала. При повышении температуры спекания процесс рекристаллизации может происходить не только за счет ускорения роста зерен в направлении медленного роста, но и в результате появления зародышей другой ориентации, которые имеют границы с меньшей энергией.

Заключение

Показано, что при температурах спекания от 250 до 500 °С максимальное количество ОКР соответствует интервалу размеров от 20 до 75 нм.

Установлено, что на зависимости размера ОКР от температуры спекания, существуют две основные области: при температуре до 400 °С в результате собирательной рекристаллизации размеры ОКР возрастают, а в интервале температур от 425 до 500 °С ОКР постепенно уменьшаются до размеров, даже меньших, чем при температуре спекания 250 °С.

Обнаружено, что при температуре спекания 450 °С в структуре появляется большое количество нанозерен, состав которых не отличается от состава твердого раствора. Это является начальной стадией повторной рекристаллизации, в результате чего происходит фрагментация зерен и в соответствие с этим — уменьшение размеров ОКР.

Сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной повторной рекристаллизации является уменьшение энергии, связанной с СТД в объеме зерна, высокая концентрация которых в объемном наноструктурированном материале обусловлена их возникновением в частицах исходного порошка в результате помола в высокоэнергетической шаровой мельнице.

В процессе повторной рекристаллизации происходит перераспределение СТД в объеме зерен в условиях возросшей подвижности СТД при высоких температурах спекания. Избыточные СТД могут как уходить на границы зерен, так и образовывать скопления в объеме зерен. Наблюдаемые в электронном микроскопе поры, образовавшиеся в процессе повторной рекристаллизации, свидетельствует о том, что СТД имеют вакансионную природу.

Библиографический список

1. Poudel, B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, X. Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // *Science*. – 2008. – V. 320, N 5876. – P. 634–638.
2. Fan, S. J. P-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit / S. J. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H. Hong // *Appl. Phys.* – 2010. – V. 96, N 182104. – P. 456–459.
3. Minnich, A. J. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2009. – V. 2. – P. 466–479.
4. Lan, Y. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen, Z. Ren // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20, N 3. – P. 357–376.
5. Liu, W. Recent advances in thermoelectric nanocomposites / W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren // *Nano Energy*. – 2012. – N 1. – P. 42–56.
6. Zebarjadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – P. 5147–5162.
7. Horio, Y. Materials transaction / Y. Horio, H. Yamashita, T. Hayashi // *Ibid.* – 2004. – V. 45, N 8. – P. 2757–2760.
8. Xie, W. Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ nanocomposites / W. Xie, Q. Zhang, T. M. Tritt, H. J. Kang, S. Zhu, C. M. Brown, Q. Zhang // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 3283–3289.
9. Ma, Y. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks / Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, G. Chen, Y. Lan, B. Yu, Z. Ren // *Ibid.* – 2008. – V. 8, N 8. – P. 2580–2584.
10. Bulat, L. P. On the effective kinetic coefficients of thermoelectric nanocomposites / L. P. Bulat, V. B. Osvenskii, G. I. Pivovarov, A. A. Snarskii, E. V. Tatyannin // *Proc. 6th Europ. Conf. on Thermoelectrics*. – Paris (France), 2008. – P. 12–1–12–6.
11. Булат, Л. П. О термоэлектрических свойствах объемных наноструктур / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, А. А. Снарский, Е. В. Татьяна // XI Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2008. – С. 39–43.
12. Булат, Л. П. О термоэлектрических свойствах материалов с нанокристаллической структурой / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров // *Термоэлектричество*. – 2008. – № 4. – С. 27–33.
13. Булат, Л. П. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута / Л. П. Булат, В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Н. Ю. Табачкова // *Термоэлектричество*. – 2009. – № 3. – С. 70–75.
14. Булат, Л. П. Объемные наноструктурные термоэлектрики / Л. П. Булат, Г. И. Пивоваров, А. А. Снарский // X Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2006. – С. 39–40.
15. Bulat, L. P. Bulk nanostructured polycrystalline p-Bi—Sb—Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing / L. P. Bulat, V. T. Bublik, I. A. Drabkin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, G. I. Pivovarov, D. A. Pshenai-Severin, N. Yu. Tabachkova // *J. Electronic Mater.* – 2010. – V. 39, N 9. – P. 1650–1653.
16. Булат, Л. П. Энергетическая фильтрация носителей тока в наноструктурированном материале на основе теллурида висмута / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Пшенай-Северин, Н. Ю. Табачкова // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 29–34.
17. Bulat, L. P. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi—Sb—Te solid solution / L. P. Bulat, D. A. Pshenai-Severin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, V. Lavrentev, A. Sorokin, V. D. Blank, G. I. Pivovarov, V. T. Bublik, N. Yu. Tabachkova // *The delivery of nanoparticles*. – Rijeka (Croatia): INTECH, 2012. – P. 453–486.
18. Бублик, В. Т. Сопоставление структуры термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного методами горячего прессования и искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, Д. И. Богомолов, З. М. Дашевский, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, Г. И. Пивоваров, В. Б. Освенский, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2010. – № 2. – С. 61–65.
19. Keawprak, N. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76})_2\text{Te}_3$ alloy / N. Keawprak, Z. M. Suna, H. Hashimoto, M. W. Barsoum // *J. Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 397, N 2. – P. 236–244.
20. Бублик, В. Т. О возможности сохранения наноструктурного состояния при получении объемного термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы / В. Т. Бублик, Л. П. Булат, В. В. Каратаев, И. И. Марончук, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Д. А. Пшенай-Северин, Н. Ю. Табачкова // *Изв. вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53, № 3/2. – С. 37–41.
21. Драбкин, И. А. Термоэлектрические свойства материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, А. И. Сорокин, Г. И. Пивоваров, В. Т. Бублик, Н. Ю. Табачкова, Л. П. Булат // *Известия вузов. Материалы электрон. техники*. – 2012. – № 3.
22. Lan, Y. Structure study of bulk nanograined thermoelectric bismuth antimony telluride / Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 4. – P. 1419–1422.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (государственный контракт от 31 мая 2011 г. №16.523.11.3002).

Структурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2012 г. И. А. Драбкин¹, В. В. Каратаев¹, В. Б. Освенский¹,
Ю. Н. Пархоменко¹, А. И. Сорокин¹, Л. П. Булат¹, Г. И. Пивоваров²,
В. Т. Бублик³, Н. Ю. Табачкова³

¹ОАО «Гиредмет»,

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

³ФГАУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Исследована зависимость термоэлектрических свойств наноструктурированного объемного материала $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ от состава и температуры SPS-спекания T_{SPS} . Обнаружено, что твердый раствор $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченный при температуре 450–500 °С, имеет термоэлектрическую эффективность $ZT = 1,25 \pm 1,28$. Зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания T_{SPS} выше 400 °С коррелирует с изменением тонкой структуры материала, которое определяется перераспределением донорных точечных дефектов вакансионного типа в процессе повторной рекристаллизации. Установлено, что точечные структурные дефекты вносят существенный вклад в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, наноструктурированный материал, теллурид висмута, термоэлектрические свойства, структурные дефекты, метод Хармана.

Введение

Несмотря на отсутствие заметных практических результатов, интерес к работам в направлении получения объемных наноструктурированных материалов на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью не ослабевает, а объявленные значения термоэлектрической эффективности объемного материала с годами даже возрастают от $ZT = 1,4$ [1] до $ZT = 1,8$ [2]. Однако за последующий период времени ни в одной лаборатории мира не удалось подтвердить эти результаты.

Настоящая работа тесно связана с работой [3], логическим продолжением которой она является. Объемный наноструктурированный материал на основе твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ различного состава получали методом искрового плазменного спекания (SPS). Исследована зависимость электропроводности σ , термоЭДС α , теплопроводности κ и термоэлектрической эффективности Z при комнатной температуре от состава твердого раствора и температуры спекания, а также температурная зависимость термоэлектрических свойств. Анализ полученных результатов проведен с учетом особенностей формирования структуры, приведенных в работе [3].

Образцы и методы исследования

Методика получения компактных наноструктурированных образ-

цов, включая получение исходного порошка, подробно приведена в работе [3].

Измерение термоэлектрических свойств объемных наноструктурированных материалов при комнатной температуре проводили шестипроводным методом Хармана на образцах размером $2,5 \times 2,5 \times 4$ мм³ [4]. Характерной особенностью этого метода является то, что термоэлектрическую эффективность, как и термоЭДС и электропроводность, определяют непосредственно из эксперимента, а теплопроводность рассчитывают по формуле $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. При этом электро- и теплопроводность определяли на одном образце в направлении, перпендикулярном к направлению сжатия.

Измерение температурных зависимостей термоэлектрических свойств в интервале температур 30–150 °С проводили на разных образцах, вырезанных из одной таблетки. Электропроводность и термоЭДС измеряли на установке ZEM 3 (ULVAC, Япония) на образцах размером $2,5 \times 2,5 \times 10$ мм³ в направлении, перпендикулярном к направлению сжатия; температуропроводность D_m — методом лазерной вспышки на установке LFA 457 (NETZSCH, Германия). В этом методе используются образцы в форме пластин размером $10 \times 10 \times 2,5$ мм³, а измерения проводятся в направлении, перпендикулярном их поверхности. Поэтому для того, чтобы измерить температуропроводность также в направлении,

перпендикулярном направлению сжатия, пластины вырезали вдоль оси сжатия. Удельную теплоемкость C_p измеряли на образцах размером $0,7 \times 2 \times 4$ мм³ на установке DSC-404C (NETZSCH, Германия). Плотность образцов d измеряли методом Архимеда. Теплопроводность рассчитывали по формуле $\kappa = D_m C_p d$.

Результаты и их обсуждение

Поскольку в литературе рассмотрены наноструктурированные объемные материалы на основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ различного состава, прежде всего была исследована зависимость термоэлектрических свойств образцов, полученных методом SPS, от содержания Bi и Sb в твердом растворе. На рис. 1 представлены результаты измерения при комнатной температуре методом Хармана для образцов, спеченных при температуре 450 °C и давлении 50 МПа. Содержание Bi в $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ варьировали в интервале x от 0,3 до 0,5.

Наблюдается монотонное увеличение электропроводности и падение термоЭДС по мере уменьшения содержания Bi. Это указывает на то, что при уменьшении x происходит возрастание concentra-

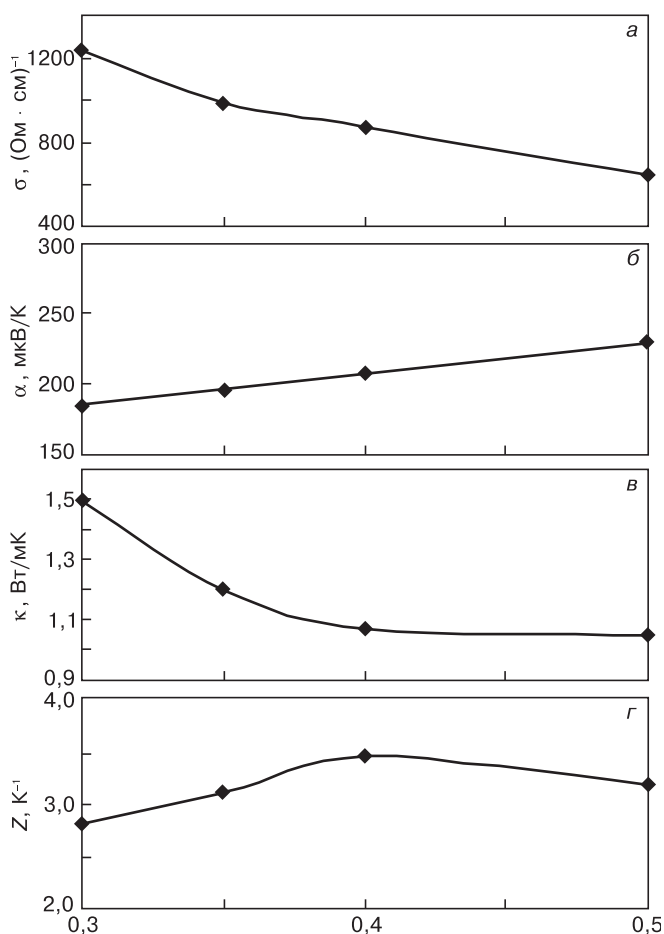


Рис. 1. Зависимости электрофизических свойств образцов, спеченных методом SPS при температуре 450 °C и давлении 50 МПа, от состава твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

ции дырок. Обнаруженное при этом возрастание теплопроводности связано с повышением как решеточной теплопроводности, так и электронного вклада в теплопроводность.

Для монокристаллических термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ оптимальные свойства достигаются при $x = 0,5$ и $\alpha = 200$ мкВ/К. Как следует из рис. 1, максимальной термоэлектрической эффективностью ($\alpha = 207$ мкВ/К) обладает спеченный методом SPS наноструктурированный материал состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Смещение оптимального состава в сторону уменьшения x , по-видимому, связано с различием структуры и технологией получения образцов.

Возрастание концентрации дырок при уменьшении x обусловлено увеличением концентрации антиструктурных дефектов металла в позициях Te, являющихся основными акцепторами. Это, в свою очередь, связано с тем, что энергия образования антиструктурного дефекта Sb_{Te} меньше, чем у Bi_{Sb} .

Для образцов состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ исследована зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания в диапазоне от 250 до 550 °C. Полученные результаты приведены на рис. 2. Максимальное значение термоэлектрической эффектив-

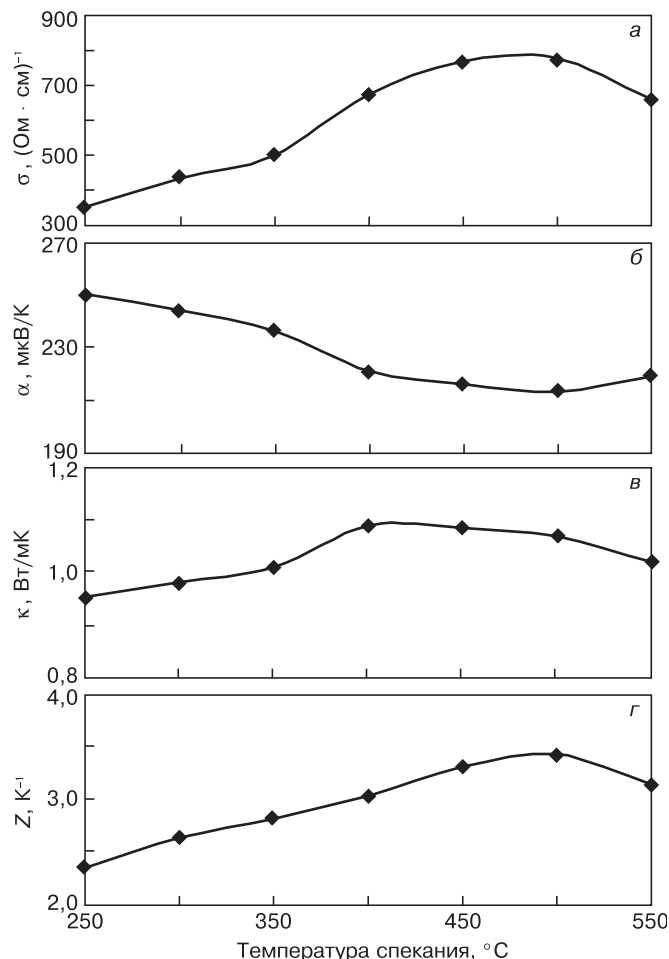


Рис. 2. Зависимости электрофизических свойств образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ от температуры SPS-спекания: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

ности при комнатной температуре наблюдается при температуре спекания 450—500 °С, после чего оно несколько снижается.

Качественно аналогичные результаты были получены для образцов состава $(\text{Bi}_{0,24}\text{Sb}_{0,76})_2\text{Te}_3$, спеченных методом SPS при температурах от 350 до 500 °С из порошков с размером частиц до 210 мкм [5]. В этих образцах при комнатной температуре наблюдали увеличение σ с возрастанием температуры спекания до 500 °С, а значение κ имело максимум при температуре спекания 400 °С. Максимальная термоэлектрическая эффективность $Z = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ была достигнута при температуре спекания ~470 °С.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности, термоЭДС, теплопроводности κ и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT для наноструктурированных образцов состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, полученных при температуре спекания 450 °С. Максимум $ZT = 1,25$ находится в области температур 90—100 °С. При температуре спекания 500 °С $ZT_{\text{max}} = 1,28$ при температуре ~80—90 °С. Некоторое различие значений σ , α и κ при комнатной температуре на рис. 2 и 3 связано с различием методов измерения, о чем было сказано ранее, хотя значения ZT для обоих методов практически совпадают.

Рассмотрим возможную связь термоэлектрических свойств материала, полученного методом SPS при различных температурах, с соответствующими изменениями структуры, представленными в работе [3].

Возрастание электропроводности с повышением температуры спекания (см. рис. 2, а) может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, при низких T_{SPS} (по крайней мере, до 350 °С) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность, которая возрастает по мере повышения T_{SPS} . Максимальная плотность 99,5 % от теоретического значения достигается при температуре спекания 400 °С. С дальнейшим повышением температуры спекания, начиная с 450 °С, происходит уменьшение плотности до 99 %, что связано с возникновением пор в материале. С увеличением T_{SPS} до 350—400 °С уменьшается доля межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением. Во-вторых, отжиг собственных точечных дефектов (СТД) донорного типа, образующихся при помоле материала, также приводит к возрастанию электропроводности. Особенно интенсивно отжиг дефектов происходит при возрастании температуры выше 350 °С, в результате чего на кривых зависимости электропроводности наблюдается перегиб при $T_{\text{SPS}} \sim 350$ °С.

При температуре спекания до 400 °С теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада $\kappa_{\text{эл}}$ (рис. 2, в). Однако при температурах спекания выше 400 °С, при которых происходит повторная рекристаллизация [3], наблюдается

уменьшение теплопроводности κ . Такое снижение κ при продолжающемся возрастании электропроводности может быть обусловлено только уменьшением решеточной (фононной) теплопроводности $\kappa_{\text{реш}}$. Согласно работе [6], средняя длина свободного пробега фононов в твердом растворе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ составляет ~5 нм. Вероятно, центрами зарождения новых нанозерен при этих температурах являются ассоциаты СТД, размер которых сопоставим с длиной пробега фононов. Рассеяние фононов на этих ассоциатах может быть причиной уменьшения решеточной теплопроводности.

На основании результатов, полученных в данной работе и работе [3], можно сделать вывод, что основным типом дефектов в объеме зерен являются донорные СТД вакансионного типа. Можно также предположительно представить схему образования указанных СТД.

Ромбоэдрическая структура Bi_2Te_3 состоит из слоев $\text{Te}(1)\text{—Bi—Te}(2)\text{—Bi—Te}(1)$, перпендикулярных к оси C . При любой механической обработке, в том числе механоактивационной, легко происходит образование вакансий V_{Te}^{2+} из-за слабых вандерваальсовых связей между слоями $\text{Te}(1)\text{—Te}(1)$. Эти вакансии могут заполняться атомами Bi из-за малой разности электроотрицательностей между Bi и Te .

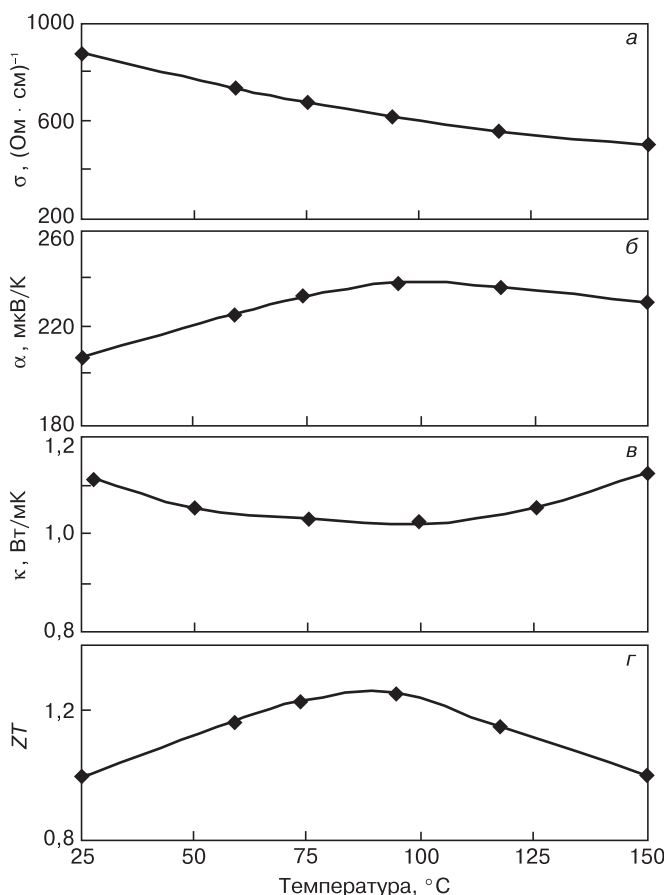
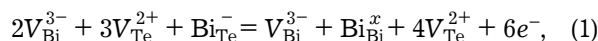


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченных методом SPS при температуре 450 °С: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

В результате возникают антиструктурные дефекты Bi_{Te}^- , что сопровождается образованием вакансий $\text{V}_{\text{Bi}}^{3-}$ в катионной подрешетке. В работе [7] рассмотрена следующая схема взаимодействия между вакансиями и антиструктурными дефектами Bi_{Te}^- :



где e^- — созданный электрон. В результате в материале p -типа проводимости концентрация носителей заряда в холоднопрессованной таблетке уменьшается, а при последующем спекании возрастает вследствие отжига донорных дефектов.

В литературе устоялось мнение, что доминирующую роль в повышении термоэлектрической эффективности в наноструктурированном материале играет рассеяние фононов на границах нанозерен. Даже с учетом того, что полученное в работе [6] значение пробега фононов является приблизительным, поскольку не учитывает реальный фононный спектр, заметный вклад в уменьшение решеточной теплопроводности могут вносить нанозерна размером не более 10—20 нм.

Согласно полученным в работе [3] данным, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) совпадают с размерами нанозерен только при их значении в несколько десятков нанометров. Так, в области ОКР размером до 300 нм количество ОКР размером до 20 нм в образцах, спеченных при 450 °C, составляет всего 17 %, а при $T_{\text{SPS}} = 500$ °C — еще меньше [3]. Даже в наноструктурированном материале с высокой термоэлектрической эффективностью ($ZT = 1,4$), по данным работы [8], количество нанозерен размером до 20 нм составляет 45 % в области размеров до 200 нм и ~11 % от общего количества зерен. Объемная доля нанозерен в наноструктурированном материале еще существенно меньше.

Не отрицая роли зернограничного рассеяния фононов в уменьшении решеточной теплопроводности и, следовательно, в увеличении термоэлектрической эффективности, представляется сомнительным, что она является доминирующей.

Как было показано выше, следует учитывать существенный вклад СТД в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала. Ранее такой вывод был сделан авторами в работах [6, 9].

Заключение

Показано, что максимальной термоэлектрической эффективностью при комнатной температуре

обладает полученный методом SPS материал состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$.

Установлено, что в материале состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченном при $T_{\text{SPS}} = 450\text{--}500$ °C, наблюдается максимальная термоэлектрическая эффективность ZT , которая в температурном интервале 80—100 °C составляет 1,25—1,28.

Обнаружено, что зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания выше 400 °C коррелирует с изменением тонкой структуры материала, которое определяется перераспределением донорных точечных дефектов вакансионного типа в процессе повторной рекристаллизации.

Анализ полученных результатов показал, что существенный вклад в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала вносят электрически активные точечные дефекты структуры.

Библиографический список

1. Poudel, B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, X. Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // Science. — 2008. — V. 320, N 5876. — P. 634—638.
2. Fan, S. J. P-type $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit / S. J. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H. Hong // Appl. Phys. — 2010. — V. 96, N 182104. — P. 456—459.
3. Бублик, В. Т. Структура объемного термоэлектрического материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученная методом искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Г. И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова // Изв. вузов. Материалы электротехники. — 2012. — № 3. — С. 10—17.
4. Абриотин, В. Н. Измерение термоэлектрических образцов методом Хармана / В. Н. Абриотин, И. А. Драбкин, И. И. Марончук, В. Б. Освенский // IX Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». — СПб: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2004. — С. 303—308.
5. Keawprak, N. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(\text{Bi}_{0,24}\text{Sb}_{0,76})_2\text{Te}_3$ alloy / N. Keawprak, Z. M. Suna, H. Hashimoto, M. W. Barsoum // J. Alloys and Compounds. — 2005. — V. 397, N 2. — P. 236—244.
6. Булат, Л. П. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ / Л. П. Булат, И. И. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеная-Северин // ФТТ. — 2010. — Т. 52, № 9. — С. 1712—1716.
7. Zhao, D. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering / D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, W. S. Liu // Solid State Sciences. — 2008. — N 10. — P. 651—658.
8. Lan, Y. Structure study of bulk nanograined thermoelectric bismuth antimony telluride / Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // Nano Lett. — 2009. — V. 9, N 4. — P. 1419—1422.
9. Бублик, В. Т. Транспортные свойства в области температур 10—300 К наноструктурированного p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, З. М. Дашевский, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Д. А. Пшеная-Северин, Н. Ю. Табачкова // XII Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». — СПб: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2010. — С. 250—252.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (государственный контракт от 31 мая 2011 г. №16.523.11.3002).

Структурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЛАТЕРАЛЬНОГО ПЬЕЗОУТКЛИКА В Y-СРЕЗЕ ПЕРИОДИЧЕСКИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2012 г. А. С. Быков, Д. А. Киселев, В. В. Антипов,
М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

В режиме силовой микроскопии пьезоотклика исследована угловая зависимость латеральной составляющей пьезоотклика в монокристаллах ниобата лития Y-среза, содержащих регулярную доменную структуру. Показано, что визуализация доменной структуры определяется ориентацией X-направления кристалла относительно направления сканирования: наибольший контраст между доменами с противоположной ориентацией векторов поляризации имеет место при расположении вдоль одной прямой X-направления и направления сканирования.

Ключевые слова: ниобат лития, монокристаллы, силовая микроскопия пьезоотклика, пьезокоэффициенты.

Введение

Сегнетоэлектрические материалы, в том числе монокристаллы ниобата лития, широко используют в оптических системах, например в качестве удвоителей частоты и электрооптических затворов [1]. Удвоение частоты и управление лазерным излучением обусловлено наличием в сегнетоэлектрических материалах периодической или упорядоченной доменной структуры. Доменные структуры для разных применений могут иметь разные размеры и разный период — от нескольких нанометров до сотен микрометров. Очевидно, что рабочие характеристики устройств сильно зависят от параметров и качества доменной структуры. Поэтому актуальным является вопрос характеристики как макро-, так и микродоменной структуры.

К наиболее эффективным методам визуализации доменной структуры относится силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), в том числе в латеральной моде [2]. В последнее время СМП стала стандартным методом исследова-

ния сегнетоэлектрических доменов, главным образом из-за своей простоты и высокого пространственного разрешения (до 20 нм [3, 4]).

В этом методе визуализация доменов основана на том, что при приложении при помощи проводящего зонда переменного потенциала к поверхности образца в нем, вследствие пьезоэффекта, генерируются продольные, поперечные и сдвиговые волны, которые вызывают колебания кантилевера, находящегося в контакте с поверхностью. Эти колебания, регистрируемые оптической системой атомно-силового микроскопа, несут информацию об ориентации оси Z и направлении поляризации доменов.

В выполненной ранее работе [2] продемонстрирована возможность применения СМП-методики для визуализации и исследования доменных границ в образцах кристаллов ниобата лития с регулярной доменной структурой. Установлено, что для кристаллов Z-среза различие контраста соседних доменов связано с противоположным направлением в них векторов спонтанной поляризации, а в случае Y-среза по

фазовому контрасту латеральных колебаний можно определить знак заряда доменных границ.

Ниже представлены результаты исследований по визуализации доменной структуры в образцах монокристаллов ниобата лития Y-среза СМП-методом в латеральной моде в зависимости от угла между линией междоменной границы и направлением сканирования кантилевера. Данные, полученные таким методом, позволят определить как знак заряда междоменной границы, так и направление оптической оси в плоскости Y-среза.

Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись образцы монокристаллов ниобата лития Y-среза, содержащие регулярную доменную структуру, сформированную методом послеростовой термоэлектрической обработки [5]. Образцы ниобата лития представляли собой полированные пластины толщиной 200 мкм. Работу проводили на зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (НТ-МДТ, Москва) в режиме латеральной моды СМП при приложении переменного напряжения

$U_{AC} = 10$ В с частотой $f = 150$ кГц. Для исследования топографии поверхности и визуализации доменной структуры использовали кремниевые кантилеверы NSG10/Pt (НТ-МДТ, Москва) с платиновым проводящим покрытием. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Для исследования угловой зависимости пьезоотклика в латеральной моде модернизировали установку, дополнив ее поворотным столиком, на котором крепился образец. Контраст измеряли в зависимости от угла между направлением сканирования и линией междоменной границы.

Результаты и их обсуждение

Регулярные доменные структуры (РДС), сформированные в Y-срезах кристалла LiNbO_3 методом послеростовой термоэлектрической обработки вблизи температуры Кюри $T_K = 1140$ °С [5, 6], могут различаться взаимной ориентацией векторов спонтанной поляризации $\mathbf{P}_s$ в соседних доменах, что приводит к изменению структуры доменных границ. Вектора $\mathbf{P}_s$ могут быть антипараллельными и параллельными

доменной границе ($\mathbf{k} \perp \mathbf{P}_s$, где $\mathbf{k}$ — вектор пространственной периодичности [5] (рис. 1, а), встречными и нормальными к доменной границе ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{P}_s$, рис. 2, а) или иметь промежуточную ориентацию, при этом заряд междоменной границы будет иметь разные знаки и разное абсолютное значение.

На рис. 1, а показана схема поворота образца с регулярной доменной структурой, в которой междоменные границы параллельны вектору поляризации. В эксперименте образец поворачивали таким образом, чтобы угол между направлением сканирования и линией междоменной границы менялся от -90° до $+90^\circ$ с шагом 45° . На рис. 1, б представлены полученные при этом изображения доменной структуры в латеральной моде СМП. На рис. 3 представлена угловая зависимость пьезоотклика среднего домена (рис. 1, б). Из рис. 3 видно, что наряду с изменением пьезоотклика, абсолютное значение которого достигает максимума при $\alpha = \pm 90^\circ$, меняется его знак.

При расположении междоменной границы перпендикулярно к вектору поляризации получены следующие результаты (см. рис. 2). Максимальный контраст в

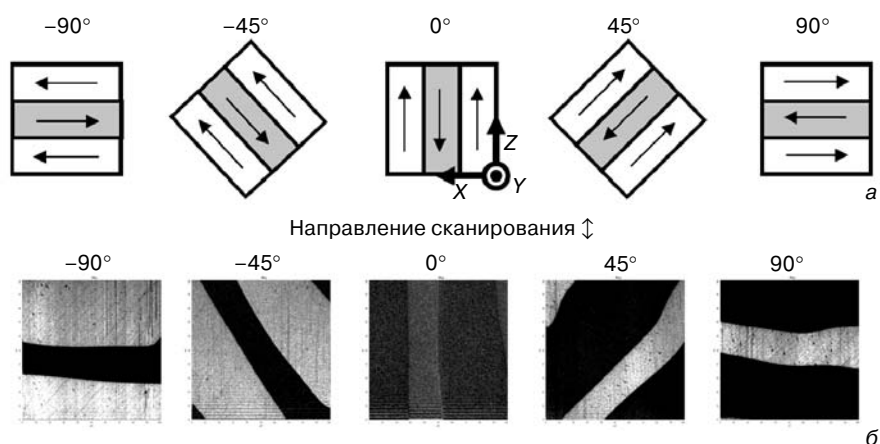


Рис. 1. Схематические изображения конфигурации доменов при повороте образца (а) и соответствующие латеральные компоненты пьезоотклика кристалла ниобата лития с РДС (б) в зависимости от угла поворота образца относительно направления сканирования. Размер изображений 100×100 мкм²

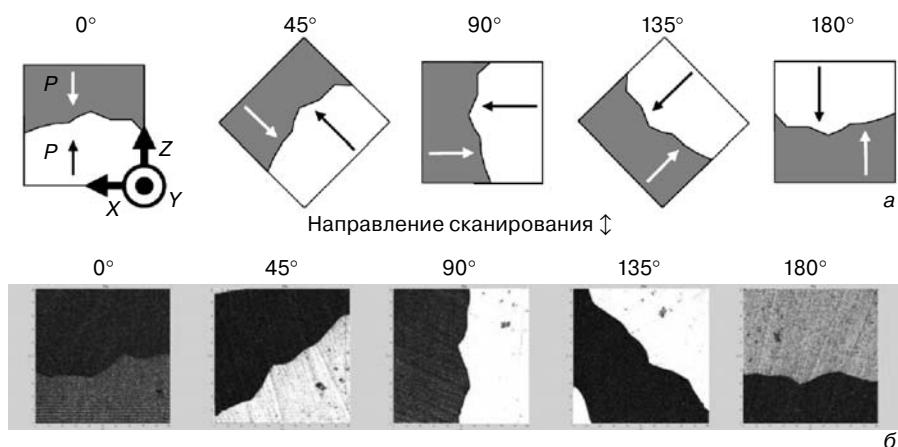


Рис. 2. Схематическое изображение конфигурации доменов при повороте образца (а) и латеральная компонента пьезоотклика (б) кристалла LiNbO_3 Y-среза. Размер изображений 100×100 мкм²

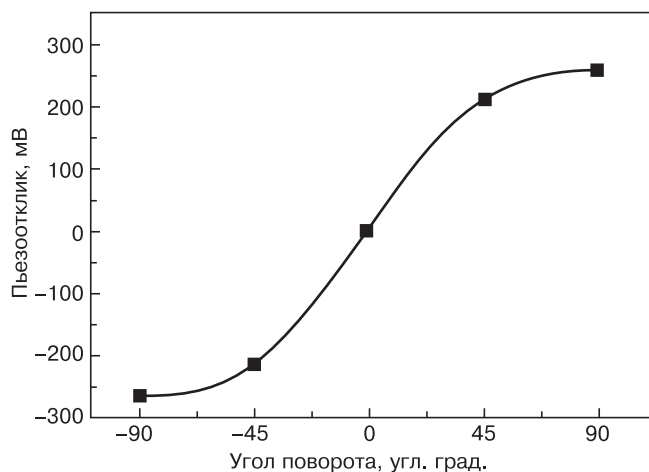


Рис. 3. Зависимость амплитуды латерального сигнала пьезоотклика при повороте образца

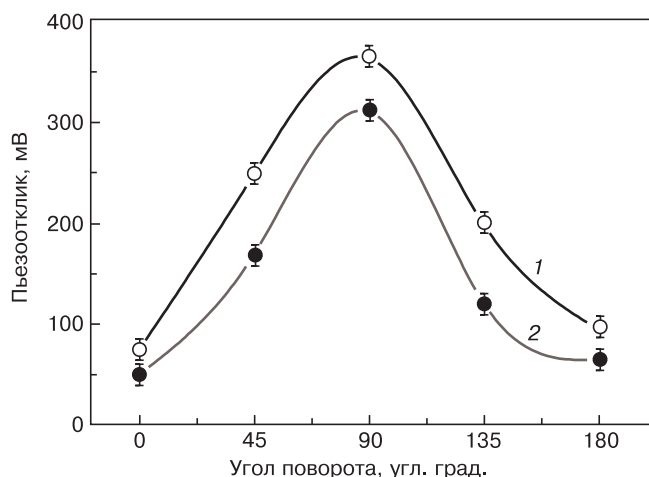


Рис. 4. Зависимость амплитуды латерального сигнала пьезоотклика при повороте образца для «положительного» (1) и «отрицательного» (2) домена

изображении доменов в режиме пьезоотклика имеет место, в отличие от предыдущего случая при совпадении направления сканирования и линии междоменной границы; знак доменов, также, в отличие от предыдущего случая, не меняется на противоположный при повороте образца на 180° (рис. 4), изменяются лишь амплитуды сигналов от положительного и отрицательного доменов, которые принимают максимальные значения при сканировании вдоль линии границы.

Обратный пьезоэлектрический эффект является физической причиной пьезоотклика, значение и знак которого при приложении к поверхности кристалла переменного электрического поля определяются, очевидно, выражением

$$\varepsilon_j(\omega t) = d_{ij}E_i(\omega t), \quad (1)$$

где ε_j — компонента относительной упругой деформации; d_{ij} — пьезоэлектрический модуль; $E_i(\omega t)$ — компонента вектора напряженности электрического поля.

Из этого выражения следует, что знак и значение пьезоотклика ε_j определяются знаком модуля d_{ij} ,

который зависит от ориентации вектора поляризации $\mathbf{P}_s$ относительно Z —направления кристалла, его значением, а также кристаллографической ориентацией образца относительно направления регистрируемой деформации (т. е. направления сканирования).

Если считать, что вектор напряженности электрического поля, которое создает проводящий зонд, находящийся в контакте с поверхностью образца, в объеме кристалла перпендикулярен к поверхности, т. е. ориентирован по Y , то рабочим модулем, создающим деформацию в направлении сканирования, является только d_{21} , который стремится к нулю при повороте в плоскости $X-Z$ к оси Z (точечная группа ниобата лития $3m$, модули для нее см. в работе [7]). Следует отметить, что сдвиговая деформация при приложении поля по оси Y возможна только в плоскости $Y-Z$, т. е. перпендикулярно к поверхности образца. Поэтому на латеральную составляющую пьезоотклика она не влияет. Следовательно, регистрируемые колебания являются продольными с параллельным поверхности образца волновым вектором. Таким образом, максимальные значения латерального пьезоотклика должны наблюдаться в том случае, когда X —направление кристалла и направление сканирования расположены вдоль одной прямой, причем частотная зависимость деформации находится в фазе с вектором E_2 (регистрируется как светлая область образца, см. рис. 1, б и 2, б), если вектор $\mathbf{X}$ направлен вниз, считая, что положительное направление сканирования — вверх (см. рис. 1, а и 2, а), так как модуль d_{21} — отрицательный [7]. Эта модель объясняет изменение знака пьезоотклика при вращении образца в случае ориентации вектора поляризации параллельно междоменной границе и отсутствия такого изменения при перпендикулярном расположении.

Остаточный междоменный контраст, который не должен наблюдаться при перпендикулярном направлении оси X кристалла к направлению сканирования вследствие нулевого значения модуля d_{23} , объясняется наличием некоторой доли составляющей вектора электрического поля по другим, кроме Y , направлениям вследствие того, что контакт зонда с поверхностью можно считать почти точечным.

Заключение

На основании результатов исследования зависимости латеральной составляющей пьезоотклика на Y —срезе монокристаллов ниобата лития выявлены закономерности, имеющие важное методическое значение. Показано, что с помощью измерения угловой зависимости пьезоотклика можно определить кристаллографические направления и ориентацию междоменной границы относительно оптической оси кристалла. По установленной ориентации векторов поляризации относительно междоменной границы легко определить ее знак. Подход, предложенный

в настоящей работе, может быть распространен на другие срезы кристалла для идентификации доменной структуры как макроскопических, так и микрометровых размеров.

Библиографический список

1. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов // М.: МИСИС, 2000. – 432 с.
2. Киселев, Д. А. Исследование доменной структуры в монокристаллах LiNbO_3 методом силовой микроскопии пьезоотклика / Д. А. Киселев, А. С. Быков, Р. Н. Жуков, В. В. Антипов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 876.
3. Jungk, T. Contrast mechanisms for the detection of ferroelectric domains with scanning force microscopy / T. Jungk,

A. Hoffmann, E. Soergel // New J. Physics. – 2009. – N 11. – P. 033029.

4. Жуков, Р. Н. Распространение поляризации сегнетоэлектрических зерен в электрически изолированных пленках ниобата лития / Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская, О. В. Торопова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 4. – С. 12.

5. Sorokin, N. G. The regular domain structure in LiNbO_3 and LiTaO_3 / N. G. Sorokin, V. V. Antipov, A. A. Blistanov // Ferroelectrics. – 1995. – V. 167. – P. 267.

6. Antipov, V. V. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method / V. V. Antipov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Y. N. Parkhomenko // Ferroelectrics. – 2008. – V. 374. – P. 65.

7. Най Дж. Физические свойства кристаллов // Дж. Най – М.: Мир, 1967. – 385 с.

Работа выполнена в рамках проекта «Развитие кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства» (госконтракт №13.G36.31.0004) и при финансовой поддержке Минобрнауки России на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

УДК 535.312:548.7

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АКУСТОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2012 г. Д. В. Рощупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин,
Р. Р. Фахртдинов, О. А. Бузанов*, С. А. Сахаров*
ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов РАН»,
*ОАО «ФОМОС Материалс»

Введение

Развитие современной акустоэлектроники связано с поиском новых перспективных пьезоэлектрических кристаллов, которые обладают хорошими термическими свойствами и имеют высокие значения пьезоэлектрических констант. В последнее десятилетие активно ведется поиск новых пьезоэлектрических материалов из группы лантангаллиевого силиката (лангасита). Кристаллы этой группы обладают точечной группой симметрии 32, как и кристалл пьезокварца SiO_2 , и хорошей термостабильностью [1–4]. Значения коэффициентов электро-механической связи кристаллов этой группы уступают кристаллам LiNbO_3 , но превышают соответствующие значения для кристаллов кварца в несколько раз. Ранее авторами детально были исследованы

акустические свойства кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ЛГС) [5–7] и лантангаллиевого танталата (лангатата) $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (ЛГТ) [8], которые сегодня являются базовыми материалами при создании высокотемпературных датчиков на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Следует отметить, что интерес к кристаллам группы ЛГС также связан с отсутствием в этих кристаллах фазовых переходов, вплоть до температуры плавления.

В группе кристаллов ЛГС потенциально могут быть синтезированы более 250 кристаллов. Это не только четырехкомпонентные кристаллы ЛГС и ЛГТ, но и пятикомпонентные кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,3}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{14}$ (ЛГТА) и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (КТГС).

Ниже представлены примеры синтеза пятикомпонентного кристалла группы ЛГС методом Чохральского и последующего исследо-

Представлены результаты исследования многокомпонентных пьезоэлектрических кристаллов группы лантангаллиевого силиката (лангасита). Изучены процессы синтеза и структура кристаллов. С использованием методов рентгеновской топографии и дифрактометрии исследованы акустические свойства кристаллов. Продemonстрирована возможность применения этих пьезоэлектрических кристаллов в высокотемпературных сенсорных устройствах на поверхностных акустических волнах.

Ключевые слова: пьезоэлектрические кристаллы, поверхностные акустические волны, объемные акустические волны, рентгеновская топография, рентгеновская дифрактометрия.

вания структурного совершенства и акустических свойств полученных кристаллов на лабораторных и синхротронных источниках рентгеновского излучения с использованием методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии.

Синтез кристаллов группы лантангаллиевого силиката (лангасита)

Температуру плавления кристаллов группы ЛГС в зависимости от состава кристаллов находится в диапазоне 1300—1500 °С. Синтез кристаллов осуществляют методом Чохральского. Исходную шихту для выращивания кристаллов получают методом твердофазного синтеза.

На рис. 1 представлен кристалл ЛГТА, выращенный методом Чохральского с индукционным способом нагрева тигля. В качестве материала тигля был выбран иридий. Тигель имел цилиндрическую форму диаметром, равным высоте тигля. Процесс выращивания кристалла ЛГТА осуществляли в атмосфере чистого аргона, который, к сожалению, не позволяет подавить термическое разложение и испарение оксидов галлия с поверхности расплава. Это приводит к отклонению стехиометрии расплава. Расплавление исходной шихты и рост кристалла проводили в защитной атмосфере аргона с добавлением 0,5 % (об.) кислорода. Затравочный кристалл был ориентирован вдоль кристаллографической оси {11.0}. Скорость вытягивания кристалла из расплава составляла 2 мм/ч при частоте вращения 10—40 об/мин. После окончания процесса роста кристалл был подвергнут высокотемпературному отжигу на воздухе при температуре 1100 °С в течение 42 ч.

Для определения параметров элементарной кристаллической ячейки, как правило, используют метод рентгеновской дифрактометрии и расчет в соответствии с законом Брэгга:

$$2d\sin\Theta_B = n\lambda, \quad (1)$$

где d — межплоскостное расстояние; Θ_B — угол Брэгга для соответствующих отражающих плоскостей; λ — длина волны рентгеновского излучения.

На рис. 2 представлен дифракционный спектр кристалла ЛГТА. На основе измерения угловых положений брэгговских пиков на дифракционном спектре можно легко определить межплоскостные расстояния и параметры элементарной кристаллической ячейки. Учитывая, что кристалл ЛГТА, как уже говорилось выше, обладает пространственной группой симметрии 32, а элементарная ячейка является гексагональной, получим следующие значения параметров элементарной кристаллической ячейки: $a = b = 0,82764$ нм, $c = 0,52243$ нм.

В процессе синтеза методом Чохральского в кристаллах группы ЛГС формируются ростовые дефекты [9]. Основным дефектом кристаллической

структуры являются полосы роста, природа которых связана с периодической модуляцией состава кристалла.

Следует отметить, что наличие полос роста в кристаллах группы ЛГС не влияет на процесс распространения поверхностных и объемных акустических волн. На рис. 3 представлена рентгеновская топограмма изображения акустически промодули-

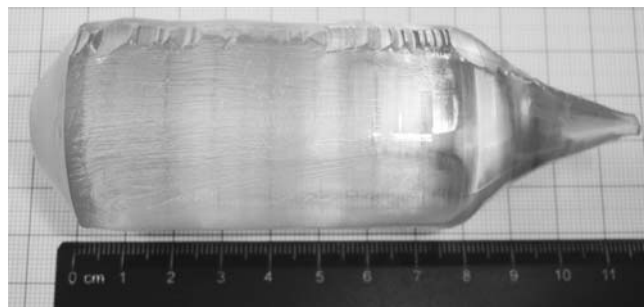


Рис. 1. Кристалл ЛГТА, выращенный методом Чохральского вдоль оси роста {11.0}

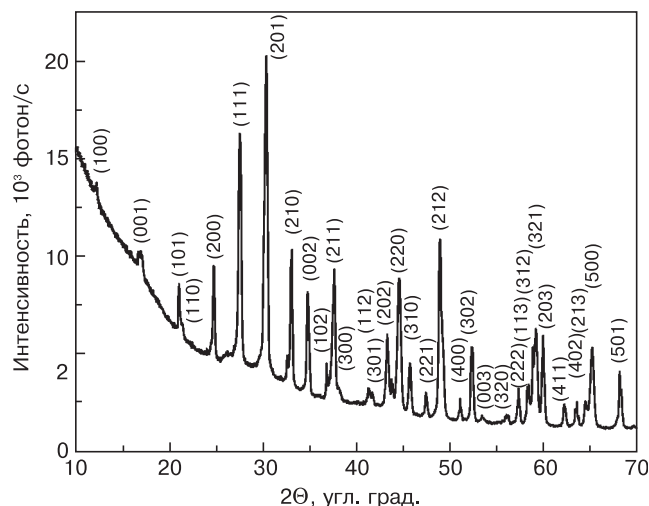


Рис. 2. Дифракционный спектр кристалла ЛГТА

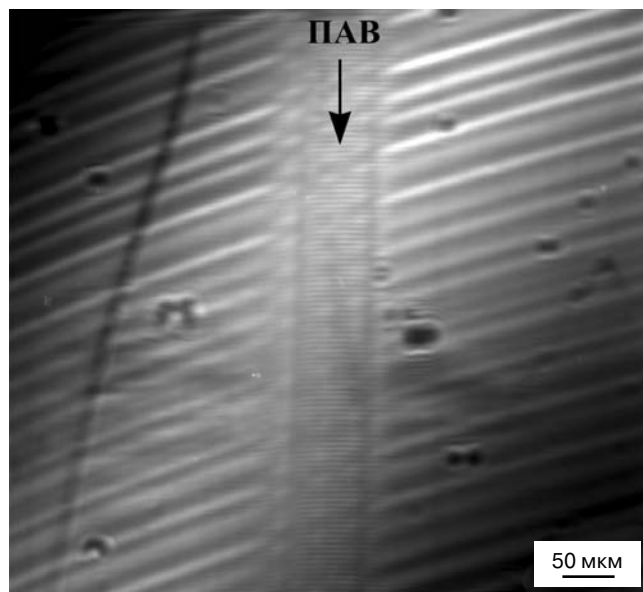


Рис. 3. Рентгеновская топограмма Y-среза кристалла ЛГС, промодулированного ПАВ

рованного Y -среза кристалла ЛГС, полученная на источнике синхротронного излучения ESRF. Изображение было получено на расстоянии 1 м от кристалла. Было использовано отражение от плоскостей (100) при значении угла Брэгга $\Theta_B = 4,175^\circ$. Для экспериментальных исследований на поверхности кристалла для возбуждения ПАВ методом фотолитографии был изготовлен встречно-штыревой преобразователь (ВШП), состоящий из 20 пар электродов с периодом 5 мкм, что соответствует длине волны ПАВ $\Lambda = 10$ мкм. Скорость распространения ПАВ в Y -срезе кристалла ЛГС вдоль направления оси X составляла $V = 2340$ м/с. Эта кристаллографическая ориентация распространения ПАВ в кристалле ЛГС характеризуется отсутствием угла сноса потока акустической энергии, что существенно упрощает проведение исследований. Резонансная частота возбуждения ПАВ с длиной волны $\Lambda = 10$ мкм составляет $f_0 = V/\Lambda = 234$ МГц. Распространение бегущей ПАВ приводит к строго периодической синусоидальной деформации кристаллической решетки. Амплитуда ПАВ может варьироваться от нуля до нескольких десятых нанометра путем изменения высокочастотного входного сигнала на ВШП. На топограмме видны концентрические полосы роста, появление которых связано с процессом выращивания кристалла ЛГС методом Чохральского. В центре можно наблюдать изображение акустического волнового поля ПАВ с прямым изображением акустической волны (можно наблюдать минимумы и максимумы ПАВ). Хорошо видно, что в акустическом пучке отсутствует дифракционная расходимость, которая обычно связана с дифракцией ПАВ на апертуре ВШП. На рентгеновской топограмме (см. рис. 3) хорошо видно, что наличие полос роста в кристалле не влияет на процесс распространения ПАВ и не приводит к искажению акустического волнового фронта. Наличие модуляции дифрагированной рентгеновской интенсивности в акустическом пучке связано с суммированием изображения ПАВ и изображения полос роста в кристалле.

Акустоэлектронные устройства на поверхностных акустических волнах

Отсутствие в кристаллах группы ЛГС фазовых переходов, вплоть до температуры плавления, и относительно высокие пьезоэлектрические константы делают эти кристаллы привлекательными для создания высокотемпературных датчиковых систем на поверхностных и объемных акустических волнах для измерения физических величин (давление, температура, ускорения и др.) при высоких температурах [10]. А относительно высокие значения пьезоэлектрических констант позволяют формировать и беспроводные высокотемпературные датчики. На рис. 4 представлен пример высокотемпературного датчика на ПАВ на основе Y -среза кристалла ЛГС. В качестве датчика температуры был использован

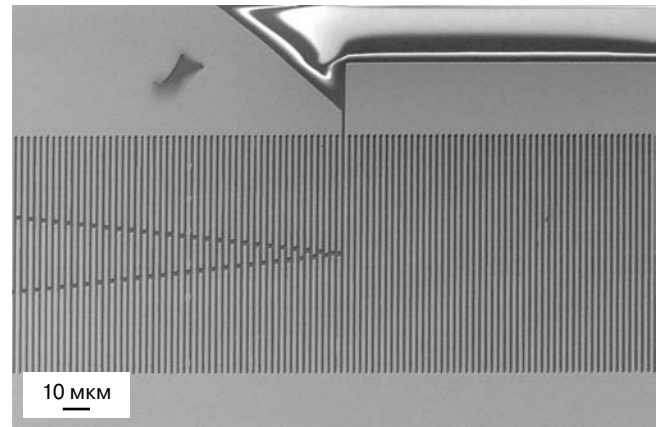


Рис. 4. Структура аподизованного Ir-ВШП высокотемпературного сенсорного устройства на ПАВ

резонатор на ПАВ, состоящий из аподизованного ВШП и двух отражающих решеток. Так как датчик предназначен для работы при температурах выше 600°C , то структура ВШП была изготовлена из Ir. Возможно использование только тугоплавких металлов (Pt, Ir), так как легкоплавкие материалы будут испаряться при температурах вблизи 600°C с поверхности подложки. Для изготовления высокотемпературного датчика на поверхности Y -среза кристалла ЛГС рисунок структуры ПАВ-резонатора был сформирован методом электронно-лучевой литографии. Слой Ir толщиной 100 нм был нанесен на поверхность подложки методом магнетронного напыления. После операции *lift-off* на поверхности подложки остается Ir = ВШП, который при комнатной температуре на резонансной частоте $f = 409$ МГц возбуждает ПАВ с длиной волны $\Lambda = 5,948$ мкм, распространяющуюся в Y -срезе кристалла ЛГС вдоль оси X со скоростью $V = 2432,732$ м/с. Для точности изготовления ВШП с заданной длиной волны $\Lambda = 5,948$ мкм может быть использован только метод электронно-лучевой литографии.

Для изучения процесса возбуждения ПАВ в высокотемпературном датчике (см. рис. 4) был использован метод рентгеновской дифрактометрии, который основан на процессе дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке, промодулированной ПАВ. Распространение ПАВ в кристалле приводит к строго периодической синусоидальной модуляции кристаллической решетки, что, в свою очередь, обуславливает появление дифракционных сателлитов на кривой качания акустически промодулированного кристалла. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами и их амплитуда определяются длиной волны и амплитудой ПАВ соответственно. Угловую расходимость между дифракционными сателлитами можно определить как

$$\delta\Theta_{mRC} = d/\Lambda. \quad (2)$$

На рис. 5 представлена кривая качания Y -среза кристалла ЛГС, промодулированного ПАВ с длиной

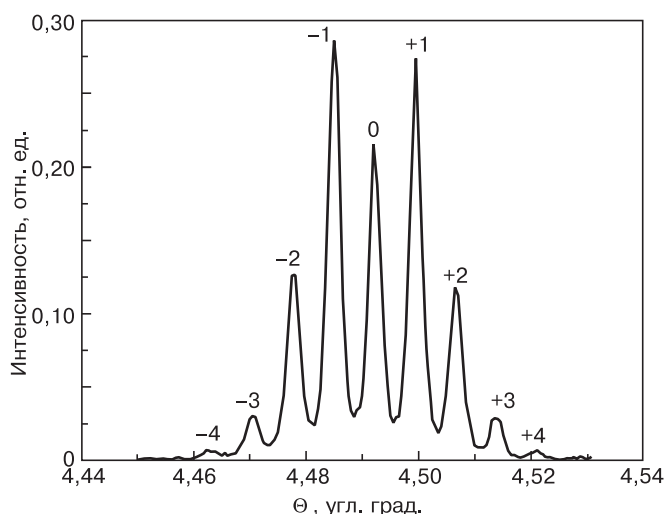


Рис. 5. Кривая качания Y-среза кристалла ЛГС, промодулированного ПАВ с длиной волны $\Lambda = 5,948$ мкм ($f = 409$ МГц)

волны $\Lambda = 5,948$ мкм. Кривая качания была измерена на источнике синхротронного излучения BESSY II при энергии рентгеновского излучения $E = 1$ кэВ, что соответствует длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,117$ нм. Для измерения кривой качания было использовано отражение от плоскостей (100), параллельных поверхности Y-среза кристалла ЛГС, при значении угла Брэгга $\Theta_B = 4,493^\circ$. Угловая расходимость между дифракционными сателлитами составляет $\delta\Theta_{mRC} = 0,007^\circ$, что соответствует расчетному значению, полученному из выражения (2). Амплитуда ПАВ составляет $h = 0,2$ нм. На кривой качания при данной амплитуде ПАВ можно наблюдать по 4 дифракционных сателлита с двух сторон от нулевого брэгговского пика. Отметим, что интенсивность первых порядков дифракции превышает интенсивность нулевого брэгговского пика. Интенсивности дифракционных сателлитов описываются функциями Бесселя соответствующих порядков [5, 7, 8]. Таким образом, использование метода рентгеновской дифрактометрии позволяет проводить анализ акустических волновых полей в кристаллах, определять длины волн ПАВ и амплитуды акустических колебаний кристаллической решетки.

Заключение

Рассмотрены перспективные материалы акустоэлектроники — кристаллы группы ЛГС. Показано, что основным дефектом кристаллической структуры являются полосы роста. Методом рентгеновской топографии продемонстрировано, что полосы роста не влияют на процесс распространения ПАВ.

Показано, что кристаллы группы ЛГС являются перспективными материалами для высокотемпературных датчиков на ПАВ и объемных акустических волнах и могут успешно функционировать при температурах выше 600°C , практически вплоть до температуры плавления.

Библиографический список

1. Da Cunda, M. P. Investigation on recent quartz-like materials for SAW applications / M. P. Da Cunda, S. A. Fagundes // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. — 1999. — V. 46. — P. 1583—1594.
2. Smythe, R. C. Langasite, langanite, and langatate bulk-wave Y-cut resonators / R. C. Smythe, R. C. Helmbold, G. E. Hague, K. A. Snow // Ibid. — 2000. — V. 47. — P. 355—361.
3. Fritze, H. Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications / H. Fritze, H. L. Tuller // Appl. Phys. Lett. — 2001. — V. 78. — P. 976—983.
4. Naumenko, N. Optimal cuts of langasite, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ for SAW devices / N. Naumenko // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. — 2001. — V. 48. — P. 530—538.
5. Roshchupkin, D. V. X-ray Bragg diffraction from langasite crystal modulated by surface acoustic wave / D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, R. Tucoulou, O. A. Buzanov // J. Appl. Phys. — 2003. — V. 94. — P. 6692—6692.
6. Roshchupkin, D. V. X-ray topography analysis of acoustic wave fields in the SAW-resonators structures / D. V. Roshchupkin, H. D. Roshchupkina, D. V. Irzhak // IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. — 2005. — V. 52. — P. 2081—2087.
7. Roshchupkin, D. Diffraction of a focused x-ray beam from $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystal modulated by surface acoustic waves / D. Roshchupkin, D. Irzhak, A. Snigirev, I. Snigireva, L. Ortega, A. Sergeev // J. Appl. Phys. — 2011. — V. 110. — P. 124902(7).
8. Roshchupkin, D. V. X-ray diffraction analysis of the surface acoustic wave propagation in langatate crystal / D. V. Roshchupkin, A. I. Erko, L. Ortega, D. V. Irzhak // J. Appl. Phys. A. — 2009. — V. 94. — P. 477—485.
9. Roshchupkin, D. V. Investigation of structural perfection and acoustic properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals by high resolution x-ray diffraction, topography, and microfluorescence analysis / D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, E. D. Roshchupkina, O. A. Buzanov // Crystallography Rep. — 2004. — V. 49. — P. S80—S88.
10. Sakharov, S. High-temperature sensor based on SAW-modulated langasite crystal / S. Sakharov, D. Roshchupkin, E. Emelin, D. Irzhak, O. Buzanov, A. Zabelin // Proc. Eng. — 2011. — V. 25. — P. 1020—1023.

Исследования по изучению физических свойств кристаллов группы лантангаллиевого силиката (лангасита) выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 16.513.12.3027).

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК [537.311.33+538.245+539.219]:[620.18+620.19]

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ ИНДУЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СОСТОЯНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ МАГНИТНЫХ ГРАНАТОВ ДЛЯ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

© 2012 г. В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Н. Читанов, В. М. Трухан*
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
*Научно-практический центр по материаловедению
Института физики твердого тела и полупроводников
Национальной академии наук Республики Беларусь, Республика Беларусь

Представлены результаты исследования коэрцитивной силы, оптического поглощения и рас- согласования параметров кри- сталлических решеток в моно- кристаллических эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов. Показано, что причиной высоких значений коэрцитивной силы и оптического поглощения являют- ся напряжения несоответствия решеток и кислородные вакан- сии, компенсирующие катионы Ca^{2+} . Предложены методы инду- цирования высококоэрцитивного состояния в Bi-содержащих гранатовых пленках путем леги- рования ионами двухвалентной примеси, за счет напряжений не- соответствия и с помощью обра- ботки в отрицательном коронном разряде. Проведено сравнение предложенных методов и анализ их достоинств и недостатков.

Ключевые слова: коэрцитивная сила, магнитные гранаты, эпи- таксиальные пленки.

Введение

Одним из основных направле- ний развития современной приклад- ной магнитооптики является магни- тооптическая запись информации, в частности термоманитная запись [1]. При этом важнейшим требованием к материалам-носителям является наличие высокой коэрцитивной силы [1, 2], что делает проблему получения высокодобротных магнитооптиче- ских пленок с высокими значения- ми коэрцитивной силы H_c одной из первостепенных задач материалो- ведения и технологии магнитных материалов. Перспективными ма- териалами в этом плане являются эпитаксиальные пленки магнитных гранатов [1—3].

Цель работы — разработка ме- тодов получения высококоэрцитив- ного состояния в пленках магнитных гранатов для термоманитной запи- си информации. Работу проводили в два этапа:

– изучали природу высококо- эрцитивного состояния в пленках

магнитных гранатов наиболее отра- ботанных в технологическом плане составов;

– на базе полученных в первом этапе результатов исследований разрабатывали методы индуциро- вания высококоэрцитивного состоя- ния в эпитаксиальных магнитных гранатах, в частности отрабатывали технологические режимы роста, об- работки и т. д.

Объекты исследований и методы эксперимента

В качестве объектов исследо- вания использовали пленки маг- нитных гранатов следующих со- ставов: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ и $(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$. Пленки вы- ращивали методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из раствора в расплаве на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$. Основные тех-

нологические параметры роста изученных в работе пленок представлены в табл. 1.

Было выращено по пять пленок каждого состава. Толщина пленок составляла 5—10 мкм.

Коэрцитивную силу определяли по петле гистерезиса, а также методом осциллирующего поля [4]. Петли гистерезиса регистрировали с помощью магнитооптического гистериографа, а также вибромагнитометра М-155 фирмы EG&G.PARC.

Уточнение химического состава объектов исследования проводили методом рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе JEOL-JXA. Для предотвращения интенсивного накопления образцами заряда во время анализа на их поверхность напыляли тонкую пленку золота толщиной ~50 нм.

Механизмы зарядовой компенсации неизовалентных катионов контролировали методами оптической спектрофотометрии и термоактивационной

токовой спектроскопии [5, 6]. Возбуждение образцов проводили при комнатной температуре УФ-светом или отрицательным коронным разрядом [7]. Для регистрации термостимулированных токов проводимости использовали электроды из серебряной пасты или жидкой массы на основе (In, Ga)-эвтектики. Спектры термостимулированных токов проводимости регистрировали в температурном диапазоне 293—700 К. Обработку спектров термостимулированных токов проводимости осуществляли стандартными методами [6], а также методом, предложенным в работе [8].

Параметр решетки измеряли по методу Бонда с помощью двухкристального рентгеновского спектрометра на базе рентгеновской установки УРТ-1. Источник излучения — трубка БСВ-21 с точечной проекцией фокуса, излучение — $\text{CuK}_{\alpha 1}$. В качестве кристалла-монокроматора использовали кристалл германия с симметричным отражением (333) [9].

Таблица 1

Основные технологические параметры роста изученных пленок

№ п/п	Химический состав пленки	Подложка	Раствор-расплав	Температура роста, °С
1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	960
2	$(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	Та же	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	940
3	$(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$	— " —	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	920
4	$(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$	— " —	$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	920
5	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	— " —	$\text{CaCO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$	780
6	$(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	— " —	$\text{CaCO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$	780
7	$(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	— " —	$\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	770
8	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	$\langle 111 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	760
9	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	$\langle 210 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	750
10	$(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	$\langle 210 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	750

Таблица 2

Некоторые свойства исследованных в работе магнитных пленок

№ п/п	Химический состав пленки	Несоответствие параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a$), 10^4	Намагниченность насыщения, Гс	Коэрцитивная сила, Э	Коэффициент оптического поглощения (на $\lambda = 0,9$ мкм), см^{-1}
1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	4,5—7,2	1750—1770	0,2—0,5	150—170
2	$(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	2,86—6,87	1000—1500	0,4—0,7	100—120
3	$(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$	2,6—3,8	200—350	1,0—3,0	180—230
4	$(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$	2,5—4,1	200—400	1,0—3,0	180—220
5	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	18—42	150—200	5—20	480—670
6	$(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	5—7	150—200	1,0—1,5	60—70
7	$(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	8—10	200—250	0,5—0,7	30—40
8	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	4,5—8,0	100—150	0,2—0,4	110—125
9	$(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	4,5—8,0	100—150	0,2—0,4	110—125
10	$(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$	4—7	100—150	0,2—0,3	120—130

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В табл. 2 представлены некоторые свойства исследованных в работе пленок. Обращает на себя внимание тот факт, что по значению коэрцитивной силы H_c пленки изученных 10 составов можно разделить на три основные группы.

1. Пленки с невысокими значениями коэрцитивной силы ($H_c = 0,2 \div 0,7$ Э). К данной группе принадлежат пленки составов 1, 2 и 7—10.

2. Пленки с повышенными значениями коэрцитивной силы ($H_c = 1 \div 3$ Э). К данной группе принадлежат пленки составов 3, 4 и 6.

3. Пленки с аномально высокими значениями коэрцитивной силы ($H_c = 5 \div 20$ Э). К данной группе принадлежат пленки состава 5. Следует отметить, что эта группа пленок обладает высоким значением оптического поглощения в ближней ИК-области спектра ($\alpha = 480 \div 670$ см⁻¹), а также высоким значением несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (18 \div 42) \cdot 10^{-4}$).

Для первой группы характерны умеренные значения оптического поглощения в ближней ИК-

области спектра ($\alpha = 30 \div 170$ см⁻¹) и умеренные и повышенные значения несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (2,86 \div 10) \cdot 10^{-4}$).

Для второй группы пленок характерны повышенные значения оптического поглощения в ближней ИК-области спектра ($\alpha = 180 \div 240$ см⁻¹) и умеренные значения несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (2,5 \div 4,1) \cdot 10^{-4}$).

Для выяснения природы высококоэрцитивного состояния проводили уточнение химического состава пленок. По данным проведенного рентгеновского микроанализа, пленки составов 1—4 содержали входящие из раствора-расплава в процессе роста ионы Pb в концентрации (0,01—0,02) ф. е. (ф. е. — формульная единица) и ионы Pt в концентрации (0,01—0,02) ф. е. Кроме того, пленки составов 3 и 4 содержали сверхстехиометрические ионы Ca²⁺ в концентрации (0,03—0,12) ф. е.

Пленки составов 7—10 содержали входящие из раствора-расплава в процессе роста ионы Pb в концентрации (0,03—0,06) ф. е. и ионы Pt в концентрации (0,005—0,01) ф. е. Для пленок составов 5 и 6 было характерно вхождение из раствора-расплава ионов Ca²⁺ в концентрации (0,04—0,05) ф. е. и ионов Pt в концентрации (0,005—0,007) ф. е.

Известно, что нескомпенсированные четырехвалентной примесью ионы Ca²⁺ приводят в гранатовых магнитных пленках к росту коэрцитивной силы H_c , причем причиной роста H_c являются кислородные вакансии $V_{O^{2+}}^{2+}$, $V_{O^{2-}}^{+}$ (F⁺-центр) и $V_{O^{2-}}^{0}$ (F-центр), компенсирующие ионы Ca²⁺ [10—12]. Спектры термостимулированных токов проводимости для пленок составов 1, 2 и 7—10 не имели никаких особенностей и представляли собой экспоненциальные зависимости силы тока от температуры. На спектрах термостимулированных токов проводимости (ТСТП) составов 3—6 удалось обнаружить две группы максимумов тока. В качестве примера на рис. 1 представлены характерные спектры ТСТП для гранатовых магнитных пленок (YSmLuCa)₃(FeGe)₅O₁₂ (состав 3) и магнитных пленок (YEuTmCa)₃(FeGe)₅O₁₂ (состав 4). Группа пиков I соответствует глубоким уровням захвата с энергией активации 0,78—1,00 эВ, группа пиков II — глубоким уровням захвата с энергией активации 1,2—1,4 эВ. Энергетическое положение обнаруженных уровней захвата позволяет связать их с кислородными вакансиями [7, 8, 10]. По мнению авторов настоящей работы, группа максимумов тока I соответствует высвобождению электрона с F⁺-центра (однозарядной вакансии кислорода $V_{O^{2-}}^{+}$) в зону проводимости, а группа пиков II — двух электронов с F-центра (нейтральной вакансии $V_{O^{2-}}^{0}$) в зону проводимости.

Кроме повышенных значений H_c , кислородные вакансии индуцируют в гранатовых магнитных пленках и повышенное оптическое поглощение по всему спектру, включая и ближний ИК-диапазон [10, 11]. На рис. 2 представлены характерные спектры

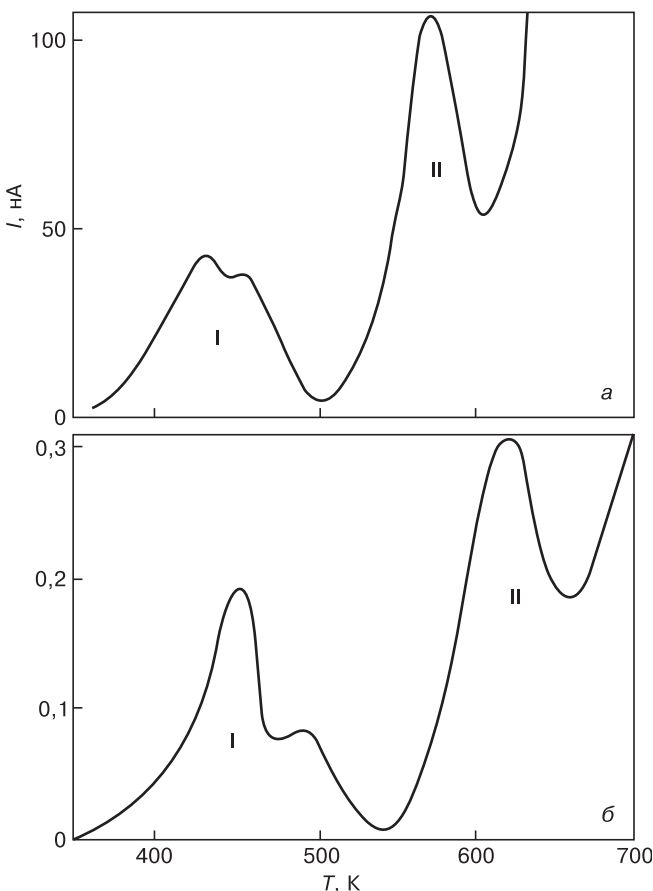


Рис. 1. Характерные спектры ТСТП для гранатовых магнитных пленок составов 3 и 4.

Изменяемые параметры (возбуждение проведено в обоих случаях под воздействием отрицательного коронного разряда):

а — измерительное напряжения $U = 10$ В; время возбуждения $t = 10$ мин.; скорость нагрева $\beta = 0,1$ К/с;

б — $U = 30$ В, $t = 10$ мин.; $\beta = 0,075$ К/с

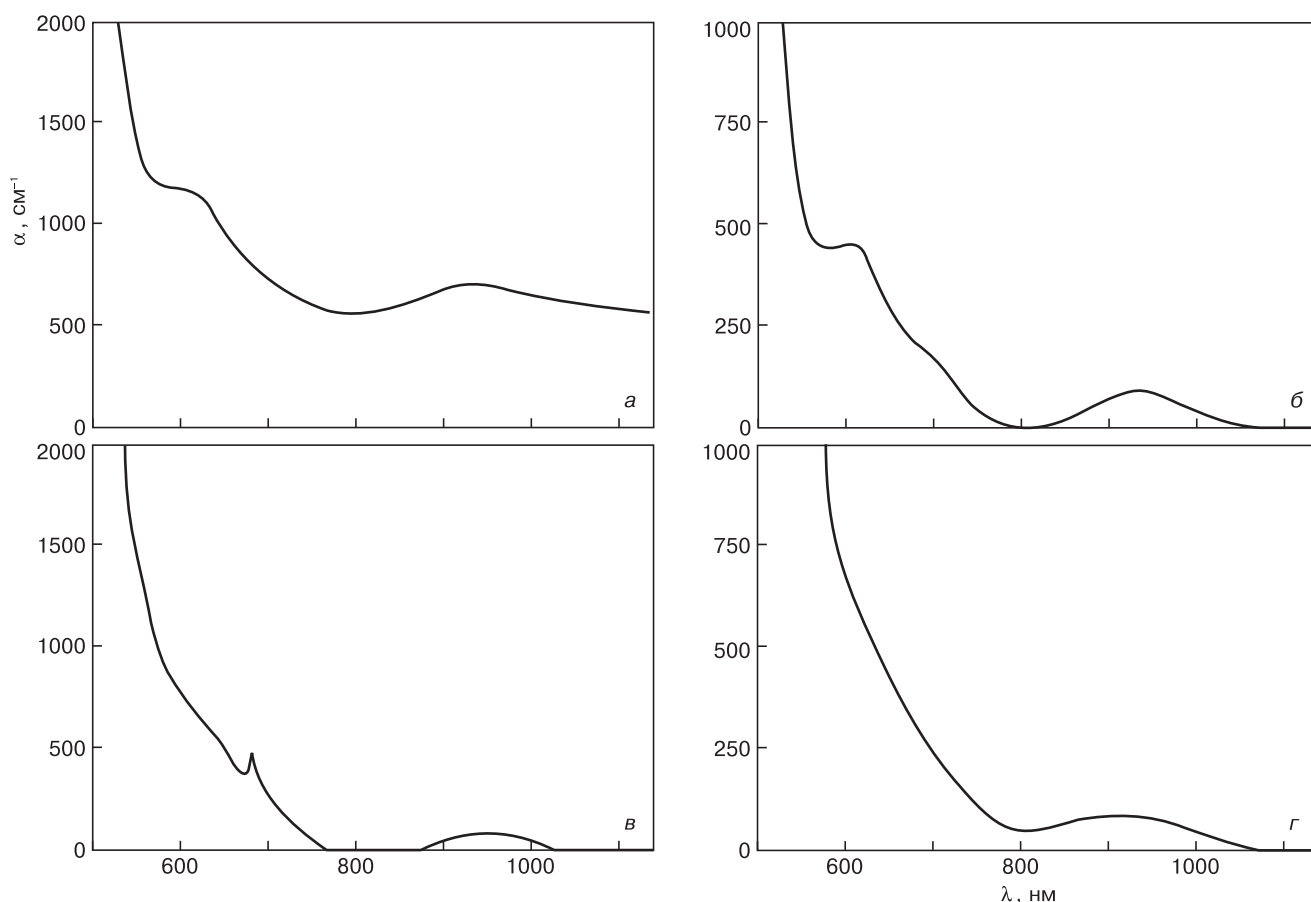


Рис. 2. Характерные спектры оптического поглощения для исследованных гранатовых магнитных пленок составов 5 (а), 6 (б), 7 (в) и 8 (г)

оптического поглощения для исследованных в работе гранатовых магнитных пленок составов 5 (а), 6 (б), 7 (в) и 8 (г). Обращает на себя внимание тот факт, что пленки состава 5 обладают гигантским оптическим поглощением даже в «окнах прозрачности граната» (в «окрестности» длин волн $\lambda = 800$ нм и при $\lambda > 1050$ нм). По данным табл. 2 и рис. 2, максимальным оптическим поглощением из исследованных пленок обладают пленки составов 3, 4 и 5. Характерной особенностью пленок этих составов является наличие намеренно нескомпенсированных четырехвалентной примесью ионов Ca^{2+} . Однако связывать гигантское оптическое поглощение пленок состава 5 только с «паразитными» ионами Ca^{2+} и индуцируемыми ими кислородными вакансиями будет неправильно, так как по сравнению с пленками составов 3 и 4 пленки состава 5 при большем (в 2,67—3,00 раза) значении показателя оптического поглощения в ближнем ИК-диапазоне содержат такое же или в 2,5 раза меньшее количество этих ионов. Дополнительное оптическое поглощение пленок состава 5 в ближнем ИК-диапазоне по своей форме напоминает спектр дополнительного поглощения от ионов Fe^{4+} [5]. Предположение о наиболее распространенном механизме зарядовой компенсации ионов Ca^{2+} ионами Fe^{4+} является, по-видимому, самым распространенным в научной литературе [1, 2, 4, 5]. Однако в настоящем

случае данный механизм неприменим, так как пленки состава 6, имея такую же, как и пленки состава 5, концентрацию «паразитных» ионов Ca^{2+} , обладают в ближнем ИК-диапазоне в 8,0—9,6 раз меньшим оптическим поглощением. Не обнаружено наличия ионов Fe^{4+} в пленках составов 5 и 6 с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Поскольку пленки состава 5 обладают большими значениями несоответствия параметров решетки пленки и подложки, то гигантские значения H_c и α в них следует связывать в первую очередь с рассогласованием параметров решетки пленки и подложки. Известно, что величину и знак упругих напряжений рассогласования определяют следующим образом [2]:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{a_s - a_f}{a_f}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; a_s — параметр решетки подложки; a_f — параметр решетки пленки.

В соответствии с проведенным по формуле (1) расчетом, в пленках состава 5 возникают упругие напряжения рассогласования величиной 540—1250 МПа. С этими напряжениями и следует прежде всего связывать гигантские значения коэрцитивной силы и оптического поглощения в данных пленках.

Причиной гигантских напряжений несоответствия в гранатовых пленках состава 5 являются обладающие большими значениями ионного радиуса r ионы Bi^{3+} ($r = 0,111$ нм) и ионы Ca^{2+} ($r = 0,112$ нм).

Пленки составов 5, 6 и 7, согласно данным проведенного рентгеноспектрального микроанализа, обладают близкими значениями концентрации ионов Bi^{3+} ($C = 0,56 \pm 0,71$ ф. е.). Замещение части ионов Y^{3+} ($r = 0,1015$ нм) в составе 6 на ионы Yb^{3+} ($r = 0,098$ нм), а в составе 7 на ионы Tm^{3+} ($r = 0,099$ нм) существенно компенсирует «растягивающий» эффект ионов Bi^{3+} и Ca^{2+} , что выражается в значительном уменьшении упругих напряжений несоответствия и, как следствие, в много меньших значениях коэрцитивной силы и оптического поглощения.

Разработка методов индуцирования высококоэрцитивного состояния

Проведенные исследования позволили разработать эффективные методы индуцирования высокой коэрцитивности в эпитаксиальных пленках Bi-содержащих магнитных гранатов.

1. Осуществляя легирование Bi-пленок гранатов ионами Ca^{2+} в концентрации 0,03—0,12 ф. е., можно

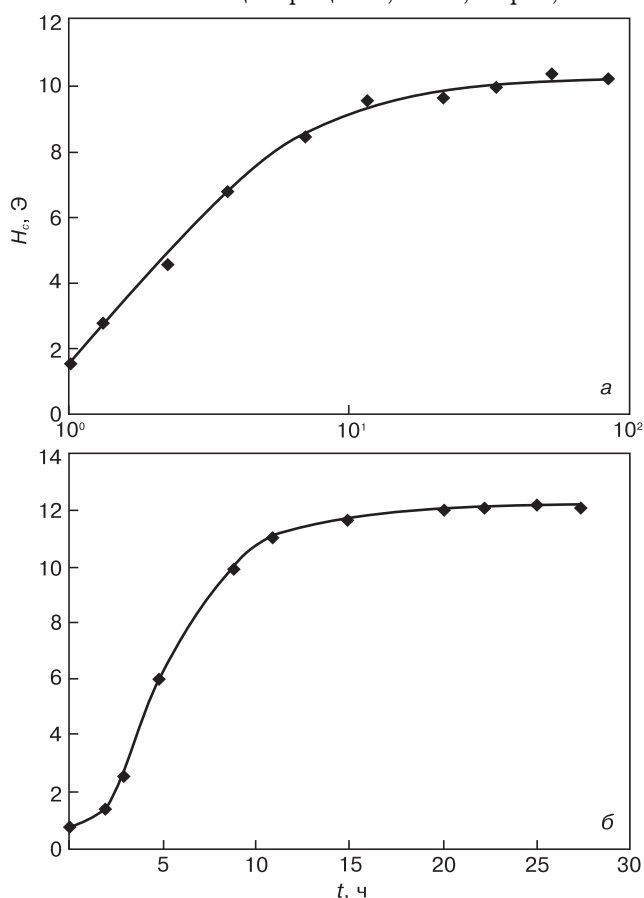


Рис. 3. Зависимости коэрцитивной силы от времени обработки в отрицательном коронном разряде для гранатовых магнитных пленок составов 10 (а) и 6 (б) при следующих параметрах образцов и условиях обработки: а — толщина пленки $h = 7$ мкм; напряжение короны электрода $U_c = 25000$ В, ток короны $I_c = 50$ мкА; б — $h = 3,25$ мкм, $U_c = 25000$ В, $I_c = 100$ —120 мкА

повысить H_c до значений 1—3 Э. Механизм роста коэрцитивной силы в этом случае состоит в следующем. Ионы Ca^{2+} компенсируются кислородными вакансиями V_{O}^{2+} , V_{O}^{+} (F^+ -центр) и V_{O}^0 (F -центр) [10]. F-центры объединяются в кластеры (вакансионные поры) [11] и фиксируют движение доменной стенки, что является первой причиной роста H_c . F-центры, F^+ -центры и V_{O}^{2+} -центры существенно искажают симметрию кристаллического поля на ионах Fe^{3+} , что затрудняет вращение спинов при перемагничивании и является второй причиной роста коэрцитивной силы.

При использовании этого метода на практике следует учитывать концентрацию входящей из раствора-расплава при используемых технологических параметрах роста «паразитной» четырехвалентной примеси.

2. Выращивая пленки Bi-содержащих гранатов с несоответствием параметров решетки пленка-подложка в пределах $(15\text{—}30) \cdot 10^{-4}$, можно получить значение $H_c = 5\text{—}18$ Э, а в некоторых случаях и 20 Э. Повышенная коэрцитивная сила в этих случаях создается сеткой дислокаций несоответствия, служащей потенциальным рельефом для движущейся доменной стенки, а также тем, что упругие напряжения сетки дислокаций искажают симметрию кристаллического поля на ионах Fe^{3+} , чем затрудняют вращение спинов при перемагничивании.

Данный метод индуцирования высоких значений H_c является эффективным для Bi-содержащих гранатовых пленок, выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Проведенные исследования позволили заключить, что для пленок Bi-содержащих магнитных гранатов при выращивании на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ оптимальными являются следующие концентрации легирующей примеси:

- ионы Bi^{3+} в концентрации 0,6—0,65 ф. е.;
- ионы Pb^{2+} в концентрации не более 0,05—0,07 ф. е. (при выращивании пленок из растворов-расплавов $\text{PbO—Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$);
- ионы Ca^{2+} в концентрации не более 0,04—0,05 ф. е. (при выращивании пленок из растворов-расплавов $\text{CaCO}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$).

Следует отметить, что недостатком указанных способов индуцирования высококоэрцитивного состояния является уменьшение магнитооптической добротности Ψ за счет роста оптического поглощения, что видно из формулы:

$$\Psi = \frac{2\theta_F}{\alpha}, \quad (2)$$

где θ_F — удельное фарадеевское вращение; α — оптическое поглощение.

Поэтому в случаях, когда наряду с высокой коэрцитивной силой критична и величина оптического поглощения, следует идти на некоторый компромисс. В качестве варианта можно рекомендовать легирование ионами Yb^{3+} (Tm^{3+}) в концентрации 0,3—0,4 ф. е.

Более предпочтительной легирующей примесью в настоящем случае является ион Yb^{3+} , так как Tm^{3+} обладает сильной спин–орбитальной связью, что будет отрицательно сказываться на подвижности доменных границ в пленке.

3. Проведенные авторами ранее исследования [13–15] позволяют предложить третий способ индуцирования высококоэрцитивного состояния в Bi–содержащих пленках магнитных гранатов. Это — обработка в униполярном коронном разряде. На рис. 3 представлены зависимости коэрцитивной силы от времени обработки в отрицательном коронном разряде для гранатовых магнитных пленок составов 10 (а) и 6 (б). В соответствии с полученными результатами, при обработке в короне наблюдался рост H_c для пленок состава 10 в 6–8 раз, для пленок состава 6 в 10–12 раз. При обработке в отрицательном коронном разряде происходит инжекция отрицательного заряда в поверхностные слои пленки и последняя становится электретом. При этом на границах слоев пленки, на границе пленка–подложка формируются поляризационные заряды, накапливаются заряженные дефекты. В связи с этим наблюдаемый интенсивный рост H_c при обработке в короне обусловлен фиксацией доменной стенки на поляризационных зарядах и заряженных дефектах.

Заключение

Изучена природа высококоэрцитивного состояния в пленках магнитных гранатов при их легировании ионами Ca^{2+} , формировании напряжений рассогласования, а также при обработке в отрицательном коронном разряде.

Разработаны методы индуцирования высококоэрцитивного состояния в эпитаксиальных пленках Bi–содержащих гранатов.

Для пленок Bi–содержащих гранатов, выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, для наведения высокой коэрцитивной силы можно использовать все три способа (легирование ионами Ca^{2+} , формирование напряжений рассогласования, обработку в отрицательном коронном разряде). Для пленок Bi–содержащих гранатов, выращенных на подложках $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbLi})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbMg})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbZr})_5\text{O}_{12}$, для наведения

высококоэрцитивного состояния результативными способами будут легирование ионами Ca^{2+} и обработка в коронном разряде.

Библиографический список

1. Рандошкин, В. В. Прикладная магнитооптика / В. В. Рандошкин, А. Я. Червоненкис – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 320 с.
2. Балбашов, А. М. Магнитные материалы микроэлектроники / А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис – М. : Энергия, 1979. – 216 с.
3. Летюк, Л. М. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники / Л. М. Летюк, В. Г. Костишин, А. В. Гончар – М. : МИСИС, 2005. – 352 с.
4. Балбашов, А. М. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах : справочник / А. М. Балбашов, Ф. В. Лисовский, В. К. Раев и др. – М. : Радио и связь, 1987. – 488 с.
5. Балбашов, А. М. Влияние примесей на спектры поглощения пленок Bi–содержащих гранатов / А. М. Балбашов, В. Е. Бахтеузов // Журн. прикладной спектроскопии. – 1984. – Т. 34. – С. 537–539.
6. Вертопрахов, В. Н. Термостимулированные токи в неорганических веществах. / В. Н. Вертопрахов, Е. Г. Сальман – Новосибирск : Наука, 1979. – 336 с.
7. Костишин, В. Г. Влияние коронного разряда на энергетический спектр глубоких уровней захвата в феррит–гранатовых пленках / В. Г. Костишин, В. Х. Костюк, Л. М. Летюк и др. // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. – 1987. – Вып. 4 (225). – С. 32–34.
8. Костюк, В. Х. Исследование активных центров в феррит–гранатовых пленках с цилиндрическими доменами методом термостимулированных токов / В. Х. Костюк, В. Г. Костишин, Л. М. Летюк и др. // УФЖ. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 32–34.
9. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно–оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев – М. : МИСИС, 1994. – 328 с.
10. Костишин, В. Г. Модификация свойств эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов–гранатов $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ воздействием γ -квантов Co^{60} : Дис. ... канд. физ.–мат. наук. / Костишин В. Г. – М., 1995. – 196 с.
11. Ткалич, А. К. Влияние точечных дефектов и концентрационных неоднородностей на свойства монокристаллических пленок магнитных гранатов: Дис. ... канд. физ.–мат. наук. / А. К. Ткалич – М., 1992. – 153 с.
12. Kostishyn, V. G. Role of Ca^{2+} ions uncompensated with isovalent ions in the formation of magnetic properties in $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ and $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ epitaxial films. / V. G. Kostishyn, L. M. Letyuk // J. Magn. and Magn. Mater. – 2003. – V. 254–255. – P. 559–561.
13. Костишин, В. Г. Влияние обработки в коронном разряде на форму петли гистерезиса эпитаксиальных пленок Bi–содержащих ферритов–гранатов / В. Г. Костишин, Л. М. Летюк // ЖТФ. – 1995. – Т. 65, вып. 7. – С. 179–183.
14. Kostishyn, V. G. Influence of corona discharge on the hysteresis loop of magnetic garnet films / V. G. Kostishyn, L. M. Letyuk, M. N. Shipko, A. G. Kirpenko // J. Magn. and Magn. Mater. – 1996. – V. 160. – P. 363–364.
15. Kostishyn, V. G. Use of corona electret state in Bi–containing ferrite–garnet heterocompositions for thermomagnetic data recording / V. G. Kostishyn, L. M. Letyuk // Ibid. – 2003. V. 254–255. – P. 556–558.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка нового класса наноразмерных материалов на основе пленочных магнитных электретов и мультиферроиков для сверхплотной магнитной и магнитооптической записи информации» (Государственный контракт № 11.519.11.4026)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

© 2012 г. М. Г. Лаврентьев¹, М. В. Меженный²,
В. Б. Освенский¹, А. И. Простомолотов³

¹ОАО «Гиредмет»,

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,

³Учреждение Российской академии наук

Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН

Для процесса экструзии композиционного материала предложена математическая модель и на ее основе рассмотрены основные особенности напряженно-деформированного состояния получаемого стержня. Заданы геометрические параметры фильеры и скорость перемещения Пуансона. Расчетная модель основана на совместном использовании приближений упругопластического тела. Численная методика использует конечно-элементную аппроксимацию на лагранжевой сетке, которая меняется во времени с изменением формы образца. Для этого применена адаптивная генерация сеточных узлов в зонах больших напряжений и деформаций образца. Расчеты проведены с использованием комплекса программ Crystmo/Marc. На примере термоэлектрического композита на основе Bi_2Te_3 изучены основные особенности напряженно-деформированного состояния материала, полученного на разных стадиях процесса экструзии.

Ключевые слова: математическое моделирование, экструзия, композиционный материал, теллурид висмута, деформация, напряжения, фильера.

Введение

Термоэлектрическое преобразование энергии, обладающее целым рядом достоинств, широко используют в различных областях техники, которые можно подразделить на два основных направления:

- создание систем охлаждения и регулирования температуры;
- генерирование электроэнергии.

Основным критерием качества термоэлектрического материала (ТЭМ), определяющим функциональную пригодность и эффективность изготавливаемых на его основе преобразователей энергии, является его добротность (термоэлектрическая эффективность).

При рассмотрении возможностей различных методов получения ТЭМ, представляющих собой твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы, следует учитывать ряд их специфических особенностей, затрудняющих получение материала высокого качества.

Наиболее распространенными методами получения ТЭМ являются методы направленной кристаллизации расплава: метод Чохральского,

зонная плавка (обычно вертикальная) и метод Бриджмена [1].

Другая группа методов получения ТЭМ относится к порошковой металлургии. Полученные прессованием порошка образцы состоят из разориентированных зерен, что снижает значение добротности. По своим термоэлектрическим свойствам эти материалы на основе Bi_2Te_3 существенно уступают материалу, вырабатанному методом вертикальной зонной плавки [2].

Гораздо более эффективные ТЭМ можно получить методом горячей экструзии [3, 4], поскольку в этом случае, в отличие от обычного прессования, возникает текстура деформации. В экструдированных стержнях благоприятная ориентация зерен может достигать ~50 %. В этом случае увеличение термоэлектрической эффективности Z достигается как за счет текстуры, так и в результате рассеяния фононов на границах зерен. Тем не менее текстура в экструдированном материале выражена слабее, чем в материале, полученном зонной плавкой.

По сравнению с методами кристаллизации из расплава получение материала методом экструзии имеет ряд преимуществ:

- более высокая механическая прочность;
- высокая степень однородности;
- возможность получать стержни различной формы и диаметра сечения;
- высокая производительность;
- отсутствие затрат на использование дорогостоящих кварцевых ампул;
- более низкие потери при последующей резке профилированных кристаллов.

По совокупности термоэлектрических и механических свойств ТЭМ, полученный методом экструзии, обладает высоким потребительским потенциалом. Технология горячей экструзии является достаточно известным и практически важным процессом получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. Однако в связи с необходимостью увеличения производительности этого процесса и повышением качества производимых изделий требуются постоянные усовершенствования как геометрических параметров фильеры, так и режимных технологических параметров, в частности скорости выдавливания образца через фильеру. Это обуславливает проведение затратных экспериментальных работ по изготовлению тестовых фильер и образцов, а также по анализу свойств получаемых изделий. Для снижения этих затрат и создания теоретических основ такой технологии весьма перспективным является математическое моделирование процесса горячей экструзии. В отличие от ряда зарубежных работ [5, 6], посвященных аналогичному моделированию и использующих известные промышленные пакеты программ без соответствующего методического обоснования, ниже изложен исчерпывающий методический подход и на его основе приведены практически важные результаты моделирования. В отечественной литературе публикации, аналогичные работам [5, 6] и представленной ниже работе, отсутствуют.

Цель работы — разработка математической модели процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 и проведение расчетов виртуального процесса горячей экструзии

Постановка задачи

Рассмотрим процесс экструзии, заключающийся в продавливании через пресс-форму (фильеру) пластического материала. Будем использовать математическую модель на основе совместного применения приближений упругопластического тела и рассмотрим основные особенности процесса горячей экструзии (ГЭ) материала на основе Bi_2Te_3 .

В процессе ГЭ спрессованная при комнатной температуре из порошка цилиндрическая пресс-заготовка выдавливается при температуре $T = 420^\circ\text{C}$ через фильеру. Схема процесса показана на рис. 1. Согласно этой схеме, были заданы геометрические параметры, соответствующие используемому в ОАО «Гиредмет» процессу ГЭ:

- $D = 85\text{ мм}$, $L = 26\text{ мм}$ — диаметр и длина обрабатываемой заготовки соответственно;
- $\theta = 60^\circ$ — угол скругления фильеры;
- $l = 10\text{ мм}$, $d = 20\text{ мм}$ — длина и диаметр цилиндрической части на выходе из фильеры.

Задается также скорость перемещения Пуансона $V = 0,1\text{ мм/с}$. Коэффициент экструзии, определяемый отношением D^2/d^2 , характеризующий эффективность процесса ГЭ, в рассматриваемом случае составляет 18.

Физико-механические параметры выбраны согласно работе [5]: $E = 40\text{ ГПа}$ — модуль Юнга, $\nu = 0,3$ — коэффициент Пуассона. Критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние при температуре ГЭ $\sigma_0 = 102\text{ МПа}$ определено из установленной авторами экспериментальной зависимости «напряжение—деформация».

По данным работы [5], коэффициент трения образца и фильеры f равен 0,04. В модели это трение учтено, но расчеты были проведены без его учета, так как в рассматриваемом процессе ГЭ использовали графитовую прокладку, обеспечивающую проскальзывание образца.

Математическая модель

Методический подход был основан на совместном использовании приближений упругого и пластического твердого тела, согласно основным положениям теории упругости и пластичности [7]. Для процесса ГЭ в первом приближении термическими напряжениями можно пренебречь.

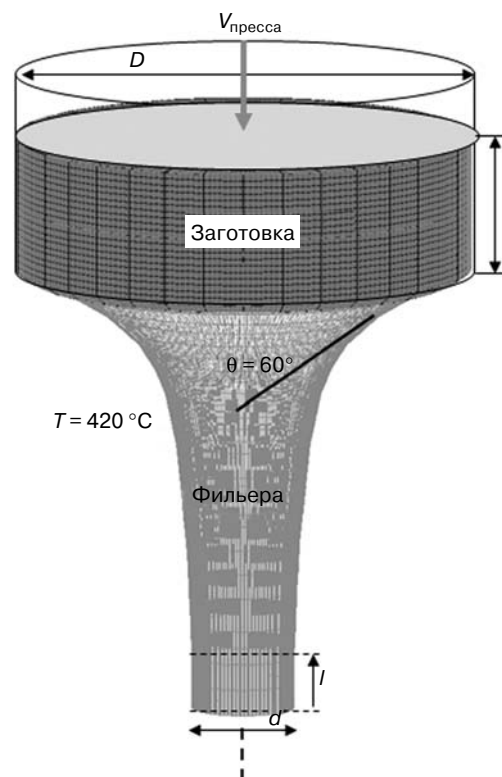


Рис. 1. Схема процесса ГЭ

Подробное обоснование для выбора такого приближения содержится в обзоре [8]. Данные об альтернативном подходе на основе механики реологической жидкости изложены в работе [7] для процесса холодной экструзии высокопластичных материалов. Рассмотрим основы упругопластического приближения, используемого ниже.

Если $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ и $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ являются главными напряжениями и деформациями соответственно, то, считая их отнесенными к главным осям, можно установить зависимости между ними для упругого изотропного тела:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= (\lambda + 2G) \varepsilon_1 + \lambda \varepsilon_2 + \lambda \varepsilon_3; \\ \sigma_2 &= \lambda \varepsilon_1 + (\lambda + 2G) \varepsilon_2 + \lambda \varepsilon_3; \\ \sigma_3 &= \lambda \varepsilon_1 + \lambda \varepsilon_2 + (\lambda + 2G) \varepsilon_3,\end{aligned}\quad (1)$$

где λ — коэффициент Ляме; G — модуль сдвига.

Модуль Юнга E определяет отношение напряжения при растяжении к относительному удлинению:

$$E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} = \frac{G(3\lambda + 2G)}{\lambda + G}. \quad (2)$$

Коэффициент Пуассона ν определяет отношение поперечной деформации к продольной:

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + G)}. \quad (3)$$

Уравнение неразрывности деформации имеет вид

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y}, \quad (4)$$

где γ — тангенциальная составляющая тензора деформаций.

Уравнения равновесия в напряжениях можно записать как

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \rho X &= 0; \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \rho Y &= 0; \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \rho Z &= 0,\end{aligned}\quad (5)$$

где τ — тангенциальные составляющие тензора деформации; ρ — плотность материала.

Инварианты имеют вид

$$\begin{aligned}I_1 &= \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z; \\ I_2 &= -(\sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_x + \sigma_x \sigma_y) + \tau_{yx}^2 + \tau_{zx}^2 + \tau_{xy}^2; \\ I_3 &= \sigma_x \sigma_y \sigma_z + 2\tau_{yx} \tau_{zx} \tau_{xy} - \sigma_x \tau_{yz}^2 - \sigma_y \tau_{xz}^2 - \sigma_z \tau_{xy}^2.\end{aligned}$$

При рассмотрении условия пластичности гидростатическое давление исключают из общей системы напряжений, называя оставшуюся часть девиатором напряжений. Считают, что эта величина определяет момент начала пластичности и что только через нее можно выразить условие пластичности. Среднее напряжение задается выражением

$$s = \frac{(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)}{3} = \frac{(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)}{3}, \quad (6)$$

которое является инвариантной величиной. Девиатор напряжения определяется компонентами $s_x, s_y, s_z, s_{yz}, s_{zx}, s_{xy}$ согласно формулам:

$$\begin{aligned}s_x &= \sigma_x - s; \quad s_y = \sigma_y - s; \quad s_z = \sigma_z - s; \\ s_{yz} &= \tau_{yz}; \quad s_{zx} = \tau_{zx}; \quad s_{xy} = \tau_{xy}.\end{aligned}\quad (7)$$

Компоненты деформации определяют среднюю деформацию

$$e = \frac{(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z)}{3} = \frac{(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)}{3}. \quad (8)$$

Тогда компоненты девиатора деформации $e_x, e_y, e_z, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}$ определяются выражениями:

$$\begin{aligned}e_x &= \varepsilon_x - e; \quad e_y = \varepsilon_y - e; \quad e_z = \varepsilon_z - e; \\ e_{yz} &= \gamma_{yz}; \quad e_{zx} = \gamma_{zx}; \quad e_{xy} = \gamma_{xy}.\end{aligned}\quad (9)$$

Математическая запись условия пластичности вытекает из условия Треска о наибольших касательных напряжениях, которое устанавливает, что пластическая деформация начинается в точке, где наибольшие касательные напряжения достигают величины $\sigma_0/2$, являющейся константой материала. Так как максимальные касательные напряжения равны $(\sigma_1 - \sigma_3)/2$, то условие Треска записывается в виде

$$(\sigma_1 - \sigma_3) = (s_1 - s_3) = \sigma_0. \quad (10)$$

Это условие определяет одинаковые величины предела текучести σ_0 при одноосном растяжении и сжатии.

Одно из требований, предъявляемых к условию пластичности, — его инвариантность относительно координатных осей. Кроме того, предполагают, что среднее нормальное напряжение не влияет на пластичность, и, таким образом, условие может быть выражено лишь в компонентах девиатора напряжения. Это приводит к тому, что нужно исследовать инварианты девиатора напряжения. Инварианты девиатора напряжения J_1, J_2, J_3 вводятся формально аналогично инвариантам напряжения I_1, I_2, I_3 :

$$J_1 = s_x + s_y + s_z;$$

$$J_2 = -(s_y s_z + s_z s_x + s_x s_y) + s_{yx}^2 + s_{zx}^2 + s_{xy}^2; \quad (11)$$

$$J_3 = s_x s_y s_z + 2s_{yx} s_{zx} s_{xy} - s_x s_{yz}^2 - s_y s_{xz}^2 - s_z s_{xy}^2.$$

Наиболее простой случай соответствует J_2 , принимаемой постоянной, и называется условием Мизеса:

$$2J_2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 = \frac{2\sigma_0^2}{3}$$

или

$$(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2 = 2\sigma_0^2, \quad (12)$$

где σ_0 — константа материала.

Согласно условию Мизеса, текучесть наступает тогда, когда энергия упругой деформации изменения формы достигает величины, характерной для данного материала. Для чистого сдвига: $\sigma_3 = -\sigma_1$; $\sigma_2 = 0$, что дает напряжение текучести: $\sigma_0/3^{1/2}$.

Пренебрегая упругими деформациями, рассмотрим пластическое течение в двухмерном случае. Главное напряжение в направлении оси z составляет $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$, где σ_1, σ_2 — главные напряжения в плоскости (x, y) . В этом случае условие пластичности Мизеса принимает вид

$$\sigma_1 - \sigma_2 = 2k, \quad (13)$$

где $k = \sigma_0/3^{1/2}$.

Для компонент напряжения по осям x и y это выражение принимает следующий вид:

$$\frac{1}{4}(\sigma_x - \sigma_y)^2 + \partial \tau_{xy}^2 = k^2. \quad (14)$$

В двухмерном случае уравнения равновесия в напряжениях (5) имеют вид

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} = 0. \quad (15)$$

Дифференцируя формулу (15) вторично и вычитая, получим с учетом (14):

$$\frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial y^2} = \pm \frac{2\partial^2 \sqrt{(k^2 - \tau_{xy}^2)}}{\partial x \partial x}. \quad (16)$$

Уравнение (16) решаем относительно τ_{xy} . По найденным напряжениям можно определить скорости деформации: $s_x = 2\phi \epsilon'_x$; $s_y = 2\phi \epsilon'_y$; $s_{xy} = 2\phi \gamma'_{xy}$.

Тангенциальное напряжение трения связано с напряжением по нормали к поверхности следующим соотношением:

$$\sigma_t = -\mu \sigma_n t, \quad (17)$$

или для действующих сил:

$$f_t = -\mu f_n t, \quad (18)$$

где f_t — тангенциальная сила трения; f_n — сила по нормали; σ_t — тангенциальное напряжение трения; σ_n — напряжение по нормали; μ — коэффициент трения; t — тангенциальный вектор в направлении скорости.

Для моделирования процесса ГЭ был использован конечно-элементный комплекс Crystmo/Marc [9].

Результаты моделирования

Разработанная математическая модель позволила провести виртуальный процесс экструзии, в результате которого был выдавлен цилиндрический образец диаметром 20 мм и длиной ~ 220 мм. В процессе расчета происходит изменение расчетной (лагранжевой) сетки и формы образца от времени на различных временных шагах в ходе процесса экструзии, из которого следует, что уже через 140 с начинается выход образца из фильеры.

Рассмотрим стадию начала выхода образца из фильеры. На рис. 2 показаны основные зоны напряженно-деформированного состояния образца, которые отвечают за его прочность (зона высокого сжатия I) и качество (зона формирования структуры II и зона, где могут возникать продольные трещины III).

Из распределений изолиний скорости пластического течения V , приведенных на рис. 3 (вторая стр. обложки), видно, что в начале процесса ($t = 60$ с) скорость у стенки фильеры больше. Это объясняется тем, что более существенный вклад дает боковое выдавливание материала к центру из зоны I (см. рис. 2), где имеется наибольшее сжатие. Однако на стадии выхода образца из фильеры ($t = 150$ с) радиальный профиль течения меняется так, что скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки фильеры.

Для дальнейшего анализа напряженно-деформированного состояния образца наиболее важным является момент времени ($t = 150$ с), соответствующий началу его выхода из фильеры, рассмотренный ниже.

Для анализа напряженно-деформированного состояния образца используют главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации s , возникающие в образце в процессе экструзии. На рис. 4 (вторая стр. обложки) показаны изолинии σ и s при выходе образца из фильеры при $t = 150$ с. Из распределения напряжений видно (см. рис. 4, а), что в горловине фильеры от боковой метки 2 до 11 их значения отрицательные и меняются от -450 до -57 МПа, что соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от контейнера. Да-

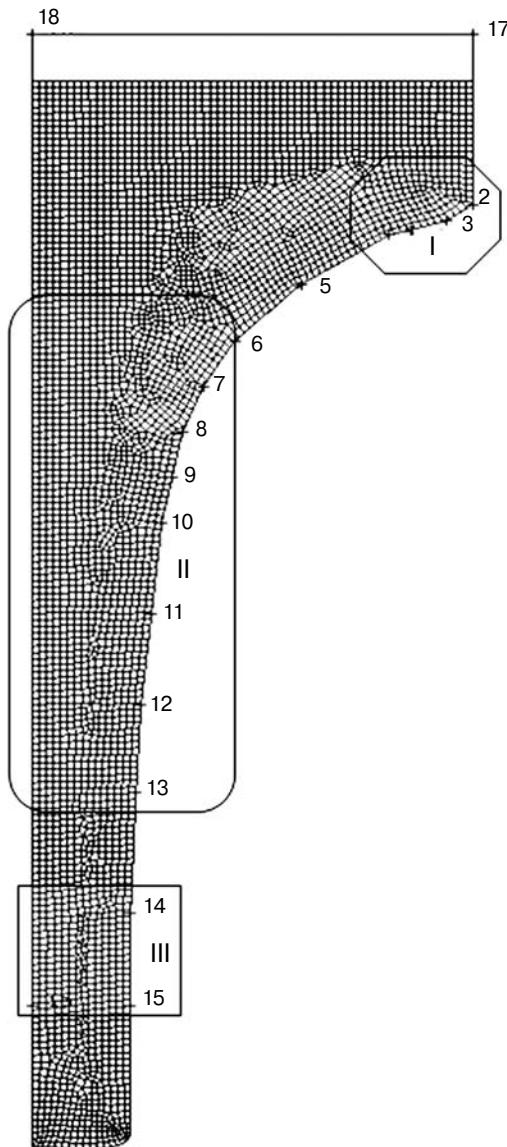


Рис. 2. Основные зоны напряженно-деформированного состояния образца:
I — высокое сжатие; II — формирование структуры; III — зона, где могут возникать продольные трещины

лее вниз от метки 12 до 14 их значения меняют знак, и соответствующее значение напряжений растяжения достигает примерно 74 МПа. От метки 14 до 15 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее от метки 15 (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 140 МПа (растяжение, на стенке фильеры) до -57 МПа (сжатие, в центре образца). Такая радиальная неоднородность может быть причиной возникновения продольных трещин, когда эти значения превысят соответствующие критические значения. В данной работе образование и распространение трещин не моделировали.

Из распределения деформации видно (см. рис. 4, б), что ее наибольшее значение 4,5 достигается в угловой точке фильеры (метка 2). От метки 3 до 10 происходит снижение деформации до значения 1,8. Между метками 10—13 можно видеть широкую зо-

ну практически постоянной деформации 2,3. Вниз от метки 13 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее от метки 15 (в свободном образце) заметно снижение деформации до 0,92. На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца.

Для сравнения интересно рассмотреть особенности напряженно-деформированного состояния образца (изолинии σ и s) на конечной стадии процесса ($t = 51$ мин), приведенные на рис. 5 (вторая стр. обложки). Из распределения напряжений видно, что в фильере от боковой метки 2 до 10 их значения отрицательные и меняются от -436 до -75 МПа, что соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от контейнера. Далее вниз от метки 10 до 14 существует широкая зона очень малых напряжений сжатия приблизительно -3 МПа. На свободном участке образца (вне фильеры) проходит вертикальная граница между очень малым отрицательным по величине напряжением сжатия в центре -3 МПа и положительным по величине напряжением растяжения 69 МПа.

Из распределения деформации видно, что ее наибольшее значение 4,7 достигается вблизи и вдоль стенки фильеры до некоторого удаления от выходного отверстия. На большей длине образца деформация изменяется незначительно 2,6—3,4. Только в самой нижней части образца заметно уменьшение деформации до 0,4.

Заключение

Разработана расчетная модель процесса горячей экструзии термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 , в основу которой положено приближение упругопластического тела: приведены уравнения, критерии, параметры процесса и расчетные величины, определяющие механические свойства изготавливаемого образца. Показано, что наиболее эффективным способом для учета изменения формы образца в процессе экструзии является применение конечно-элементной аппроксимации на лагранжевой сетке.

Показаны особенности напряженно-деформированного состояния в характерных областях образца на разных временных стадиях процесса экструзии ($t = 1, 2, 5$ и 51 мин), состоящие в следующем.

По представленным исходным данным о геометрии фильеры и пресс-заготовки, скорости перемещения Пуансона, а также по литературным данным о физико-механических параметрах теллурида висмута, проведены расчеты, позволившие проанализировать особенности конкретного виртуального процесса горячей экструзии.

Библиографический список

1. Сабо, Е. П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. — 2004. — № 1. — С. 58—72.

2. Булат, Л. П. Термоэлектрическое охлаждение. / Л. П. Булат – СПб. : СПбГУНиПТ, 2002. – 147 с.
3. Сабо, Е. П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. – 2006. – № 1. – С. 45—66.
4. Sabo, Ye. P. Technology of chalcogen thermoelements. physical foundations / Ye. P. Sabo // J. Thermoelectricity. – 2005. – N 3. – P. 52—68.
5. Yang, J. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n -type bismuth telluride based materials by hot extrusion / J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan // J. Allows and Compounds. – 2007. – V. 429. – P. 156—162.

6. Егер, Дж. К. Упругость, прочность и текучесть / Дж. К. Егер – М. : Машгиз, 1961. – 170 с.
7. Horrobin, D. J. Die entry pressure drops in paste extrusion / D. J. Horrobin, R. M. Nedderman // Chemical Eng. sci. – 1998. – V. 53, N 18. – P. 3215—3225.
8. Tiernan, P. Modelling of cold extrusion with experimental verification / P. Tiernan, M. T. Hillery, B. Graganescu, M. Gheorghe // J. Materials Processing Technology. – 2005. – V. 168. – P. 360—366.
9. Простомолотов, А. И. Программа «CRYSTMO/MARC» для сопряженного теплового моделирования / А. И. Простомолотов, Н. А. Вerezуб, Х. Х. Ильясов // Программы для ЭВМ. RU ОБПБТ. – 2009 – № 4. – С. 110.

Работа выполнена при поддержке ОАО «Росатом» (Госконтракт № Н.46.44.90.12.1080) и РФФИ (грант № 12-02-90027-Бел).

УДК 621.315.592

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© 2012 г. В. С. Кузнецов, П. А. Кузнецов

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Рассмотрен поиск аналитического решения стационарной задачи поведения лавинного тока в сильных электрических полях при наличии центров генерации и рекомбинации. Представлены вольт-амперные характеристики для $p-i-n$ -структуры. Полученные результаты объясняют образование пространственных структур и гистерезис в сильных электрических полях.

Ключевые слова: лавинный пробой, рекомбинация, глубокие уровни.

Введение

В настоящее время одна из широко исследуемых наноструктурированных систем — пористый кремний. Структуры на пористом кремнии обладают большой адсорбционной способностью электромагнитного излучения, что является важной составляющей конструкций фотовольтаических ячеек. Современные исследования демонстрируют, что перспективна ячейка на основе $p-i-n$ -структуры. Таким образом, возникает необходимость проектирования эффективно работающих фотовольтаических ячеек в широком диапазоне длин волн излучения как на основе пористых структур, так и при наличии более эффективной системы разделения фотостимулированных носителей заряда. В связи с этим становится актуальной проблема моделирования подобных систем с целью определения оптимальных параметров для минимизации технологических затрат. Процесс анодного травления кремния для создания пористого кремния представляет собой сложный, далекий от равно-

весия синергетический процесс, объяснение которого возможно лишь при комплексном подходе с учетом явлений, происходящих в области пространственного заряда кремния, в растворе и на границе кремний—электролит. Причин возникновения неустойчивости в приповерхностной области довольно много: зависимость ширины запрещенной зоны от температуры и концентрации носителей тока, взаимодействие акустических и тепловых волн на поверхности, растекание тока, генерационно-рекомбинационная неустойчивость в области сильных электрических полей. В обратно смещенных $p-i-n$ -переходах уже при малой плотности лавинного тока экспериментально наблюдаются участки с отрицательной дифференциальной проводимостью и образование микроплазмы в виде областей размером 1 мкм с очень высокой плотностью лавинного тока [1]. В работе [2] образование микроплазмы объясняют растеканием тока по квазинейтральным областям $p-n$ -перехода и возрастающей зависимостью коэффициента лавинного умножения от концентрации свободных носителей в i -области

$p-i-n$ -структуры. Предполагают, что в области микроплазмы коэффициент умножения лавинного тока очень велик $M \sim 10^7 \div 10^9$. Однако обоснование такого большого значения M вызывает большие сомнения из-за малой толщины слоя умножения. Были попытки объяснить образование микроплазмы тунелированием носителей заряда, которые показали, что сгенерированные носители создают лавину, становящуюся намного интенсивнее самого процесса тунелирования [3]. Это привело к созданию модели мультистримерного пробоя [4], которая впоследствии была подвергнута критике [5]. Анализировали переключения высоковольтных диодов и было обнаружено, что мультистримерные модели не способны объяснить сверхбыстрые переключения. Поэтому целесообразно рассмотреть влияние генерационно-рекомбинационных процессов и процессов лавинного пробоя. Возможность образования микроплазмы из-за генерационно-рекомбинационных неустойчивостей в полупроводнике анализировали в работе Шелля [6].

Ниже рассмотрено теоретическое доказательство того, что в сильных электрических полях вид вольт-амперных характеристик в обратно смещенных $p-i-n$ -структурах зависит от технологических параметров (в частности, от однородности границ i -слоя). В слабых электрических полях неоднородность границ не сказывается из-за близости кривых зависимости электрического тока от напряженности электрического поля, а в сильных электрических полях характеристики сильно расходятся, что приводит к возникновению пространственных распределений тока.

Модель протекания тока

Рассмотрим условия протекания тока в обратно смещенных $p-i-n$ -переходах на основе кремния при наличии глубоких уровней в i -области с концентрацией N , выполняющих функции центров генерации и рекомбинации. Эти центры могут находиться в двух состояниях: нейтральном и заряженном (N^0 и N^- — их соответствующие концентрации). В качестве таких центров могут выступать дислокации, вакансии или атомы глубокой примеси. Ради упрощения выкладок будем считать, что электропроводность n - и p -областей достаточно хорошая, поэтому падение напряжения происходит только в i -области, ширину которой обозначим через w . Из-за малой толщины i -области (слоя умножения) и близости напряженности электрического поля в ней к пробоему электроны и дырки дрейфуют вдоль оси z со скоростями насыщения v_n и v_p соответственно. Диффузионным членом пренебрегаем. Ось z выбрана по нормали к плоскости $n-i$ -перехода. Вектор плотности тока представим в виде суммы двух компонент: перпендикулярной (в направлении оси z) и параллельной границе раздела i -области с p -областью (i -области

с n -областью соответственно). Перпендикулярные составляющие плотности тока j для электронов и дырок в данном приближении можно записать как $j_{zn} = ev_n n$ и $j_{zp} = ev_p p$, где n , p — концентрации свободных электронов и дырок соответственно; e — абсолютное значение заряда электрона.

Обозначим через $\mathbf{E}$ вектор напряженности электрического поля. Компоненты плотности токов, параллельные границам раздела, содержат как полевую, так и диффузионную части и имеют обычный вид:

$$j_{\parallel n} = e\mu_n \left(n\mathbf{E}_{\parallel} - \frac{kT}{e} \nabla_{\parallel} n \right); \quad (1)$$

$$j_{\parallel p} = e\mu_p \left(p\mathbf{E}_{\parallel} - \frac{kT}{e} \nabla_{\parallel} p \right). \quad (2)$$

Здесь μ_n и μ_p — подвижности свободных электронов и дырок; $\mathbf{E}_{\parallel}$ — составляющая напряженности электрического поля, параллельная границе раздела i - и p -областей; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Уравнения непрерывности для n , p и концентрации центров рекомбинации в ионизованном состоянии N^- имеют вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{e} \nabla_{\parallel} j_n = \varphi_n; \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{1}{e} \nabla_{\parallel} j_p = \varphi_n + \varphi_-; \quad (4)$$

$$\frac{\partial N^-}{\partial t} = \varphi_-; \quad (5)$$

где φ_n и φ_- — скорости генерации-рекомбинации, которые определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \varphi_n = & \gamma - \alpha np + \gamma_{1n} n + \gamma_{1p} p + \\ & + [s_2 N_c N^- - s_1 n(N + N^-)] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \varphi_- = & [s_4 N_v (N - N^-) - s_3 p N^-] + \\ & + [s_1 n(N - N^-) + s_2 N_c N^-] \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь N_c и N_v — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно; γ , α — коэффициенты межзонной генерации и рекомбинации носителей; s_2 , s_1 — коэффициенты выброса электрона в зону проводимости из центра и захвата на центр; s_4 , s_3 — вероятности захвата электрона из валентной зоны (возникновение дырки в валентной зоне) и захвата дырки на нейтральный центр [7]. Коэффициенты s_2 и s_3 зависят от локальной напряженности электрического поля и температуры. В первом приближении $s_2 N_c$ можно представить в виде $s_2 N_c = s_2^0 N_c + \text{prob}(E)$, где первый член в правой части дает вероятность выброса электрона (в единицу времени) в зону проводимости при отсутствии электрического поля, второй — вероятность ионизации под влиянием

электрического поля. Эту вероятность можно оценить по ионизации мелкой примеси (в основном состоянии) в электрическом поле (в единицах СГСЭ) [8]:

$$\text{prob}(E) = \frac{4m^* e^9}{\hbar^7 \varepsilon^5 E} \exp\left(\frac{2m^* e^5}{3\hbar^4 \varepsilon^3 E}\right).$$

Здесь m^* — эффективная масса дырки в валентной зоне; ε — относительная диэлектрическая проницаемость кремния. Если принять $m^* = 0,56m_0$, $\varepsilon = 11$ (где m_0 — масса свободного электрона), то

$$\text{prob}(E) = 3,15 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{2,71 \cdot 10^6}{E}\right),$$

где E — модуль вектора напряженности электрического поля (в В/см). Ионизацией примеси в нейтральном состоянии будем пренебрегать. Члены $\gamma_{1n}n + \gamma_{1p}p$ соответствуют скорости генерации свободных носителей заряда благодаря ударной ионизации [9]: $\gamma_{1p} \approx A_i v_i e^{-b_i/E}$, $i = n, p$. К примеру, для кремния $A_n = 3,318 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, $b_n = 1,174 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, $A_p = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $b_p = 1,97 \cdot 10^6 \text{ В/см}$. Близкая зависимость величин $\text{prob}(E)$ и γ_{1p} от электрического поля позволяет сделать предположение, что $\text{prob}(E) = (s_2/\alpha)\gamma_{1p}$.

При записи формул (6) и (7) учтено, что концентрация N центров генерации–рекомбинации в образце постоянна, причем $N = N^- + N^0$, и при генерации–рекомбинации электрический заряд сохраняется. Из-за перераспределения свободных носителей тока и наличия центров рекомбинации локальная плотность электрического заряда в i -области не равна нулю, значение напряженности электрического поля в этой области определяется из уравнения Пуассона

$$\nabla E = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} (p - N^- - n) \quad (8)$$

и зависит от граничных условий. Напряженность электрического поля в слое — это суперпозиция $E = eE_z + E_{||}$. Здесь e — единичный вектор, параллельный оси OZ; ε_0 — электрическая постоянная; E_z — составляющая напряженности электрического поля в направлении оси OZ, определяющая перераспределение свободных носителей заряда. В стационарном состоянии она отлична от нуля. Если граница контакта i -области с p -областью однородна и внешнее поле направлено параллельно оси OZ, то токи, параллельные границе, должны отсутствовать. Поэтому в стационарном состоянии $E_{||}$ обращается в нуль, а стационарные концентрации свободных электронов n_{st} , дырок p_{st} и заряженных центров рекомбинации N_{st}^- зависят только от одной координаты z .

Для упрощения математических расчетов примем, что параметры электронов и дырок одинаковы, т. е. $s_2^0 N_c = s_4 N_v$, $s_1 = s_3$, $\gamma_{1n} = \gamma_{1p}$, $v_n = v_p = v$.

При этом введем следующие безразмерные величины:

$$n' = \frac{n}{n_0}; \quad p' = \frac{p}{n_0}; \quad N'^- = \frac{s_1}{\alpha} \frac{N^-}{n_0}; \quad N' = \frac{s_1}{\alpha} \frac{N}{n_0};$$

$$\gamma'_0 = \frac{\gamma}{\alpha n_0^2}; \quad j'_z = \frac{j_z}{evn_0}; \quad \gamma'_1 = \frac{\gamma_{1p}}{\alpha n_0}; \quad \varepsilon' = \frac{kT}{e^2 n_0 L^2} \varepsilon_0 \varepsilon;$$

$$E' = \frac{eL}{kT} E; \quad n_0 = \frac{N_c s_2^0}{s_1}; \quad L = \frac{v}{\alpha n_0}.$$

В новых обозначениях система уравнений (3)—

$$(6) \text{ для стационарного состояния } \left(\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial N'^-}{\partial t} = 0 \right)$$

примет следующий вид:

$$\frac{\partial n'_{st}}{\partial z'} = \frac{\partial p'_{st}}{\partial z'} = \varphi'_n; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \varphi'_- &\equiv [N' - N'^-_{st} - p'_{st} N'^-_{st}] + \\ &+ [(N' - N'^-_{st}) n'_{st} - (1 + \gamma'_1) N'^-_{st}] = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\frac{\partial E'_z}{\partial z'} = \frac{1}{\varepsilon'} \left(p'_{st} - n'_{st} - \frac{\alpha}{s_1} N'^-_{st} \right); \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \varphi'_n &= \gamma'_0 + \gamma'_1 (n'_{st} + p'_{st}) - \\ &- n'_{st} p'_{st} + (1 + \gamma'_1) N'^-_{st} - n'_{st} (N' - N'^-_{st}); \end{aligned} \quad (12)$$

$$j'_{zn} = n'_{st}; \quad j'_{st} = p'_{st}. \quad (13)$$

Из уравнений (9) и (13) следует, что сумма концентраций свободных электронов и дырок $j'_z = n'_{st} + p'_{st}$ не зависит от координаты z .

Из уравнения (10) после математических преобразований получаем

$$N'^-_{st} = N' \frac{1 + n'_{st}}{2 + j'_z + \gamma'_1}. \quad (14)$$

Введем новую переменную x , изменяющуюся в пределах $-0,5 < x < 0,5$ и определяющую соотношение между свободными электронами и дырками в полном электрическом токе: $p'_{st} = j'_z(0,5 + x)$, $n'_{st} = j'_z(0,5 - x)$.

Тогда из уравнений (9) для концентраций дырок имеем

$$\frac{\partial x}{\partial z'} = \frac{j'_z(2 + j' + \gamma'_1 + N')}{(2 + j'_z + \gamma'_1)} (x - x_1)(x + x_1), \quad (15)$$

где

$$x_1 = \sqrt{\frac{(j'_z - j_1)(j'_z - j_2)(j'_z - j_3)}{4j_z'^2(2 + j'_z + \gamma'_1 + N')}}; \quad (16)$$

j_1, j_2, j_3 — корни кубического уравнения:

$$\begin{aligned} j_i^3 - (3\gamma'_1 - 2)j_i^2 - 4[\gamma'_0 + \gamma'_1(2 + \gamma'_1)]j_i - \\ - 4[\gamma'_0(2 + \gamma'_1) + N'(1 + \gamma'_1)] = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

причем $j_2 < 0$, $j_3 < 0$, а j_1 — положителен (рис. 1).

Согласно уравнению (16), функция x_1^2 зависит от плотности тока j'_z и напряженности электрического поля E_z (через γ'_1). При увеличении j'_z она монотонно растет и стремится к 1/4 и убывает с ростом напря-

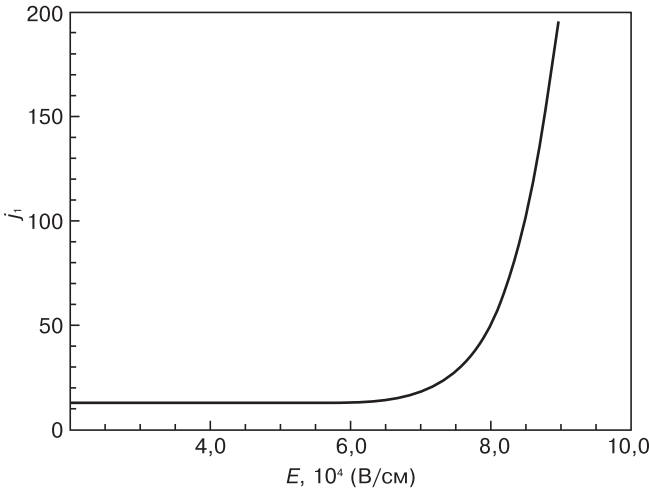


Рис. 1. Зависимость j_1 от напряженности электрического поля E при $N = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $A_v = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $b = 1,97 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\gamma_0' = 1$

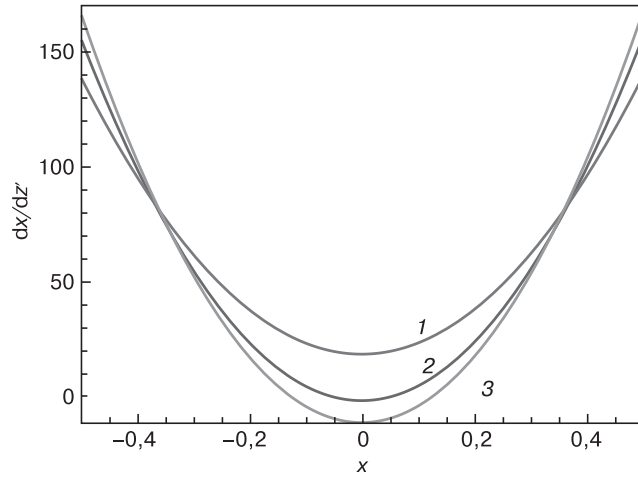


Рис. 2. Зависимости производной dx/dz' от x при $j_1 = 28,86$, $E = 75000 \text{ В/см}$ для разных значений j_z' : 1 — 10,86; 2 — 28,86; 3 — 58,86

женности электрического поля E_z . При $j_z' < j_1$ значение x_1 будет мнимым числом, а при $j_z' > j_1$ — вещественно и положительно.

На рис. 2 представлена зависимость производной dx/dz' от x для трех случаев: $j_z' < j_1$ (кривая 1); $j_z' = j_1$ (кривая 2); $j_z' > j_1$ (кривая 3).

Из рис. 2 следует, что при $j_z' < j_1$ доля дырок увеличивается при приближении к p -области (при увеличении z). При $j_z' > j_1$ имеется область, в которой доля дырочного тока уменьшается (производная отрицательна) при увеличении значения z .

Уравнение (15) можно переписать в следующем виде:

$$\left[\frac{1}{x - x_1} - \frac{1}{x + x_1} \right] dx = 2\kappa dz', \quad (18)$$

где

$$\kappa = x_1 j_z' \frac{2 + j_z' + N'}{2 + j_z'}.$$

Решение дифференциального уравнения (18) в аналитической форме можно получить только в

случае однородности электрического поля внутри i -области, в этом случае γ_1' не зависит от координаты z . Это допущение позволяет проинтегрировать уравнение (19) и на качественном уровне проанализировать особенности лавинного токопрохождения.

Поместим начало координат на границу раздела i - и p -областей ($z'(x(0)) = 0$) и будем считать, что в этой точке $x = x(0)$, тогда из формулы (18) получим

$$z'(x) = \frac{1}{2\kappa} \ln \frac{(x - x_1)[x(0) + x_1]}{[x(0) - x_1](x + x_1)},$$

обратная функция $x(z')$ примет вид

$$x(z') = x_1 \frac{x(0) + x_1 \text{th}(\kappa z')}{x_1 - x(0) \text{th}(\kappa z')}, \quad (19)$$

В случае слабого тока ($j_z' < j_1$) x_1 и κ будут мнимыми, тогда $x(z')$ в уравнении (19) можно выразить через тригонометрические функции, и они будут являться периодической функцией относительно координаты z' . При $j_z' > j_1$ x_1 и κ будут вещественными величинами, поэтому имеются три ветви монотонной зависимости $x(z')$ от z' . Первая ветвь (все x лежат в интервале $-1/2 < x < -x_1$) и третья (все x лежат в интервале $x_1 < x < 1/2$) описывают увеличение доли дырок в полном токе j_z' в i -области при возрастании z' (при приближении к p -области). Во второй ветви ($-x_1 < x < x_1$) доля дырок в токе уменьшается при приближении к p -области.

Плотность электрического тока j_z' определяется из уравнения (19), если задать значения $x = x(0)$ на границе i -области с p -областью (т. е. в точке $z' = 0$) и на границе i -области с n -областью $x = x(-w')$, т. е. в точке $z' = -w'$. Поскольку в работе не учитывается тунелирование электронов из p -области в n -область через i -слой и свободных дырок из n - в p -область, а число центров генерации-рекомбинации уменьшается при уменьшении толщины i -области, то

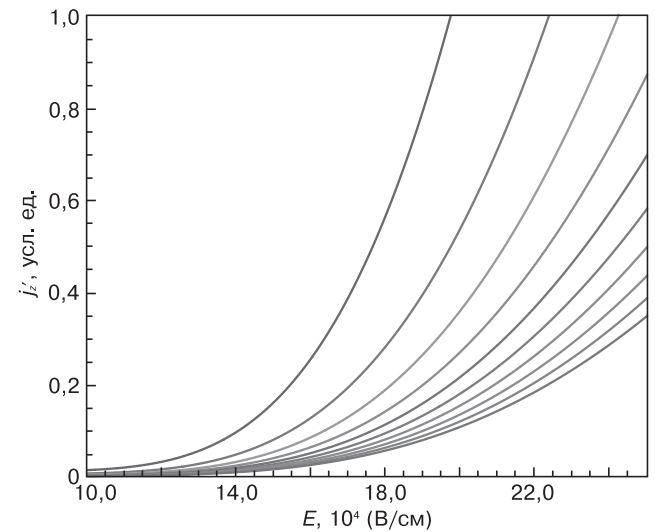


Рис. 3. Зависимости плотности тока j_z' от напряженности электрического поля E_z для $x(0) = 0,1$ и $x(-w) = 0,1; 0,09; 0,08; 0,07; 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01; 0$

получаем, что при фиксированной напряженности электрического поля результирующий ток падает при уменьшении толщины слоя. Поскольку выражение для плотности электрического тока j'_z зависит от $x(-w)$ и $x(0)$, то вид вольт–амперных характеристик зависит от технологических характеристик состояния границ i –слоя. На рис. 3 представлены рассчитанные вольт–амперные характеристики для $x(0) = 0,1$ и нескольких значений $x(-w)$. Крайняя верхняя кривая соответствует $x(-w) = 0,1$, а крайняя нижняя — $x(-w) = 0$. На вертикальной оси отложены значения плотности электрического тока в безразмерных величинах j'_z , а на горизонтальной — напряженность электрического поля E_z .

Если допустить, что в реальных n – i – p –структурах границы раздела не однородны, т. е. имеется целый набор микрообластей с различными значениями $x(0)$ и $x(-w)$, то появляется большой набор близких зависимостей тока от прикладываемого напряжения. При малых электрических полях эти зависимости близки и мало различимы. В области сильных электрических полей возможен переход структуры с одной кривой зависимости тока от напряженности электрического поля на другую при большом изменении электрического поля, но малом изменении тока. В этом случае возможно возникновение микроплазмы — неоднородных распределений тока, и как результат образование сложных пространственных распределений тока и гистерезис [10, 11].

Заключение

Показано, что учет процессов генерации и рекомбинации носителей заряда при прохождении тока в обратно смещенных n – i – p –структурах позволяет заключить, что в стационарном состоянии

соотношение между свободными электронами и дырками в полном токе меняется внутри i –слоя. Вид вольт–амперных характеристик зависит от соотношения между электронами и дырками на границах i –слоя, являющегося технологической характеристикой. С помощью численного моделирования, проведенного в работе, установлено также, что при прохождении тока через тонкие слои умножения необходимо учитывать туннелирование электронов из p – в n –область, и наоборот: дырок из n – в p –область через i –слой.

Библиографический список

1. Грехов, И. В. Лавинный пробой p – n –перехода в полупроводниках / И. В. Грехов, Ю. Н. Серёжкин. – Л.: Энергия, 1980.
2. Гафийчук, В. В. Микроплазмы в идеально однородных p – i – n –структурах. / В. В. Гафийчук, Б. И. Дацко, Б. С. Кернер, В. В. Осипов // ФТП. – 1990. – Т. 24, № 4. – С. 724.
3. Rodin, P. Tunneling-assisted impact ionization fronts in semiconductors / P. Rodin, U. Ebert, W. Hundsdorfer, I. Grekhov // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92, N 2. – P. 958–964.
4. Кюрегян, А. С. О механизме пробоя p – n –переходов при больших скоростях нарастания обратного смещения / А. С. Кюрегян // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, вып. 24. – С. 11–19.
5. Грехов, И. В. О модели мультитриммерного переключения высоковольтных кремниевых p – n –переходов за порогом зинеровского пробоя / И. В. Грехов, И. П. Родин // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, вып. 4. – С. 87–94.
6. Шелль, Э. Самоорганизация в полупроводниках. Неравновесные фазовые переходы в полупроводниках, обусловленные генерационно–рекомбинационными процессами. / Э. Шелль – М.: Мир, 1991. – 464 с.
7. Милнс, А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. / А. Милнс. – М.: Мир, 1977. – 124 с.
8. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – 761 с.
9. Levinshtein, M. Breakdown phenomena in semiconductors and semiconductor devices / M. Levinshtein, J. Kostamovaara, S. Vainshtein. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
10. Астров, Ю. А. Токовые структуры в Si(Zn). / Ю. А. Астров // ФТП. – 1993. – Т. 27, № 11/12. С. 1971–1989.
11. Астров, Ю. А. Исследование структуры токовых нитей в Si(Zn) / Ю. А. Астров, С. А. Хореев // ФТП. – 1993. – Т. 27, № 11/12. – С. 1024–1029.



МИСиС

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ



Научно-образовательные центры МИСиС

Издательский Дом МИСиС предлагает:

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

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

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

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет

Адрес: Ленинский проспект, д. 4,
главный корпус МИСиС,
цокольный этаж.
Тел.: (495) 638–44–28,
(495) 638–45–31

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТИРИСТОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА Si<Ge>, ПРИ ДЕЙСТВИИ ГАММА–ОБЛУЧЕНИЯ

© 2012 г. С. В. Быткин¹, Т. В. Критская², Е. Г. Радин¹,
В. И. Гончаров¹, Ю. И. Куницкий¹, С. П. Кобелева³
¹ОАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина,
²Запорожская государственная инженерная академия, Украина,
³ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Проведены исследования характеристик тестовых тиристорных структур на основе выращенного методом Чохральского Si<P,Ge>, подвергнутых γ -облучению. Обнаружена существенно большая радиационная стойкость этих приборов по сравнению с полученными в аналогичных условиях контрольными структурами, изготовленными на монокристаллах кремния, не легированных германием.

Ключевые слова: кремний, монокристалл, легирование германием, тиристор, γ -облучение.

Введение

Использование тиристорных структур для изготовления бортовых систем питания оборудования, работающего в условиях воздействия космического ионизирующего излучения, по мнению авторов работы [1], является невозможным, прежде всего из-за низкой радиационной стойкости многослойных биполярных приборов и их неэкономичности, связанной с падением напряжения на $p-n$ -переходах. На существующие проблемы, связанные с недостаточной радиационной стойкостью дискретных приборов для бортовых систем питания, указывалось ранее [2]. С аналогичными проблемами сталкиваются разработчики наземных систем питания, работающих при действии γ -излучения, в частности систем энергоснабжения ускорителей [3]. Наиболее вероятным решением перечисленных проблем в будущем может стать применение приборов на основе широкозонных материалов, например SiC [4, 5]. Однако в настоящее время экономические причины являются основным препятствием для широкого применения

этих материалов. Альтернативным подходом при создании биполярных приборов, применяемых в условиях действия облучения, может явиться их изготовление на основе кремния, легированного германием Si<Ge> [6]. В частности, в работе [7] была показана возможность работы дискретных приборов на основе Si<Ge> в полях ионизирующих излучений и приведена вертикальная структура прибора.

Цель работы — испытание выборок из партий тиристорных структур, изготовленных на основе Si и Si<Ge>, и оценка возможности их использования в условиях действия γ -излучения с применением методов статистического анализа

Экспериментальная часть

При изготовлении маломощных тиристорных структур (обратное приложенное напряжение до 100 В) использовали монокристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского, с концентрацией фосфора $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, германия $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (CZ-Si<P,Ge>) и контрольные монокристаллы с такой же концентрацией фосфора

(CZ-Si<P>), не содержащие германий. Концентрации кислорода и углерода в монокристаллах составляли: $N_O = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_C = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (верхний торец) и $N_O = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_C = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (нижний торец) соответственно. Тиристоры изготавливали по диффузионной планарной технологии. Облучение γ -квантами проводили в диапазоне доз от 0 до $2,94 \cdot 10^6 \text{ мЗв}$.

Для обработки полученных результатов использовали возможности среды STATISTICA 6.0. Измеряли ток удержания тиристора I_{hold} , ток утечки I_{leak} , прямое падение напряжения U_{drop} и ток управления I_{base} при приложении обратного напряжения 100 В. Измерения проводили в соответствии с нормативно-техническими документами [8, 9] на специально изготовленном тестирующем стенде.

Результаты и их обсуждение

Наиболее чувствительным к действию облучения является ток удержания тиристора I_{hold} . Полученные результаты указывают на линейное увеличение средних значений I_{hold} для контрольных образцов тиристоров, изготовленных на CZ-Si<P> и практически полное отсутствие изменений численных значений этой величины для тиристоров, изготовленных на CZ-Si<P, Ge> (рис. 1). Низкая чувствительность I_{hold} тиристора на основе CZ-Si<P, Ge> к облучению может быть объяснена замедленной деградацией основных электрофизических характеристик этого материала в условиях действия облучения [10, 11].

Полученный результат хорошо согласуется с известной приближенной формулой [12], выражающей зависимость плотности тока удержания (выключения) тиристора:

$$I_{\text{hold}} \cong \frac{W_n}{\tau_p \mu_p \rho_n \ln \frac{1}{1 - \alpha_2}},$$

где W_n — толщина n -базы тиристора; τ_p , μ_p — время жизни и подвижность неосновных носителей заряда в n -базе тиристора соответственно; ρ_n — удельное сопротивление материала n -базы тиристора; α_2 — коэффициент передачи тока n - p - n -фрагмента тиристора с узкой p -базой.

Наиболее чувствительным параметром к действию γ -излучения является τ_p , уменьшение которого и определяет изменение тока удержания тиристора.

Высокая радиационная стойкость тиристоров, изготовленных на CZ-Si<P, Ge> подтверждена характером дозовой зависимости токов утечки (рис. 2).

Сформулированные в работе [13] общие требования к созданию радиационно стойкой выпрямительной структуры требуют использования тонкой сильнолегированной базы, т. е. изготовления низковольтных приборов. На минимальную толщину

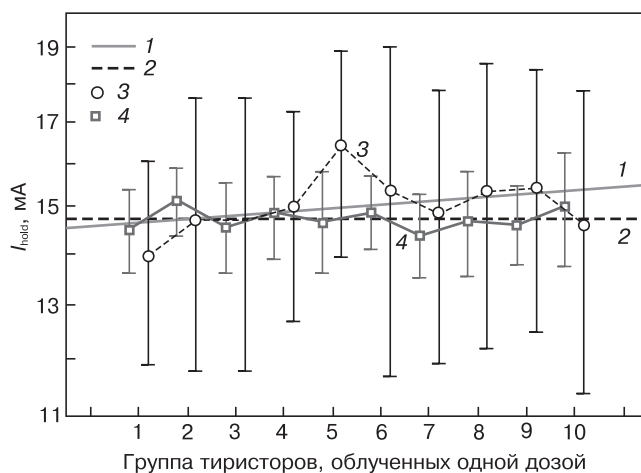


Рис. 1. Зависимости тока удержания I_{hold} тиристоров на основе CZ-Si<P> (1, 3) и CZ-Si<P, Ge> (2, 4) от дозы γ -облучения: 1, 2 — средние значения I_{hold} ; 3, 4 — эксперименты. Здесь и далее: группа 1 — доза облучения равна 0; группа 10 — доза облучения $2,94 \cdot 10^6 \text{ мЗв}$. Облучение проводили при равномерном возрастании дозы в этом диапазоне

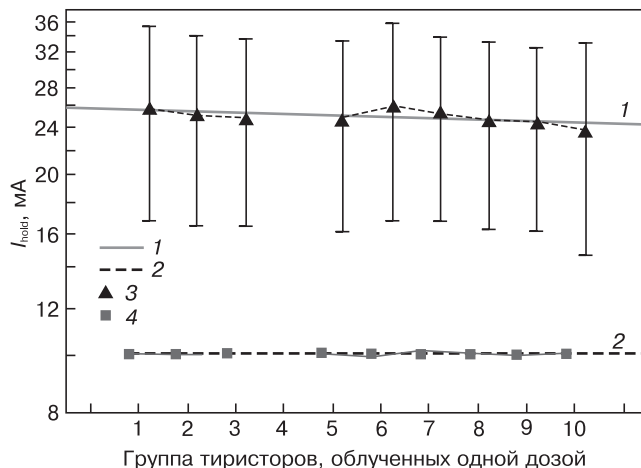


Рис. 2. Зависимости токов утечки I_{leak} тиристоров на основе CZ-Si<P> (1, 3) и CZ-Si<P, Ge> (2, 4) от дозы γ -облучения: 1, 2 — средние значения I_{leak} ; 3, 4 — эксперимент

базы накладываются существенные ограничения, связанные большей частью с обратным смещением. Для запертого состояния структуры необходимо иметь минимальные обратные токи при максимально допустимых обратных напряжениях. С уменьшением же размеров базы (в случае тонкой базы) значение обратного тока растет, а максимально допустимое обратное напряжение падает (из-за возможного пробоя базы). Поэтому чем ниже напряжение электрического пробоя диода, тем меньше максимально возможная толщина объемного заряда p - n -перехода и тем тоньше может быть сделана база без опасности пробоя. Если все же требуются диоды на большое обратное напряжение с повышенной радиационной стойкостью, то используют последовательное соединение идентичных структур с тонкой сильнолегированной базой, изготовленных в едином технологическом цикле. Однако это решение не всегда приемлемо с конструктивной точки зрения. Полученные результаты

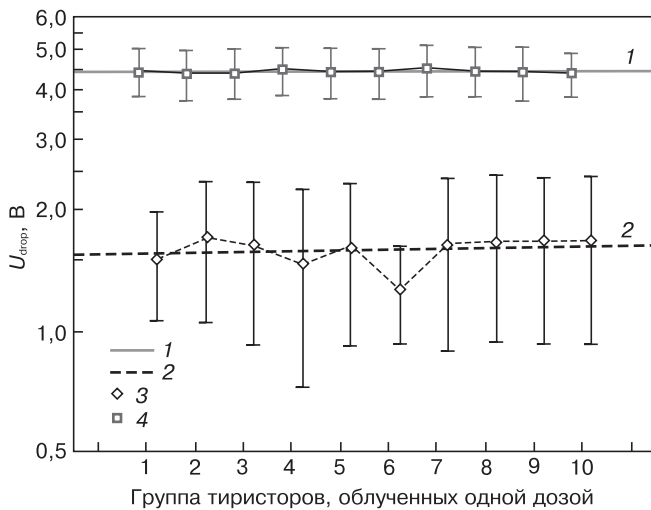


Рис. 3. Зависимости прямого падения напряжения U_{drop} для тиристоров на основе CZ-Si<P> (1, 3) и CZ-Si<P,Ge> (2, 4) от дозы γ -облучения: 1, 2 — средние значения U_{drop} ; 3, 4 — эксперимент

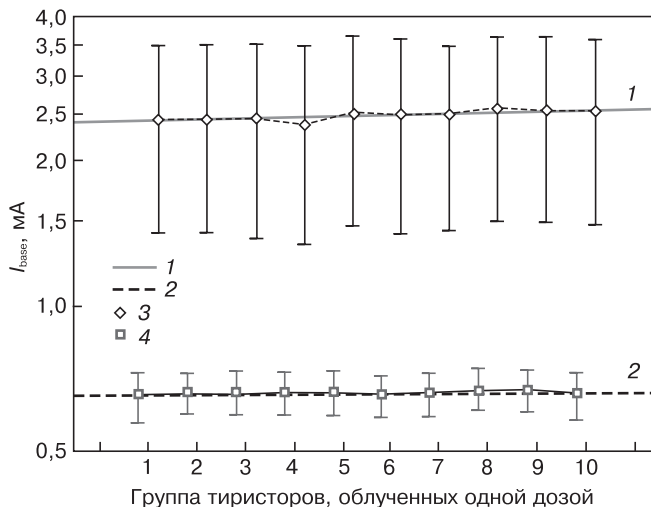


Рис. 4. Зависимости тока управления I_{base} тиристоров на основе CZ-Si<P> (1, 3) и CZ-Si<P,Ge> (2, 4) от дозы γ -облучения: 1, 2 — средние значения параметра I_{base} ; 3, 4 — эксперимент

позволяют говорить о Si<Ge> как о материале, применение которого может способствовать разработке базовых технологий современной электропреобразовательной техники, включая IGBT-модули, запираемые тиристоры с жестким выключением IGCT и другие приборы [14].

Полученные результаты зависимости I_{leak} от дозы γ -облучения существенно отличаются от расчетных, приведенных в работе [15], хотя обратный ток диода ничем не отличается от обратного тока коллекторного перехода транзисторов J_{cb} , что требует проведения дополнительного анализа.

Для тиристорных структур радиационно чувствительным параметром является прямое падение напряжения. Для контрольных приборов, изготовленных на CZ-Si<P>, в исследованном диапазоне доз облучения наблюдается плавное увеличение U_{drop} в полном соответствии с работой [16], а та же характеристика для тиристоров, изготовленных на

CZ-Si<P, Ge>, не изменяется, хотя ее численное значение примерно в 3 раза выше, чем для контрольных приборов (рис. 3). Для объяснения полученных результатов понадобится проведение специального исследования дозовой зависимости τ_p .

В процессе исследований было также установлено, что ток управления тиристорной структуры в исследованном диапазоне экспозиционных доз γ -облучения слабо зависит от действия излучения (рис. 4).

Заключение

Установлено, что по всем основным электрофизическим характеристикам тиристоры, изготовленные на основе CZ-Si<P,Ge> обладают существенно более высокой радиационной стойкостью в диапазоне доз γ -излучения от 0 до $2,94 \cdot 10^6$ мЗв, чем контрольные $n-p-n-p$ -структуры.

На основе результатов обработки экспериментальных данных с использованием возможностей среды STATISTICA 6.0 показана целесообразность использования CZ-Si<P,Ge> для улучшения рабочих характеристик приборов и уменьшения их деградации при действии γ -облучения.

Применение CZ-Si<P,Ge> может способствовать разработке базовых технологий современной электропреобразовательной техники, например IGBT-модулей на ток до 3000 А и напряжение до 6500 В, запираемых тиристоров IGCT с жестким выключением на ток до 6000 А, напряжение до 8000 В и других приборов.

Необходимо дополнительное изучение особенностей деградации времени жизни неосновных носителей заряда в n -базе тиристора, изготовленного на основе CZ-Si<P,Ge>, для последующего моделирования деградации планарной $n-p-n-p$ -структуры, работающей под действием ионизирующего излучения.

Библиографический список

1. Bruemmer, J. E. Schmitz Efficient Design in a DC to DC Converter Unit. / J. E. Bruemmer, F. R. Williams // NASA Technical Memorandum E-13499 prepared for the 37th Intersociety energy conversion engineering conf. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // <http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/2002/TM-2002-211804.pdf>
2. Keller, J. Power electronics designers look to the future / J. Keller // Military and aerospace electronics. November. 2002. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // http://mae.pennnet.com/articles/article_display.cfm?Section=ARCHI&C=Feat&ARTICLE_ID=161973&KEYWORDS=Schottky%20QPL&p=32
3. Rausch, R. Electronic components and systems and their radiation qualification for use in the LHC machine / R. Rausch // European laboratory for particle physics, CERN-SL division CERN SL 99-004 (CO). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // http://www-project.slac.stanford.edu/lc/local/Radphysics/European_Lab.pdf
4. Ozpineci, B. Comparison of wide-bandgap semiconductors for power electronics applications / B. Ozpineci, L. M. Tolbert // ORNL/TM-2003/257, December 12, 2003 OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY Oak Ridge, Tennessee 37831, managed by UT-BATTELLE, LLC for the U.S. DEPARTMENT OF ENERGY under contract No. DE-AC05-00OR22725 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // <http://www.ornl.gov/webworks/cpr/y2001/rpt/118817.pdf>
5. Лебедев, А. SiC-электроника: прошлое, настоящее, будущее / А. Лебедев, С. Сбруев // Электроника. Выпуск № 5/2006

Элементная база электроники [Электронный ресурс]. – Режим доступа: / <http://www.electronics.ru/issue/2006/5/4>

6. Dyer, C. S. Space radiation effects for future technologies and missions / C. S. Dyer, G. Hopkinson (Rep.ref.QINETIQ/KI/SPACE/TR010690/1.1) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // http://reat.space.qinetiq.com/Reat/wp1_tn/Document_text.html

7. Bytkin, S. V. Silicon doped with germanium (n-Si<Ge>) usage for manufacturing of radiation hardened devices and integrated circuits / S. V. Bytkin // 4th Europ. Conf. on radiation and its effects on components and systems Proc. Cannes (France). – 1997. – P. 141–146.

8. ГОСТ 19138.0–85. Тиристоры. Общие требования к методам измерения параметров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // <http://gosts.skgvh.ru/Index/20/20337.htm>

9. ГОСТ 19138.6–86. Тиристоры. Методы измерения электрических параметров. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // <http://gosts.skgvh.ru/Index/12/12223.htm>

10. Критская, Т. В. Управление свойствами и разработка промышленной технологии монокристаллического кремния для электроники и солнечной энергетики / Т. В. Критская // Дисс. ... докт. техн. наук. – Запорожье, 2006. – 375 с.

11. Быткин, С. В. Материалы и процессы в технологии кремниевых приборов, устойчивых к действию ионизирующих излучений: анализ эффективности применения / С. В. Быткин, О. В. Быткина. – Запорожье: Изд-во ЗГИА, 1997. – 84 с.

12. Кузьмин, В. А. Четырехслойные полупроводниковые приборы / В. А. Кузьмин, К. Я. Сенаторов. – М.: Энергия, 1967. – 184 с.

13. Вологдин, Э. Н. Радиационные эффекты в некоторых классах полупроводниковых приборов / Э. Н. Вологдин, А. П. Лысенко. – М., 2001. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // http://window.edu.ru/window/library?p_rid=55864

14. О Федеральной целевой программе «Национальная технологическая база» на 2007–2011 годы (в ред. Постановления Правительства РФ от 26.11.2007 № 809). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // <http://www.intpark.noolab.ru/uploads/1245030251.doc>

15. Вологдин, Э. Н. Радиационная стойкость биполярных транзисторов / Э. Н. Вологдин, А. П. Лысенко. – М., 2000. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: // http://window.edu.ru/window/library?p_rid=558643

16. Герлах, В. Тиристоры / В. Герлах – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 345 с.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВОГО КАСКАДА ТРЕХКАСКАДНОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В ГЕРМАНИИ

© 2012 г. С. П. Кобелева¹, И. М. Анфимов¹, Б. В. Жалнин²,
О. В. Торопова¹, Т. В. Критская³

¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

²Научно–производственное предприятие «Квант»

³Запорожская государственная инженерная академия, Украина

Методом МОС–гидридной эпитаксии изготовлены структуры $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{As}/\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}/\text{Ge}$, представляющие собой первый каскад трехкаскадных солнечных элементов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}/\text{Ge}$. $\text{P}-n$ -переход сформирован диффузией фосфора в германий, легированный галлием. Методом ВИМС получены профили фосфора и галлия в германии. Показано, что изменение потока фосфина не влияет на характер распределения фосфора и глубину $\text{p}-n$ -перехода в германиевом каскаде.

Ключевые слова: диффузия фосфора в германии, координатно–зависимая диффузия, солнечный элемент, гетероструктура InGaP/Ge .

Диффузия фосфора — технологический этап создания $\text{p}-n$ -перехода в германии в составе трехкаскадного солнечного элемента на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [1, 2]. Моделирование процесса диффузии и расчет профиля распределения фосфора в зависимости от технологических условий получения структуры позволяет оптимизировать технологические режимы без привлечения дорогостоящих экспериментов. В работе [2] было показано, что известные диффузионные модели фосфора в германии неудовлетворительно описывают определенную методом электрохимического профилирования глубину залегания $\text{p}-n$ -переходов в германиевом субэлементе. Цель работы — экспериментальное определение профилей распределения фосфора в германии в структуре $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{As}/$

$\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}/\text{Ge}$ и изучение влияния на распределение фосфора потока фосфина на первом этапе технологического цикла создания первого каскада трехкаскадного солнечного элемента.

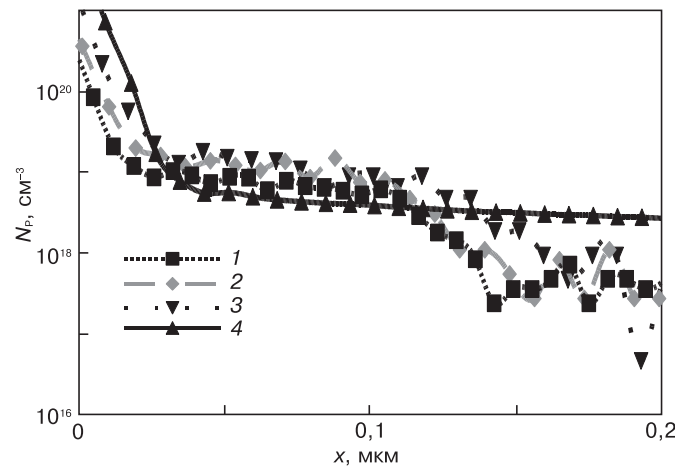
Образцы для исследования были получены методом МОС–гидридной эпитаксии на реакторе Veeco E450 LDM. На германиевую подложку с ориентацией (100), легированную галлием (до концентрации $N_{\text{Ga}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$), на первом этапе из газовой фазы при температуре 635 °C проведена диффузия фосфора в течение 2,5 мин. Затем нанесен буферный слой $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}$ (в течение 1 мин при $T = 635 \text{ °C}$) и сильнолегированный слой $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{As}$ (1,6 мин. при той же температуре). В образцах 1–3 варьировали поток фосфина (600, 800 и 1200 $\text{см}^3/\text{мин}$ соответственно).

Измерения профилей распределения галлия, фосфора и германия проведены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке РНИ-6600. Для калибровки результатов измерений были изготовлены тестовые образцы подложек Ge (100), легированных галлием до концентрации 10^{18} см^{-3} , имплантированные галлием и фосфором до предельно высоких концентраций в максимуме пика (10^{20} см^{-3}). Энергия имплантированных ионов составляла 100 кэВ.

На рисунке показаны профили распределения фосфора в германии. Границу германия определяли по началу падения концентрации германия в структуре. Увеличение потока фосфина приводит к росту концентрации фосфора на границе структуры $\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}/\text{Ge}$. На профиле наблюдается два участка — в приповерхностной области резкое уменьшение концентрации фосфора свидетельствует о небольшой величине коэффициента диффузии фосфора (в этой области концентрация галлия превышает концентрацию фосфора во всех образцах). Далее следует область с практически постоянной концентрацией (~100 нм). Как следствие, глубина p — n -перехода остается практически постоянной. Очевидно, в данном случае имеем дело с координатно-зависимой диффузией, для описания которой недостаточно использования уравнений, рассмотренных в работе [2], что и объясняет расхождение наблюдаемых и рассчитанных величин p — n -переходов.

В случае координатно-зависимой диффузии необходимо рассматривать как диффузионные, так и дрейфовые потоки [3]. Если направления дрейфовой и диффузионной компонент потока противоположны, может иметь место как замедленная диффузия, что возможно и наблюдается на первом участке, так и «застывание» профиля ($dN_p/dt = 0$) [3]. Последнее имеет место в случае равенства диффузионных и дрейфовых потоков. Как хорошо видно из рисунка, в области формирования p — n -перехода градиент концентрации незначителен, и условие равенства потоков может быть легко достигнуто.

В работе [1] было отмечено, что глубина залегания p — n -перехода в германиевом субэlemente с аналогичной структурой буферного и переходного слоев не зависит от изменения толщины буферного слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$. В рассматриваемом случае толщина слоя, определенная по профилю галлия в структуре, для образцов 1—3 составляет 16 ± 2 , 18 ± 2 и 14 ± 2 нм, а глубина p — n -перехода в германии 120, 135 и 120 нм соответственно. В работе [1] толщина буферного слоя изменялась от 35 до 150 нм, в то время как глубина p — n -перехода, определенная также методом ВИМС, составила ~140 нм и не зависела от толщины буферного слоя, т. е. от времени выращивания этого слоя (и, как следствие, времени диффузии фосфора). Наблюдаемое противоречие авторы работы [1] объяснили тем, что глубина p — n -



Профили распределения фосфора в образцах 1—3 (1—3) и галлия (4) в германии

перехода формируется в процессе выращивания всех каскадов, так что общее время диффузии заметно больше, чем время выращивания буферного слоя. Однако, судя по изложенным в работе [1] результатам, все данные относились только к первому каскаду, т. е. процесс диффузии проходил только во время формирования германиевого субэlementa. Если в процессе формирования диффузионного слоя сложились условия, соответствующие «застыванию» профиля фосфора (что могло иметь место, так как в области формирования перехода практически отсутствует градиент концентрации фосфора), это могло привести к наблюдаемой в работе [1] стабилизации глубины p — n -перехода.

Заключение

Изучение профилей распределения фосфора в германии легированном галлием при формировании гетероструктуры $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{As}/\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}/\text{Ge}(\text{Ga})$ показало, что на границе германия концентрация галлия превышает концентрацию фосфора, что приводит к формированию дополнительного p — n -перехода на глубине порядка 20 нм. В этой области наблюдаются большие градиенты концентраций фосфора и германия, но коэффициент диффузии фосфора заметно отличается от литературных данных. Во второй области размером порядка 100 нм профили пологие и на глубине 120 нм формируется основной n — p -переход первого каскада солнечного элемента на основе германия. Увеличение потока фосфина от 600 до $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$ приводит к увеличению концентрации фосфора на границе германия от $2 \cdot 10^{20}$ до 10^{21} см^{-3} , но практически не меняет вида профиля и глубины основного p — n -перехода. Форма диффузионного профиля указывает на то, что диффузия фосфора из слоя $\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}$ в присутствии галлия в матрице является координатно зависимой.

Библиографический список

1. Калюжный, Н. А. Германиевые субэлементы для многопереходных фотоэлектрических преобразователей GaInP/

GaInAs/Ge / Н. А. Калужный, А. С. Гудовских, В. В. Евстропов, В. М. Лантратов, С. А. Минтаиров, Н. Х. Тимошина, М. З. Шварц, В. М. Андреев // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1568–1576.

2. Кобелева, С. П. Диффузия фосфора в германии на границе наногетероструктуры InGaP/Ge / С. П. Кобелева, Д. А. Кузь-

мин, С. Ю. Юрчук, В. Н. Мурашев, И. М. Анфимов, И. В. Щемеров, Б. В. Жалнин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 2. – С. 56–60.

3. Малкович, Р. Ш. К анализу координатно-зависимой диффузии / Р. Ш. Малкович // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 2. – С. 137–140.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Металлургия и материаловедение» НИТУ МИСиС в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

УДК 621.315.592

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КВАНТОВОГО ВЫХОДА InGaN/Si-СВЕТОДИОДОВ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА

© 2012 г. О. И. Рабинович, В. П. Сушков
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Исследован эффект уменьшения квантового выхода InGaN светоизлучающих диодов при увеличении плотности тока. Определены причины, влияющие на этот эффект. Показаны способы уменьшения падения квантового выхода и положительные результаты применения кремниевых подложек в многокомпонентных наногетероструктурах для InGaN светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: светодиод, InGaN, кремний, деградация, моделирование.

Введение

Успехи и достижения в исследовании и производстве многокомпонентных наногетероструктур (МКНГ) на основе твердых растворов $\text{Al}_y\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ сделали реальностью применение светоизлучающих диодов (СИД) на их основе практически во всех областях промышленности.

Высокая теплопроводность соединений элементов III группы Периодической таблицы Д. И. Менделеева и широкий диапазон изменения значений запрещенной зоны, несмотря на отличительную черту материалов — пьезоэлектрическое поле и возможную спонтанную поляризацию, делают их особенно интересными для применения в оптоэлектронных приборах, высокоомощной и высокочастотной электронике [1–5]. Одними из главных представителей оптоэлектронных полупроводниковых приборов являются СИД. Количество областей применения InGaN СИД неуклонно растет. Сегодня практически решены проблемы ограниченности диапазона цветов и создания СИД белого цвета свечения, что ранее препятствовало использованию СИД в освещении.

Широкое применение СИД на основе AlGaInN МКНГ обнаружи-

вает и проблемы, требующие решения: изучение и прогнозирование деградации рабочих характеристик СИД при влиянии различных воздействий, увеличение эффективности.

Необходимо иметь способ получения оптимальных параметров МКНГ и СИД с максимальной экономией материальных затрат. Для подобных сложных объектов расчеты основных зависимостей, определяющих качество СИД, таких как вольт-амперные характеристики (ВАХ), внутренний квантовый выход излучения и его зависимость от плотности тока, требуют использования численных методов компьютерного моделирования [6], учитывающих все многообразие конструктивных, физических и технологических параметров МКНГ. Подобный подход был успешно продемонстрирован для AlGaInN-лазеров в работах Sh. Nakamura и А. Томчука, а также в работах [7–9] с использованием программы Sim Windows. Применение компьютерного моделирования представляется оптимальным, так как позволяет не только уточнить теоретические характеристики InGaN МКНГ, но и значительно сэкономить материальные средства при отработке технологии их получения.

Цель работы — исследование эффекта уменьшения квантового выхода InGaN СИД при увеличении плотности тока.

Структура моделируемых светоизлучающих диодов

Структура всех моделируемых СИД-приборов состояла из GaN-эмиттера n -типа проводимости, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ квантово-размерной ямы (КЯ) в активной области и GaN-эмиттера p -типа.

При моделировании МКНГ СИД синего цвета свечения содержание In принимали равным $x = 0,2$, а для зеленого цвета свечения $x = 0,35$. Это типичные значения для СИД таких цветов. Концентрация и доноров (Te) в GaN-эмиттере n -типа проводимости по средним значениям, и акцепторов (Mg) в GaN-эмиттере p -типа составляла $N_d = N_a = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Приборные файлы содержали следующие параметры КЯ и барьеров в активной области:

- длина $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ (синего цвета свечения) и $\text{In}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{N}$ (зеленого цвета свечения) КЯ в активной области составляла 2 нм при длине GaN-барьеров 3 нм или 3,5 нм при длине GaN-барьеров 4,5 нм;

- количество КЯ изменялось от 1 до 5;

- для каждого набора КЯ было выбрано 3 типа приборов с различным их легированием и барьеров: i -тип (без специального легирования), n -тип (легирование донорами, $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$), p -тип (легирование акцепторами, $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$);

- при моделировании температуру принимали равной 300 К.

Подложкой считали карбид кремния.

Методика проведения моделирования

Программа Sim Windows основана на точных физических моделях в одномерном приближении (1D). Ключевыми постулатами программы являются следующие.

1. В уравнении Пуассона учитывают заряды ионизированных примесных атомов, свободных носителей заряда и связанных носителей заряда в КЯ.

2. В программе используют выражения для трех видов тока: дрейфового и диффузионного токов в областях прибора, состоящих из объемных материалов, или в областях с плавным изменением состава материала; тока термоэлектронной эмиссии для контактов КЯ с объемными материалами; термоэлектронного и туннельного токов при резких границах между двумя объемными материалами.

3. Для процессов рекомбинации носителей заряда в программе учитывают механизмы спонтанной и стимулированной излучательной рекомбинации «зона—зона» и механизмы безызлучательной рекомбинации по моделям Шокли—Рида—Холла (ШХР) и Оже.

Для моделирования СИД на основе твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ авторами были созданы файлы параметров приборов (*device file*) и параметров материалов (*material file*).

Для каждого конкретного СИД в его файле прибора указывали геометрические размеры эмиттеров, КЯ и барьеров; количество КЯ и барьеров; состав твердого раствора, тип проводимости, концентрации и энергии активации легирующих примесей в каждой области СИД. В файле параметров материалов указывали такие параметры материала, как ширина запрещенной зоны, показатель преломления, оптическое поглощение, теплопроводность, подвижность и время жизни носителей заряда, электронное сродство, коэффициенты излучательной и безызлучательной рекомбинации и т. д., всего более 25 параметров.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характеристики, полученные при моделировании: зонная диаграмма, распределение потенциала поперек структуры, распределение концентраций электронов и дырок и распределение полной скорости рекомбинации носителей заряда у СИД синего цвета свечения, содержащих 4 КЯ с нелегированными КЯ длиной 3,5 нм и барьерами длиной 4,5 нм i -типа проводимости при плотности тока 100 А/см^2 и напряжении 3,6 В.

Из рис. 1 хорошо видно, что инжектированные электроны и дырки неравномерно распределены в КЯ: концентрация электронов убывает по направлению к p -GaN-эмиттеру, а концентрация дырок убывает по направлению к n -GaN-эмиттеру. Рекомбинация всех носителей сосредоточена в КЯ, инжекция электронов в p -GaN-эмиттер и дырок в n -GaN-эмиттер практически отсутствует. В активной области имеет место локальное изменение электростатического потенциала, обусловленное пространственным распределением электронов и дырок.

Важнейшим параметром, описывающим излучающие свойства СИД, является внутренний квантовый выход $\eta_{\text{вн}}$. Если активная область СИД представляет собой набор КЯ с одинаковой длиной, то $\eta_{\text{вн}}$ равен отношению скорости излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда к общей:

$$\eta_{\text{вн}} = \frac{\sum_{k=1}^m R_{\text{изл}}}{\sum_{k=1}^m R_{\text{общ}}},$$

где k — номер КЯ от 1 до m .

Моделирование проводили первоначально в предположении, что нет большой разницы между характеристическими временами $\tau_{n0} \approx \tau_{p0} = 10^{-9} \text{ с}$. При этом не был увиден эффект уменьшения квантового

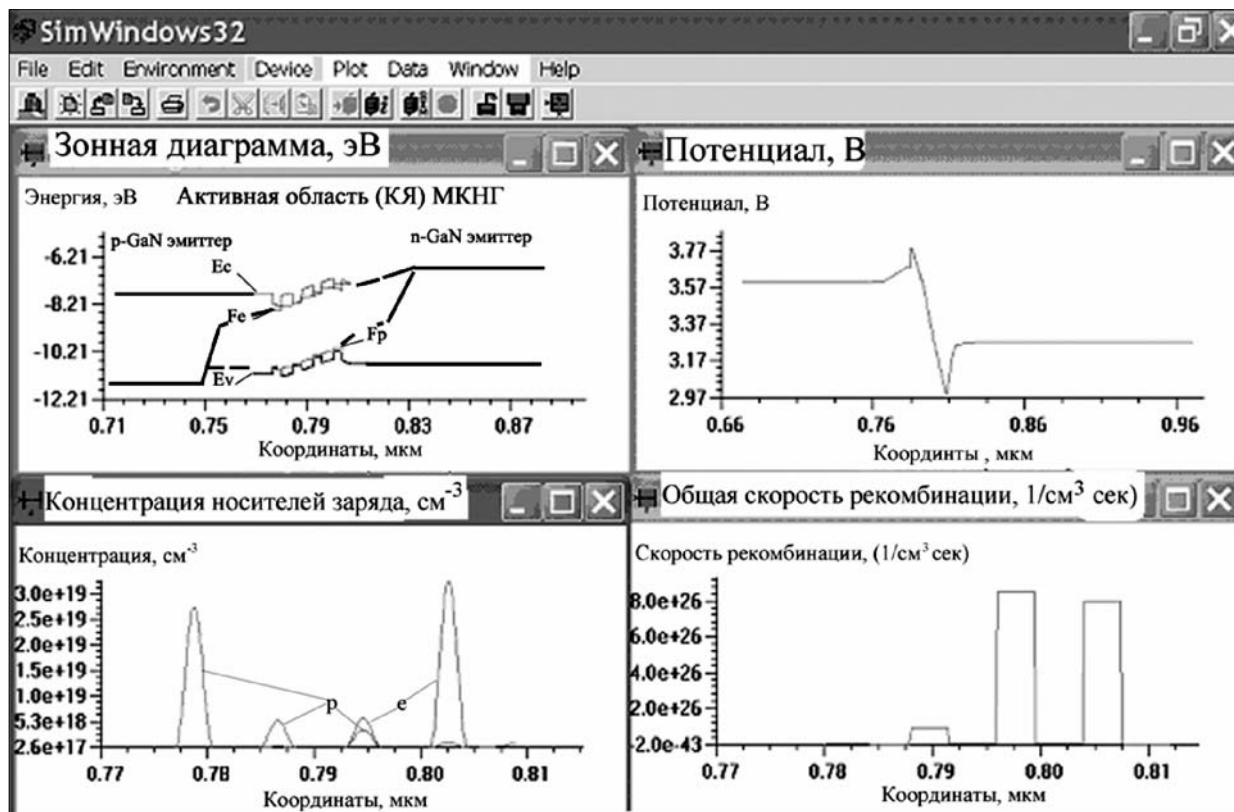


Рис. 1. Интерфейс окна программы с основными характеристиками моделирования

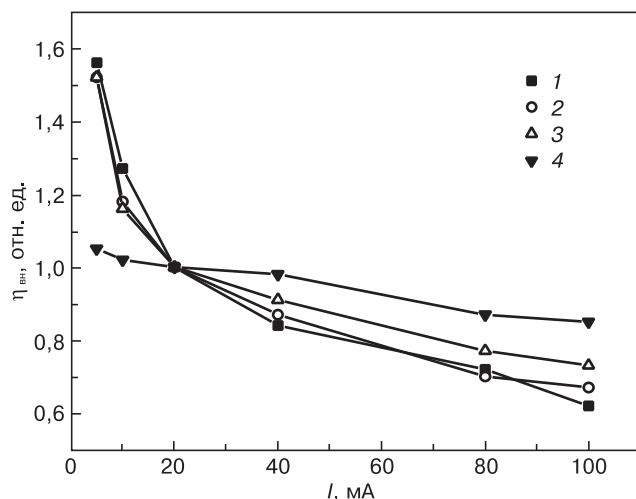


Рис. 2. Экспериментальные (1, 3) и расчетные (2, 4) зависимости квантового выхода СИД зеленого (1) и синего (2—4) цвета свечения от плотности тока:
1, 3 — эксперимент; 2, 4 — результат моделирования
(2 — в предположении, что характеристические времена не равны; 4 — в предположении, что характеристические времена равны)

выхода (рис. 2, кривая 4). Далее предполагали, что существует большая разница характеристических времен $\tau_{n0} = 10^{-11}$ с и $\tau_{p0} = 10^{-8}$ с, что дало хорошее согласие с экспериментальными данными (рис. 2). Причем считали, что значение коэффициента захвата в механизме излучательной рекомбинации $B = 10^{-10}$ см³/с не зависит от плотности тока [10]. Такая асимметрия и столь большая разница времен может наблюдаться для примесей и дефектов, образующих глубокие донорные уровни, например кислорода или

дислокаций, играющих роль электронных ловушек. Поскольку кислород, образуя с дефектами комплексы, создает глубокие энергетические уровни вблизи середины запрещенной зоны, то захват электронов этими центрами будет происходить быстрее, чем дырок. Как следствие, в широком интервале плотностей тока $\eta_{\text{вн}}$ будет уменьшаться с ростом уровня инжекции за счет перераспределения инжектированных носителей между КЯ (см. рис. 2).

Предположение, что уменьшение квантового выхода при увеличении плотности тока происходит из-за сильного различия характеристических времен жизни, согласуется с результатами работы [11], где экспериментально установлено, что времена жизни носителей заряда в InGaN/GaN-КЯ СИД значительно различаются по своему значению.

Использование Si(111) в качестве подложки при выращивании МКНГ существенно уменьшит концентрацию дефектов в материале при малом рассогласовании постоянных решеток, что уменьшает различие характеристических времен жизни. Например, исследователи Purdue University (штат Индиана, США) использовали подложки кремния, покрытые хорошо отражающим эпитаксиальным слоем нитрида циркония [12]. Нитрид циркония химически взаимодействует с кремнием, изменяя его свойства. Исследователи решили проблему существенного рассогласования постоянных решеток Si и InGaN, предварительно осадив на кремний барьерный слой стабильного нитрида алюминия. Эпитаксиальный слой ZrN обеспечивает омический

контакт к слою GaN n -типа проводимости и служит хорошим рефлектором для отраженного света, в то время как слой AlN выполняет три функции: барьер, препятствующий взаимодействию с кремнием; хороший проводник тепла и электрический изолятор. Для осаждения обоих слоев использован метод реактивного распыления. Учеными из компании Lattice Power Corporation также были проведены исследования в этой области и получены впечатляющие результаты. При использовании буферных слоев AlGaIn и с помощью профилирования поверхности подложек кремния, которые снимают высокое напряжение, появляется возможность выращивать правильно структурированные МКНГ больших размеров (миллиметрового диапазона) с очень низким содержанием дефектов $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ и практически одинаковыми характеристическими временами. Для большего увеличения квантового выхода и исключения оптического поглощения подложкой используют флип-чип-технологию производства МКНГ. На профилированную подложку Si(111) наносят GaN, металлический контакт наносят на p -область GaN-пленки (это будет играть роль отражателя выходящего света), металл припайки контакта (обычно золото или его сплавы) наносят поверх p -металла. Далее кремниевая подложка отделяется химическим травлением с последующим нанесением n -контакта, и завершается процесс убираем шероховатостей с поверхности, так как свечение выходит со стороны n -GaN.

Дополнительным положительным фактором использования кремния является то, что Si-подложки массово выпускают значительно больших размеров по сравнению с Al_2O_3 , что позволит значительно увеличить выход годного МКНГ в одном процессе и таким образом снизить их стоимость. Кроме того, кремний лучше рассеивает тепло, чем Al_2O_3 , что увеличит надежность и долговечность работы СИД примерно на 20 %.

Первые промышленные результаты производства СИД на Si-подложках подтверждают правильность выбранного пути. Компания Bridgelux Inc. сообщила о достижении существенного прогресса в процессе разработки СИД, основанных на технологии GaN СИД-на-Si. Был продемонстрирован прибор, обеспечивающий световой поток 135 лм/Вт затраченной энергии. Для сравнения, традиционные

лампы накаливания обеспечивают данный показатель на уровне 10—15 лм/Вт [13].

Заключение

Проведено исследование эффекта падения квантового выхода СИД при увеличении протекающего тока на основе компьютерного моделирования. Установлено, что эффект является следствием большого различия характеристических времен жизни носителей заряда (минимум на два порядка величины). Показано, что при использовании кремниевых подложек при выращивании МКНГ данный эффект может быть нивелирован.

Библиографический список

1. Jhou, Y. D. Nitride-based light emitting diode and photo-detector dual function devices with InGaIn/GaN multiple quantum well structures / Y. D. Jhou, C. H. Chen, R. W. Chuang, S. J. Chang, Y. K. Su, P. C. Chang, P. C. Chen, H. Hung, S. M. Wang, C. L. Yu // Solid State Electronics – 2005. – V. 49. – P. 1347–1351.
2. Gao, F. Complexes, clustering, and native-defect-assisted diffusion of aluminum in silicon / F. Gao, E. J. Bylaska, W. J. Weber // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 2452081–2452088.
3. Akasaki, I. Nitride semiconductors — impact on the future world / I. Akasaki // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 237–239. – P. 905–911.
4. Pankove, J. I. Photoemission from GaN / J. I. Pankove, H. Schade // Appl. Phys. Lett. – 1974. – V. 25, N 1. – P. 53–55.
5. Zukauskas, A. Quaternary AlInGaIn MQWs for Ultraviolet LEDs / A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Gaska // MRS Bulletin. – 2001. – V. 10. – P. 764–769.
6. Basic research needs for solid-state lighting. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solid-State Lighting [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SSL_rpt.pdf
7. Winston, D. W. Physical simulation of optoelectronic semiconductor devices. The thesis for the Doctor of Philosophy degree. / D. W. Winston // Department of Electrical and Computer Engineering of the University of Colorado, 1996.
8. Рабинович, О. И. Компьютерное моделирование InGaIn светодиодов / О. И. Рабинович, В. П. Сушков // 5-я Всерос. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». – СПб.: Политех. ун-т, 2007. – С. 81–82.
9. Rabinovich, O. I. New results of InGaIn LED simulation / O. I. Rabinovich, S. G. Nikiforov, V. P. Sushkov // Proc. of SPIE V. 6468, Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XV, San Jose, California, USA, 2007. – P. 64680U–1–64680U–10.
10. Таблицы свойств материалов и сборник экспериментальных данных [Электронный ресурс] / Физико-Технический Институт им. А. Ф. Иоффе РАН – Режим доступа: <http://www.matprop.ru>.
11. Van de Walle, Ch. G. Small valence-band offsets at GaN/InGaIn heterojunctions / Ch. G. Van de Walle, J. Neugebauer // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 2577–2579.
12. Adyr, F. G. Organometallic vapor phase epitaxial growth of GaN on ZnN/AlN/Si substrates / F. G. Adyr, T. E. Simpson // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. – P. 023109–023111.
13. Технические данные и характеристики СИД и МКНГ / Compound Semiconductors [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/details.php?cat=news&id=19734144>.

* * *

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ И НАНОТРУБЧАТЫХ СЛОЕВ ОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2012 г. Л. А. Балагуров, М. А. Агафонова*, Е. А. Петрова, А. Г. Яковенко*
ОАО «Гиредмет»,
*Московский государственный университет
тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

Электролитическим травлением в смешанном органо-неорганическом электролите получены слои нанопористого и нанотрубчатого оксида титана. Процесс формирования слоев исследован *in-situ* методом электрохимической импедансной спектроскопии. Показано, что за исключением начального периода практически в течение всего процесса импеданс электролитической ячейки определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне нанопористого и нанотрубчатого слоев. Обнаружено, что электрическое сопротивление области пространственного заряда в слое оксида титана выше, чем сопротивление переноса заряда на границе раздела электролит/ TiO_x . Это свидетельствует о том, что скорость роста пористого и нанотрубчатого слоев, полученных травлением в органо-неорганическом электролите, ограничена переносом ионов титана и кислорода через слой оксида, а не диффузией ионов в электролите.

Ключевые слова: оксид титана, нанопористый, нанотрубчатый, импеданс, электролит, травление, проводимость, электронная микроскопия.

Введение

Трубчатые наноструктуры диоксида титана TiO_2 вызывают большой интерес по ряду причин. Исследования показали, что нанотрубки TiO_2 имеют лучшие свойства по сравнению с коллоидальной или любой другой формой диоксида титана для изготовления солнечных элементов [1], для их применения в фотокатализе [2] и фотоэлектролизе [3]. Продемонстрирована также высокая эффективность трубчатых наноструктур TiO_2 для генерации водорода в фотокаталитической реакции разложения воды под действием солнечного излучения [4].

Нанотрубки диоксида титана изготавливали различными способами, а именно:

- осаждением в нанопористый оксид алюминия, используемый в качестве шаблона [5];
- золь-гель-методом, в котором в качестве шаблона применяют органические вещества, способствующие образованию геля [6];
- осаждением на покрытую наночастицами TiO_2 подложку без использования шаблона [7];

— гидротермическим синтезом [8].

Каждый из методов имеет свои преимущества, однако наилучший контроль, обеспечивающий получение нанотрубок определенной геометрии, создает электролитическое травление во фторсодержащих электролитах [9, 10].

Электролитическое получение слоев нанотрубчатого TiO_2 , как правило, осуществляют во фторсодержащих водных растворах, растворах на основе глицерина или этиленгликоля. Причем наиболее протяженные нанотрубчатые структуры получают в вязких растворах на основе глицерина или этиленгликоля. В качестве источников ионов фтора используют HF , KF , NaF и NH_4F . Недавно было показано [10], что слои нанотрубчатого TiO_2 , сформированные электролитическим травлением в смешанном органо-неорганическом электролите обладают высокими значениями эффективности фотоэлектрического преобразования и фотокатализа.

Среди различных методов анализа электролитического процесса и исследования свойств форми-

рующихся слоев широко применяют импедансную спектроскопию, поскольку она позволяет получать информацию о переносе зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы и элементы микроструктуры. В частности, авторы работы [11] исследовали импеданс слоев нанотрубчатого диоксида титана, полученных в различных электролитах с последующей термической обработкой в разных средах.

Ниже рассмотрены результаты исследования *in-situ* импеданса электролитической ячейки в процессе формирования слоев нанопористого и нанотрубчатого диоксида титана в органо-неорганическом электролите.

Эксперимент

Образцы пористого и нанотрубчатого TiO_x получали электролитическим травлением титановой фольги в смеси NaF , Na_2SO_4 , глицерина и воды. Использовали титановую фольгу Alfa Aesar (99,5 %), обработка поверхности которой состояла из нескольких стадий (механической шлифовки, механической и химико-механической полировки) и проводилась на полировальных станках Buehler LTD 49–1650 Automet. Шлифовку осуществляли последовательно на нескольких листах шлифовальной бумаги с покрытием из порошка карбида кремния зернистостью 320, 600 и 1200. Далее титановую фольгу полировали на шелковой ткани (Buehler LTD) алмазной пастой с размером зерна 1 мкм на частоте вращения 150 об/мин. Химико-механическую полировку проводили на ткани Microcloth (Buehler LTD) полировальной суспензией SiO_2 (Alkaline Akasel) с размером зерна 50 нм, включающей химические реагенты для травления поверхности. Качество поверхности, подготовленной к электролитическому травлению титановой фольги, оценивали визуально и по значению шероховатости. Шероховатость поверхности определяли с помощью профилометра Talysurf 10 (Франция). В результате обработки поверхность подложки была зеркальной со среднеквадратичной шероховатостью не более $R_q = 21$ нм.

Процессы электролитического травления титановой фольги проводили в органо-неорганическом электролите: раствор 0,5 % NaF (ЧДА) и 0,2 М Na_2SO_4 (ХЧ) в глицерине (ЧДА) с водой, объемные соотношения которых составляли 1 : 2. Использовали ячейку с двумя электродами, в качестве катода служила платиновая сетка. Площадь контакта электролита и титановой фольги составляла 0,7 см².

Изображения поверхности пористых слоев оксида титана были получены с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SU6600 («Хитачи», Япония). Измерения частотных зависимостей импеданса электролитической ячейки в диапазоне $1 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^5$ Гц выполняли на приборе 4274A Multi-Frequency LCR Hewlett Packard.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны изображения поверхности слоев оксида титана, полученных электролитическим травлением титановой фольги в растворе (0,5 % NaF , 0,2 М Na_2SO_4 в глицерине с водой) при напряжениях 5, 10, 15 и 20 В в течение 6,5; 6; 4,5 и 4 ч соответственно. Приведенные изображения на рис. 1 показывают, что при анодном напряжении 5 В формируется пористый слой оксида титана. При возрастании напряжения образуются нанотрубчатые слои, причем средний диаметр трубок возрастает с напряжением от 50 нм при 10 В до 110 нм при 20 В. При больших анодных напряжениях трубки начинают разрушаться.

На рис. 2 представлены зависимости анодного тока от времени, измеренные в процессе электролитического травления титановой фольги при различных напряжениях. Зависимости при всех напряжениях имеют схожий характер: токи в начале процесса имеют большие значения при больших напряжениях, а к концу процесса разница в значениях токов уменьшается.

Как известно, процесс электролитического формирования пористого слоя оксида титана имеет несколько стадий [12, 13]. Резкое падение тока в первый момент после начала травления обусловлено созданием на поверхности титана барьерного слоя оксида титана, который увеличивает сопротивление ячейки и уменьшает анодный ток. После этого наступает переходная стадия, при которой начинается формирование пор, резкое падение тока прекращается и в ряде случаев ток может возрастать. Этот этап сопровождается ростом и разделением пор, связанных друг с другом, с образованием нанотрубок. После того как индивидуальные нанотрубки сформировались, ток принимает квазистационарное значение. Образовавшийся слой состоит из пористого или нанотрубчатого слоя и плотного барьерного слоя на границе с титаном. По сравнению с неорганическим

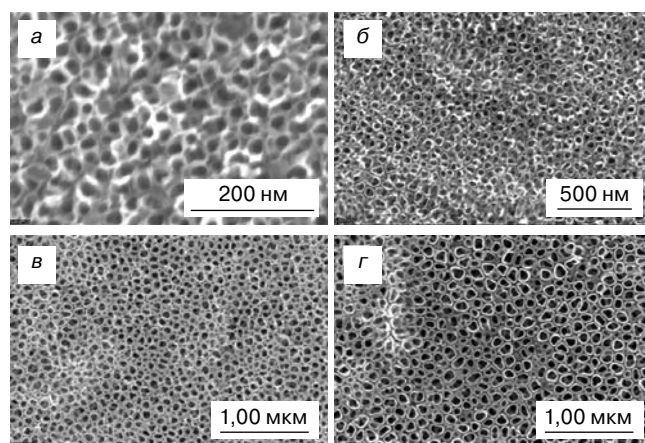


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности слоев оксида титана, полученных анодным травлением титановой фольги в смеси NaF , Na_2SO_4 , глицерина и воды при напряжениях 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) В в течение 6,5; 6; 4,5 и 4 ч соответственно

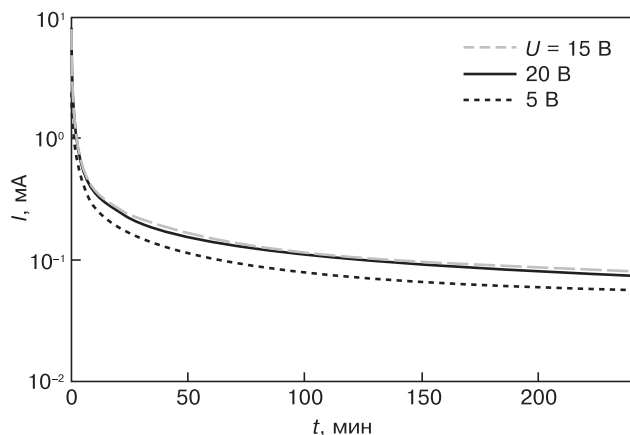


Рис. 2. Зависимости анодного тока от времени для разных напряжений на ячейке, измеренные в процессе электролитического формирования слоев оксида титана

электролитом в электролите, содержащем глицерин, диффузия ионов фтора замедлена, что, в свою очередь, приводит к относительно медленному процессу электрохимического травления титана.

Годографы импеданса электролитической ячейки до, в течение и после процесса электролитического травления титановой фольги при анодном напряжении 5 и 15 В представлены на рис. 3—5. Зависимости даны в координатах Найквиста, где используется комплексная плоскость, а осями являются действительная и мнимая части импеданса. Значения импеданса, измеренные при малых частотах, находятся на графике с правой стороны.

До начала электролитического травления зависимость импеданса электролитической ячейки от частоты в указанных координатах представляет собой две прямые, составляющие с действительной осью угол немного меньше 90° (см. рис. 4). После начала процесса электролитического травления активная и реактивная составляющие импеданса электролитической ячейки при малых частотах возрастают (см. рис. 3—5), причем рост импеданса замедляется со временем. Для анализа экспериментальных зависимостей использовали эквивалентную схему из последовательно соединенных сопротивлений и двух цепочек, состоящих из параллельно соединенных сопротивления и элемента постоянной фазы (CPE) (см. вставку на рис. 3). Подобная эквивалентная схема хорошо описывала ранее импедансы ячеек с нанотрубчатым TiO_2 -электродом без анодного смещения [11]. Импеданс элементов постоянной фазы описывается эмпирическим соотношением

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1}(j\omega)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1;$$

где ω — круговая частота; α — константа. Если $\alpha = 1$, то этот элемент эквивалентен конденсатору, имеющему емкость, равную A . Отклонения значений α от $\alpha = 1$ часто наблюдаются в электролитических процессах, и могут быть обусловлены различными причинами, например: шероховатостью поверхности или замедленными процессами адсорбции и десорбции.

Используя эквивалентную схему (см. вставку на рис. 3), была проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей импеданса, в результате которой были определены параметры элементов

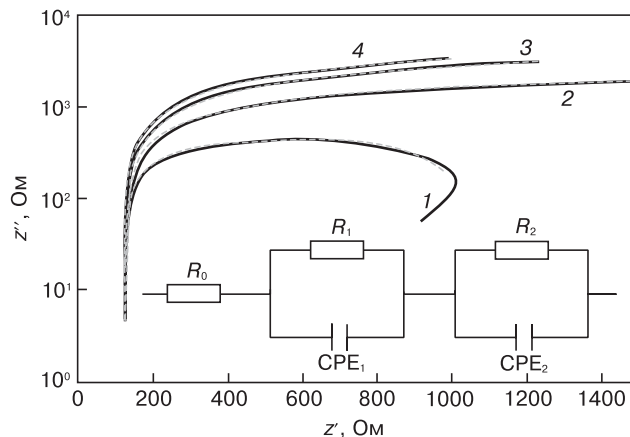


Рис. 3. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных в разное время процесса электролитического формирования слоев пористого оксида титана при анодном напряжении 15 В:

1 — $t = 1$ мин; 2 — 8; 3 — 60; 4 — 180.

Вставка — эквивалентная схема, использованная для симуляции частотных зависимостей импеданса электролитической ячейки

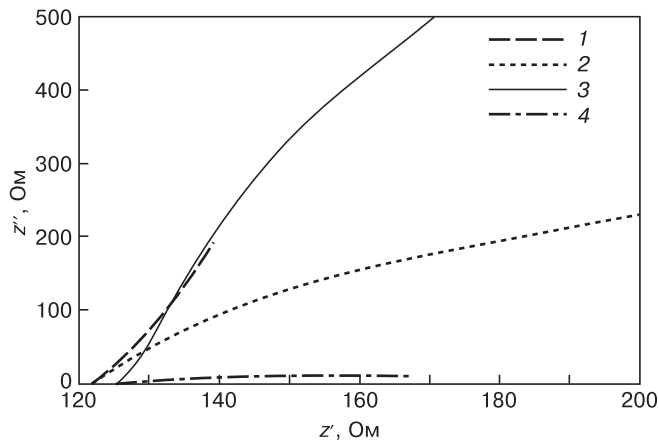


Рис. 4. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных до начала анодного травления (1), через 1 мин (2), в конце процесса (3) и сразу после (4) электролитического травления титановой фольги при напряжении 15 В

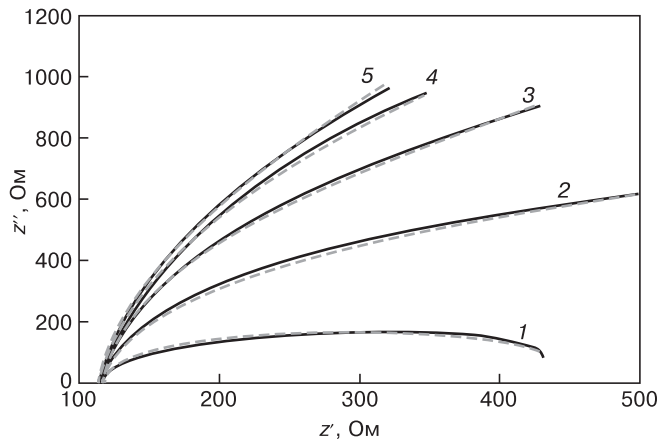


Рис. 5. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных в разное время процесса электролитического формирования слоев пористого оксида титана при напряжении 5 В: 1 — $t = 1$ мин; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 120; 5 — 390

Таблица 1

Параметры элементов эквивалентной схемы для процесса электролитического формирования нанотрубчатого оксида титана при анодном напряжении 15 В

t , мин	U , В	R_0 , Ом	R_1 , Ом	A_1 , мкФ	α_1	R_2 , Ом	A_2 , мкФ	α_2
0	0	122	$\geq 1,0 \cdot 10^9$	180	0,78	$\geq 1,0 \cdot 10^9$	11,9	0,98
1	15	123	5	12	0,85	$0,9 \cdot 10^3$	0,45	0,99
5	15	124	50	2,9	0,96	$2,7 \cdot 10^3$	0,45	1
8	15	124	95	2,9	0,96	$4,2 \cdot 10^3$	0,46	1
30	15	124	95	2,9	0,97	$8,0 \cdot 10^3$	0,47	1
60	15	124	95	2,85	0,97	$11,0 \cdot 10^3$	0,46	0,97
90	15	125	95	3	0,97	$12,8 \cdot 10^3$	0,46	1
120	15	125	95	3,6	0,97	$14,4 \cdot 10^3$	0,46	1
180	15	125	95	3,6	0,97	$14,9 \cdot 10^3$	0,45	1
210	15	125	95	3,6	0,975	$15,0 \cdot 10^3$	0,45	1
240	15	125	95	3,6	0,975	$15,2 \cdot 10^3$	0,45	1
270	15	125	95	3,5	0,975	$15,2 \cdot 10^3$	0,45	1
270	0	125	20	0,73	0,85	24	30	0,7

Примечание. Размерность параметров A_1 и A_2 совпадает с размерностью емкости при $\alpha = 1$.

Здесь и далее: t — время от начала процесса; U — анодное напряжение; R_0 — последовательное сопротивление; A_1, α_1 — параметры СРЕ₁; A_2, α_2 — параметры СРЕ₂; R_1, R_2 — сопротивления.

Таблица 2

Параметры элементов эквивалентной схемы для процесса электролитического формирования пористого оксида титана при анодном напряжении 5 В

t , мин	U , В	R_0 , Ом	R_1 , Ом	A_1 , мкФ	α_1	R_2 , Ом	A_2 , мкФ	α_2
0	0	111,8	$\geq 1,0 \cdot 10^5$	169	0,8	$\geq 1,0 \cdot 10^6$	10	0,98
1	5	112	5,0	15	1	350	1,66	0,995
5	5	112,5	40	15	1	1050	1,93	0,985
10	5	113	360	9,3	1	1100	2,45	0,970
15	5	114	360	9,1	1	1400	2,39	0,972
30	5	114,5	360	8,9	1	1980	2,25	0,975
60	5	115,5	360	8,9	1	3050	2,32	0,972
90	5	117	360	8,7	1	4150	2,10	0,980
120	5	117,5	350	8,9	1	5400	2,25	0,975
180	5	118	350	8,9	1	7000	2,30	0,97
240	5	118	340	8,9	1	7250	2,30	0,97
300	5	117,7	360	8,9	1	7800	2,30	0,97
360	5	118	360	7,5	1	$10,0 \cdot 10^3$	2,35	0,97
390	5	118	350	7,5	1	$10,0 \cdot 10^3$	2,35	0,97
390	0	117,8	10	4,3	0,38	$1,0 \cdot 10^3$	690	1

эквивалентной схемы для разных стадий процесса электролитического формирования слоев пористого и нанотрубчатого оксида титана. Среднее квадратичное отклонение теоретических зависимостей импеданса от всех экспериментальных не превышало 2,5 %. Результаты аппроксимации для процесса электролитического травления при анодном напряжении 5 и 15 В представлены в табл. 1 и 2.

Импедансы до начала процесса соответствуют последовательному соединению сопротивления эквивалентной схемы R_0 и двух СРЕ, которые, по-видимому, относятся к двойным слоям на идеально поляризуемых электродах. Данные табл. 1 и 2 показывают, что последовательное сопротивление эквивалентной схемы R_0 практически не зависит от анодного напряжения и слабо меняется в процес-

се анодного травления. Поэтому идентифицируем это сопротивление как сопротивление электролита между электродами.

Начало процесса электролитического травления приблизительно до 5 мин характеризуется сначала резким спадом анодного тока, а затем замедлением этого спада (см. рис. 2), а также ростом R_1 , R_2 и уменьшением A_1 (см. табл. 1 и 2). Этот участок соответствует стадии образования барьерного слоя оксида титана и начала формирования нанотрубок, после чего наблюдается устойчивый рост толщины нанотрубчатого слоя. Следует отметить, что показатели степени α_1 и α_2 мало отличаются от единицы в течение всего процесса травления, и поэтому CPE_1 и CPE_2 можно практически считать конденсаторами.

Данные табл. 1 и 2 показывают также, что после начального переходного периода процесса травления параметры элементов эквивалентной схемы остаются практически неизменными, за исключением сопротивления R_2 , которое продолжает расти. Неизменность емкостей A_1 и A_2 на поверхности титана в течение почти всего процесса травления позволяет заключить, что импеданс электролитической ячейки главным образом определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне пористого и нанотрубчатого слоев, поскольку можно исключить возможный вклад в импеданс ячейки емкости контакта электролит/ TiO_x на стенках нанотрубок. Ясно, что площадь стенок нанотрубок в процессе роста слоя постоянно растет, а следовательно, должна была бы расти и емкость, что противоречит экспериментальным данным. Практически только на дне нанотрубок происходит и постоянное формирование оксида титана, и его растворение.

На дне нанотрубок следует ожидать следующие процессы переноса, которые могут быть описаны двумя RC-цепочками, состоящими из емкости двойного электрического слоя и сопротивления переноса заряда на границе электролит/ TiO_x , а также емкости и сопротивления утечки области пространственного заряда в барьерном слое оксида титана.

По мере удаления дна пор от поверхности концентрация ионов, участвующих в реакциях окисления и травления, может оставаться неизменной или уменьшаться при недостаточной скорости диффузии ионов в электролите. При этом емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда будут или неизменны, или меняться одновременно [14]. Поэтому первую RC-цепочку, для которой и емкость, и сопротивление мало изменяются во время процесса травления, идентифицировали как емкость двойного слоя и сопротивление переноса заряда на границе раздела электролит/ TiO_x . Отсутствие же существенных изменений элементов этой цепочки в процессе травления позволяет сделать вывод о том, что диффузия ионов в электролите в порах и нанотрубках не лимитирует процесс роста слоя при анодном напряжении 5 и 15 В.

Идентифицировав первую RC-цепочку, параметры второй цепочки на основании наблюдающегося уменьшения емкости при увеличении напряжения и неизменности ее во время травления можно приписать области пространственного заряда в слое оксида титана на дне нанотрубок. Сопротивление R_2 области пространственного заряда обусловлено, по-видимому, диффузией катионов Ti^{4+} и анионов O^{2-} через слой оксида титана [12, 13]. Причем скорость диффузии несколько уменьшается в течение процесса травления, так как R_2 увеличивается (см. табл. 1, 2). Можно предположить, что уменьшение скорости диффузии ионов вызвано уменьшением плотности дефектных центров, через которые осуществляется транспорт ионов.

Приведенные на рис. 4 зависимости импеданса до, во время и после процесса анодного травления титановой фольги показывают, что при относительно малых частотах до и после процесса ячейка имеет более высокую проводимость и емкость. Найденные параметры эквивалентной схемы (см. табл. 1 и 2) подтверждают этот результат. Уменьшение емкости сразу после начала процесса можно объяснить формированием слоя оксида титана.

Важно отметить, что для процессов электролитического формирования пористого оксида титана в органо-неорганическом электролите при разных анодных напряжениях характерны намного более высокие сопротивления области пространственного заряда R_2 по сравнению с сопротивлением переноса заряда R_1 на границе раздела электролит/ TiO_x (см. табл. 1 и 2). Этот факт позволяет заключить, что скорость роста нанотрубчатого слоя ограничена переносом ионов титана и кислорода через слой оксида, а не диффузией ионов в электролите.

Заключение

Впервые проведены исследования процесса формирования слоев пористого и нанотрубчатого оксида титана методом импедансной спектроскопии непосредственно в процессе электролитического травления в органо-неорганическом электролите. Экспериментальные зависимости импеданса проанализированы с использованием эквивалентной электрической схемы, представляющей собой последовательно соединенные сопротивление и две цепочки. Определены параметры элементов эквивалентной схемы для разных стадий процесса. Установлено, что за исключением начального периода практически в течение всего процесса травления импеданс электролитической ячейки в основном определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне пористого и нанотрубчатого слоев.

Библиографический список

1. Mor, G. K. Use of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays in dye-sensitized solar cells / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes // Nano Lett. – 2006. – V. 6, N 2. – P. 215–218.

2. **Chu, S. Z.** Highly porous (TiO₂—SiO₂—TeO₂)/Al₂O₃/TiO₂ composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process / S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N 27. – P. 6586—6589.
3. **Mor, G. K.** Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes // Nano Lett. – 2005. – V. 5, N 1. – P. 191—195.
4. **Mura, F.** Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photo-conversion efficiency / F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55, N 7. – P. 2246—2251.
5. **Michailowski, A.** Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates / A. Michailowski, D. Mawlawi, G. S. Cheng, M. Moskovits // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 349, N 1. – P. 1—5.
6. **Kobayashi, S.** Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents / S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, N 23. – P. 6550—6551.
7. **Tian, Z. R.** Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes / Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H. Xu // Ibid. – 2003. – V. 125, N 41. – P. 12384—12385.
8. **Yao, B. D.** Formation mechanism of TiO₂ nanotubes / B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, N 2. – P. 281—283.
9. **Yoriya, S.** Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO₂ nanotube-arrays 20 μm to 222 μm in length / S. Yoriya, H. E. Prakasham, O. K. Varghese, K. Shankar, M. Paulose, G. K. Mor, T. J. Latempa, C. A. Grimes // Sens. Lett. – 2006. – V. 4, N 3. – P. 334—339.
10. **Lai, Y.** Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance / Y. Lai, H. Zhuang, L. Sun, Z. Chen, C. Lin // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54, N 26. – P. 6536—6542.
11. **Peng, X.** TiO₂ nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing / X. Peng, B. G. Betzaida, G. Qing, L. Dawei, C. Guozhong // Electrochem. Comm. – 2007. – V. 9, N 9. – P. 2441—2447.
12. **Grimes, C. A.** Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. / C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan. – Springer, 2008. – 546 p.
13. **Grimes, C. A.** TiO₂ Nanotube arrays: synthesis, properties and applications. / C. A. Grimes, G. K. Mor. – Springer, 2009. – 358 p.
14. **Lasia, A.** Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. / A. Lasia // Modern aspects of electrochemistry. – N.-Y.: Kluwer Academic Plenum. Publishers, 1999. – V. 32. – P. 148—248.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (Контракт П921).

УДК 541.64:536.4

НОВЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

© 2012 г. Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Для развития электроники предложены новые материалы на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных наноконструкций, которые обладают особыми свойствами и перспективны для использования при изготовлении электронных, электрохимических, сенсорных устройств и катализаторов.

Ключевые слова: металлоуглеродные наноконструктивы, катализаторы, сенсорные устройства.

Актуальность развития наноматериалов

Мировой рынок продукции нанотехнологий в 2008 г. составил 11,6 млрд. долл. В ближайшие 3—4 года ожидается двукратное увеличение этого рынка. В Российской Федерации Стратегия развития науки и инноваций на период до 2015 г. также направлена на развитие исследований в области нанотехнологий и наноматериалов и внедрение их результатов в промышленное производство [1].

Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие углеродные на-

нокристаллические материалы и металлоуглеродные наноконструктивы. В наномасштабе эти материалы являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице и открывают широкие возможности для контролируемого получения нужных физико-химических свойств для различных применений [2—7].

Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нано-

композитов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). Типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3 химических связей атомов углерода и присутствие гетероатомов предполагает возникновение новых углеродных наноструктур, которые изменяют физические и химические свойства (электрическую проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбцию, работу выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства), что обеспечивает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями [4—6].

Синтез функциональных углеродных нанокристаллических материалов и металлоуглеродных нанокompозитов с помощью термообработки является экономически эффективным методом, так как он основан на принципе самоорганизации, что позволяет, вводя малое количество наночастиц с высокой удельной поверхностью, обеспечить получение требуемых свойств материалов [8—11].

Получение углеродных наноматериалов с помощью ИК-нагрева полимеров решает важную экологическую проблему их утилизации, так как полимеры обладают высокой стойкостью к воздействию окружающей среды и сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени.

Ниже рассмотрен синтез новых углеродного нанокристаллического материала (**УНМ**) и металлоуглеродных нанокompозитов (**МУНК**) Cu/C, Al/C, Ag/C, Fe/C, Co/C, Ni/C, FeNi₃/C, синтезированных под действием ИК-нагрева полиакрилонитрила (**ПАН**), поливинилового спирта (**ПВС**), полиэтилентерефталата (**ПЭТФ**), полиамида (**ПА**), с перспективными свойствами для развития электроники, а также результаты исследования их физических и химических свойств

Кинетика и механизм превращений в полиакрилонитриле, поливиниловом спирте и полиэтилентерефталате и металлополимерных нанокompозитах при ИК-нагреве

Использовали ПАН ($M = (100 \div 150) \cdot 10^3$ а. е.), ПВС (Alfa Aesar 41241), ПЭТФ ($M = (20 \div 50) \cdot 10^3$ а. е. (ОАО «Полиэф», г. Благовещенск).

Пиролиз прекурсоров на основе полимеров и солей металлов осуществляли в процессе ИК-нагрева. Для получения нанокompозита на основе пиролизованного полимера впервые использовали установку ИК-нагрева QHC-P610CP (фирма Ulvac RIKO, Япония). Она оснащена шестью ИК-лампами с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8—1,2 мкм и способна нагревать образец до 1200 °C со скоростью 100 К/мин. ИК-лампы и система

электрических контактов изолированы от реакционной зоны с помощью кварцевой трубчатой камеры. Такая конструкция позволяет проводить процессы нагрева и в вакууме, и в атмосфере активных газов (аммиака, водорода, кислорода). Интенсивность ИК-излучения регистрировали по температуре нагрева, измеряемой при давлении $P = 1$ Па с помощью термпары хромель–алюмель. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность реактора была покрыта слоем Au. Блок управления, соединенный с компьютером, осуществляет программируемый контроль технологического режима нагрева [12—14].

В раствор полимера вводили соли FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, AgNO₃, что обуславливало уменьшение температуры фазовых превращений в полимере. Использование интенсивного ИК-облучения активизирует протекание процессов карбонизации и стимулирует образование развитой системы полисопряжения. Образующиеся в результате деструкции полимера газообразные продукты H₂ и CO способствуют восстановлению металлов из солей с последующим формированием наночастиц металла [15].

С помощью метода термогравиметрического анализа (**ТГА**) исследовали кинетику и механизм химических превращений в ПАН, ПВС и ПЭТФ при ИК-нагреве. Это позволило обосновать механизм процесса, для изучения которого были проанализированы кинетические данные термических превращений, полученные из зависимости степени превращения α полимеров от температуры выдерживания образца, рассчитанной по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}, \quad (1)$$

где Δm_i и $\Delta m_{\max}$ — текущее и максимальное значения изменения массы соответственно.

Дифференциальные кривые пиролиза полимеров $d\alpha/dT$ анализировали с помощью уравнений кинетики гетерогенных реакций, которые позволяют рассчитать энергию активации процесса E_a и предэкспоненциальный множитель k_0 . Для расчета кинетических параметров проводили анализ кривой с целью поиска уравнений, описывающих экспериментальные данные термического разложения. Была выполнена математическая обработка экспериментальных данных термического разложения ПАН, ПВС и ПЭТФ. Выбор уравнения осуществляли по критерию Фишера.

В области 140—340 °C химические превращения в ПАН, ПВС и ПЭТФ при линейном подъеме температуры описываются уравнением реакции первого порядка

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT},$$

где $q = dT/dt = \text{const}$ — скорость нагрева. Из уравнения реакции первого порядка определены значе-

Кинетические параметры процессов образования углеродного нанокристаллического материала на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта и полиэтилентерефталата

Полимер	Температура превращения, °C	E_a , кДж/моль	k_0 , 10^{12} мин^{-1}
ПАН	240	120,93	5,01
ПВС	250	144,6	3,15
ПЭТФ	270	200	7,02

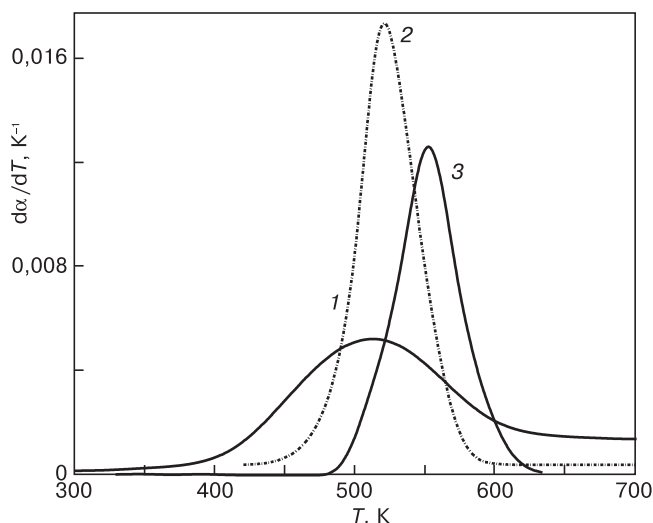


Рис. 1. Зависимости производной степени превращения по температуре $d\alpha/dT$ от температуры ИК-нагрева для ПАН (1), ПВС (2) и ПЭТФ (3)

ния E_a и k_0 (таблица). В диапазоне от 200 до 300 °C происходит образование полисопряженной системы в полимерах с одновременной деструкцией макромолекул. Анализ значений температур и энергий активации превращений показал, что термостойкость полимеров возрастает в ряду ПАН—ПВС—ПЭТФ (рис. 1). Из анализа данных таблицы следует, что процессы превращений в полимерах лимитирует кинетическая стадия образования полисопряженной системы, которая характеризуется высокой подвижностью сегментов макромолекул.

Результаты исследования ПВС с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что кристаллическая фаза в ПВС составляет ~65 %. Содержание аморфной и кристаллической фаз в ПВС подтверждено с помощью метода рентгенофазового анализа, тогда как ПЭТФ представляет аморфную фазу.

Весовые потери ПВС, достигающие 33 %, согласуются с данными по термической деструкции из-за элиминирования H_2O , полученными по методу изотермической ТГА при 200 °C в вакууме. ИК-спектр термообработанного ПВС при 200 °C содержит полосы 1705 и 1640 см^{-1} , которые относятся к альдегидным или кетонным группам, и двойным связям $\text{C}=\text{C}$ в полимерной цепи соответственно. Большая часть весовых потерь в ПВС имеет место от 200 до 300 °C

и связана с дегидратацией и удалением боковых функциональных гидроксильных групп и образованием летучих продуктов (паров воды) и появлением в цепях полимера изолированных и сопряженных двойных связей [16].

При повышении температуры до 550 °C происходит дополнительная потеря массы с остатком, составляющим ~10 % (мас.). В результате образуются карбонильные группы на концах цепей. Полимер с двойными связями разлагается от 450 до 550 °C с образованием H_2O , CO , формальдегида, ацетальдегида, кротонового альдегида и бензола.

Установлено, что кристалличность ПВС не изменяется при удалении до 10 % (мас.) воды, но температура плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллитов уменьшается при увеличении количества элиминированной H_2O . Кроме того, можно отметить, что удаление воды первоначально происходит из аморфной фазы, так как кристаллические области более стабильны. Элиминирование воды уменьшало количество водородных связей в ПВС и, следовательно, понижало $T_{\text{пл}}$.

ИК-нагрев ПЭТФ до $T > 200$ °C приводит к деструкции полимера и образованию CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , толуола, бензальдегида, дивинилтерефталата, бензойной кислоты, циклических олигомеров до трех мономеров, ацетальдегида, винилбензоата, терефталевой кислоты, линейных димеров и нелетучего остатка, что было установлено с помощью метода масс-спектрометрии на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL. Деструкция ПЭТФ происходит из-за внутримолекулярных реакций, ведущих к образованию циклических олигомеров до трех мономеров в размере и разрыву цепи, обуславливающей формирование винилового сложного эфира и кислотных концевых групп. При ИК-нагреве до 410 °C алифатические группы в ПЭТФ деструктируют до летучих продуктов, и возникает нелетучий остаток с выходом 18—20 % (мас.), представляющий, по данным ИК-спектроскопии, полиароматическую структуру.

При изучении кинетики гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в нанокompозитах Cu/C кинетические данные (порядок реакции, E_a , k_0) рассчитывали из зависимости степени превращения α от температуры ИК-нагрева для смеси $\text{CuCl}_2/\text{ПАН}$, полученной из раствора CuCl_2 и ПАН в HNO_3 ($C_{\text{HNO}_3} = 30$ % (мас.)). Зависимость рассчитывалась по формуле (1).

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые пиролиза. Кинетические кривые первого пика в области температур 330—550 К (см. рис. 2, кривая 2) описываются уравнением реакции первого порядка. На основании этого уравнения рассчитаны $E_a = 40,04$ кДж/моль и $k_0 = 5,27 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$. Для композита Cu/C превращения ~403 К связаны с дегидратацией $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что соединения Cu образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы за счет взаимодей-

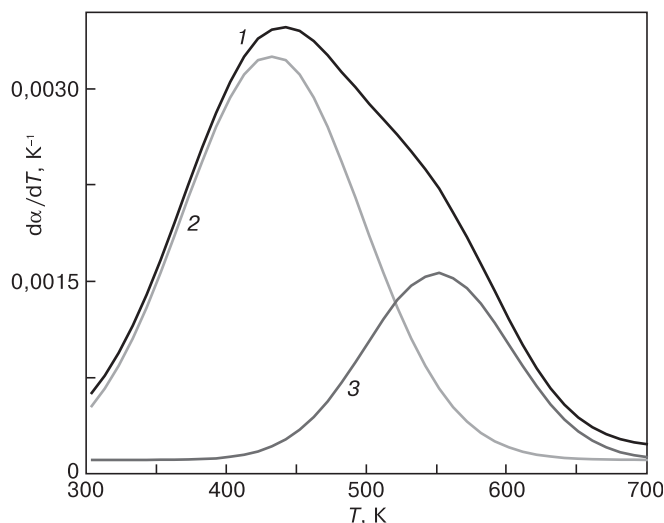


Рис. 2. Зависимости производной степени превращения по температуре $d\alpha/dT$ от температуры для нанокompозита Cu/C:
1 — результирующая кривая; 2, 3 — кинетические кривые в области первого и второго пика соответственно

ствия d -орбиталей переходного металла: или с неподеленной электронной парой атома азота, или с π -электронами тройной связи $C\equiv N$. Кинетическая кривая второго пика в области температур 450—650 К (см. рис. 2, кривая 3) удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка, на основе которого рассчитаны $E_a = 154,6$ кДж/моль и $k_0 = 2,43 \cdot 10^{14}$ мин $^{-1}$. В результате разложения комплекса $CuCl_2$ с нитрильными группами полимера в этой области температур образуются наночастицы Cu.

Физические и химические свойства углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов

Физические и химические свойства УНМ и МУНК изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Для исследования структуры и химического состава МУНК использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S800 с рентгеновским микроанализатором INCA-350. Фазовые переходы изучали методом РФА, используя рентгеновский дифрактометр ДРОН-1,5 (CuK_{α} -излучение) с модернизированной коллимацией и ЭВМ ПР-14М. Структуру также исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Renishaw Invia Raman microscope, оснащенный Ar^{+} -лазером ($\lambda = 514,4$ нм). В диапазоне 100—3000 cm^{-1} спектрометр обеспечивает разрешение 1,5 cm^{-1} .

Электропроводность пленок МУНК измеряли четырехзондовым методом на установке ВИК УС-07. Магнитные свойства нанокompозитов Fe/C,

Co/C, Ni/C изучали в магнитном поле напряженностью 5,6 кЭ (1 Э = 79,577 А/м) с использованием микроверметра Ф-191.

Характер зависимости удельной электропроводности УНМ от температуры и продолжительности ИК-нагрева свидетельствует о том, что при ИК-нагреве в ПАН, ПВС и ПЭТФ происходят химические и структурные превращения, приводящие к образованию УНМ. При этом полимеры изменяют удельную электропроводность, согласно ряду диэлектрик—полупроводник—полуметалл. Уровень удельной электропроводности определяется образованием и протяженностью системы сопряженных π -связей с делокализованными электронами и возникновением графитоподобной структуры. С ростом температуры и продолжительности ИК-нагрева удельная электропроводность УНМ на основе ПАН возрастает (рис. 3).

В интервале температур получения 600—1000 °С удельная электропроводность увеличилась от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1,8 \cdot 10^3$ См/см (рис. 3, а) в результате процесса карбонизации, роста размеров кристаллитов графитоподобной фазы и уменьшения энер-

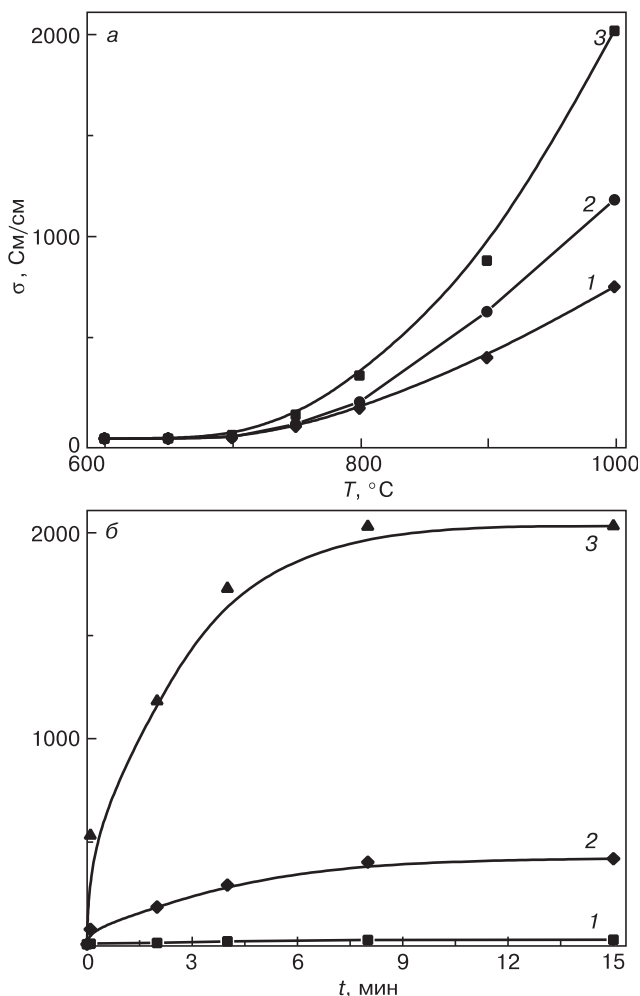


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности σ УНМ от температуры получения T (а) и продолжительности нагрева t (б):
а: 1 — $t = 1$ мин; 2 — 2; 3 — 5;
б: 1 — $T = 700$ °С; 2 — 800; 3 — 1000

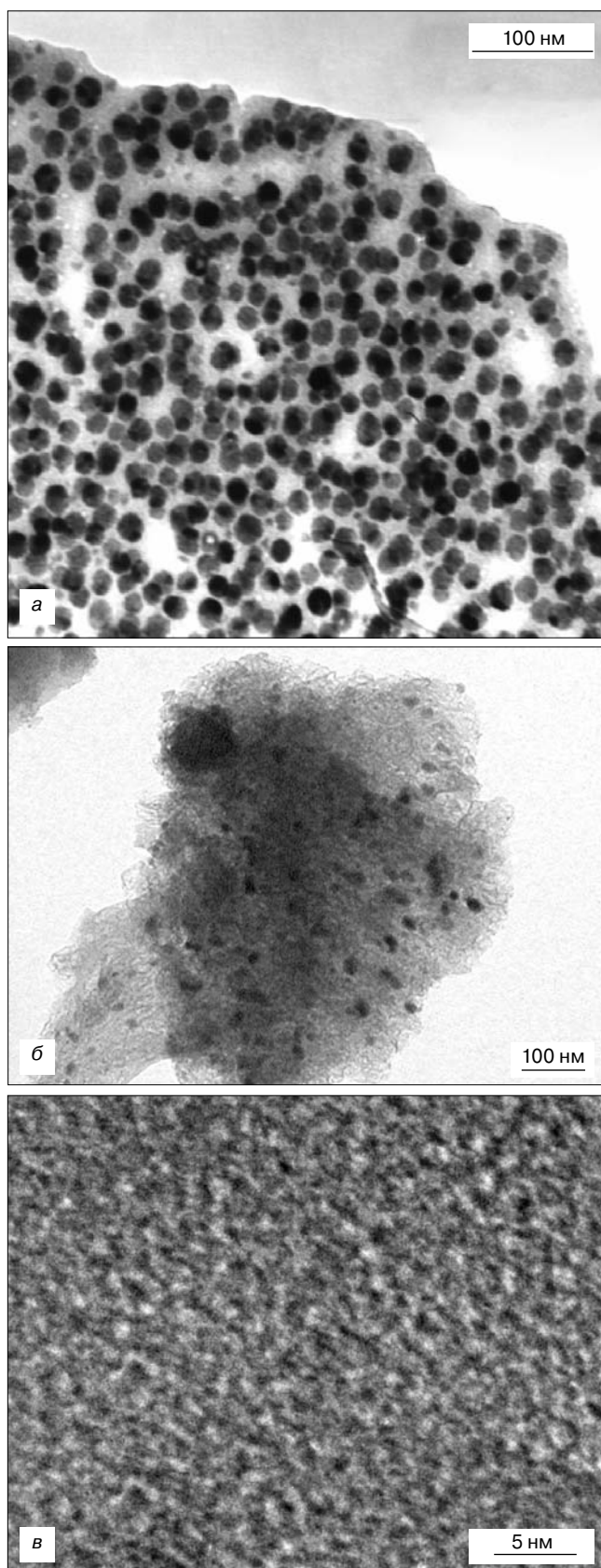


Рис. 4. Микрофотографии нанокompозитов Cu/C (а), Ni/C (б), Fe/C (в), полученные с помощью метода ПЭМ

гетического барьера для перехода электрона между электропроводными областями.

В случае синтеза нанокompозитов Cu/C в раствор полимера вводят соединения меди [17]. С помо-

щью масс-спектрометрии выяснено, что молекулы H_2 , выделяющиеся под действием ИК-облучения, восстанавливают ионы Cu^{2+} до состояния Cu^0 . С помощью РФА определено, что в нанокompозите медь/полимер, при 140 °С формируются наночастицы меди (межплоскостное расстояние $d_{Cu(111)} = 0,2100$ нм; $d_{Cu(200)} = 0,1817$ нм) размером 10 нм (рис. 4, а). Необходимо отметить, что повторный отжиг композита при 140 °С на воздухе не приводит к образованию оксидов. Наночастицы меди устойчивы при нагревании в воздухе, поскольку формируется прочный комплекс медь/полимер (см. рис. 4), способствующий равномерному распределению частиц в полимерной матрице [18]. Обнаружено [19], что аналогичные фазовые превращения происходят и в системе $NiCl_2$ —полимер (см. рис. 4, б).

В процессе ИК-нагрева молекулы ПАН подвергаются дегидратации, дегидрогенизации и деградации с выделением низкомолекулярных углеводородов (метан, пропилен, этилен). В присутствии металлов изменяется характер и температура химических превращений полимера. При нагреве композита-прекурсора образуется аморфный углеродный материал, в котором равномерно распределены наночастицы металла. А дальнейший ИК-нагрев приводит к каталитической графитизации аморфного углерода и образованию нанокompозитов Cu/C, Co/C, Ni/C, Fe/C и Ag/C (см. рис. 4) и формированию в присутствии CH_4 и C_3H_6 углеродных волокон и нанотрубок (рис. 5).

Удельное электрическое сопротивление металлоуглеродных нанокompозитов уменьшается с ростом температуры ИК-нагрева (рис. 6).

Установлено, что удельная намагниченность нанокompозитов Fe/C, Co/C, Ni/C возрастает с ростом температуры получения, увеличением времени выдержки при конечной температуре ИК-нагрева и ростом концентрации металла (рис. 7).

Механизм образования наночастиц металла, размер которых увеличивается при возрастании содержания металла в нанокompозите, лимитируется

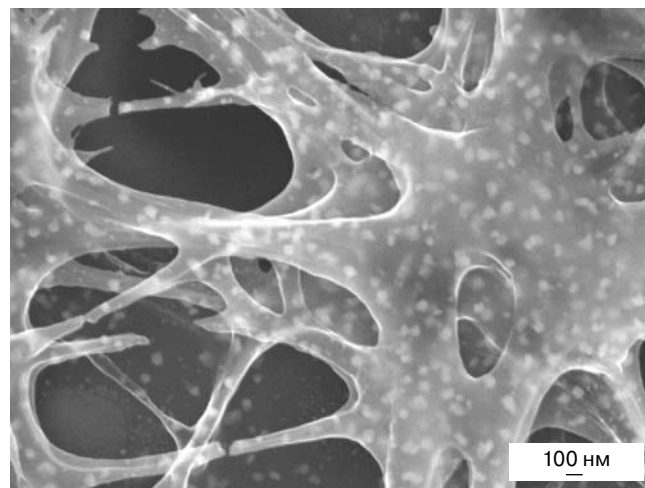


Рис. 5. Морфология поверхности пленки Ni/C, полученной при 700 °С

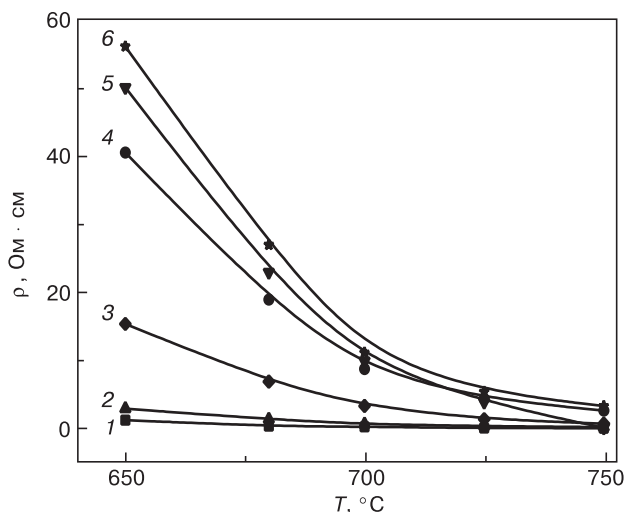


Рис. 6. Зависимости удельного сопротивления наноконкомпозитов Ag/C (1), Cu/C (2), Co/C (3), Fe/C (4), Ni/C (5) и УНМ (6) от температуры получения при $C_{Me} = 10\%$ (мас.)

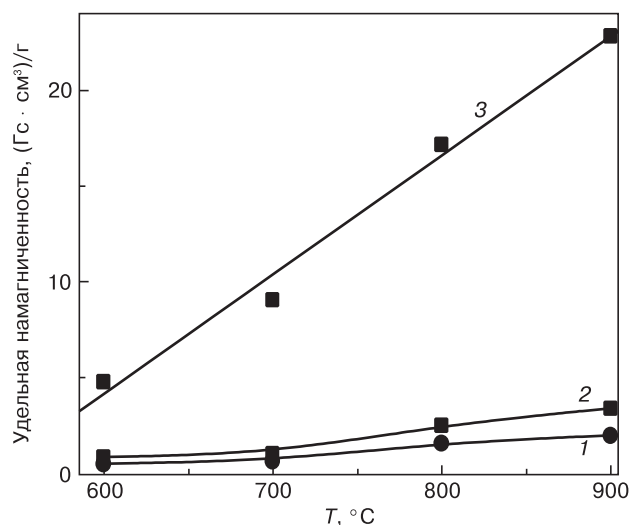


Рис. 7. Зависимости удельной намагниченности наноконкомпозитов Ni (20 % (мас.))/C (1, 3); Co (20 % (мас.))/C (2) от температуры получения при разном времени выдержки при конечной температуре ИК-нагрева, мин: 1, 2 — 1; 3 — 60

диффузией. Поэтому увеличение продолжительности и температуры ИК-нагрева приводят к возрастанию металлической фазы и повышению удельной намагниченности (см. рис. 7). Кроме того, ИК-нагрев способствует ускорению процессов карбонизации и образованию развитой системы полисопряжения, степень упорядочения которой определяется продолжительностью и температурой ИК-нагрева. Возникающая спиновая система развитой системы полисопряжения способна обеспечивать механизмы косвенного обменного взаимодействия несоседних наночастиц металла, образуя своеобразные «мостики» в объединении наночастиц металлов в единую обменно-связанную спиновую систему [16].

Для синтеза наноконкомпозита $FeNi_3/C$ был приготовлен раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O/ПАН/диметилформамид$ (ДМФА). С помощью центрифуги наносили пленки раствора на кварцевые подложки, ко-

торые подвергали ИК-нагреву при 600 и 700 °C в течение 15 мин при $P = 1$ Па на установке QНС-P610CP [20]. Были изготовлены композиты с $C_{Fe} = C_{Ni} = 5, 10, 20, 25\%$ (мас.).

На рис. 8 и 9 приведены спектры РФА и СЭМ-изображения наноконкомпозита $FeNi_3/C$, синтезированного из композита $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O/ПАН$. При ИК-нагреве восстанавливаются ионы металла до атомов металла, образующих наночастицы $FeNi_3$ в полимере, в результате деструкции полимера и выделения H_2 и CO [20].

Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (мас.) после сушки при 80 °C и ИК-нагрева при 500 и 700 °C имеют гало при $2\theta \approx 8-32^\circ$, отвечающее за образование аморфной фазы (см. рис. 8). Анализ дифрактограмм показал, что введение солей Fe и Ni приводит к структурным превращениям матрицы уже при 80 °C (см. рис. 8, кривая 1). Это может быть связано как с каталитическим действием солей Fe и Ni, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера. Образование комплексов уменьшает внутри- и межмолекулярное диполь-диполь взаимодействия нитрильных групп полимера и обеспечивает большую подвижность макромолекул при ИК-нагреве [16]. Подвижность водородного атома у третичного углерода облегчает миграцию его к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует образованию цикла, сопровождающегося миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $C=N$. При этом уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и одновременно образуются другие аморфные углеродные фазы (промежуточная фаза; графитоподобная фаза; полиафтенная фаза; фазы неизвестного строения), которые выявлены на рент-

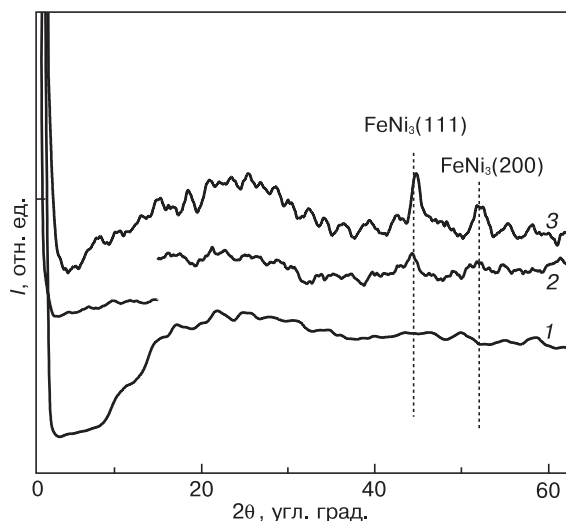


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (мас.) после термообработки при разных температурах T , °C: 1 — 80; 2 — 500; 3 — 700

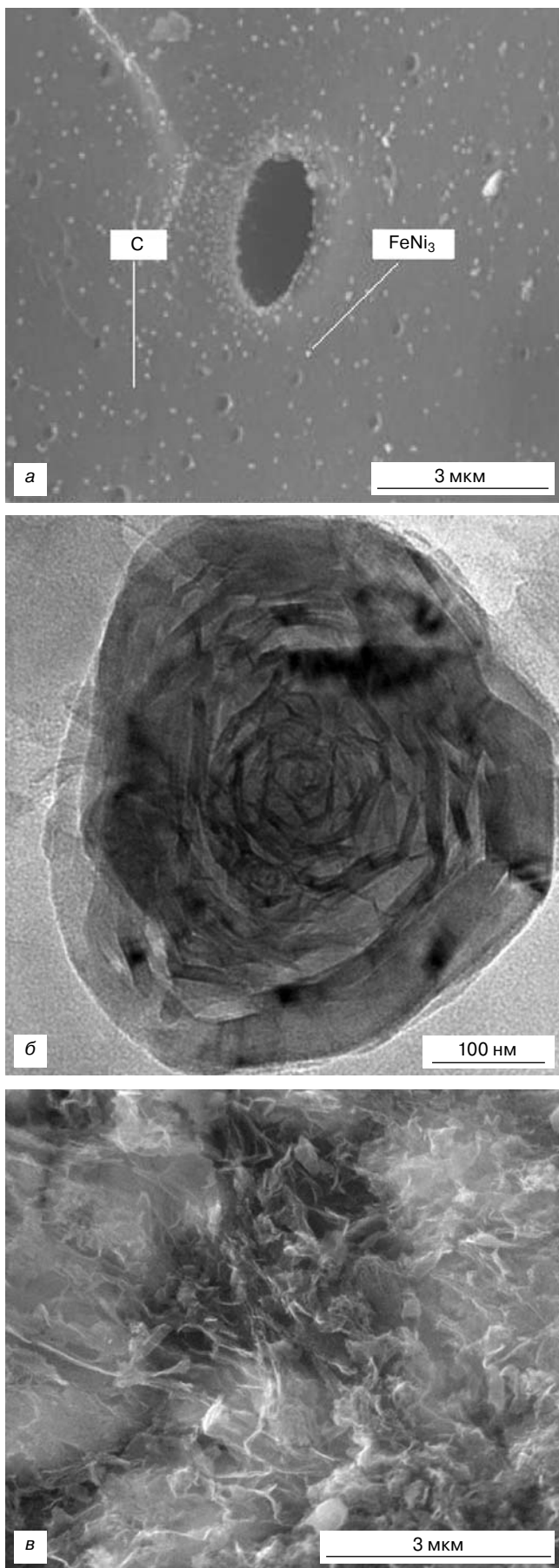


Рис. 9. СЭМ-изображения нанокompозита после ИК-нагрева при 700 (а) и 600 (б, в) °С

геновских дифрактограммах (см. рис. 8) в виде гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$ [21].

Образование различных углеродных фаз в нанокompозите FeNi_3/C при ИК-нагреве подтверждается методом КРС, спектр которого имеет полосы (с волновым числом $\nu = 1596; 1560\text{—}1580, 1340\text{—}1358, 1430\text{—}1480, 1200, 1300, 1140, 1120 \text{ см}^{-1}$), наблюдаемые для углеродных фаз (рис. 10).

Расчеты показали, что с ростом температуры ИК-нагрева от 500 до 700 °С увеличивается размер наночастиц FeNi_3 приблизительно от 15 до 60 нм (см. рис. 8). Увеличение размера наночастиц металла объясняется лимитированием механизма их синтеза стадией диффузии отвода продуктов реакции [2].

Активная деструкция в процессе ИК-нагрева полимера в присутствии солей Fe и Ni сопровождается выделением H_2 , CO, CO_2 , NH_3 , H_2O , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$ [11], и образуется пористая структура углеродной матрицы (см. рис. 9, а). Наличие пор может быть вызвано присутствием наночастиц FeNi_3 , обладающих каталитическими свойствами при деструкции полимера и способствующих образованию промежуточных продуктов реакции. Этот вывод подтверждается результатами исследования методом КРС. На спектрах КРС нанокompозита FeNi_3/C наблюдается пик в области 1120 см^{-1} и высокая интенсивность комбинационного рассеяния в области $1430\text{—}1480 \text{ см}^{-1}$, указывающие на высокую вероятность присутствия разнообразных макромолекул, содержащих атомы углерода с sp^2 -типом гибридизации (см. рис. 10, кривая 1). Исследования образцов, синтезированных при 600 и 700 °С показали (см. рис. 4, а и б), что с увеличением содержания металла (C_{Me}) относительная интенсивность полос спектра КРС (в области $1430\text{—}1480 \text{ см}^{-1}$) возрастает. Следовательно, предположение, что полосы в данной области обусловлены макромолекулами, содержащими атомы углерода с sp^2 -типом гибридизации и расположенными на границе наночастиц FeNi_3 , получает дополнительное подтверждение.

Спектры КРС пленок нанокристаллического алмаза, нанокристаллического графита, аморфного алмазоподобного углерода и поликристаллического графита (рис. 10, кривые 2—5) позволили сделать предположение, что структура углеродной матрицы нанокompозита FeNi_3/C представляет собой смесь аморфных и графитоподобных углеродных фаз с более интенсивной D-полосой ($\nu = 1340\div 1358 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с G-полосой ($\nu = 1560\div 1580 \text{ см}^{-1}$) (см. рис. 10, кривая 1).

Полоса в области $1560\text{—}1580 \text{ см}^{-1}$ получила название G-пика, который присутствует в монокристаллическом графите и соответствует продольным колебаниям C—C-связей углерода с sp^2 -типом гибридизации. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика. Для графеновых структур и нанотрубок углерода положение G-пика смещено в область 1600 см^{-1} .

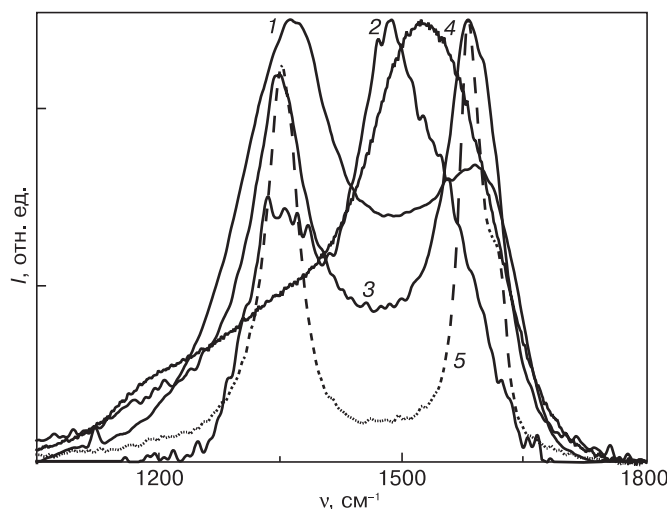


Рис. 10. Спектр КРС нанокompозита FeNi_3/C с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 10\%$ (мас.), полученного при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (1), в сравнении со спектрами различных углеродных форм (2–5): 1 — нанокompозит FeNi_3/C с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 5\%$ (мас.); 2 — нанокристаллический алмаз; 3 — нанокристаллический графит; 4 — алмазоподобный углерод; 5 — поликристаллический графит

Принимая во внимание, что G-пик в исследуемых образцах расположен в области 1596 см^{-1} , можно предположить, что в структуре нанокompозитов FeNi_3/C , полученных при 600 и $700\text{ }^\circ\text{C}$, присутствуют образования в виде графеновых структур, наблюдаемых с помощью метода СЭМ (рис. 9, б и в).

В области $1340\text{--}1358\text{ см}^{-1}$ присутствует D-пик, который соответствует поликристаллическому графиту. По мере уменьшения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений волновых чисел [15]. На спектре КРС (см. рис. 10, кривая 1) нанокompозита FeNi_3/C положение максимума D-пика соответствует значению $\nu = 1358\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие в матрице исследуемых образцов микрокристаллов графитоподобной фазы. Между тем увеличенная ширина полосы 1358 см^{-1} свидетельствует о наличии нанокристаллических образований графитоподобной фазы.

Применение углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов для изготовления электронных устройств и катализаторов

Впервые обнаруженная зависимость электрохимического потенциала УНМ от pH среды делает наноматериал перспективным для изготовления электродов для измерения pH раствора. Тангенс угла наклона зависимости электрохимического потенциала от pH в кислой и щелочной областях составляет 58 и 20 мВ/pH соответственно [22].

Нанокompозит $\text{Ag}/\text{ПАН}$ применен для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов. Для пайки обычно используют серебро, кото-

рое не окисляется, существенно дешевле золота или палладия и имеет лучшую тепло- и электропроводность. Для осуществления процесса низкотемпературного соединения при изготовлении электронных устройств получен композит ПАН с наночастицами Ag. Во Всероссийском электротехническом институте пленки нанокompозита $\text{Ag}/\text{ПАН}$ были использованы в многочисленных экспериментах по соединению чипов диодных и триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами. Результаты показали перспективность промышленного применения разработанного нанокompозита для изготовления силовых полупроводниковых приборов и модулей на их основе [23].

На основе нанокompозита Cu/C изготовлены катализаторы нового поколения для реакции низкотемпературного окисления CH_3OH . Медьсодержащие системы широко используются в качестве катализаторов парциального окисления CH_3OH в формальдегид. Особое значение эта реакция приобретает с разработкой топливного элемента, в котором химическая энергия окисления метанола превращается в электрическую [24].

Нанокompозиты FeNi_3/C , синтезированные под действием ИК-нагрева полимеров, перспективны для создания образцов эффективных электромагнитных экранов (эффективность экранирования S более 20 дБ) в диапазоне частот $300\text{ кГц} \text{--} 30\text{ ГГц}$, с малым удельным весом ($\rho \approx 2,3\text{ г/см}^3$), высокой твердостью (до 500 МПа), термостойкостью до $300\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе и устойчивостью к климатическим воздействиям и агрессивным средам [25]. Эффективность экранирования нанокompозита FeNi_3/C позволяет их использовать в качестве добавки в различные строительные материалы для поглощения внешних и внутренних электромагнитных полей с целью предотвращения облучения людей, обеспечения информационной безопасности в комнатах переговоров и стабильной работы электронной техники. На основе нанокompозита FeNi_3/C возможно производить радиопоглощающие лакокрасочные покрытия, линолеумы, спецодежду для защиты технического персонала, чехлы для мобильных телефонов и порта-



Рис. 11. Полое волокно, образованное из УНТ. Катализатор — наночастицы FeNi_3

тивной радиотехники, материалы покрытий безэховых камер, корпуса для электронных приборов.

Кроме того, наночастицы FeNi_3 могут быть использованы в качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок (УНТ). На установке CCVD-2P методом осаждения из газовой фазы, содержащей CH_4 и H_2 , при 600 °С выращены УНТ, образующие полное волокно с диаметром приблизительно 3 мкм (рис. 11).

На основе УНМ изготовлены газочувствительные сенсоры. Были проведены исследования газочувствительности пленки УНМ на присутствие CO_2 в газовой атмосфере, используя эффект допирования полимеров с полупроводниковыми свойствами. В присутствии CO_2 сопротивление УНМ увеличивается до 21 кОм. Сопротивление обратимо возвращается к исходному значению при удалении CO_2 для УНМ в течение 3 мин. Результаты представляются перспективными для изготовления противопожарного датчика.

Заключение

Показано, что новые материалы на основе УНМ и МУНК обладают особыми свойствами и перспективны для использования при изготовлении электронных, электрохимических, сенсорных устройств и катализаторов.

Библиографический список

1. Киселев, Б. Г. Рынок нанопродукции: перспективы и ограничения / Б. Г. Киселев, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, И. В. Ельцина, А. В. Костинова // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 7–11.
2. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко. – М.: МИСиС, 2006. – 544 с.
3. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. – 293 с.
4. Губин, С. П. Химия кластеров / С. П. Губин. – М., 1987. – 262 с.
5. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 356 с.
6. Третьяков, Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю. Д. Третьяков. // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – С. 731.
7. Третьяков, Ю. Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – С. 867.
8. Киселев, Б. Г. Технично-экономическое обоснование рыночной стоимости технологии производства металлоуглеродных нанокмппозитов / Б. Г. Киселев, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, М. В. Пономарев // Цветные металлы. – 2010. – № 3. – С. 15–20.
9. Кожитов, Л. В. Металлополимерные нанокмппозиты на основе ПВС и ПАН, полученные восстановлением солей 3d-металлов в гидразине / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко // VII Национальная конф. «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ – НВИК 2009). Тез. докл. – М.: ИК РАН-РНЦ КИ, 2009. – С. 198.
10. Кожитов, Л. В. О синтезе и свойствах композитов на основе полимера (полиакрилонитрил и поливиниловый спирт) и наночастиц Fe / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко // Труды IX Междунар. науч. конф. «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 263–265.
11. Kozhitov, L. V. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, V. G. Kostishyn, A. T. Morchenko, D. G. Muratov // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2009. – V. 5. – P. 012021.
12. Новоторцев, В. М. Новый функциональный материал на основе углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Л. В. Кожитов, Г. П. Карпачева // Координационная химия. – 2010. – Т. 36, № 5. – С. 366–369.
13. Новоторцев, В. М. Образование летучего карбонила меди при получении медных наночастиц в гетерогенной системе гидрат ацетата меди – полиакрилонитрил под действием ИК-излучения / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Р. С. Борисов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, Л. В. Кожитов // Журн. неорганич. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 808–811.
14. Кожитов, Л. В. Нанотехнология на основе металлоуглеродных нанокмппозитов и углеродных нанокристаллических материалов – шаг в будущее электроники / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, С. А. Павлов, В. В. Козлов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2005. – № 3. – С. 64–67.
15. Козлов, В. В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, И. В. Запорожкова, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов // Там же. – 2008. – № 1. – С. 59–64.
16. Козлов, В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокмппозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК-нагрева полимеров. Дисс. ... д-ра техн. наук. / В. В. Козлов – М.: НИТУ «МИСиС», 2009. – 308 с.
17. Пат. РФ № 2330864. Способ получения термостабильного нанокмппозита Cu/Полиакрилонитрил / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, В. В. Козлов, Г. П. Карпачева. Приоритет изобретения 28.02.2007. Зарег. 10 августа 2008 г.
18. Кожитов, Л. В. Многофункциональные металлоуглеродные нанокмппозиты и углеродный нанокристаллический материал, полученные под действием ИК-нагрева полимеров. / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Попкова / 3-я Всерос. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». – Волгоград: ВолГУ, 2010. – С. 37–43.
19. Козлов, В. В. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, Е. В. Кожина // Тр. VII Междунар. российско-казахстанско-японской науч. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Волгоград, 2009. – С. 312–318.
20. Кожитов, Л. В. Синтез нанокмппозита FeNi_3/C из системы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева / Л. В. Кожитов, А. В. Костинова, В. В. Козлов, В. И. Хурса // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 3. – С. 48–52.
21. Новоторцев, В. М. Образование наночастиц нового метастабильного соединения меди в гетерогенной системе гидрат ацетата меди/полиакрилонитрил / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, Л. В. Кожитов // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1087–1089.
22. Пат. РФ № 2353572. Способ получения углеродного нанокристаллического материала, чувствительного к pH среды. / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин. Приоритет изобретения 28.12.2007. Зарег. 27 апреля 2009 г.
23. Кожитов, Л. В. Свойства термообработанного полиакрилонитрила и его композита с наночастицами Ag / Л. В. Кожитов, А. В. Козлов, В. В. Козлов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 1. – С. 37–40.
24. Козлов, В. В. Высокоселективный низкотемпературный нанокмппозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г. П. Карпачева, С. А. Павлов // Там же. – 2006. – № 3. – С. 73–76.
25. Патентная заявка № 2011123750. Способ получения нанокмппозита FeNi_3 /пиролизированный полиакрилонитрил. / Л. В. Кожитов, А. В. Костинова, В. В. Козлов. 14.06.2011.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.315.592:548.73

ВЛИЯНИЕ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ IN SITU НА СТРУКТУРУ НАРУШЕННОГО СЛОЯ «КРЕМНИЙ–НА–ИЗОЛЯТОРЕ»

© 2012 г. К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, М. И. Воронова
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Методом рентгеновской дифракции высокого разрешения и обратного розерфордского рассеяния изучены структуры «кремний–на–изоляторе» (КНИ), облученные ионами Ar^+ с энергией 100 кэВ и дозами $2 \cdot 10^{13}$ и $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Такой выбор энергии облучения позволил разместить максимум проективного пробега имплантируемых ионов вблизи середины слоя кремния КНИ и минимизировать возможные изменения электрического и упругого силовых полей встроенного диэлектрика в процессе облучения. В таких же условиях осуществлена имплантация при одновременном подсвечивании образцов УФ–лампой интенсивностью $25 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (фотовозбуждение *in situ*). Установлено, что в случае малых доз фотовозбуждение способствует кластерообразованию как вблизи поверхности образца, так и в области максимума деформации. При дозе $4 \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^2$, когда начинается аморфизация поверхности образца, фотовозбуждение уже не влияет на характер распределения радиационных дефектов. В приповерхностной области фотовозбуждение способствует стоку межузельных дефектов на поверхность.

Ключевые слова: кремний–на–изоляторе, имплантация, радиационные дефекты.

Введение

Известно, что устойчивые радиационные дефекты в кремнии, влияющие на электрические свойства кристаллов и приборов, образуются в результате квазихимических реакций, в процессе которых вакансии, возникающие непосредственно при передаче энергии излучений атомам мишени, образуют электрически активные комплексы с атомами примесей и друг с другом [1]. Известно также, что кинетика таких реакций весьма чувствительна к наличию в кристалле упругих и электрических полей в процессе облучения [2]. В то же время в структурах «кремний–на–изоляторе» (КНИ) заведомо присутствует серьезный источник силовых полей. Им является слой скрытого диэлектрика, в подавляющем большинстве случаев представляющий собой диоксид кремния SiO_2 . Различие коэффициентов термического расширения Si и SiO_2 приводит к деформации слоя кремния. Фиксированный заряд, образующийся на SiO_2 в процессе его формирования, является источником электрического поля, воздействующего на заряженные дефекты в кремнии. Кроме того, толщина слоя кремния в КНИ–структуре гораз-

до меньше диффузионной длины свободной вакансии [3] и тем более межузельного атома. Очевидно, что различные свойства обоих интерфейсов, один из которых представляет собой границу со скрытым диэлектриком, а другой — границу с окружающей средой, должны также влиять на поведение вакансий и собственных межузельных атомов, возникающих при облучении кремния в качестве первичных радиационных дефектов.

Поскольку и вакансии, и межузельные атомы могут быть в различных зарядовых состояниях, фотовозбуждение электронной подсистемы мишени в процессе ионной бомбардировки, сопровождающееся генерацией неравновесных электронов и дырок, также способно повлиять на ансамбль образующихся радиационных дефектов. Цель работы — изучение особенностей образования остаточных радиационных дефектов кристаллической решетки слоя кремния КНИ–структуры в условиях фотовозбуждения *in situ*.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили КНИ–структуры, которые

были изготовлены методом имплантации ионов кислорода и последующего высокотемпературного отжига (SIMOX-процесс). Тонкий слой кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$ и удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ имел n -тип проводимости. Плотность дислокационных дефектов в слое кремния составляла меньше 10^2 см^{-2} , что свидетельствовало о его высоком структурном совершенстве. Толщина слоя кремния исследованных КНИ-структур — $0,2 \text{ мкм}$, встроенного диэлектрика SiO_2 — $0,4 \text{ мкм}$, кремниевой подложки — 380 мкм .

КНИ-структуры облучали ионами Ar^+ с энергией 100 кэВ и дозами $2 \cdot 10^{13}$ и $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Такой выбор энергии облучения позволил разместить максимум проективного пробега имплантируемых ионов вблизи середины слоя кремния КНИ-структуры и минимизировать возможные изменения электрического и упругого силовых полей встроенного диэлектрика в процессе облучения. Для устранения каналирования угол между нормалью к поверхности и направлением пучка составлял 7° . В таких же условиях осуществляли имплантацию с фотовозбуждением (одновременное подсвечивание образцов ртутной лампой интенсивностью $25 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$). Образцы, полученные в условиях фотовозбуждения *in situ*, далее для краткости будем называть подсвеченными, а образцы, имплантированные без подсветки, — неподсвеченными.

Исследование структуры слоя кремния, нарушенного имплантацией, проводили методом рентгеновской дифракции высокого разрешения в трехкристальной геометрии на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия). Излучение — $\text{CuK}\alpha_1$. По форме кривых дифракционного отражения (**КДО**), используя оригинальную процедуру [4], основанную на генетическом алгоритме оптимизации, было получено распределение повреждений по глубине слоя. Они описываются распределением по глубине z двух параметров: деформации в направлении нормали к поверхности образца $\epsilon_{zz}(z)$ и статического фактора Дебая—Валлера $L_H(z)$. Диапазон исследованных доз имплантации Ar при энергии 100 кэВ соответствует дозам, когда начинается аморфизация нарушенного слоя. При слабой аморфизации (малые дозы) вид КДО определяется распределением вакансионных и межузельных компонентов пар Френкеля по глубине нарушенного слоя. Для учета частичной аморфизации в описание модели нарушенного слоя был введен статистический фактор Дебая—Валлера. Величина $L_H = 8/3[\pi(\sin\theta_B)/\lambda]^2 \langle u^2 \rangle$ (где θ_B — это угол Брэгга; λ — длина волны рентгеновского излучения) пропорциональна среднеквадратичному смещению $\langle u^2 \rangle$ атомов из их узлов в решетке, и может рассматриваться как характеристика степени кластеризации точечных дефектов. Фурье-компонента поляризуемости в искаженном кристалле χ_h^* может быть записана как $\chi_h^* = \chi_h \exp(-L_H)$, где χ_h — Фурье-компонента по-

ляризуемости в идеальном кристалле. Поскольку $0 \leq \exp(-L_H) \leq 1$, то учет статического фактора Дебая—Валлера в расчете приводит к снижению отражающей способности искаженного кристалла, что, в свою очередь, уменьшает амплитуду дифрагированной волны, пропорциональной $|\chi_h^*|$. Моделирование КДО проводили в рамках динамической теории дифракции рентгеновских лучей, используя формализм, предложенный в работе [5].

Зная величины $\epsilon_{zz}(z)$ и $L_H(z)$ и учитывая, что величина среднего квадрата статических смещений зависит от размера и числа кластеров, можно оценить концентрацию и размер (объем) кластеров, используя следующие выражения [6]:

$$L_H = \frac{8\pi\sqrt{2\pi}}{15V} H^{3/2} (q_v)^{3/2} c_{cl} (\Delta V)^{3/2};$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{3} q_v c_{cl} \frac{\Delta V}{V},$$
(1)

где $q_v = 3(C_{11} + 2C_{12})/(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$ — коэффициент, учитывающий анизотропию кристаллической решетки; C_{ij} — модули упругости; H — вектор дифракции; V — объем элементарной ячейки; c_{cl} — концентрация кластеров; ΔV — изменение объема при введении одного кластера в кристаллическую решетку подложки. Выражения (1) записаны для случая сферических кластеров, а формулы для расчета L — для случая дислокационных петель приведены в работе [7]. Согласно работе [8], дислокационные петли, которые наблюдали методом просвечивающей электронной микроскопии, возникают только после термообработки. Поскольку исследуемые образцы не были подвергнуты термообработке, и в процессе имплантации подложка не нагревалась, то будем рассматривать модель сферического кластера. Выразив из уравнений (1) c_{cl} и $\Delta V/V$ и подставив все константы, можно получить удобные для анализа профили выражения:

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3,1 \cdot 10^{-5} \frac{L_H^2}{\epsilon_{zz}^2};$$

$$c_{cl} \approx 6,6 \cdot 10^4 \frac{\epsilon_{zz}^3}{L_H^2}.$$
(2)

Таким образом, величина среднеквадратичных смещений (параметр L_H) может рассматриваться как характеристика степени агломерации точечных дефектов и образования кластеров (микродефектов).

Рентгенодифрактометрические данные сопоставляли с результатами, полученными методом обратного резерфордского рассеяния (**ОРР**). Профили распределения дефектов вследствие имплантации ионов аргона были построены по результатам ОРР в режиме каналирования (RBS/Channelling) с использованием пучка ионов $^4\text{He}^+$ с энергией $2,0 \text{ МэВ}$. Обратно рассеянные частицы регистрировали угловым детектором, расположенным под углом 180° к направлению пучка, с разрешением по энергиям

25 кэВ. Спектры каналирования собирали для пучка, ориентированного вдоль кристаллографического направления [100]. Программу DICADA [9, 10], построенную на теоретическом описании процесса деканалирования [11, 12], использовали для интерпретации данных RBS/C. Проводили сравнение спектров каналирования для нарушенных и ненарушенных имплантацией образцов. Затем строили профили распределения дефектов, вызванных процессом имплантации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показаны профили распределения деформации ε_{zz} и статического фактора Дебая—Валлера для КНИ-структур, имплантированных ионами Ar^+ без УФ-подсветки и с подсветкой. Видно, что профили деформации в обоих случаях имеют вид кривой с максимумом. Было обнаружено, что для дозы $2 \cdot 10^{13}$ ат/см² положение максимума профиля деформации приблизительно совпадает со значением среднего проекционного пробега внедряемых ионов (~105 нм). Для малой дозы ($2 \cdot 10^{13}$ ат/см²) фотовозбуждение способствует кластерообразованию вблизи поверхности (см. рис. 1, а). Поскольку в этой области нарушенного слоя деформация меньше нуля, то, очевидно, в кластерообразовании принимают участие вакансии кремния (V_{Si}). Оценка по формулам (2) показала, что подсветка приводит как к увеличению концентрации вакансионных кластеров ($1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³ в неподсвеченном образце и $3,3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ в подсвеченном), так и к их укрупнению (с 80 до 110 вакансий на кластер). При этом межузельные дефекты в кластеры не объединены, хотя в подсвеченном образце их больше. Таким образом, степень нарушения кристаллической структуры в подсвеченном образце выше, чем в неподсвеченном. Наличие аморфного слоя внутри структуры изменяет характер перераспределения радиационных дефектов. Это происходит из-за того, что слой SiO_2 ограничивает распределение и способствует накоплению межузельных дефектов [13].

В слое кремния КНИ-структуры, имплантированной ионами Ar^+ с дозой $4 \cdot 10^{13}$ ат/см², напротив, максимум профиля деформации не совпадал со значением проективного пробега внедряемых ионов (см. рис. 1, б). При этом с ростом дозы облучения максимум сдвигается в сторону поверхности, а толщина рассеивающего рентгеновское излучение нарушенного слоя кремния уменьшается. Одновременно в приповерхностной области слоя кремния КНИ-структуры резко возрастает значение статического фактора Дебая—Валлера $L_H(z)$. Такой эффект можно объяснить появлением сильно нарушенной области, которая не дает вклада в когерентное рассеяние. Данные на рис. 1, б приведены с учетом наличия у поверхности слоя кремния КНИ-структуры сильно нарушенной области. Немонотонная

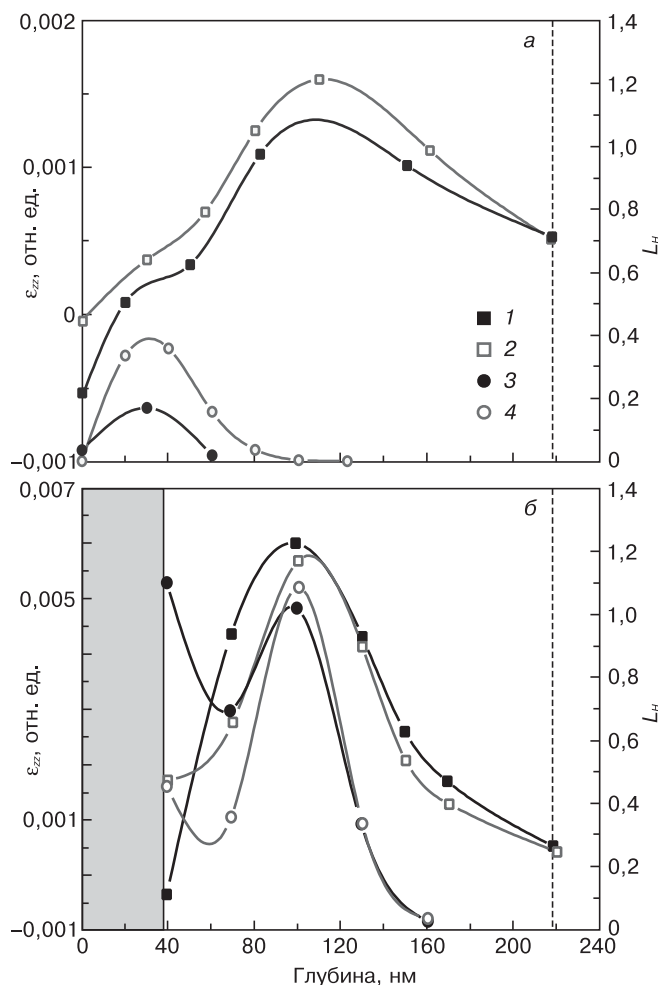


Рис. 1. Профили распределения деформации $\varepsilon_{zz}(z)$ (1, 2) и среднеквадратических статических смещений $L_H(z)$ (3, 4) для КНИ-структур, имплантированных ионами Ar^+ с дозой $2 \cdot 10^{13}$ см⁻² (а) и $4 \cdot 10^{13}$ см⁻² (б): 1, 3 — без подсветки; 2, 4 — при подсветке. Штриховая линия со стрелкой — местоположение границы раздела «Si—SiO₂». Закрашенный прямоугольник — поликристаллическая область

область на рис. 1, б заштрихована. В работе [13] методом электронографии на отражение было показано, что данная область в верхнем кремневом слое КНИ-структуры представляет собой поликристалл. Сток межузельных дефектов к границе «поликристалл—монокристалл» идет активнее в условиях фотовозбуждения, что сказывается на уменьшении деформации вблизи этой границы (рис. 1, б).

Для данного образца оценку по формулам (2) можно выполнить только для межузельных дефектов, поскольку максимум их пространственного распределения находится вдалеке как от границы «поликристалл—монокристалл», так и от границы Si—SiO₂, в то время как вакансионные кластеры были локализованы в разупорядоченной поликристаллической области (закрашенная область на рис. 1, б). Обнаружено, что межузельные дефекты слабо ассоциированы (3 межузельных атома на кластер) в подсвеченном и неподсвеченном образцах. Однако их количество меньше в образце, имплантированном в условиях фотовозбуждения. Тот факт, что фотовоз-

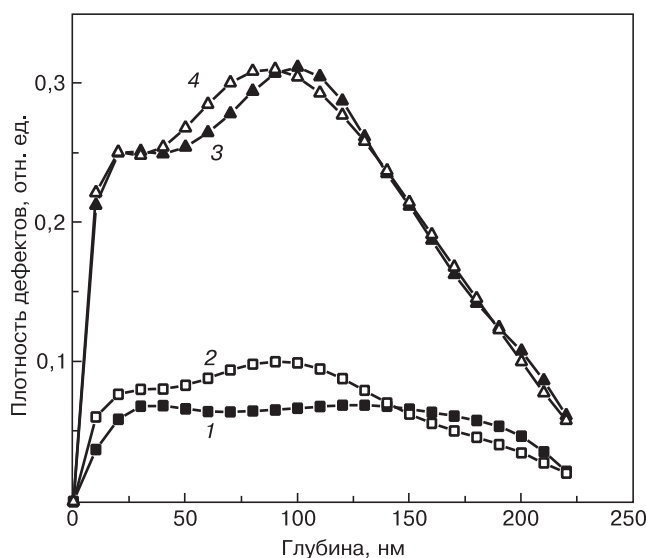


Рис. 2. Профили относительной концентрации смещенных атомов по глубине, полученные методом ОРР ионов гелия, в слое кремния КНИ-структуры без УФ-подсветки (1, 3) и в условиях фотовозбуждения *in situ* Si (2, 4), облученных ионами Ar^+ с дозой $2 \cdot 10^{13}$ (1, 2) и $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (3, 4)

буждение не влияет на накопление межузельных дефектов вблизи внутренней границы, может быть объяснен нейтральностью межузельного дефекта Si_i .

Данные, полученные методом ОРР (рис. 2), подтверждают результаты рентгенодифракционного эксперимента: при малой дозе дефектность верхнего слоя кремния выше у подсвеченного образца. При повышении дозы различия между подсвеченным и неподсвеченным образцами на глубине более 120 нм практически исчезают.

Заключение

Фотовозбуждение для малых доз способствует кластерообразованию вакансионных дефектов вблизи поверхности образца КНИ. При дозе $4 \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^2$ дефектов так много, что фотовозбуждение уже не влияет на характер распределения межузельных дефектов в области вблизи границы «верхний слой

$\text{Si} - \text{SiO}_2$ ». В то же время наличие поликристаллического слоя на поверхности кремния облегчает сток межузельных дефектов в условиях фотовозбуждения. Важно отметить, что накопление межузельных дефектов в области аморфного слоя SiO_2 при имплантации в условиях фотовозбуждения сохраняется.

Библиографический список

1. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л. С. Смирнова – Новосибирск : Наука, 1977. – 256 с.
2. Morozov, N. P. Radiation defect formation at ion implantation of semiconductors in the presence of force-fields / N. P. Morozov, D. I. Tetelbaum // Phys. status solidi (a). – 1979. – V. 51. – P. 629–640.
3. Акимов, А. Г. Управляемый резистор с функциями полевого транзистора и полевого датчика Холла / А. Г. Акимов, М. Ю. Барабаненков, В. Н. Мордкович // Приборы и техника эксперимента. – 1988. – № 5. – С. 123–128.
4. Щербачев, К. Д. Применение трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии для исследования ионоимплантированных слоев / К. Д. Щербачев, А. В. Курипятик, В. Т. Бублик // Заводская лаборатория. – 2003. – № 6. – С. 23–31.
5. Wie, C. R. Dynamical X-ray diffraction from nonuniform crystalline films: Application to X-ray rocking curve analysis / C. R. Wie, T. A. Tombrello, T. Vreeland // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – P. 3743–3746.
6. Кривоглаз, М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М. А. Кривоглаз. – Киев : Наукова думка, 1983. – 407 с.
7. Servidory, M. Analysis of (n,–n) and (n, –n, n) X-ray rocking curves of processed silicon / M. Servidory, R. Fabri // J. Phys. B: Appl. Phys. – 1993. – V. 26. – P. A22–A28.
8. Goldberg, R. D. Secondary defect formation in self-ion irradiated silicon / R. D. Goldberg, T. W. Simpson, I. V. Mitchell, P. J. Simpson, M. Prikrýl, G. C. Weatherly // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. – 1995. – V. 106. – P. 216–221.
9. Gartner, K. Energy dependence of dechanneling due to dislocation loops / K. Gartner, A. Uguzzoni // Ibid. – 1992. – V. 67. – P. 189–193.
10. Gartner, K. Axial dechanneling in compound crystals with point defects and defect analysis by RBS / K. Gartner // Ibid. – 1997. – V. 132. – P. 147–158.
11. Lyndard, J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles / J. Lyndard, K. Dan Vid Selsk // Mat. Fys. Medd. – 1965. – V. 34, N 14. – P. 1–65.
12. Bonderup, E. Calculations on axial dechanneling / E. Bonderup, H. Esbensen, J. U. Andersen, H. E. Schitt // Radiat. Effects. – 1972. – V. 12. – P. 261–266.
13. Щербачев, К. Д. Особенности образования радиационных дефектов в слое кремния структур «кремний–на–изоляторе» / К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, В. Н. Мордкович, Д. М. Пажин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 6. – С. 754–758.

Авторы благодарны проф. В. Н. Мордковичу и с. н. с. Д. М. Пажину (ИПТМ РАН) за предоставленные образцы и Nuno P. Barradas, E. Alves (ITN, Сакавем, Португалия) за помощь в измерениях методом обратного резерфордовского рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

УДК 539.26:621.315.592:548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОДНОКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2012 г. А. В. Лютцау, М. М. Крымко, К. Л. Енишерлова,
Э. М. Темпер, И. И. Разгуляев
Федеральное государственное предприятие
«Научно-производственное предприятие «Пульсар»

Рассмотрены возможности использования дифрактометра XMD-300 при трех схемах съемки: скользящего первичного пучка, скользящего дифрагированного пучка, схемы $\theta-2\theta$ для исследования кристаллического совершенства полупроводниковых гетероструктур (кремний-на-сапфире, кремний-на-изоляторе, ионно-легированные слои кремния, структуры AlGaIn/GaN/Si). Показано, что измерения с использованием трех схем в рассеянном излучении и при точном соблюдении условия брегговской дифракции позволяют получить интерференционную картину дифракции одновременно от кристаллических решеток нескольких слоев гетероструктуры и интерференционные пики максимальной интенсивности для каждого отдельного слоя.

Ключевые слова: КНС-структуры, тестовые МДП-структуры, C-V-характеристики, эквивалентная схема замещения, частотно-емкостные зависимости, аккумуляция, обеднение, зонная диаграмма, глубокие уровни.

Введение

Для исследования кристаллической структуры полупроводниковых материалов и многослойных полупроводниковых гетероструктур, а также анализа трансформации кристаллической структуры этих объектов в ходе роста и технологических процессов изготовления приборов широко используют методы рентгеновской дифрактометрии.

При решении таких экспериментальных задач основное условие — правильный выбор инструмента исследования. Для рентгеновских дифрактометрических исследований таким инструментом является первичный пучок рентгеновских лучей, сформированный под задачу эксперимента. При исследовании монокристаллических материалов и пленок обычно стремятся использовать как можно более тщательно монохроматизированный первичный пучок, стараются сделать его плоским и параллельным, избавиться от дифракционной составляющей на краях последнего коллиматора, ставя после него еще один кристалл-монокроматор. Такая схема реализуется в хорошо известных двух- и трехкристалльных дифрактометрах для особо точных измерений [1]. Однако потеря мощности при работе на этих установках, составляющая до 99,99 %, обуславливает необходимость увеличения мощности рентгеновской трубки до 5—10 кВт, ужесточая требования по стабилизации напряжения и тока и к специально оборудованным помещениям для работы на дифракто-

метрах. Применение в современном однокристалльном многофункциональном дифрактометре XMD-300 поликапиллярной оптики Кумахова, основанной на полном внешнем отражении пучков рентгеновских лучей от стенок капилляров диаметром 30 мкм, собранных в монолитную полулинзу (конденсор), позволяет значительно сократить размеры устройства формирования первичного рентгеновского пучка и частично его монохроматизировать, а рассеяние на краях капилляров и вырезающей щели методологически использовать для получения общей интерференционной картины дифракции в рассеянном излучении при отсутствии характеристических отражений для монокристалльной схемы $\theta-\theta$. Использование такой рентгеновской оптики, формирующей квазипараллельный рентгеновский пучок ($200 \times 6000 \text{ мкм}^2$) позволяет снизить мощность рентгеновской трубки на три порядка (до 5—10 Вт) при сохранении высокой интенсивности. Потери при точном соблюдении условия брегговской дифракции составляют до 60—70 % в зависимости от атомного номера анода. Значительный выигрыш в интенсивности измерений позволяет использовать в XMD-300 рентгеновские трубки, обладающие при высокой удельной яркости столь малой мощностью (50 Вт!), что уровень радиационного фона не превышает природный. Кроме того, дифрактометр обладает еще рядом преимуществ. В частности, конструкция установки, обеспечивающая перемещение ее отдельных узлов друг относительно друга,

делает дифрактометр многооперационной гибкой системой, позволяющей получать информацию в большом диапазоне углов. Имеющееся программное обеспечение дифрактометра позволяет снимать дифрактограммы в схеме θ — θ при повороте оси системы трубка—детектор на произвольный угол и в схеме θ — 2θ при жестко зафиксированной вертикальной оси. При необходимости вертикальную ось можно отклонять по образующей конуса с интервалом 0,01 до 45°, с поворотами предметного стола на $\pm 180^\circ$, получая внутреннюю половину полусферы Эвальда.

Основным недостатком дифрактометра XMD-300 при исследовании монокристаллических материалов является, конечно, недостаточная монохроматичность рентгеновского пучка, что приводит к неполному отсечению тормозного излучения. Появление «тормозного» пика при дифрактометрических исследованиях может приводить к неправильной трактовке получаемых дифрактограмм. Кроме того, наблюдается недостаточная параллельность рентгеновского пучка из-за дифракции лучей на краях капилляров полулинзы Кумахова и ограничивающей свинцовой щели. Расходимость пучка составляет $\pm 12''$, что не позволяет получать узкие интерференционные максимумы при работе с монокристаллами с высоким структурным совершенством.

Ниже рассмотрены результаты разработки методологических приемов работы на дифрактометре XMD-300, частично компенсирующих недостатки установки и позволяющих получать максимально полную и достоверную информацию при исследовании приповерхностных слоев различных полупроводниковых объектов, в частности гетероструктур с субмикро- и нанометровыми слоями.

Объект исследования и методика эксперимента

В ходе работы исследовали различные структуры:

- стандартные структуры кремний–на–сапфире (КНС–структуры) диаметром 100 мм, полученные на установке гетероэпитаксиального наращивания ЭТМ100/150 (изготовитель — ЗАО «Монокристалл», Россия) с эпитаксиальными слоями кремния толщиной 0,3—0,6 мкм;
- КНС с толщиной слоя 0,1 мкм (производитель Peregrine Semiconductor, США);
- КНС–подложки с изготовленными на них тестовыми приборными элементами;
- структуры «кремний–на–изоляторе» Si—SiO₂—Si (КНИ–структуры), полученные различными технологическими методами и от разных фирм–производителей с толщиной рабочего слоя от 0,3 до 12 мкм;
- приповерхностные ионно–легированные слои кремния, полученные имплантацией ионов Ar⁺ с энергией $E = 300$ кэВ при различных дозах облучения;

- гетероструктуры AlGaIn/GaN, выращенные на Si с толщиной рабочих слоев от 25 до 500 нм.

Для исследований применяли несколько методов рентгеновской дифрактометрии:

- наиболее распространенный метод симметричных отражений θ — 2θ , применяемый для снятия информации с кристаллографических плоскостей, параллельных поверхности;
- метод асимметричных отражений для получения информации с плоскостей, лежащих под углом к поверхности, так называемый метод скользящих рентгеновских лучей, при этом использовали обе схемы падения рентгеновских лучей [1];
- работа в геометрии скользящего падения первичного рентгеновского пучка;
- работа в геометрии скользящего отражения (рис. 1).

Так как объектами анализа являлись в основном монокристаллические структуры с двумя и более слоями субмикрометровой толщины с разным параметром решетки, целесообразно использование метода асимметричных отражений, позволяющего получать интерференционную картину дифракции, соответствующую определенному слою многослойных структур. При исследовании слоев с толщиной, меньшей информативной глубины рентгеновской дифракции в нефокусирующей схеме Дебая—Шеррера (схема параллельного пучка), работа в геометрии скользящего падения первичного рентгеновского пучка является наиболее удобным и простым методом для практической реализации, поскольку метод основан на уменьшении глубины зондирования приповерхностного слоя образца за счет уменьшения угла скольжения рентгеновских лучей (см. рис. 1, а). При этом информативный объем образца остается большим, что позволяет послойно исследовать тонкие пленки. Применение в дифрактометре XMD-300 схемы скользящего первичного квазипараллельного рентгеновского пучка при использовании линейно-координатного детектора (угловой растр 10° по 2θ) позволяет наблюдать на дифрактограмме одновременно интерференционные максимумы от кристаллографических плоскостей разных материалов или отдельных слоев гетероструктур.

Использование второй схемы скользящего рентгеновского пучка также оказалось полезно для исследования тонких монокристаллических слоев полупроводниковых материалов (см. рис. 1, б). Метод скользящего дифрагированного пучка дает возможность повысить плотность потока рентгеновского излучения. В этом случае рентгеновское излучение

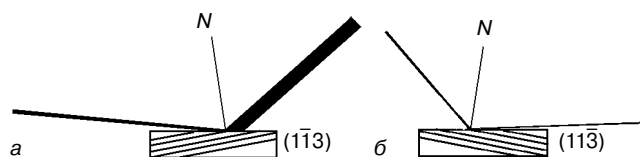


Рис. 1. Схемы асимметричных отражений:
а — первичного скользящего пучка; б — скользящего дифрагированного пучка

падает на кристалл, в котором отражающие плоскости по отношению к поверхности расположены под углом, близким к брэгговскому углу; происходит как бы сжатие дифрагированного пучка в брэгговской плоскости. Использование такой схемы позволяет получить информацию о положении интерференционного максимума от слоя с малой толщиной независимо от его расположения в гетероструктуре. Кроме того, эта схема дает возможность при использовании специальных устройств дифрактометра XMD-300 (*offset tube* и *offset detector*) очень точно разделять или совмещать интерференционные максимумы от характеристической и тормозной частей рентгеновского спектра. Такой способ измерения позволяет, например, прежде чем проводить съемку КНС-структуры в геометрии $\theta-\theta$ или $\theta-2\theta$, провести съемку на скользящем дифрагированном пучке для кремния или сапфира. При поверхностной ориентировке сапфира (1011) угол встречи первичного пучка для реальных структур находится вблизи расчетного угла отражения от плоскости (1014) и составляет 56° , а для кремния для плоскости (1113) — вблизи 53° . Несмотря на то, что интерференционный максимум дифракции получается очень узким, он очень хорошо расщепляется на два максимума: характеристический и тормозной. При работе в геометрии $\theta-\theta$ или $\theta-2\theta$, в зависимости от поставленных задач, бывает необходимо либо совместить эти максимумы, либо, наоборот, вывести тормозной максимум в область меньших или больших углов дифракции на желаемую величину. При использовании схемы со скользящим дифрагированным пучком можно, изменяя независимое смещение (*offset*) трубки, провести необходимые юстировки и далее приступить к съемке в геометрии $\theta-\theta$ или $\theta-2\theta$. Интерференционный максимум от тормозного излучения смещается в направлении пошаговой съемки.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

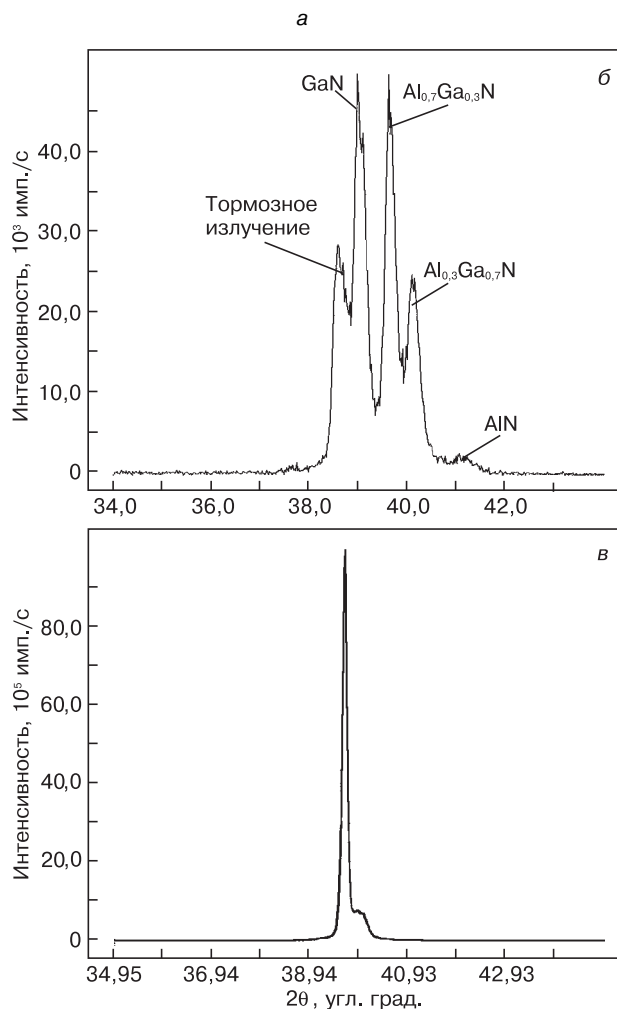
В соответствии с производственной необходимостью, в работе рассматривали возможность применения дифрактометра XMD-300 для решения ряда практических задач по изучению полупроводниковых гетероструктур.

Анализ многослойных полупроводниковых гетероструктур методом симметричных отражений $\theta-2\theta$ при разном материале подложки и рабочих слоев. Объектом исследования была выбрана многослойная полупроводниковая гетероструктура (рис. 2, а) с эпитаксиальными слоями AlGaIn/GaN, выращенными на подложке Si (111). Измерения проводили в геометрии симметричной брэгговской дифракции от кристаллографических плоскостей, совпадающих с поверхностью рабочих эпитаксиальных слоев. В рассматриваемом случае — от плоскостей (0002), поскольку эта система плоскостей гексагонального GaN дает наиболее интенсивное отражение.

Дифракция на краях капилляров при работе в геометрии $\theta-2\theta$ дает дополнительную возможность проводить съемку в рассеянном излучении и получать интерференционную картину дифракции одновременно от системы кристаллических плоскостей (0002) нескольких слоев гетероструктуры с близкими параметрами решетки. На рис. 2 представлена дифрактограмма такой многослойной структуры. Разработана методика идентификации и вывода тормозного пика из зоны наблюдения (см. рис. 2, б). Как видно из рис. 2, такая интерференционная картина, полученная в рассеянной части спектра первичного пучка, позволяет одновременно идентифицировать слои GaN, AlN и AlGaIn с различным содержанием

Al _{0,27} Ga _{0,73} N 25 нм
AlN 1 нм
Al _{0,1} Ga _{0,9} N 10 нм
AlN 1 нм
GaN 500 нм
Al _{0,3} Ga _{0,7} N → Al _{0,1} Ga _{0,9} N 70 нм
Al _{0,3} Ga _{0,7} N 280 нм
AlN → Al _{0,3} Ga _{0,7} N(grad) 150 нм
AlN 43 нм
Si (111)

Рис. 2. Схема гетероструктуры AlGaIn/GaN (а), выращенной на подложке Si(111), и рентгеновские дифрактограммы при съемке в геометрии $\theta-2\theta$ (б, в): б — в рассеянной части спектра первичного пучка; в — при точном соблюдении условия брэгговской дифракции для GaN



Ga и Al, давая общую дифракционную картину многослойной структуры при интенсивности импульсов до $5 \cdot 10^4$.

Интерференционные пики максимальной интенсивности для каждого отдельного слоя могут быть получены при точном соблюдении условия брэгговской дифракции для характеристического излучения при отражении от определенного слоя гетероструктуры. В настоящее время значения брэгговских углов для данной системы плоскостей при разном содержании Al хорошо известны [2]. Снимая дифрактограммы в условиях строгой брэгговской дифракции, можно получить интерференционные максимумы от каждого отдельного слоя гетероструктуры [3]. На рис. 2, в показана дифрактограмма с соответствующим отдельному слою GaN интерференционным максимумом, из которого «выходит» небольшой пик тормозного излучения. Как видно из рис. 2, в интенсивность пика, соответствующего GaN при точном соблюдении условия брэгговской дифракции, на два порядка выше, чем при съемке в рассеянном излучении. Таким образом, используя два вида съемки по схеме $\theta-2\theta$, можно получить общую картину, определяющую наличие отдельных слоев в сложной гетерострук-

туре AlGaIn/GaN и проанализировать в отдельности интерференционные максимумы для каждого слоя многослойной гетероструктуры.

Анализ эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур методом симметричных отражений $\theta-2\theta$ при одинаковом материале подложки и эпитаксиального слоя с субмикронными разделительными слоями. В качестве объекта использовали КНИ-структуры с разделительным оксидом толщиной от 0,4 до 1 мкм, полученные различными методами и разными производителями. Измерения проводили в геометрии симметричной брэгговской дифракции от кристаллографических плоскостей (100). В данном случае оказалось, что дифрактометр XMD-300 из-за малой интенсивности используемого излучения имеет определенные преимущества по сравнению с другими дифрактометрами при анализе разделительных слоев в такой полупроводниковой системе: он дает возможность получить и идентифицировать малосигнальные пики от таких тонких разделительных слоев оксида. При увеличении интенсивности первичного рентгеновского пучка точная юстировка, проведенная с помощью схемы скользящего дифрагированного пучка, позволила определить модификацию структуры разделительного слоя SiO_2 в различных КНИ-структурах. В частности, оказалось, что многие из них в зависимости от метода получения и производителя имеют различные по фазовому составу разделительные слои. Так, в КНИ-структурах производства фирмы Ice Mos Technology с толщиной рабочего слоя 5 мкм хорошо идентифицируются интерференционные пики α -кварца (104) и (302) (рис. 3, а). В КНИ-структурах той же фирмы с толщиной рабочего слоя 2 мкм идентифицируется интерференционный пик α -кристобалита (330) (рис. 3, б). На других КНИ-структурах этой же фирмы, а также на экспериментальных структурах, сделанных в НПП «Пульсар» (Россия), не наблюдали подобных интерференционных пиков, что свидетельствует об аморфной модификации SiO_2 в данных структурах. Экспериментальные результаты показали также, что в КНИ-структурах, полученных SIMOX-методом, разделительный оксид имеет, как

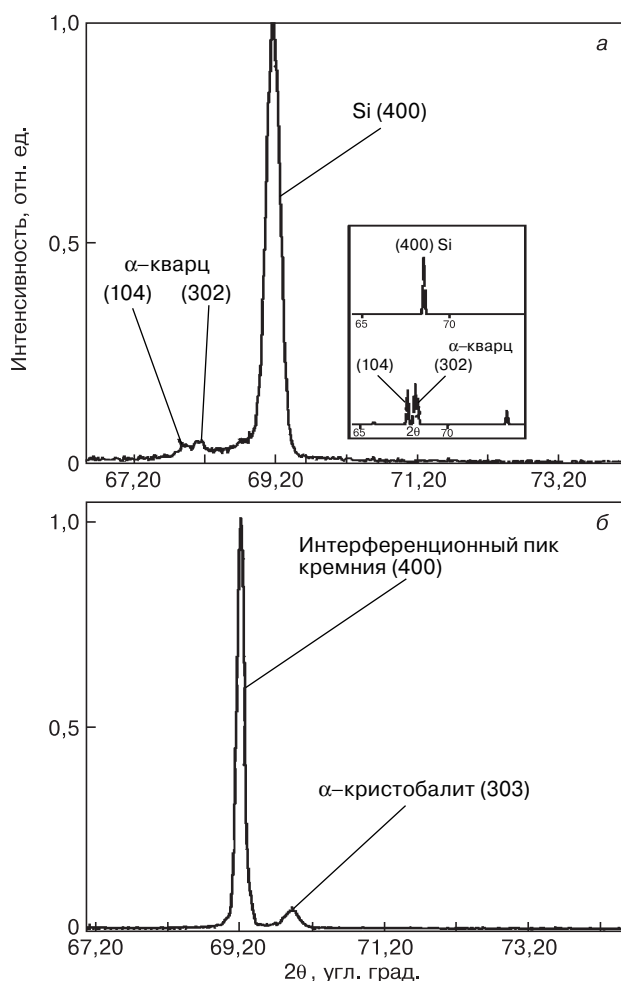


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы КНИ-структур производства фирмы Ice Mos Technology с различной модификацией разделительного диэлектрика SiO_2 при съемке в геометрии $\theta-2\theta$: а — α -кварц; б — α -кристобалит

Таблица 1

Сравнение параметра ПППВ для рабочих слоев структур кремний–на–изоляторе в зависимости от кристаллической структуры SiO_2

Изготовитель КНИ	Толщина слоя Si, мкм	Кристаллическая фаза SiO_2	ПППВ (по 2θ), угл. град.
Ice Mos Technology, США	5	α -кварц	0,216
	2	α -кристобалит	0,12
Soitec, Франция	0,34	Аморфный	0,13
ФГУП «НПП «Пульсар», Россия	6	То же	0,126
	12	— " —	0,12

правило, аморфную структуру. Более того, сравнительные исследования структурного совершенства эпитаксиальных слоев кремния в таких структурах выявили зависимость кристаллического совершенства рабочего слоя кремния КНС-структуры от модификации SiO_2 . Как видно из табл. 1, ширина пика на половине высоты (ПШПВ) для дифракционного пика (400) рабочего слоя кремния зависит от модификации лежащего ниже слоя SiO_2 : значение ПШПВ наибольшее для α -кварца.

Исследование КНС-структур с субмикрометровыми слоями с использованием двух схем асимметричных отражений. На рис. 4 представлены дифрактограммы отражения при съемке в геометрии скользящего первичного рентгеновского пучка [4], в частности, при угле падения первичного пучка относительно поверхности (угол встречи) $2,87^\circ$, для трех КНС-структур с толщиной слоя кремния 0,1, 0,3 и 0,6 мкм. Наиболее близок к расчетному значению брэгговского угла отражения от плоскости (113) Si угол, соответствующий структуре с толщиной рабочего слоя 0,3 мкм. Кроме того, для структуры с толщиной слоя 0,3 мкм интенсивность отраженного луча значительно превышает величину, которая должна быть в случае пропорциональности интенсивности отражения толщине слоя при одинаковом качестве кристаллической структуры исследуемых слоев. Как видно из рис. 4, интерференционные максимумы отражения от структуры с толщиной слоя 0,6 и 0,1 мкм расположены по обе стороны от максимума отражения для структуры с толщиной рабочего слоя кремния 0,3 мкм. Таким образом, эти данные позволяют говорить о более высоком структурном совершенстве эпитаксиального слоя кремния структуры с толщиной слоя 0,3 мкм. Кроме того, анализ дифрактограмм на рис. 4 позволяет предположить различие в знаке упругих деформаций у эпитаксиальных слоев кремния этих структур: сжатие у структуры с толщиной слоя 0,1 мкм и растяжение у структуры с толщиной слоя 0,6 мкм.

КНС-структуру с толщиной слоя 0,3 мкм более детально анализировали с использованием двух схем съемки со скользящим рентгеновским пучком. На рис. 5 показаны зависимости интенсивности интерференционных максимумов от угла для этой структуры, снятые по схеме скользящего первичного пучка (рис. 5, а) и скользящего дифрагированного пучка (рис. 5, б); показаны режимы, при которых проводили запись дифрактограмм. Как видно из рис. 5, а, схема скользящего первичного пучка позволяет наблюдать одновременно максимумы отражения от плоскости (113) Si и от плоскости (10 $\bar{1}$ 4) Al_2O_3 , в то время как схема скользящего дифрагированного пучка требует отдельной настройки (положение трубки и детектора) для получения

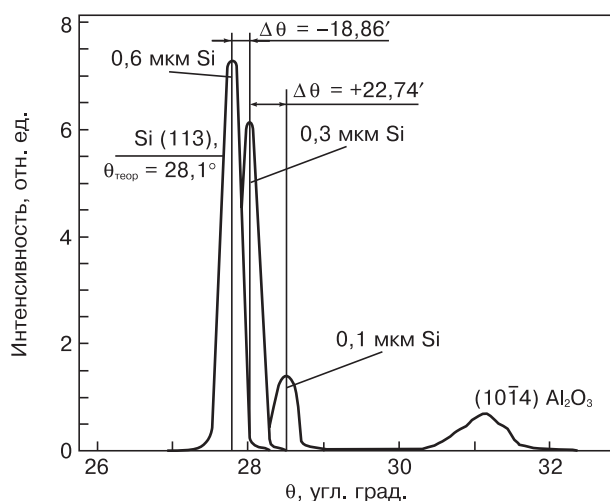


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы КНС-структур с различной толщиной рабочего слоя кремния (0,1, 0,3 и 0,6 мкм) при съемке на скользящем первичном рентгеновском пучке при угле встречи $2,87^\circ$

максимумов отражения от плоскости (113) Si и плоскости (10 $\bar{1}$ 4) Al_2O_3 . ПШПВ от плоскости кремния в схеме скользящего первичного пучка примерно в 4 раза превышает значение, полученное при измерении по схеме скользящего дифрагированного пучка при значительно меньшей интенсивности.

Проведенный анализ результатов исследования одних и тех же многослойных структур с использованием двух схем съемки со скользящим пучком выявил оптимальность использования каждой схемы для решения конкретных задач. В частности, применение метода скользящего первичного пучка позволило провести сравнительную оценку кристаллической структуры рабочего слоя кремния различных КНС-структур, выращенных в разное время и с разной толщиной слоя кремния. Сравнительный анализ двух методов показал, что в случае необходимости оценки совершенства кристаллической структуры отдельного слоя (например, слоя

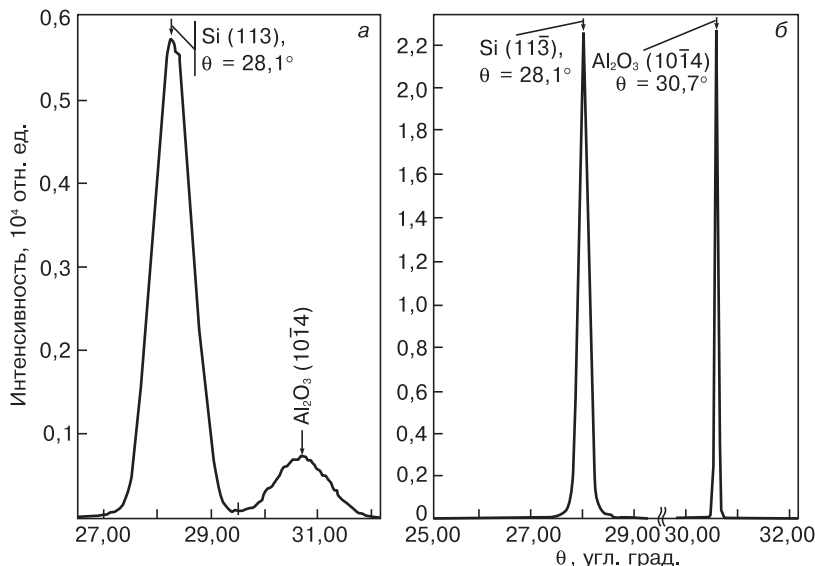


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы КНС-структуры с толщиной рабочего слоя 0,3 мкм при съемке в асимметричном отражении: а — на скользящем первичном пучке; б — на скользящем дифрагированном пучке

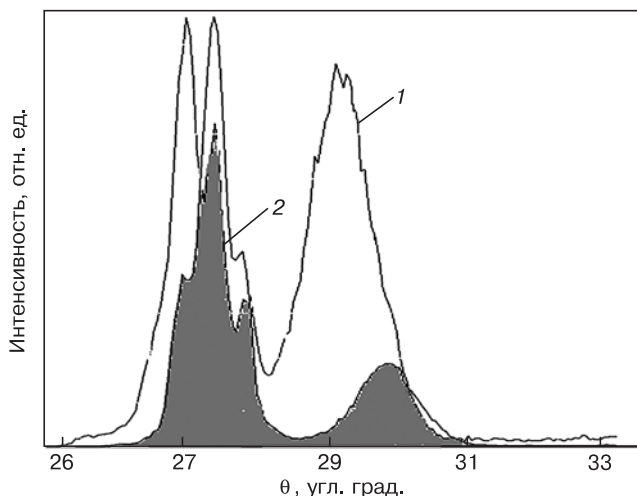


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы асимметричной съемки КНС-структуры со сформированными на ней элементами приборных структур при двух углах падения скользящего первичного пучка: 1 — угол встречи $2,30^\circ$; 2 — $2,65^\circ$

кремния КНС-структуры) или материала подложки и его изменения в технологических процессах по величине ПППВ более удобно использовать схему

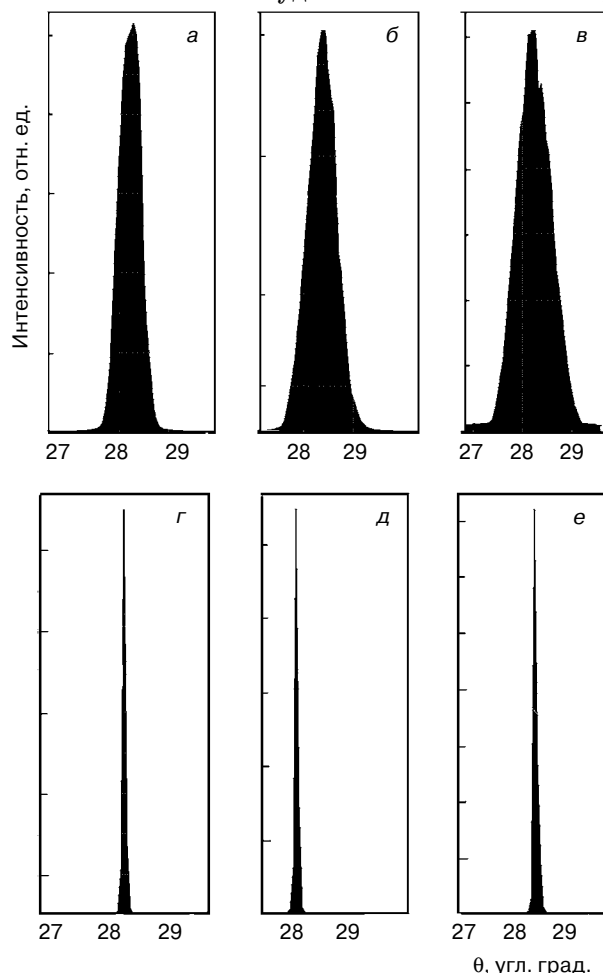


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы асимметричной съемки кремния до (а, г) и после (б, в, д, е) ионной имплантации ионов Ar^+ с $E = 300$ кэВ при двух разных дозах легирования: а — съемка на скользящем первичном пучке; б — на дифрагированном скользящем пучке; б, д — $D_1 = 6,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$; в, е — $D_2 > D_1$. Отражение $\text{Si}(11\bar{3})$

скользящего дифрагированного пучка. Однако следует отметить, что измерения по этой схеме можно использовать только для исследования достаточно глубоких слоев, что связано с большими углами падения первичного дифрагированного луча. Кроме того, как упоминалось выше, эта схема является инструментом точной юстировки для последующих измерений как по схеме брэгговской дифракции в геометрии $\theta - \theta$ или $\theta - 2\theta$, так и по схеме скользящего первичного пучка.

Для выявления отдельных тонких слоев многослойной гетероструктуры с близкими брэгговскими углами и изучения изменений их кристаллической структуры в ходе выращивания или технологических процессов оптимально использовать съемку в геометрии скользящего первичного рентгеновского пучка. В связи с этим для оценки КНС со сформированными на них элементами приборных структур использовали схему первичного скользящего рентгеновского пучка. Как видно из сравнения дифрактограмм на рис. 6, изменение угла падения первичного скользящего пучка на десятые доли градуса приводит к исчезновению одних и появлению других максимумов интерференционного пика. Вероятно, интерференционные максимумы, наблюдаемые на дифрактограмме, относятся к слоям, сформированным в кремнии диффузией легирующей примеси с последующей термообработкой; более детальный анализ этих пиков может позволить оценить хотя бы относительно технологические процессы формирования элементов приборных структур.

Изучение поверхностных областей монокристаллического материала после создания в нем тонких слоев, перенасыщенных собственными и примесными точечными дефектами [5] при двух схемах измерения асимметричных отражений. Анализировали ионно-легированные слои кремния после имплантации ионов Ar^+ с энергией $E = 300$ кэВ при двух дозах облучения. На рис. 7 представлены дифрактограммы кремния до и после имплантации при съемке в двух геометриях падения рентгеновского пучка: на рис. 7, а—в показаны рентгеновские дифрактограммы, измеренные по схеме первичного скользящего пучка с углом встречи $2,77^\circ$, на рис. 7, г—е — при съемке в геометрии дифрагированного пучка с углом встречи первичного пучка $53,60^\circ$. Проективный пробег ионов Ar^+ с $E = 300$ кэВ составил $R_p \sim 0,33$ мкм, толщина слоя, перенасыщенного собственными и примесными точечными дефектами $\sim 0,4$ мкм.

В табл. 2 приведены значения ПППВ, полученные из дифрактограмм, представленных на рис. 7. Как видно из данных табл. 2 и рис. 7, а, использование первичного скользящего пучка наглядно демонстрирует расширение интерференционного максимума с ростом дозы: увеличение ПППВ при дозе D_1 по сравнению с ПППВ чистого кремния и далее рост при дозе $D_2 > D_1$. Это свидетельствует о накоплении точечных дефектов в объеме, приводящем в итоге к аморфизации тонкого поверхностного слоя.

Таблица 2

Характеристики интерференционных пиков для отражения Si(11 $\bar{3}$) в ионоимплантированных образцах монокристаллического кремния

$D_1, 10^{12} \text{ см}^{-2}$	ПППВ, угл. град.	I_{max}	ПППВ, угл. град.	I_{max}
	Схема съемки I		Схема съемки II	
До облучения	0,52	$\sim 5 \cdot 10^4$	$< 0,3$	$2,4 \cdot 10^5$
6,2	0,6	$\sim 2 \cdot 10^4$	То же	$1,2 \cdot 10^5$
$D_2 > D_1$	0,81	$\sim 6 \cdot 10^{34}$	— " —	$7 \cdot 10^3$

Примечание. Схема съемки I — съемка на скользящем первичном рентгеновском пучке; схема съемки II — съемка на скользящем дифрагированном рентгеновском пучке; I_{max} — интенсивность максимума пика.

Измерения в геометрии скользящего дифрагированного пучка (рис. 7, б и табл. 2) дают совершенно иную картину: интерференционные максимумы при ионном легировании не изменяются с ростом дозы и точно соответствуют значению ПППВ чистого кремния. Это связано именно с глубиной проникновения рентгеновского излучения при угле падения 53,60°: полученные интерференционные максимумы соответствуют слою кремния, лежащему под ионно-легированным слоем.

Проведенные исследования целого комплекса полупроводниковых объектов показали, что использование более дешевого, менее сложного в эксплуатации, менее энергоемкого и радиационно опасного по сравнению с двух- и трехкристалльным рентгеновским дифрактометром однокристалльного дифрактометра XMD-300, оснащенного рентгеновской оптикой Кумахова, позволяет получать информацию о кристаллической структуре различных полупроводниковых многослойных структур, в частности, гетероструктур широкозонных полупроводниковых материалов с субмикронными и наноразмерными слоями. Наиболее перспективным для оценки кристаллической структуры сверхтонких приповерхностных слоев полупроводниковых структур является метод асимметричных отражений [6] при использовании съемки в двух геометриях скользящего рентгеновского луча. Использование рентгеновского излучения малой интенсивности позволяет решать ряд задач, в частности исследовать разделительный оксид в КНИ-структурах, решение которых при использовании классических двух- и трехкристалльных дифрактометров практически невозможно.

Заключение

Показано, что рентгеновский дифрактометр XMD-300 с поликапиллярной оптикой Кумахова дает возможность проводить исследования многослойных гетероструктур с использованием съемки на скользящем первичном пучке и на скользящем дифрагированном пучке. Такие схемы съемок позволяют получать интерференционную картину дифракции от плоскостей, лежащих под углом к базовой плоскости исследуемой структуры и наиболее чувствительных к упругим деформациям решетки.

Установлено, что интерференционная картина, полученная в рассеянной части спектра первичного пучка, позволяет одновременно идентифицировать слои GaN, AlN и AlGaIn в многослойной гетероструктуре AlGaIn/GaN на Si с последующей идентификацией каждого отдельного слоя при точном соблюдении условия брэгговской дифракции.

Использование схемы скользящего первичного пучка позволяет проводить сравнительную оценку кристаллической структуры слоев кремния КНС-структур при толщине рабочих слоев 0,1 мкм и более. Изменяя угол встречи от 1,2 до 3°, можно проводить послойную оценку кристаллической структуры рабочего слоя кремния в КНС с приборными структурами.

Обнаружено, что съемка рентгеновских дифрактограмм при малых интенсивностях первичного рентгеновского пучка позволяет определить кристаллическую фазу SiO₂ (α -кварц, α -кristобалит) в КНИ-структуре и оценить совершенство кристаллической структуры рабочего слоя кремния.

Библиографический список

1. Кузьмин, Р. Н. Рентгеновская оптика / Р. Н. Кузьмин // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 2. — С. 1—7.
2. Enisherlova, K. L. The spatial features Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures / K. L. Enisherlova, R. M. Immamov, L. M. Subbotin // Proc. of SPIE. Micro- and nanoelectronics. — 2008. — V. 7025. — P. 702518—8.
3. Васильев, А. Г. Исследование структур AlGaIn/GaN методом рентгеновской дифрактометрии / А. Г. Васильев, К. Л. Енишерлова, А. В. Лютцау, Э. М. Темпер, Т. Ф. Русак // Электрон. техника. Полупроводниковые приборы. серия 2. — 2010. — Вып. 2(225). — С. 13—27.
4. Боуэн, Д. К. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. — СПб.: Наука, 2002. — 270 с.
5. Bublik, V. T. The influence of photoexcitation in situ on a generation of defect structure during ion implantation into Si substrates. / V. T. Bublik, V. N. Mordkovich, K. D. Shcherbachev, D. M. Pazhin // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2005. V. 38, N 10A. — P. A126—A131.
6. Пинскер, З. Г. Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер. — М.: Наука, 1982. — 390 с.

Алфавитный список авторов статей

Агафонова Марина Александровна — студентка, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: m.a.r.90@mail.ru.

Антипов Владимир Валентинович — кандидат техн. наук, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Анфимов Илья Михайлович — инженер, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: ilan@astecom.ru.

Балагуров Леонид Анатольевич — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, e-mail: lbalagurov@mail.ru.

Бублик Владимир Тимофеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Бузанов Олег Алексеевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «ФОМОС Материалс», 105023, г. Москва; ул. Буженинова, д. 16, e-mail: buzanov@newpiezo.com.

Буллат Лев Петрович — доктор физ.-мат. наук, профессор, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: bulat@gunipt.spb.ru.

Быков А. С. — НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Быткин Сергей Витальевич — кандидат техн. наук, зам. директора по маркетингу и внешнеэкономической деятельности, ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина, 69008, г. Запорожье, Южное шоссе, д. 72, e-mail: bytkin@bigmir.net.

Воронова Марина Игоревна — научный сотрудник, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Гончаров Валерий Ильич — дозиметрист радиоизотопной лаборатории, ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина, 69008, г. Запорожье, Южное шоссе, д. 72.

Драбкин Игорь Абрамович — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: girlab22@mail.ru.

Емелин Евгений Валерьевич — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН», 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: eemelin@iptm.ru.

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, ГУП НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр., д. 27, e-mail: Enisherlova@pulsarnpp.ru.

Жалнин Борис Викторович — кандидат физ.-мат. наук, НПО «Квант», г. Москва, e-mail: info@npp-kvant.ru.

Иржак Дмитрий Вадимович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН», 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: irzhak@iptm.ru.

Каратаев Владимир Викторович — кандидат техн. наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: girlab22@mail.ru.

Киселев Дмитрий Александрович — кандидат физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: dm.kiselev@isis.ru.

Кобелева Светлана Петровна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kob@isis.ru.

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Козлов Владимир Валентинович — доктор техн. наук, старший научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 117912, г. Москва, Ленинский просп., д. 29.

Костикова Анна В. — аспирант, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kostikova89@mail.ru.

Костишин Владимир Григорьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru.

Критская Татьяна Владимировна — доктор техн. наук, профессор, Запорожская государственная инженерная академия, Украина, 69006, г. Запорожье, просп. Ленина, д. 226, e-mail: krytskaja@mail.ru.

Крымко Михаил Минович — кандидат техн. наук, ГУП НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр., д. 27, e-mail: pulsar@dol.ru.

Кузнецов Владимир Степанович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14.

Кузнецов Павел Александрович — аспирант, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14, e-mail: Pavel.A.Kuznetsov@gmail.com.

Куницкий Юрий Ильич — ведущий инженер (специалист) лаборатории тиристорного привода, ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина, 69008, г. Запорожье, Южное шоссе, д. 72.

Лаврентьев Михаил Геннадьевич — научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: lavrentev.mihail@gmail.com.

Лютцау Александр Всеволодович — кандидат техн. наук, ГУП НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр., д. 27, e-mail: v.lutza@mail.ru.

Малинкович Михаил Давыдович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: malinkovich@yandex.ru.

Меженский Михаил Валерьевич — старший научный сотрудник, ФГБУН «ТИСНУМ», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: mvmezh@rambler.ru.

Морченко Александр Тимофеевич — старший преподаватель, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: dratm@mail.ru.

Освенский Владимир Борисович — доктор техн. наук, зав. лабораторией, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: girlab22@mail.ru.

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор ОАО «Гиредмет», Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., д. 5; зав. кафедрой НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Петрова Елена Анатольевна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, e-mail: petrovaelena@list.ru.

Пивоваров Геннадий Иванович — кандидат техн. наук, профессор, научный сотрудник, ФГБУН «ТИСНУМ», 142190, Московская обл., г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а.

Попкова А. В. — аспирант, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Простомолотов Анатолий Иванович — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 117526, г. Москва, просп. Вернадского, д. 101, e-mail: prosto@ipmnet.ru.

Рабинович Олег Игоревич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: rawork2008@mail.ru.

Радин Евгений Гарольдович — кандидат техн. наук, зав. радиоизотопной лабораторией, ОАО Металлургический комбинат «Запорожсталь», Украина, 69008, г. Запорожье, Южное шоссе, д. 72.

Разгуляев Игорь Иванович — кандидат техн. наук, ГУП НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр., д. 27, e-mail: pulsar@dol.ru.

Рощупкин Дмитрий Валентинович — доктор физ.-мат. наук, зам. директора по научной работе, ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН», 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: rochtch@iptm.ru.

Сахаров Сергей Александрович — старший научный сотрудник, ОАО «ФОМОС Материалс», 105023, г. Москва; ул. Буженинова, д. 16, e-mail: sakharov@newpiezo.com.

Сорокин Александр Игоревич — научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: calmaz_gx@mail.ru.

Сушков Валерий Петрович — доктор техн. наук, профессор, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Табачкова Наталья Юрьевна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Темпер Элла Моисеевна — ГУП НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр., д. 27, e-mail: Enisherlova@pulsarnpp.ru.

Торопова Ольга Владимировна — научный сотрудник, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, e-mail: olga.trpva@rambler.ru.

Трухан В. М. — Институт Физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 19, e-mail: truhan@ifftp.bas-net.by.

Фахртдинов Рашид Рашидович — зам. директора по научной работе, аспирант, ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН», 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, e-mail: rash@iptm.ru.

Читанов Денис Николаевич — аспирант НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: denchitanov@mail.ru.

Щербачев Кирилл Дмитриевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, НИТУ «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Яковенко Анатолий Георгиевич — доктор техн. наук, профессор, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: fhht@mitht.ru.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

V. T. Bublik¹, I. A. Drabkin², V. V. Karataev², M. G. Lavrent'ev², V. B. Osvensky², Yu. N. Parkhomenko², G. I. Pivovarov³, A. I. Sorokin² and N. Yu. Tabachkova¹, ¹National University of Science and Technology MISiS, ²Giredmet, ³Technical Institute for Ultrahard and New Carbon Materials

Structure of a Spark Plasma Sintering Synthesized (Bi,Sb)₂Te₃ Based Bulk Thermoelectric Material 10

Bulk nanostructured BiSb_{1-x}Te₃ based material was fabricated with spark plasma sintering (SPS) method. The starting powders with a particle size of 10–12 nm were prepared by ball milling. The regularity of fine structure changes as a function of sintering temperature in the 250–550 °C range was investigated by X-ray diffractometry, scanning and transmission electron microscopy (TEM, HRTEM). For the first time coherent dispersion areas (CDA) size was found not to increase monotonously with sintering temperature, and at temperatures of above 400 °C the CDA size decreased as a result of repeated recrystallization. Apparently, the structural changes are associated with a redistribution of intrinsic vacancy type structural defects during sintering.

Key words: spark plasma sintering, ball-milling, nanostructured material, bismuth telluride, structural defects, recrystallization, nanoparticle.

I. A. Drabkin¹, V. V. Karataev¹, V. B. Osvensky¹, Yu. N. Parkhomenko¹, A. I. Sorokin¹, L. P. Bulat¹, G. I. Pivovarov², V. T. Bublik³ and N. Yu. Tabachkova³, ¹Giredmet, ²Technical Institute for Ultrahard and New Carbon Materials, ³National University of Science and Technology MISiS

Thermoelectric Properties of Spark Plasma Sintering Synthesized (Bi,Sb)₂Te₃ Based Bulk Thermoelectric Material 18

Thermoelectric properties of (Bi,Sb)₂Te₃ nanostructured bulk material as a function of composition and spark plasma sintering temperature were investigated. The Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ alloys at sintering temperature 450–500 °C with ZT=1,25–1,28 figure of merit was fabricated. Thermoelectric properties as a function of sintering temperature above 400 °C correlate with fine structure change. It was found that point structure defects introduce essential contribution to the formation of nanostructured material thermoelectric properties.

Key words: spark plasma sintering, nanostructured material, bismuth telluride, thermoelectric properties, structural defects, Harman method

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

A. S. Bykov, D. A. Kiselev, V. V. Antipov, M. D. Malinkovich and Yu. N. Parkhomenko, National University of Science and Technology MISiS

Investigation of the Orientational Dependence the Lateral Piezoresponse in Y-cut Periodically Poled Lithium Niobate Single Crystals 22

The angular dependence of the lateral component piezoresponse in Y-cut lithium niobate single crystals with a regular domain structure was investigated in piezoresponse force microscopy mode. It is shown that visualization of the domain structure is determined by the orientation of the X direction of the crystal relative to the scan direction: the greatest contrast between domains with opposite orientation of the polarization vectors takes place at locations along an X-direction line and the direction of scanning.

Key words: lithium niobate, single crystal, piezoresponse force microscopy, piezocoefficient

D. V. Roshchupkin, D. V. Irzhak, E. V. Emelin, R. R. Fahrtdinov*, O. A. Buzanov* and S. A. Sakharov*, Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials, Russian Academy of Sciences, *FOMOS Materials Co.

Advanced Materials for Acoustoelectronics 25

Multicomponent piezoelectric crystals of langasite family were studied. The process of crystal growth and crystal structure were investigated. X-ray diffraction and topography were used to study the acoustic properties of crystals. The possibility of application of the piezoelectric crystals in high-temperature SAW-sensors was demonstrated.

Keywords: piezoelectric crystals, surface acoustic waves, bulk acoustic waves, x-ray topography, X-ray diffraction

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

V. G. Kostishyn¹, A. T. Morchenko¹, D. N. Chitanov¹ and V. M. Truhan², ¹National University of Science and Technology MISiS, ²Research and Practical Materials Science Center, Solid State and Semiconductor Physics Institute, national Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Some methods of inducing high-coercivity state in epitaxial magnetic garnet films for thermomagnetic recording 29

Results of studying coercive force, optical absorption and lattice mismatch in single-crystal epitaxial magnetic garnet films are presented. It is shown that the reason of high values of both coercivity and optical absorption are the oxygen vacancies compensating Ca²⁺ ions and lattice mismatch stress. Methods of inducing high-coercivity state in Bi-containing garnet films through doping by bivalent impurity ions, through mismatch stress or through treatment in negative corona discharge are proposed. Merits and demerits of these methods are discussed and their comparison is carried out.

Key words: coercive force, magnetic garnet, epitaxial films.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

M. G. Lavrent'ev¹, M. V. Mezheny², V. B. Osvensky¹ and A. I. Prostomolotov³, ¹Giredmet, ²TISNUM, ³A. Yu. Ishlinsky Institute for Problems of Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow

Mathematical Modeling of Extrusion Process of Thermoelectric Material 35

We derive a mathematical model for the composite material extrusion process which describes the main features of the resulting material stress-strain state. The extrusion process includes extrusion of a cylindrical billet of pressed powder through a die of desired geometry. Die geometrical parameters and process speed can be preset. The computational model is based on combined elastic-plastic body approximation. The numerical technique uses a finite element approximation on Lagrangian grid, which changes over time with changes in sample shape. To perform it we use adaptive grid units generation in areas of sample high stress and strain. The calculations were performed in Crystmo/Marc software package. We study the basic features of stress-strain state of the material obtained at different stages of extrusion process.

Key words: mathematical modeling, extrusion, composite material, bismuth telluride, strain, stress, die.

V. S. Kuznetsov and P. A. Kuznetsov, Yaroslavl State University

Investigation of Charge Carriers Space Self-Organization in Strong Electrical Fields 40

An analytical solution of an avalanche current in $p-i-n$ -structures is obtained. The impurity level and a generation-recombination phenomena are taken into consideration. $P-i-n$ -structures current-voltage characteristic is derived. The results explain pattern formation and hysteresis under strong electrical field.

Key words: avalanche diode, recombination, deep impurities

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

S. V. Bytkin², T. V. Krytskaja¹, E. G. Radin², V. I. Goncharov² and J. I. Kunitskij², S. P. Kobeleva³, *¹Zaporozhye State Engineering Academy, ²Laboratory of the Thyristor Drive and Radioisotope laboratory of Integrated Iron & Steel Works «Zaporozhstal», ³National University of Science and Technology MISiS*

An Experimental Study of the Characteristics of Thyristors, Manufactured on CZ-Si <P, Ge>, Under the Action of Gamma-Irradiation.....45

Studies of test characteristics of the test thyristor structures based on CZ-Si <P, Ge> exposed to gamma irradiation showed a much higher radiation resistance of this device compared with those of the reference structures obtained under similar conditions on single crystals of silicon not doped with germanium.

Key words: silicon, single crystal, doped with germanium, thyristor, γ -irradiation

S. P. Kobeleva¹, I. M. Anfimov¹, B. V. Zhalnin², O. V. Toropova¹ and T. V. Kritskaya³, *¹National University of Science and Technology MISiS, ²Kvant Research and Production Company, ³Zaporozhye State Engineering Academy, Ukraine*

Effect of Three-Tandem Solar Cell First Tandem Formation Conditions on Phosphorus Distribution in Germanium48

$\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{As}/\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{P}/\text{Ge}$ structures for the first tandem of three-tandem A^3B^5/Ge solar cells were synthesized using MOS hydride epitaxy. The $p-n$ -junction was formed by boron diffusion into gallium doped germanium. Phosphorus and gallium profiles in germanium were measured using SIMS. We show that changes in the phosphine flow do not affect the phosphorus distribution and the $p-n$ -junction depth in the germanium stage.

Key words: boron diffusion in germanium, coordinate dependent diffusion, solar cell, InGaP/Ge heterostructure.

O. I. Rabinovich and V. P. Sushkov, *National University of Science and Technology MISiS*

Quantum efficiency simulation of InGaN/Si LED.....50

In this paper we investigated the effect of reducing the LED quantum efficiency at increasing the current density. Reasons influencing this effect are determined. We show methods to reduce this effect and the positive results of using the silicon substrates in nanoheterostructures for light-emitting diodes.

Key words: light emitting diode, InGaN , Si, degradation, simulation

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

L. A. Balagurov, M. A. Agafonova*, E. A. Petrova and A. I. Yakovenko*, *Giredmet, *Moscow State University*

Study of Titanium Oxide Nanoporous and Nanotubular Layer Formation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy54

Nanoporous and nanotubular titanium oxide layers were fabricated by electrochemical etching in a mixed organic-inorganic electrolyte. The process of layers formation was investigated in-situ using the electrochemical impedance spectroscopy method. The experimental data show that, except for an initial

stage of electrolytic etching, the impedance of a porous titanium oxide layer during almost the entire process is determined by the impedance of a small contact area of electrolyte/titanium oxide at the bottom of the nanoporous and nanotubular layers. The observed higher resistances of space charge region in the titanium oxide layer in comparison with the resistance of charge transfer at the electrolyte/ TiO_x boundary testify that the growth rate of porous and nanotubular layers is limited by the diffusion of titanium and oxygen ions through the oxide layer, and not by the diffusion of ions in the electrolyte.

Key words: titanium oxide, nanoporous, nanotubular, impedance, electrolyte, etching, conductivity, electron microscopy

L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov, and A. V. Kostikova, *National University of Science and Technology MISiS*

Novel Metal-Carbon Nanocomposites and Carbon Nanocrystal Material with Perspective Properties for Developing Electronics.....59

Novel materials based on carbon nanocrystal material and metal-carbon nanocomposites which have specific properties and can be used for manufacturing electronic, electrochemical and sensor devices and catalysts are proposed for developing electronics.

Key words: metal-carbon nanocomposites, catalysts, sensor devices.

ATOMIC STRUCTURES AND METHODS OF STRUCTURAL INVESTIGATIONS

K. D. Shcherbachev, V. T. Bublik and M. I. Voronova, *National University of Science and Technology MISiS*

Influence of in situ photoexcitation on the structure of a damaged layer in SOL.....68

«Silicon-on-insulator» (SOL) structures irradiated with Ar^+ ions with an energy of 100 keV and doses of $2 \cdot 10^{13}$ and $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ were investigated by high-resolution X-ray diffraction and Rutherford backscattering spectroscopy methods.

Such a choice of implantation energy allowed us to set the maximum of projected ions length in the middle of the silicon layer and to minimize possible changes of electric and elastic force fields of the internal dielectric during irradiation. The implantation was accompanied by an irradiation using UV lamp (photoexcitation in situ) with a flux of $25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. It was found that in the case of low doses the photoexcitation leads to cluster formation both near the sample surface and in the area of maximum strain. At the dose of $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, when surface amorphization starts, the photoexcitation no longer influenced the redistribution of radiation-induced defects. The photoexcitation favors the sink of interstitial type defects towards the surface.

Key words: silicon-on-insulator, implantation, radiation defects.

A. V. Lutzau, M. M. Krymko, K. L. Enisherlova, E. M. Temper and I. I. Razguliaev, *FSUE «S&PE «Pulsar»»*

Heterostructure Investigation Using X-ray Single-Crystal Diffractometry Method.....72

The capabilities of an XMD-300 diffractometer were explored in three measurement setups, i.e. sliding primary beam, diffracted primary beam, $\theta-2\theta$ setup for the crystalline perfection investigations of semiconductor heterostructures (SOS, SOL, $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}/\text{Si}$, ion implanted silicon layers). We show that measurements using these three setups in scattered radiation and at direct validity of Bragg's diffraction condition allowed receiving diffraction interference patterns simultaneously from the crystal lattice of several layers and interferential picks of maximum intensity for each individual layer.

Key words: SOS-structures, C-V-characteristics, equivalent circuit, frequency-capacitance dependence, accumulation, depletion, deep traps, band diagram.