

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ** 1'13

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609–3597

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.	Кожитов Л. В. , д-р техн. наук, проф.
Асеев А. Л. , акад. РАН	Кузнецов Г. Д. , д-р техн. наук, проф.
Белогорохов А. И. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Кузнецов Ф. А. , акад. РАН
Бублик В. Т. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Литовченко В. Г. , акад. УК АН
Вуль А. Я. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Маняхин Ф. И. , д-р физ.-мат. наук, проф.
Гармаш В. М. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Мордкович В. Н. , д-р физ.-мат. наук, проф.
Гераськин В. В. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Наими Е. К. , д-р физ.-мат. наук, проф.
Гуляев Ю. В. , акад. РАН	Новоторцев В. М. , акад. РАН
Дашевский М. Я. , проф.	Орликовский А. А. , акад. РАН
Двуреченский А. В. , проф., член-кор. РАН	Петров С. В. , канд. техн. наук
Казанский А. Г. , д-р физ.-мат. наук	Сафаралиев Г. К. , проф., член-кор. РАН
Калошкин С. Д. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Тодуа П. А. , д-р физ.-мат. наук, проф.
Кибизов Р. В. , канд. физ.-мат. наук	Федотов А. К. , проф.
Ковалев А. Н. , д-р физ.-мат. наук, проф.	Чаплыгин Ю. А. , проф., член-кор. РАН

На первой странице обложки фотография Чугунникова С. Л.

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

Подписано в печать 24.05.2013. Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.
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

Издатель: «Издательский дом «Руда и Металлы», 119049, г. Москва, а/я 71,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2013
© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2013
© НИТУ «МИСиС», 2013

СОДЕРЖАНИЕ №1(61), 2013

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

- И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, Р. И. Аветисов, А. Ю. Зиновьев**
Область гомогенности теллурида цинка 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

- А. С. Быков, С. Г. Григорян, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, И. В. Кубасов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко**
Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей 11
- М. Б. Быкова, Ж. А. Гореева, И. С. Диденко, Н. С. Козлова, В. В. Сидорин**
Обеспечение измерений оптических свойств монокристаллов и заготовок на их основе стандартными образцами предприятия 18

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- В. Г. Костишин, И. И. Канева, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова**
Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме 23

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- И. Л. Шульпина, В. А. Козлов**
Исследование дефектов в многослойных эпитаксиальных силовых приборах на основе кремния методами рентгеновской топографии 28
- И. С. Смирнов, Е. Г. Новоселова, А. А. Егоров, И. С. Монахов**
Применение метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок кремния 35

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

- А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядух**
Электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе гетероэпитаксиального HgCdTe, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии, с неоднородным распределением состава 38
- А. В. Мазалов, Д. Р. Сабитов, В. А. Курешов, А. А. Падалица, А. А. Мармалюк, Р. Х. Акчурин**
Влияние условий роста на структурное совершенство слоев AlN, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии 45
- С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая, А. Н. Королев**
Прогнозирование влияния технологических параметров формирования газочувствительных материалов на основе полиакрилонитрила на электросопротивление 48

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Э. М. Темпер, С. А. Капилин**
Влияние свойств слоя кремния на емкостные параметры МДП/КНС-структур 53
- Д. Г. Муратов, Е. В. Якушко, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев**
Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения 61
- П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов, Т. Б. Клычбаев, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова**
Мелкодисперсные частицы метилсилсесквиоксидов с фрагментами SiO_{4/2} в структуре 65

- CONTENTS AND ABSTRACTS** 70

- АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ** 72

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 546.47.221:621.315.592

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ ТЕЛЛУРИДА ЦИНКА

© 2012 г. И. Х. Аветисов, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков,
Р. И. Аветисов, А. Ю. Зиновьев

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Прямым физико-химическим методом исследована область гомогенности ZnTe в интервале температур 750—1455 К. Показано, что при хранении препаратов ZnTe на воздухе при комнатной температуре происходит окисление его поверхности, в результате которого определяемая концентрация сверхстехиометрического компонента смещается в сторону избытка теллура. Для неокисленных препаратов впервые было показано, что область гомогенности теллурида цинка носит двусторонний характер. Максимальная концентрация избыточного компонента составила: со стороны избытка теллура — $3,4 \cdot 10^{-4}$ моль изб. Те/моль ZnTe при 1325 К, со стороны избытка цинка — $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль изб. Zn/моль ZnTe при 1292 К. Установлено, что при температурах ниже 1200 К линия солидуса имеет ретроградный характер. Учитывая результаты РФА и оптической микроскопии, сделан вывод, что полиморфный переход «вюрцит — сфалерит» в ZnTe протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов.

Ключевые слова: теллурид цинка, область гомогенности, полиморфный переход.

Введение

Материалы на основе теллурида цинка нашли широкое применение в ИК-оптике, а также в качестве подложек для «зеленых» светоизлучающих диодов [1, 2]. Материалы на основе тройной системы Cd—Zn—Te используют в качестве детекторов рентгеновского и радиоактивного излучений [3]. Структурно-чувствительные свойства этих материалов могут быть обусловлены как эффектом легирования, так и наличием собственных точечных дефектов. Возникновение собственных точечных дефектов (СТД) в кристаллических фазах неорганических соединений при температурах, отличных от абсолютного нуля, связано с собственной разупорядоченностью и отклонением состава фаз от стехиометрического [4]. По этой причине наличие информации о фазовой диаграмме состояния системы Zn—Te является определяющим при разработке технологии получения данных материалов удовлетворительного качества [5].

Граница области гомогенности ZnTe впервые была построена на основе данных об измерениях эффекта Холла нелегированных монокристаллов [6]. Согласно данным электрофизических измерений, нелегированные кристаллы ZnTe обладают только *p*-типом проводимости.

На этом основании был сделан вывод об одностороннем характере области гомогенности ZnTe (рис. 1). Было выдвинуто предположение, что при повышенных давлениях как цинка, так и теллура концентрация дырок контролируется концентрацией дважды ионизированных вакансий в подрешетке цинка (V_{Zn}''). Кроме того, при высоких температурах при приближении к моновариантному равновесию $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ в кристаллах заметной становится концентрация нейтральных дефектов вида $(Te_i)^{\times}$. По данным электрофизических измерений, максимальная ширина области гомогенности теллурида цинка составляет $7,9 \cdot 10^{-5}$ моль изб. Те/моль ZnTe ($1,4 \cdot 10^{18}$ см⁻³).

Результаты исследования *P—T—X*-диаграммы системы Zn—Te методом сканирования давления пара и методом «пересечений» [7, 8] также указывают на односторонний характер области гомогенности теллурида цинка. Авторы отмечают, что для моновариантного равновесия $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ солидус имеет ретроградный характер. Максимальное отклонение от стехиометрии в этих условиях оценено в $1,86 \cdot 10^{-4}$ моль изб. Те/моль ZnTe (0,0186 % (ат.) Те) при температуре 1344 К. Для моновариантного равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$, по мнению авторов работ [7, 8], также имеет место избыточное относительно стехиометрического со-

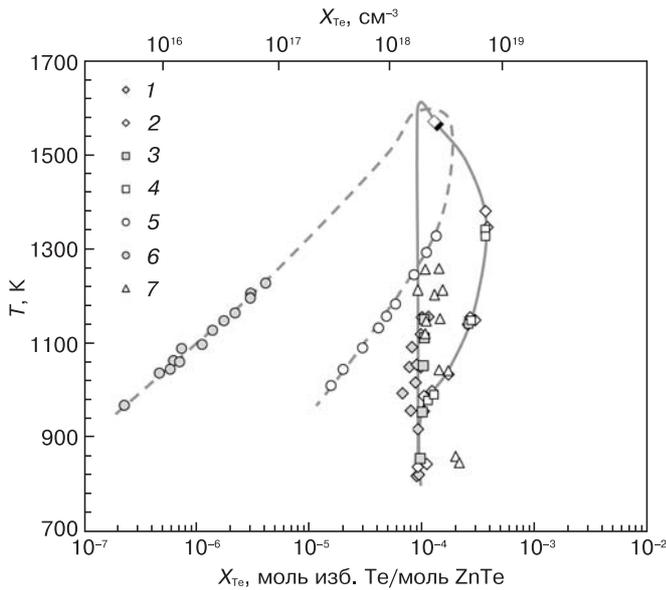


Рис. 1. Область гомогенности ZnTe:
1, 2 — [7]; 3, 4 — [8]; 5, 6 — расчет по данным работы [6];
7 — [9], (1, 3, 6 — граница области гомогенности со стороны избытка Zn; 2, 4, 5, 7 — граница области гомогенности со стороны избытка Te)

става содержание теллура. В интервале температур 815—1155 К концентрация сверхстехиометрического теллура варьируется от $4,44 \cdot 10^{-5}$ до $5,12 \cdot 10^{-5}$ моль изб. Те/моль ZnTe ($x_s = 50,00444 + 50,00512$ % (ат.) Те). При этом следует отметить существенный разброс данных по концентрации солидуса для равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$. Заявленная погрешность измерений концентрации сверхстехиометрического теллура данными методами варьировалась в интервале $(5 \pm 10) \times 10^{-5}$ % (ат.). Однако при исследовании нестехиометрии CdTe теми же авторами по той же методике была указана погрешность $(1 \pm 40) \cdot 10^{-3}$ % (ат.) [8]. Детальный анализ метода сканирования давления пара показал, что, принимая во внимание следующие процедуры: а) последовательного взвешивания навесок Zn и Te для получения заданного исходного состава; б) пересчета весов в массы, при условии, что в работе не использовали моноизотопные препараты, — априорная погрешность данного метода составляет не менее $1 \cdot 10^{-3}$ % (ат.). То есть с учетом этой погрешности полученные в работах [7, 8] данные о составе солидуса для равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$ можно с равной вероятностью отнести к избытку как теллура, так и цинка.

Впервые о возможности существования сверхстехиометрического цинка в нелегированном ZnTe было заявлено в работе [10] при анализе отклонений от стехиометрии в теллуриде цинка методом «извлечения» [11]. Однако полученные в работе [10] данные имели существенный

разброс, который авторам не удалось однозначно объяснить.

Цель работы — прояснить вопрос о существовании сверхстехиометрического цинка в ZnTe и определить положение границы области гомогенности теллурида цинка со стороны избытка как металла, так и теллура прямым физико-химическим методом.

Экспериментальные методики и материалы

Исходный поликристаллический препарат ZnTe («ЭЛМА», 5N) был дополнительно очищен пересублимацией под вакуумом. Его чистота (с учетом примесей O, N, C), по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (ELANDRCII, PerkinElmerInc) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) (MiniSIMS, MillbrookLtd.), составила 99,9996 % (мас.).

Порошковый препарат ZnTe может иметь различный цвет — от оранжевого до темно-коричневого. Авторами было замечено, что в то время как пересублимированный препарат ZnTe имел оранжевый цвет (координаты цветности $X = 0,5701$, $Y = 0,3839$), при экспозиции на воздухе при комнатной температуре цвет препарата постепенно изменялся, переходя в коричневый (координаты цветности $X = 0,4970$, $Y = 0,3971$). Анализ поверхности препаратов методами растровой электронной микроскопии (Quanta 200 HV, FEI Company) в режиме вторичных электронов (рис. 2) показал, что экспозиция препаратов стехиометрического состава в атмосфере

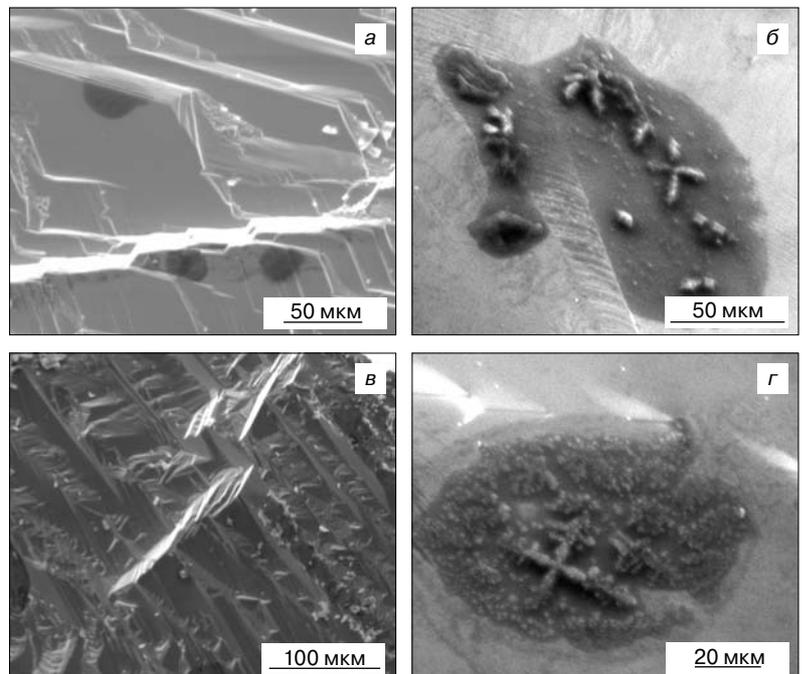


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности кристаллов ZnTe после 10-дневной выдержки в атмосфере осушенного кислорода (а, б) и воздуха со 100%-ной влажностью (в, г), полученные для стехиометрических препаратов (а, в) и препаратов, содержащих сверхстехиометрический теллур в концентрации $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ моль изб. Те/моль ZnTe (б, г)

ре осушенного кислорода и в воздухе со 100%-ной влажностью при комнатной температуре приводит к формированию дендритоподобных образований (см. рис. 2, б и з). По данным ВИМС и рентгенофлуоресцентного анализа (INCAEnergy X-Max 50), состав дендритов оказался близким к TeO_2 . В то же время на препаратах, содержащих сверхстехиометрический теллур, экспонированных в аналогичных условиях, наблюдали лишь незначительные области, отличающиеся по фазовому контрасту от основной поверхности (см. рис. 2, а и в). Таким образом, более интенсивное окисление наблюдали в образцах с меньшей концентрацией сверхстехиометрического теллура. То есть образцы с меньшей концентрацией СТД демонтировали повышенную химическую активность, что является достаточно необычным и на первый взгляд противоречит постулатам химии нестехиометрических соединений [11].

Для предотвращения поверхностного окисления хранение препаратов ZnTe , а также все операции, связанные с его загрузкой и измельчением, проводили в перчаточном боксе в среде осушенного аргона. После проведения всех операций чистота препаратов, по данным ИСП-МС и ВИМС, была не меньше чем 99,9994 % (мас.).

Высокотемпературные отжиги препаратов проводили в ампулах из кварцевого стекла ОСЧ (ТКГДА ТУ 5932-014-00288679-01), вакуумированных до давления остаточных газов $<10^{-3}$ Па. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы и окисления препаратов при температурах выше 1150 К внутреннюю поверхность ампул графитизировали пиролизом ацетона марки ОСЧ (ТУ 6-09-3513-86). Отжиги осуществляли в печи сопротивления при контроле температуры в различных частях ампул с точностью ± 1 К.

Исследование границ области гомогенности ZnTe проводили методом закалки высокотемпературного моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn,Te})}V$ [4]. Отклонение от стехиометрии в «закаленных» препаратах определяли методом «извлечения» [12]. Суть этого метода состоит в извлечении в паровую фазу сверхстехиометрического компонента из препарата при фиксированной температуре $T_{\text{изв}}$, его переносе в «холодную» часть ампулы $T_{\text{хол}} < T_{\text{изв}}$ и количественном определении состава конденсата методами фотометрии [13]. Условия «извлечения» подобраны таким образом, чтобы остаточная концентрация сверхстехиометрического компонента в препарате была, как минимум, на порядок ниже определяемой концентрации.

Результаты и их обсуждение

При исследовании моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Te})}V$ в интервале температур 750—1455 К (табл. 1) было установлено, что при понижении температуры концентрация избыточного теллура

увеличивается до значения $(3,42 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ моль изб. Te /моль ZnTe при 1325 К, а затем постепенно уменьшается. Данное поведение линии солидуса указывает на ретроградный характер растворимости теллура в ZnTe .

Кроме того, следует отметить, что полученные авторами значения концентраций сверхстехиометрического теллура оказались в два раза ниже, чем по данным работ [7, 8], но при этом выше концентрации ионизированных дефектов [6]. Это позволило подтвердить предположение, что со стороны избытка теллура при низких температурах преобладающим типом СТД являются электрически нейтральные дефекты [6].

Полученные данные о растворимости Te в ZnTe , с учетом данных о P_{Te_2} — T -проекции [14] и данных о концентрации заряженных точечных дефектов [6], в интервале температур 750—1363 К и давлений пара теллура $P_{\text{Te}_2} = 5,1 \cdot 10^{1+1,2} \cdot 10^5$ Па удалось адекватно описать следующим уравнением:

$$X_{\text{Te}}^{\text{ex}} = p_{\text{Te}_2} \exp\left(\frac{14890}{T} - 33,2\right) + p_{\text{Te}_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{7800}{T} - 9,7\right) + p_{\text{Te}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{5824}{T} - 6,634\right). \quad (1)$$

Таблица 1

Отклонение от стехиометрии в препаратах ZnTe , синтезированных в условиях моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Te})}V$

T, К	Синтез		Анализ		$X_{\text{Te}}^{\text{ex}}, 10^{-4}$ моль изб. Te/моль ZnTe
	Время, ч	$m_{\text{ZnTe}}, \text{г}$	$m_{\text{Zn}}, \text{мкг}$	$m_{\text{Te}}, \text{мкг}$	
750	208	0,5648	13,1±1,2	61,6±8	0,965±0,28
750	208	0,8105	2,5±0	38±4	0,618±0,075
925	120	1,5556	3,7±0	111,8±12	1,02±0,12
925	120	1,4406	0±0	64,3±6,3	0,675±0,065
1128	105	0,9614	0±0	46,1±6,1	0,725±0,093
1146	105	1,0526	4±0	82,1±7,0	1,07±1,03
1201	72	1,1023	4±0	100±11	1,26±0,15
1256	72	2,0844	2±0	195±18	1,39±0,13
1291	65	2,7432	0±0	322±26	1,78±0,14
1291	65	1,3759	3,3±0	102,8±5,2	1,06±0,06
1300	54	0,9963	0±0	107±3,1	1,62±0,05
1325	54	2,6636	0±0	341±10	1,94±0,06
1325	54	1,5049	0±0	340±10	3,42±0,10
1363	48	1,8912	0±0	291±40	2,33±0,32
1397	50	0,8093	3,5±0	24,6±1,5	0,332±0,028
1430	50	1,0848	0,9±0	19,3±4,3	0,245±0,060
1455	50	1,0879	5,9±0	24,9±2,8	0,186±0,039

При этом был предложен следующий механизм дефектообразования при растворении теллура в ZnTe:

$$\text{Te}_2^v = (\text{V}_{\text{Zn}} \text{V}_{\text{Zn}})^{\times} + 2\text{Te}_{\text{Te}}^{\times}; \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}\text{Te}_2^v = \text{V}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{Te}_{\text{Te}}^{\times}. \quad (3)$$

Реакция образования ионизированных дефектов при растворении теллура в ZnTe, согласно данным работы [6], имеет вид

$$\frac{1}{2}\text{Te}_2^v = \text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot} + \text{Te}_{\text{Te}}^{\times} + 2h^{\bullet}, \quad (4)$$

где Te_2^v — преобладающие молекулы теллура в паровой фазе; h^{\bullet} — дырка. Реакции дефектообразования записаны с учетом нотации Крегера [4].

Выражения для констант равновесий реакций (2)—(4) можно записать как

$$K_2 = \frac{[(\text{V}_{\text{Zn}} \text{V}_{\text{Zn}})^{\times}]}{p_{\text{Te}_2}}; \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{[\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}]}{p_{\text{Te}_2}^{1/2}}; \quad (6)$$

$$K_4 = \frac{[\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot}]}{p_{\text{Te}_2}^{1/6}}. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (1)—(7) позволит получить выражения для констант K_2 , K_3 , K_4 :

$$K_2 = \exp\left(\frac{14890}{T} - 33,2\right); \quad (8)$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{7800}{T} - 9,7\right); \quad (9)$$

$$K_4 = \exp\left(-\frac{5824}{T} - 6,634\right). \quad (10)$$

Таким образом, концентрация избыточного теллура определяется концентрацией вакансий всех типов:

$$x_{\text{Te}}^{\text{ex}} = [(\text{V}_{\text{Zn}} \text{V}_{\text{Zn}})^{\times}] + [\text{V}_{\text{Zn}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot}]. \quad (11)$$

Согласно уравнениям (8)—(10), растворение теллура с образованием сдвоенных вакансий в подрешетке цинка является процессом эндотермическим $\Delta H = -123,8$ кДж/моль, а формирование одиночных нейтральных или дважды ионизированных вакансий Zn — процессами экзотермическими $\Delta H = 64,8$ и $48,4$ кДж/моль [6] соответственно. Такая ситуация хорошо известна для соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ [15], когда образование электрически нейтральных дефектов сопровождается поглощением тепла, а генерация ионизированных дефектов — выделением тепла.

При исследовании моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$ в интервале температур 765—1356 К была подтверждена возможность растворения цинка в ZnTe [10] (табл. 2). Как и в случае растворения сверхстехиометрического теллура, линия солидуса со стороны избытка цинка имеет ретроградный характер. Растворимость Zn в ZnTe в интервале температур $T = 783 \div 1290$ К и давлений $P_{\text{Zn}} = 1,5 \cdot 10^3 \div 3,5 \cdot 10^5$ Па была описана следующим уравнением:

$$X_{\text{Zn}}^{\text{ex}} = p_{\text{Zn}}^2 \exp\left(\frac{25000}{T} - 53,4\right) + p_{\text{Zn}} \exp\left(-\frac{16500}{T} - 5,10\right). \quad (12)$$

Широко известным является тот факт, что легированные кристаллы ZnTe обладают только p -типом проводимости [6]. Поэтому предположили, что растворение избыточного цинка приводит к формированию электрически нейтральных дефектов по следующим реакциям:

Таблица 2

Отклонение от стехиометрии в препаратах ZnTe, синтезированных в условиях моновариантного равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$

T, К	Время, ч	Синтез		Анализ		$X_{\text{Te}}^{\text{ex}}$, моль изб. Te/моль ZnTe
		m_{ZnTe} , г	m_{Zn} , мкг	m_{Te} , мкг		
765	282	0,8901	17,0±5,0	8±4	(4,28±2,34) · 10 ⁻⁵	
795	282	1,6156	14,5±2,6	0±0	(2,65±0,48) · 10 ⁻⁵	
795	282	2,4105	18,0±2,1	0±0	(2,20±0,26) · 10 ⁻⁵	
873	201	2,1254	35,7±5,1	4,9±0	(4,61±0,74) · 10 ⁻⁵	
902	201	1,2654	34,7±2,2	0±0	(8,09±0,51) · 10 ⁻⁵	
909	201	0,9017	23,7±6,1	10,3±1,1	6,03±0,21) · 10 ⁻⁵	
1016	150	1,0045	36,5±0,9	0±0	(1,07±0,03) · 10 ⁻⁴	
1126	150	0,5736	26,8±0,6	0±0	(1,38±0,03) · 10 ⁻⁴	
1140	124	1,0716	172±10	64,6±3,0	(3,82±0,32) · 10 ⁻⁴	
1168	124	0,7860	128±2,5	0±0	(4,79±0,09) · 10 ⁻⁴	
1181	124	1,0926	209±8,0	87,8±2,0	(4,42±0,24) · 10 ⁻⁴	
1205	72	1,0009	475±3,7	0±0	(1,40±0,11) · 10 ⁻³	
1228	72	0,6681	560±8,4	0±0	(2,47±0,04) · 10 ⁻³	
1241	71	0,9781	581±21	0±0	(1,75±0,06) · 10 ⁻³	
1254	71	0,9967	1270±10	0±0	(3,75±0,02) · 10 ⁻³	
1292	64	1,0448	1560±20	0±0	(4,41±0,06) · 10 ⁻³	
1275	64	1,0197	229±7,9	0±0	(6,63±0,23) · 10 ⁻⁴	
1271	64	1,0393	91,8±19	0±0	(2,61±0,54) · 10 ⁻⁴	
1280	68	0,9921	80,0±12	75,0±8,1	(1,24±0,48) · 10 ⁻⁴	
1313	60	1,0305	916±15	0±0	2,62±0,06) · 10 ⁻³	
1347	60	1,8653	50,6±3,3	2,9±0	7,77±0,52) · 10 ⁻⁵	
1356	45	1,9307	13,6±5,0	2,3±0	1,90±0,76) · 10 ⁻⁵	

$$2Zn^v = (V_{Te} V_{Te})^{\times} + 2Zn_{Zn}^{\times}; \quad (13)$$

$$Zn^v = V_{Te}^{\times} + Zn_{Zn}^{\times}. \quad (14)$$

Соответствующие константы равновесия реакций определяются выражениями

$$K_{13} = \frac{[(V_{Te} V_{Te})^{\times}]}{p_{Zn}^2}; \quad (15)$$

$$K_{14} = \frac{[V_{Te}^{\times}]}{p_{Zn}}. \quad (16)$$

При этом концентрация избыточного цинка определяется концентрациями нейтральных вакансий

$$X_{Zn}^{ex} = [(V_{Te} V_{Te})^{\times}] + [V_{Te}^{\times}] = K_{13} p_{Zn}^2 + K_{14} p_{Zn}, \quad (17)$$

где K_{13} и K_{14} , согласно уравнениям (12)—(16), равны

$$K_{13} = \exp\left(\frac{25000}{T} - 53,4\right); \quad (18)$$

$$K_{14} = \exp\left(-\frac{16500}{T} - 5,10\right). \quad (19)$$

Как и образование сдвоенных вакансий цинка, формирование сдвоенных вакансий в подрешетке теллура является процессом эндотермическим ($\Delta H = 207,9$ кДж/моль), а процесс формирования единичных вакансий теллура — экзотермическим ($\Delta H = -137,2$ кДж/моль).

Предполагаемые электронейтральные дефекты $V_{Zn}^{\times}, (V_{Zn} V_{Zn})^{\times}$ и $V_{Te}^{\times}, (V_{Te} V_{Te})^{\times}$, согласно уравнениям (1)—(17), могут формировать глубокие уровни в запрещенной зоне ($E_{g,ZnTe} = 2,3$ эВ (300 К) [16]) с энергиями активации $\sim 0,65$ и $\sim 1,0$ эВ соответственно. Эти дефекты могут выступать в качестве центров захвата или прилипания.

Для того, чтобы объяснить неоднозначность в поведении линии солидуса при $T > 1200$ К, закаленные препараты были проанализированы методом рентгеновского фазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker Advance) и оптической микроскопии (ОМ) (микроскоп МИН-8).

По данным просвечивающей ОМ (ПОМ), в препаратах, закаленных от температур свыше 1365 К с $X_{Te}^{ex} = (1,8 \div 3,3) \cdot 10^{-5}$ моль изб. Те/моль ZnTe, выявлены 2 фазы (рис. 3): прозрачная оранжевая (фаза I) с характерными границами

блоков и непрозрачная темно-красная (фаза II). Согласно данным ИСП-МС и ВИМС, чистота препаратов была не ниже 99,999 % (мас.), поэтому неоднородности на рис. 3 нельзя связать с загрязнениями препаратов. Они могут объясняться только различиями фазового состава.

Анализ методом поляризационной ОМ показал, что фаза I не обладала двулучепреломлением и являлась оптически изотропной. По-видимому, она представляет собой сфалеритную модификацию ZnTe (s-ZnTe). Фаза II оказалась оптически анизотропной, периодически погасая при вращении в скрещенных николях. Вероятно, это может быть вюрцитная модификация ZnTe (w-ZnTe). Как видно из рис. 3, количество фазы II составляет ~ 25 —30 % общего количества препарата. Поэтому были основания полагать, что данная фаза будет отчетливо идентифицироваться с помощью РФА на фоне s-ZnTe.

В действительности РФА закаленных порошковых препаратов, синтезированных в условиях равновесия $S_{ZnTe}L_{(Zn)}V$ при температурах $T > 1290$ К, показал только следы пиков, отвечающих фазе w-ZnTe (закрашенные пики на рис. 4, а). Такая же картина наблюдалась и для препаратов, синтезированных в условиях равновесия $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$: фаза со структурой типа «вюрцит» была обнаружена в препаратах, закаленных от температур выше $T > 1369$ К (закрашенные пики на рис. 4, б). Объяснить полученную картину можно наличием сравнительно толстого слоя фазы s-ZnTe, покрывающего фазу w-ZnTe в результате полиморфного перехода в процессе закалки. Толстый слой s-ZnTe не позволяет получить хорошее дифракционное отражение от зерен w-ZnTe из-за малой глубины проникновения (~ 2 мкм [16]) рентгеновского излучения в препарат ZnTe.

Принимая во внимание конечную скорость закалки, а также тот факт, что фазовый переход «вюрцит—сфалерит» характеризуется низкими энергиями (для ZnS $\Delta H_{w-s} = 0,29$ кДж/моль [18], для CdSe $\Delta H_{w-s} = 0,5$ кДж/моль [19]), предположили, что пики, отвечающие фазе w-ZnTe на дифрактограм-

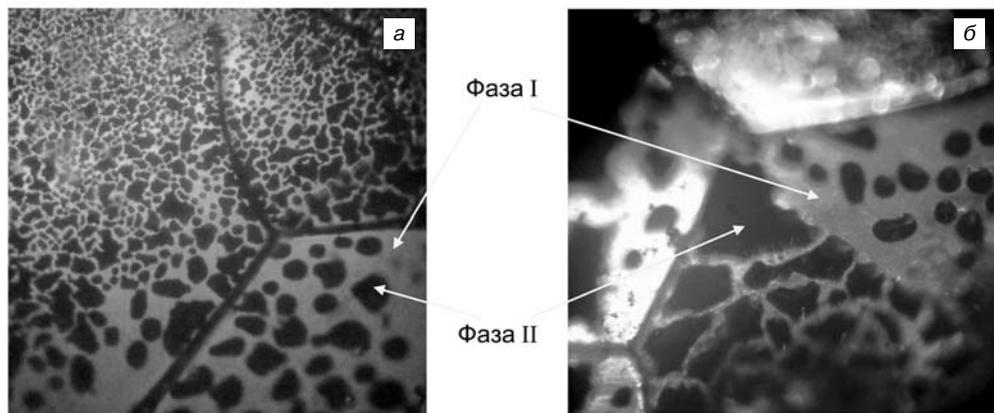


Рис. 3. Микрофотографии различных участков при различных увеличениях кристалла ZnTe, синтезированного при равновесии $S_{ZnTe}L_{(Te)}V$ и закаленного от 1430 К: а — $\times 50$; б — $\times 250$

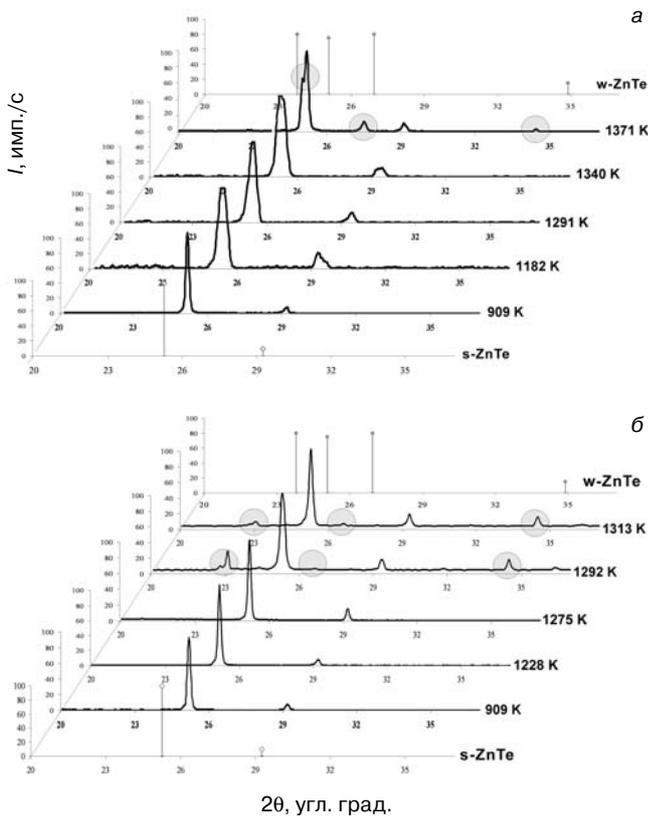


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошковых препаратов ZnTe, синтезированных в условиях равновесий $S_{ZnTeL_{(Zn)}}V$ (а) и $S_{ZnTeL_{(Te)}}V$ (б) и закаленных от различных температур, в сравнении с табличными значения по данным QDF-2

мах, указывают на существование высокотемпературной равновесной фазы w -ZnTe.

Учитывая все полученные данные, предположили вид области гомогенности теллурида цинка, представленный на рис. 5. В препаратах, обозначенных Δ , по данным РФА и ПОМ, были зафиксированы следы вюрцитной модификации. Согласно построенному фрагменту T - x -диаграммы системы Zn—Te, полиморфный переход «вюрцит—сфалерит» для теллурида цинка протекает со стороны избытка как металла, так и халькогена. При этом вблизи полиморфного перехода степень разупорядочения фазы s -ZnTe выше, чем фазы w -ZnTe.

Поверхностное окисление ZnTe

Как было отмечено выше, экспериментально установлено, что чем меньше количество сверхстехиометрического теллура содержит препарат, тем более интенсивно он окисляется. Такое нелогичное поведение можно объяснить, рассмотрев механизм растворения сверхстехиометрического Zn в ZnTe.

Согласно сделанным выше допущениям, нестехиометрический ZnTe может содержать следующие STD: V_{Zn}'' , V_{Zn}^{\times} , $(V_{Zn} V_{Zn})^{\times}$, V_{Te}^{\times} , $(V_{Te} V_{Te})^{\times}$. Кроме дефектов, образующихся по уравнениям (2)—(4) и (13)—(14),

одинарные вакансии в ZnTe также могут образовываться вследствие термического разупорядочения по реакции

$$"0" = V_{Te}^{\times} + V_{Zn}^{\times}, \quad (20)$$

При этом процесс поверхностного окисления может лимитироваться концентрацией V_{Te}^{\times} согласно реакции

$$V_{Te}^{\times} + O_s = O_{Te}^{\times}, \quad (21)$$

где O_s — атом кислорода на поверхности ZnTe; O_{Te}^{\times} — кислород в узле теллура в решетке ZnTe. Диффузия теллура на поверхность и кислорода в глубь кристалла может осуществляться по вакансиям в подрешетке теллура V_{Te}^{\times} , тогда как вакансии в подрешетке цинка V_{Zn}^{\times} для этого непригодны из-за размерного фактора: ионные радиусы соответствующих компонентов в решетке составляют 74 нм (Zn^{2+}), 221 нм (Te^{2-}), 140 нм (O^{2-}) [20].

В ZnTe, обогащенном теллуром, доминирующими дефектами являются нейтральные вакансии V_{Zn}^{\times} , $(V_{Zn} V_{Zn})^{\times}$ и дважды ионизованные вакансии V_{Zn}'' [6], в то время как концентрации V_{Te}^{\times} и $(V_{Te} V_{Te})^{\times}$ на порядки меньше. В стехиометрическом кристалле ZnTe, в соответствии с уравнением (20), концентрации V_{Te}^{\times} и V_{Zn}^{\times} равны и в принципе могут быть больше, чем в кристаллах, обогащенных теллуром. Следовательно, окисление стехиометрического кристалла по реакции (21) будет протекать легче, чем кристалла, обогащенного теллуром.

Диффузия кислорода в глубь кристалла ZnTe приводит к тому, что внутри кристалла кислород способен формировать более прочную связь Zn—O ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(ZnO) = -350,46$ кДж/моль [21]) по сравнению

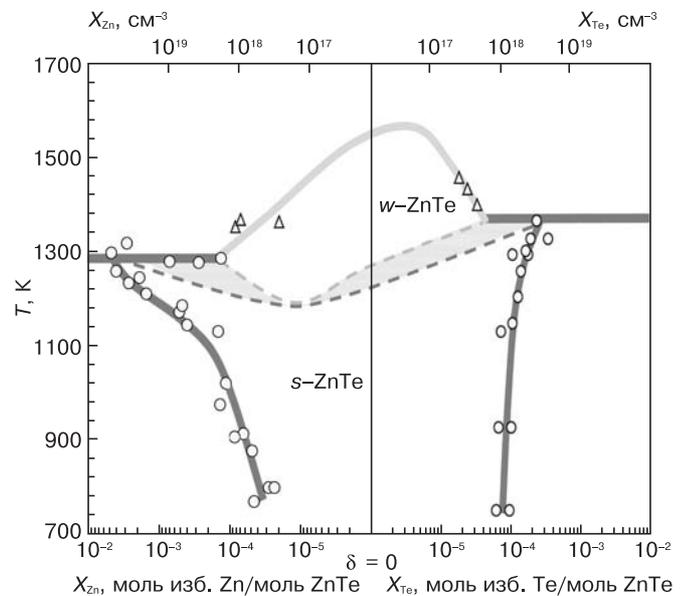


Рис. 5. Область гомогенности ZnTe и предполагаемая схема полиморфного перехода 3C → 2H: O, Δ — данные для s -ZnTe и w -ZnTe соответственно

со связью Zn—Te ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ZnTe}) = -119,8$ кДж/моль [22]). При этом теллур может вытесняться на поверхность в результате реакции замещения. При исследованиях нестехиометрии такая ситуация будет приводить к тому, что окисленный стехиометрический кристалл будет проявлять такие же свойства, как и кристалл с избытком теллура. Таким образом, именно незначительное поверхностное окисление могло приводить к некорректным результатам при исследовании растворимости цинка в ZnTe.

Заключение

Установлено, что отклонение от стехиометрии в ZnTe существенно зависит от степени поверхностного окисления препаратов. На неокисленных порошковых препаратах теллурида цинка показана возможность растворения избыточного относительно стехиометрии цинка в ZnTe в условиях равновесия $S_{\text{ZnTe}}L_{(\text{Zn})}V$ при температурах 765—1356 К. Установлено, что линия солидуса со стороны избытка цинка имеет ретроградный характер. Анализ полученных данных в рамках квазихимической модели дефектообразования показал, что преобладающими STD являются электронейтральные одиночные и двоянные вакансии в подрешетке теллура.

Со стороны избытка теллура область гомогенности ZnTe исследована в интервале температур 750—1455 К. Данные о концентрации сверхстехиометрического теллура для интервала температур 1200—1363 К согласуются с данными о концентрации ионизированных точечных дефектов, описанных в литературе. Во всем интервале температур полученные результаты могут быть хорошо описаны, если принять, что при растворении теллура в ZnTe формируются как нейтральные, так и ионизированные дефекты, предположительно в вакансиях в подрешетке цинка.

Для порошковых препаратов, закаленных от температур выше 1290 К, показано присутствие фазы ZnTe со структурой типа «вюрцит». Была предложена схема области гомогенности ZnTe с учетом полиморфного перехода «вюрцит—сфалерит», согласно которой данный фазовый переход протекает по перитектической реакции со стороны избытка обоих компонентов.

Библиографический список

1. **Sato, K.** ZnTe pure green light-emitting diodes fabricated by thermal diffusion / K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – N 214—215. – P. 1080—1084.

2. **Sato, K.** Recent developments in II—VI substrates / K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda // *Ibid.* – 1999. – N 197. – P. 413—422.

3. **Triboulet, R.** CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. – Oxford (OX2 8DP) : Elsevier Science, 2009.

4. **Крегер, Ф.** Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М. : Мир, 1969.

5. **Абызов, А. С.** Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения / А. С. Абызов, В. М. Ажажа, Л. Н. Давыдов, Г. П. Ковтун, В. Е. Кутный, А. В. Рыбка // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2004. – № 3. – С. 3—6.

6. **Smith, F. T. J.** A high temperature study of native defects in ZnTe / F. T. J. Smith // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – V. 32. – P. 2201—2209.

7. **Feltgen, T.** P—T—X—phase equilibrium studies in Zn—Te for crystal growth by the Markov method / T. Feltgen, J. H. Greenberg, A. N. Guskov, M. Fiederle, K. W. Benz // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – N 3. – P. 1241—1244.

8. **Guskov, V. N.** Thermodynamic principles of the synthesis of CdTe, ZnTe and CdZnTe solid solutions / V. N. Guskov, A. D. Izotov // *Inorganic Mater.* – 2008. – N 44. – P. 1409—1433.

9. **Геско, Е. Н.** Область гомогенности теллурида цинка / Е. Н. Геско, И. Х. Аветисов, Я. Л. Хариф // *Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Материаловедение халькогенидных полупроводников».* – Черновцы, ЧГУ, 1991. – С. 54.

10. **Пальванова, Н. В.** Нестехиометрия теллурида цинка / Н. В. Пальванова, А. Ю. Зиновьев, Л. В. Романенкова, И. Х. Аветисов // *III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах».* – Воронеж, 2006. – С. 596—599.

11. **Зломанов, В. П.** Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений / В. П. Зломанов // *Соровский образовательный журн.* – 2001. – № 5. – С. 29—35.

12. **Аветисов, И. Х.** Перспективы разработки методов определения отклонений от стехиометрии / И. Х. Аветисов // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* – 2008. – № 3. – С. 68—75

13. **Курбакова, Н. К.** Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия: дисс. ... канд. хим. наук / Н. К. Курбакова. – М., 1992. – 145 с.

14. **Shiozawa, L. R.** Research on improved II—VI compounds, final report / L. R. Shiozawa, J. M. Jost, G. A. Sullivan // *Contract AF 33(615)–2708.* – 1965–1968.

15. **Хариф, Я. Л.** Термодинамика и нестехиометрия халькогенидов свинца и кадмия / Я. Л. Хариф, П. В. Ковтненко, А. А. Майер // *Материаловедение полупроводников* / под ред. В. М. Глазова. – М. : Металлургия, 1992. – С. 247—272.

16. **Chiang, T. C.** Part of Landolt—Börnstein — group III condensed matter numerical data and functional relationships in science and technology / T. C. Chiang, F. J. Himpsel. – V. 23a. – Subv. A. – Koch Chapter – DOI 10.1007/10377019_28. – Book-DOI 10.1007/b35974.

17. **Миркин, Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Изд. Физ-матлит, 1961.

18. **Pankratz, L. B.** High temperature heat contents and entropies of two zinc sulfides and four solid solutions of zinc and iron sulfides / L. B. Pankratz, E. G. King // *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.* – 1965. – N 6708. – P. 1—8.

19. **Kulakov, M. P.** Solid state wurtzite—sphalerite transformation and phase boundaries in ZnSe—CdSe / M. P. Kulakov, I. V. Balyakina // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – N 113. – P. 653—658.

20. <http://www.webelements.com>

21. **Dean, J. A.** Lange's Handbook of Chemistry / J. A. Dean. – N. Y. : McGraw—Hill, 2002.

22. **Feutelais, Y.** A thermodynamic evaluation of the Te—Zn system / Y. Feutelais, A. Haloui, B. Legendre // *J. Phase Equilibria.* – 1997. – N 18. – P. 48.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Центр коллективного пользования научным оборудованием им. Д. И. Менделеева» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы».

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.318

ФОРМИРОВАНИЕ БИДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛАСТИНАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СТАЦИОНАРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ

© 2013 г. А. С. Быков, С. Г. Григорян, Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев,
И. В. Кубасов, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко
*Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»*

Предложен метод создания бидоменной структуры в пластинах монокристаллов ниобата лития, основанный на формировании стационарных тепловых потоков и, следовательно, стационарном распределении температуры, за счет поглощения светового излучения в предварительно «зачерненных» образцах. Из решения уравнения теплопроводности при наличии распределенного внутреннего источника тепла найдены условия, при которых формируется двухсторонний градиент температур, необходимый для создания доменов с разнонаправленными векторами поляризации. Показано, что положение междоменной границы определяется безразмерными параметрами, характеризующими условия теплоотвода и вхождения световых потоков с обеих сторон пластины. По предложенной методике получена бидоменная структура в пластинах монокристаллов ниобата лития с четко выраженной междоменной границей.

Ключевые слова: бидоменная структура, монокристалл ниобата лития, нагрев световым излучением, стационарные тепловые потоки, электромеханические актюаторы

Введение

В качестве рабочих элементов электромеханических актюаторов, предназначенных для позиционирования в нано- и микродиапазонах, используют, как правило, цилиндры, стержни и пластины из пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца (**PZT**) с незначительными добавками других металлов. Эти материалы обладают большими значениями продольных и поперечных пьезоэлектрических модулей, что позволяет осуществлять позиционирование при относительно низких управляющих напряжениях. Однако для них характерны большой гистерезис (от 15 % и более), невысокая температура Кюри и узкий температурный интервал применения, существенная зависимость пьезоэлектрических модулей от температуры и напряженности электрического поля, а также ползучесть и заметный эффект старения [1]. Альтернативой пьезокерамики могут быть рабочие элементы из монокристаллов, например, ниобата лития, у которых гистерезис пьезоэффекта практически отсутствует, а температура

Кюри превышает 1000 °С [2]. Вместе с тем значения пьезоэлектрических модулей как у ниобата лития, так и у других монокристаллических сегнетоэлектриков значительно меньше (как минимум на порядок), чем у пьезокерамики. Поэтому для создания сопоставимых продольных или поперечных деформаций требуется намного большая напряженность электрического поля.

Ранее [3] была высказана идея увеличить электромеханическую передачу рабочих элементов актюаторов за счет формирования бидоменной структуры в пластине ниобата лития, т. е. создавать биморфы и использовать их изгибную деформацию. Речь шла о создании бидоменной структуры в образцах относительно больших размеров: до 2 мм толщиной и несколько десятков миллиметров длиной. Такая задача является нетривиальной, технологически сложной и поэтому до настоящего времени не получила удовлетворительного решения.

В работах [4—7] было предложено несколько вариантов создания бидоменной структуры в пластинах монокристаллов ниобата лития, в

числе которых процесс электротермической высокотемпературной обработки объемных образцов в градиентном температурном поле [4], отжиг в неоднородном электрическом поле при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода [5], метод импульсного светового отжига [6]. Каждый из этих методов имеет свою область применения, а их общим недостатком является невозможность сформировать бидоменную структуру в пластине ниобата лития, имеющей геометрические размеры одновременно более 1 мм по толщине и более 15—20 мм по длине.

При охлаждении от температуры T , превышающей T_C (точка Кюри), до температуры ниже T_C формируется сегнетоэлектрическая фаза, вектор поляризации которой направлен в сторону понижения температуры [7]. Это означает, что создание неоднородного температурного поля с управляемым распределением температуры позволит получить структуру с разнонаправленными (навстречу друг другу или в разные стороны) векторами поляризации.

Ниже предложен метод создания бидоменной структуры, основанный на формировании стационарных тепловых потоков и, следовательно, стационарном распределении температуры за счет поглощения светового излучения в пластинах предварительно «зачерненных» монокристаллов ниобата лития.

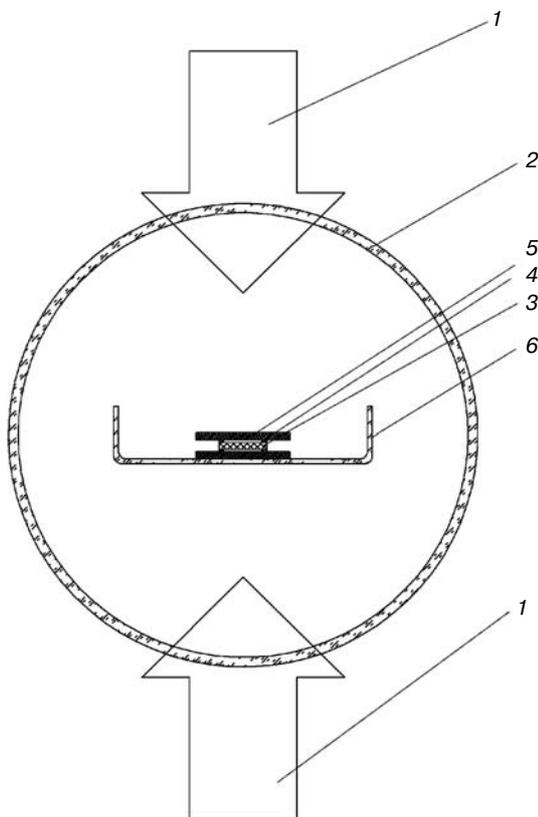


Рис. 1. Схема нагрева световым излучением: 1 — потоки света; 2 — кварцевая рабочая камера; 3 — сапфирированные пластины; 4 — сапфирированные бруски; 5 — образец (пластина) LiNbO_3 ; 6 — кварцевый держатель

Схема формирования температурных полей

Для создания температурных полей, способствующих управляемому неоднородному распределению температуры в пластине ниобата лития, использовали установку, позволяющую нагревать светом в атмосфере азота пластины толщиной до 2 мм. Образец ниобата лития помещали между стопами сапфирированных пластин, с помощью которых регулировали относительную мощность световых потоков, падающих сверху и снизу, за счет френелевского отражения (рис. 1).

Сапфирированные бруски толщиной $\approx 0,5$ мм, которые подкладывали между образцом и пластинами, предназначены для предотвращения эффекта нагрева контактного слоя. Степень нагрева пластины (образца) зависит от ее прозрачности. Для создания нужного коэффициента поглощения света пластину ниобата лития предварительно подвергали термообработке в атмосфере азота при температуре до 1000°C . Образующиеся при такой обработке центры окраски создают в ближней ИК- и в видимой области спектра коэффициент поглощения $\alpha \sim 10 \div 100 \text{ см}^{-1}$. Такой способ обеспечивает нагрев образца и распределение температуры по толщине только за счет выделения тепла внутри пластины.

Расчет распределения температуры по толщине пластины, поглощающей световое излучение: решение стационарной задачи

При характерных размерах пластин, подвергаемых тепловой обработке, $l/b \approx 5 \cdot 10^{-2}$ ($l = 10^{-1}$ см, $b \approx 2 \div 4$ см — толщина и ширина пластины соответственно), можно пренебречь краевыми эффектами и считать распределение температуры по толщине одномерным. Рассмотрим тонкую пластину, нагреваемую с обеих сторон светом от одного источника, мощность которого на входе в пластину ослабляется по-разному за счет сапфирированных пластин (см. рис. 1). Соответствующая схема представлена на рис. 2, где l — толщина пластины LiNbO_3 , координата x направлена вдоль оси, по которой световые потоки Φ_1 и Φ_2 входят в пластину в точках $x = 0$ и $x = l$. Тепло W ($\text{Вт}/\text{см}^3$), выделяемое в единице объема, будем считать распределенным по экспоненциальному закону с коэффициентом поглощения α :

$$W = \alpha (\Phi_1 e^{-\alpha x} + \Phi_2 e^{-\alpha l} e^{\alpha x}). \quad (1)$$

Стационарное дифференциальное уравнение теплопроводности, соответствующее источнику (1), имеет вид

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{\alpha}{\lambda} (\Phi_1 e^{-\alpha x} + \Phi_2 e^{-\alpha l} e^{\alpha x}) = 0. \quad (2)$$

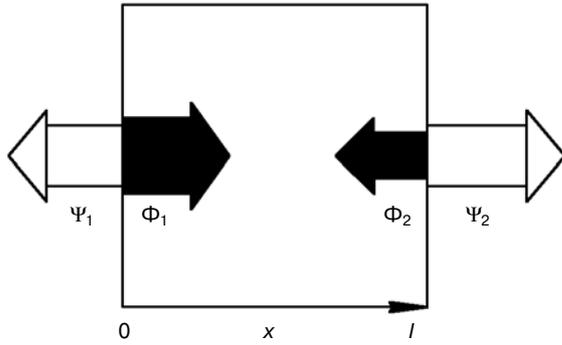


Рис. 2. Схема распределения световых и тепловых потоков в образце по толщине пластины, поглощающей световое излучение:
 Φ_1, Φ_2 — световые потоки входящие в пластину в точках $x = 0$ и l ; Ψ_1, Ψ_2 — тепловые потоки, выходящие из нее в точках $x = 0$ и l ; l — толщина пластины.
 Точки 0 и l соответствуют верхней и нижней плоскостям пластины (см. рис. 1).
 Отношения $\Phi_1/\Phi_2 = k$ и $\Psi_1/\Psi_2 = 1 - k$ можно изменять экспериментально независимо друг от друга

Будем считать, что мощности световых потоков на входе слева ($x = 0$) и справа ($x = l$) отличаются в k раз:

$$\Phi_2 = k\Phi_1. \quad (3)$$

Тогда уравнение (2) перепишем в виде

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{\alpha}{\lambda}\Phi_1(e^{-\alpha x} + ke^{-\alpha l}e^{\alpha x}) = 0. \quad (4)$$

Решение уравнение (4) имеет вид

$$T = -\frac{\Phi_1}{\alpha\lambda}e^{-\alpha x} - \frac{1}{\alpha\lambda}ke^{-\alpha l}e^{\alpha x} + \frac{\Phi_1}{\lambda}C_1x, \quad (5)$$

где C_1, C_2 не зависят от x . Поскольку граничные условия в точках $x = 0$ и l соответствуют потоку тепла, выходящему из пластины, нагретой сильнее окружающей среды, $T(x)$ имеет максимум в некоторой точке $0 < x_0 < l$, для которой справедливо соотношение

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\Phi_1}{\lambda}(e^{-\alpha x_0} - ke^{-\alpha l}e^{\alpha x_0} + C_1) = 0. \quad (6)$$

Таким образом, используя уравнение (6), в дальнейшем в качестве постоянной, соответствующей выражению (4), примем координату x_0 точки максимума, которая будет зависеть от граничных условий, накладываемых на (4). С учетом формулы (6) решение уравнения (4) примет вид

$$T = -\frac{\Phi_1}{\lambda}e^{-\alpha x} - \frac{1}{\alpha\lambda}k\Phi_1e^{-\alpha l}e^{\alpha x} + (ke^{-\alpha l}e^{\alpha x_0} - e^{-\alpha x_0})x + C_2. \quad (7)$$

Уравнение (7) содержит две постоянные, одна из которых выражается через x_0 . Вторая постоянная C_2 нам не понадобится, поскольку в данной постановке мы не решаем краевую задачу для дифференциального уравнения второго порядка и распределение температуры представляет интерес с точностью до

постоянной величины. Для определения координаты x_0 отметим, что плотности тепловых потоков, выходящих из пластины в точках 0 и l , в общем случае отличаются друг от друга. Для определенности примем, что поток, выходящий справа ($x = l$), больше, чем слева ($x = 0$), по каким-либо причинам (несимметричное расположение пластины, вынужденная или естественная конвекция и т. п.). Соответствующую связь между градиентами температуры можно записать как

$$\left|\frac{dT}{dx}\right|_l = \frac{1}{1-k_1} \left|\frac{dT}{dx}\right|_0, \quad (8)$$

где $k_1 < 1$. Подставив в (8) выражение (7) для $T(x)$, получим уравнение для определения x_0 :

$$k + e^{-\alpha l} + ke^{-\alpha l}e^{\alpha x_0} - e^{-\alpha x_0} = (1-k_1)(k + e^{-\alpha x_0} - e^{-\alpha l} - ke^{-\alpha l}e^{\alpha x_0}). \quad (9)$$

При $k_1 = 0$ получим равенство тепловых потоков, а при $k = 1$ — равенство световых потоков в точках 0, l . Для определения x_0 рассмотрим случай сильного поглощения света $\alpha l \gg 1$, который реализуется при условиях $\alpha \geq 10^2 \text{ см}^{-1}$, $l \geq 10^{-1} \text{ см}$, характерных для описанных ниже технологических параметров. Поскольку

$$e^{-\alpha l}e^{\alpha x_0} = \left[e^{\alpha l \left(1 - \frac{x_0}{l}\right)} \right]^{-1} \ll 1 \text{ при } 0 < \frac{x_0}{l} < \frac{1}{2};$$

$$e^{-\alpha l} \ll 1,$$

то уравнение (9) перепишем в виде

$$(2 - k_1)e^{-\alpha x_0} + k(1 - k_1) - 1 = 0. \quad (10)$$

При $k_1 \ll 1$ (выходящие потоки тепла слабо отличаются друг от друга), $k \ll 1$ (освещение сильно неравномерно) получим в первом порядке по k_1 и k

$$\alpha x_0 = \ln 2 - \frac{1}{2}k_1 + k. \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что при увеличении теплового потока, выходящего справа, точка x_0 смещается влево (x_0 уменьшается с ростом k_1). Увеличение светового потока, входящего справа приводит к смещению точки x_0 влево (рис. 3). Таким образом, меняя относительные условия теплоотвода (k_1) и вхождения световых потоков (k) с обеих сторон, можно сдвигать точку максимума x_0 влево или вправо. Перепад температур происходит в основном на участке x_0l , удовлетворяя условию $[T(x_0) - T(0)] \times [T(x_0) - T(l)]^{-1} \ll 1$. Для уточнения физического смысла величины k_1 рассмотрим относительную разность тепловых потоков Ψ_1 и Ψ_2 , выходящих слева и справа (см. рис. 2):

$$\Delta = \frac{|\Psi_2| - |\Psi_1|}{|\Psi_1| + |\Psi_2|} = \frac{1}{2}k_1, \quad (12)$$

при $k_1 \ll 1$. Таким образом, $1/2k_1$ равно отношению разности тепловых потоков, покидающих пластину слева и справа, к суммарному потоку, выходящему из пластины. Для оценки k_1 рассмотрим условия теплообмена в точках $x = 0$ и $x = l$. Характерный градиент температуры вдоль оси x внутри пластины не должен превышать 200 К/см , иначе это может привести к механическим повреждениям. Поток тепла внутри пластины $\Psi_{\text{пл}}$, обеспечиваемый этим градиентом, равен

$$\Psi_{\text{пл}} = \lambda_{\text{LiNbO}_3} \frac{\Delta T}{\Delta x} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^2 \frac{\text{Вт} \cdot \text{К}}{\text{см} \cdot \text{К} \cdot \text{см}} = 10 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2},$$

где $\lambda_{\text{LiNbO}_3} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$ — коэффициент теплопроводности LiNbO_3 ; $\Delta T/\Delta x \approx 200 \text{ К/см}$ — характерный градиент температуры в пластине. Это количество тепла должно отводиться от образца излучением и теплопроводностью. Проведем оценки соответствующих потоков тепла по обоим механизмам

$$\Psi_{\text{изл}} = \sigma T_0^4 = 6 \cdot 10^{-12} \cdot 1400^4 \frac{\text{Дж} \cdot \text{К}^4}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4} \approx 20 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2};$$

$$\Psi_T = \Delta T \left(\frac{l_{\text{а.з.}}}{\lambda_{\text{а.з.}}} + \frac{l_i}{\lambda_i} \right)^{-1} < \Delta T \frac{\lambda_{\text{а.з.}}}{l_{\text{а.з.}}} = \frac{10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}} \frac{\text{К} \cdot \text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{см} \cdot \text{К}} = 2 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2},$$

где $\Psi_{\text{изл}}$, Ψ_T — плотности потоков тепла, отводимых излучением и теплопроводностью, $\sigma = 6 \times 10^{-12} \text{ Дж/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4)$ — постоянная Стефана—Больцмана, $\Delta T = 10^3 \text{ К}$ — характерный перепад температур между образцом и внешней поверхностью кварцевой трубки (см. рис. 1), имеющей комнатную температуру; $l_{\text{а.з.}} = 0,1 \text{ см}$ — зазор (атмосфера азота) между первой отражательной пластиной и образцом; l_i/λ_i — отношение толщин сапфировых пластин к коэффициенту теплопроводности сапфира (см. рис. 1), $T_0 = 1400 \text{ К}$ — характерная температура пластины (порядка $T_C \text{ LiNbO}_3$), $\lambda_{\text{а.з.}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$ — коэф-

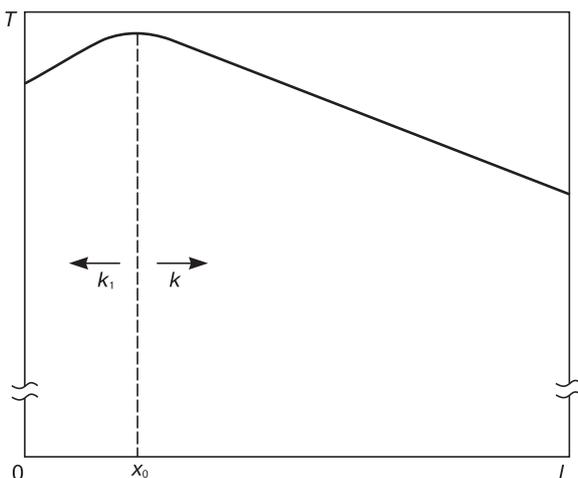


Рис. 3. Распределение температуры T по толщине пластины

фициент теплопроводности азота при атмосферном давлении. Поскольку $\Psi_{\text{пл}} \approx \Psi_{\text{изл}} \gg \Psi_T$, то при оценках тепловых потоков, выходящих из образца, теплопроводностью можно пренебречь.

Переходя непосредственно к оценке k_1 , имеем из выражения (12):

$$\frac{1}{2}k_1 = \frac{\sigma(T_0 + \Delta T)^4 - \sigma T_0^4}{\sigma(T_0 + \Delta T)^4} \approx 2 \frac{\Delta T}{T_0},$$

где ΔT — разность температур в точках $x = 0$ и l ; $\Delta T = (\Delta T/\Delta x) \cdot \Delta x \approx 2 \cdot 10 \text{ К}$; $T_0 = 1400 \text{ К}$.

Откуда

$$k_1 = 4 \frac{\Delta T}{T_0} \leq 6 \cdot 10^{-2}. \tag{13}$$

Влияние граничных условий на профиль распределения температуры. Выше (см. уравнение (11)) было показано, что при малой относительной разности тепловых потоков можно управлять профилем распределения температуры по толщине пластины, меняя k_1 . Зависимость x_0 от соотношения тепловых потоков слева и справа имеет место и в общем случае. Используя стационарное уравнение теплопроводности с произвольным источником тепла, можно легко показать, что увеличение потока тепла, выходящего слева, происходит за счет сдвига точки x_0 вправо, обеспечивающего уменьшение потока, выходящего справа. Таким образом, выводы, сделанные ранее (11) относительно управления точкой x_0 (см. рис. 3), справедливы для произвольного стационарного распределения температуры, создаваемого внутренним источником.

Несимметричный нагрев. Для технологии представляет интерес полностью односторонний нагрев пластины ($k = 0$), достигаемый сильным ослаблением (или полным отсутствием) светового потока, входящего в точке $x = l$. Пренебрегая разницей выходящих тепловых потоков на края ($k_1 \ll 1$, см. выражение (13)), получим из уравнения (9) при $k_1 = 0$, $k = 0$

$$e^{-\alpha x_0} = \frac{1}{2}(1 + e^{-\alpha l}). \tag{14}$$

Переходя к безразмерным переменным, имеем

$$M = \ln 2 - \ln(1 + e^{-L}), \tag{15}$$

где $M = x_0 \alpha$, $L = l \alpha$ — безразмерные координата точки максимума и толщина образца, измеренные в единицах α^{-1} .

Из формулы (15) получается асимптотическое поведение $M(L)$ в условиях асимметричного нагрева и симметричного теплоотвода

$$M = x_0 \alpha = \frac{1}{2} L = \frac{1}{2} l \alpha,$$

при $L \ll 1$; $M = \ln 2$, при $L \gg 1$. \tag{16}

Первое из двух равенств системы (16) означает, что при слабом поглощении максимум находится по середине пластины, а второе — что при сильном поглощении $x_0 l^{-1} = (\alpha l)^{-1} \ln 2 \ll 1$ максимум смещается к началу координат.

Оценка градиента температуры на краях пластины по заданному световому потоку. Поскольку основным инструментом для создания бидоменной структуры служит градиент температуры, то представляет интерес его оценка. На входе ($x = 0$) и выходе светового излучения ($x = l$) из пластины получим, используя формулу (7),

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Phi_1}{\lambda} (e^{-\alpha x} - e^{-\alpha x_0}). \quad (17)$$

При $x = 0$, $\Phi_1 = 20 \text{ Вт/см}^2$, $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$, $l = 10^{-1} \text{ см}$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ имеем из уравнений (16) и (17) для сильного поглощения $L = \lambda l = 10 \gg 1$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_0 = \frac{20}{5 \cdot 10^{-2}} (1 - e^{-\ln 2}) = \frac{1}{2} \Phi_1 \lambda^{-1} = 200 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_l = \frac{1}{2} \frac{\Phi_1}{\lambda}. \quad (18)$$

Заметим, что сумма тепловых потоков, выходящих слева и справа, равна световому потоку на входе:

$$\Phi_1 = \lambda \left. \frac{dT}{dX} \right|_0 + \lambda \left. \frac{dT}{dX} \right|_l. \quad (19)$$

Для слабого поглощения ($\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$, $l = 10^{-1} \text{ см}$) получим из уравнений (16) и (17) при $x = 0$ и $M = 1/2L = x_0 \alpha = 5 \cdot 10^{-2}$, $\Phi_1 = 20 \text{ Вт/см}^2$:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_0 = \frac{\Phi_1}{\lambda} \left(1 - e^{-\frac{1}{2}L} \right) \approx \frac{1}{2} \Phi_1 L = 20 \text{ К} \cdot \text{см}^{-2} \quad (20)$$

При $x = l$ и $L \ll 1$ имеем

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_l = \left| \frac{\Phi_1}{\lambda} \left(e^{-L} - e^{-\frac{1}{2}L} \right) \right| = \frac{1}{2} \Phi_1 L. \quad (21)$$

Суммарный поток тепловой энергии выходящей из пластины, гораздо меньше потока световой энергии Φ_1 , входящей в нее:

$$\lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_0 + \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_l = \Phi_1 L \ll \Phi_1. \quad (22)$$

Распределение температуры по толщине пластины при сильном поглощении. В данной постановке абсолютное значение температуры не может быть определено, поэтому определим только разность температур между точками $x = 0$, $x = x_0$ и $x = l$.

Из формулы (7) имеем при $k = 0$ (излучение вводится только в точке $x = 0$)

$$T(0) = -\frac{\Phi_1}{\lambda \alpha} + C_2;$$

$$T(x_0) = -\frac{\Phi_1}{\lambda \alpha} e^{-\alpha x_0} - \frac{\Phi_1 x_0}{\lambda} e^{-\alpha x_0} + C_2; \quad (23)$$

$$T(l) = -\frac{\Phi_1}{\lambda \alpha} e^{-\alpha l} - \frac{\Phi_1 l}{\lambda} e^{-\alpha x_0} + C_2.$$

Используя асимптотические соотношения (16), получим при $\alpha l \gg 1$, $\alpha x_0 = \ln 2 \approx 0,69$, $e^{-\alpha x_0} = 1/2$

$$T(x_0) - T(0) = -\frac{\Phi_1}{\lambda \alpha} \left[e^{-\alpha x_0} (1 + \alpha x_0) - 1 \right] =$$

$$= -\frac{\Phi_1}{\lambda \alpha} \left[\frac{1}{2} (1 + \ln 2) - 1 \right] = 0,16 \frac{\Phi_1}{\lambda \alpha};$$

$$T(x_0) - T(l) = \frac{1}{2} \frac{\Phi_1 l}{\lambda}; \quad (24)$$

$$T(0) - T(l) = \frac{1}{2} \frac{\Phi_1 l}{\lambda}.$$

Перейдя к численным оценкам по системе уравнений (24), получим при $\Phi_1 = 20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $l = 10^{-1} \text{ см}$, $\lambda = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$, $\alpha l \gg 1$, $T(x_0) - T(0) = 20 \text{ К}$.

При такой разнице температур можно пользоваться приближением $k_1 \ll 1$ (13). На рис. 3 схематично представлено распределение температуры в пластине при $\alpha l \gg 1$, $k = 0$. Разница температур между точками x_0 и 0 значительно меньше, чем для точек x_0 и l . Действительно,

$$[T(x_0) - T(0)][T(x_0) - T(l)]^{-1} = 0,16(0,5\alpha l)^{-1} \ll 1.$$

Абсолютные значения $T(x_0)$ и $T(l)$ составляют порядка 1000 К и отличаются друг от друга на несколько десятков градусов.

Создание доменной структуры с заданными направлениями векторов поляризации. Для создания структуры с направленными навстречу друг другу векторами поляризации удобно использовать асимметричный нагрев ($k = 0$) с симметричными условиями потери тепла на границе ($k_1 = 0$) (см. выражение (11)). Зависимость темпа нагрева в единицах мощности (температуры) от времени представлена на рис. 4.

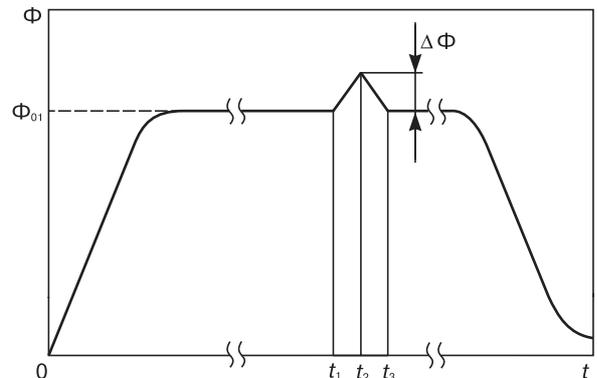


Рис. 4. Зависимость мощности освещения (нагрева) Φ от времени t

Отношение $\Delta\Phi/\Phi_1 \leq 2\div 3\%$ (где $\Delta\Phi$ — приращение мощности) подбирается экспериментально таким образом, чтобы в момент времени t_2 температура Кюри T_C находилась в точке b (рис. 5). При $\Phi_1 = \Phi_{01}$ в момент времени $t = t_1$ максимальная температура образца (пластины) в точке x_0 равна температуре Кюри.

При медленном нагреве пластины (понятие медленный и быстрый нагрев уточнены ниже) в некоторый момент ее максимальная температура равна T_C

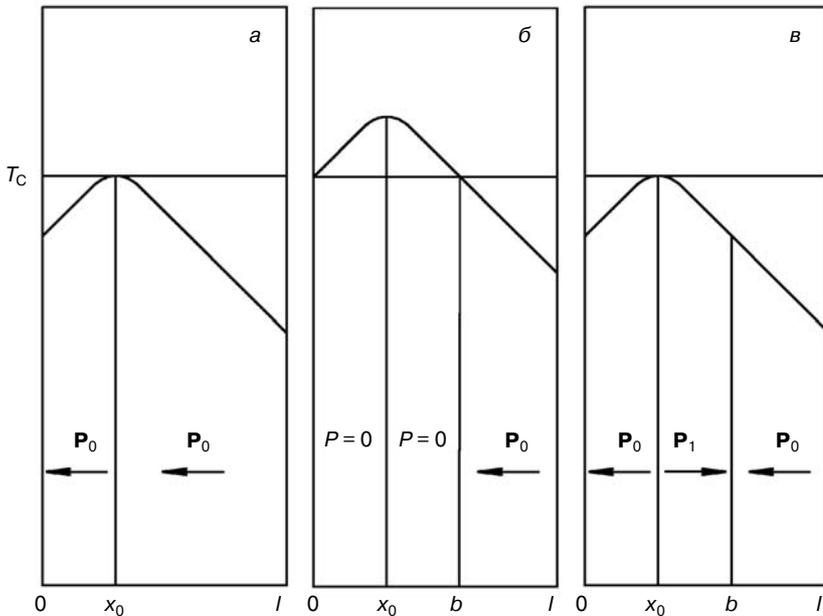


Рис. 5. Получение разнонаправленных векторов поляризации \mathbf{P} изменением температуры в соответствии с рис. 4:
 а — $T < T_C$ (рис. 6), $t < t_1$; $P = P_0$ при $0 < x < l$;
 б — $T > T_C$ (рис. 6), $t = t_2$; $P = 0$ при $0 < x < b$; $P = P_0$; $T < T_C$ при $b < x < l$;
 в — $T < T_C$ (рис. 6), $t = t_3$; $P = P_0$ при $0 < x < x_0$ и $b < x < l$, $P = P_1$ при $x_0 < x < b$

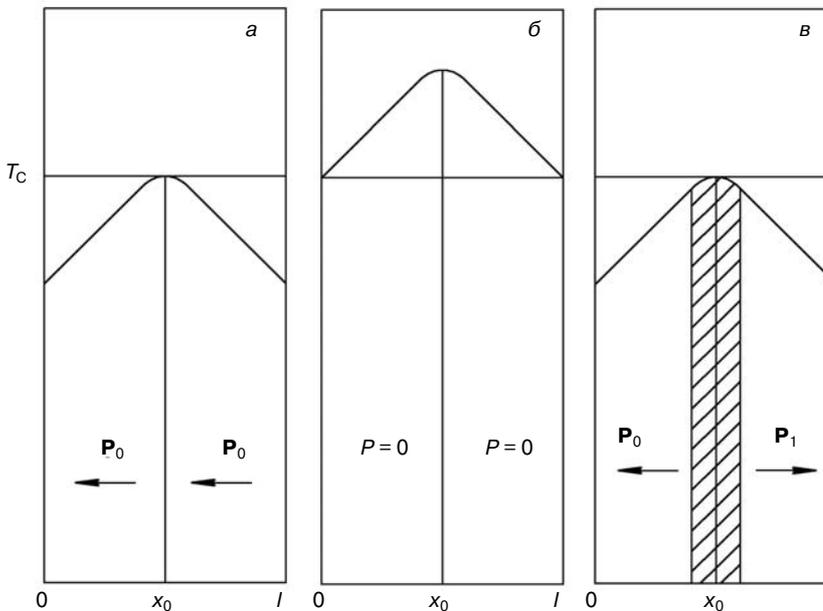


Рис. 6. Получение симметричной структуры:
 а — при $t < t_1$ (см. рис. 4) $T \leq T_C$, $P = P_0$ при $0 < x < l$;
 б — при $t = t_2$; $T \geq T_C$; $P = 0$ при $0 < x < l$;
 в — $t < t_1$; $T \leq T_C$; $P = P_0$ при $0 < x < x_0$; $P = P_1 - P_0$ при $x_0 < x < l$

(см. рис. 4 и 5). Дальнейшее нагревание и охлаждение по схеме рис. 4 приводят к структуре, показанной на рис. 5, с векторами поляризации, направленными навстречу друг другу. Изменение направления вектора поляризации \mathbf{P}_s обусловлено направленностью вновь возникающего вектора в сторону уменьшения температуры. Толщина участка (см. рис. 3 и 5) $0x_0 \ll l$, что следует из системы уравнений (16) при $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$, $l = 10^{-1} \text{ см}$. В результате основная часть пластины (в пренебрежении участком $0x_0$, на рис. 5) состоит из двух областей: x_0b и bl с разнонаправленными векторами поляризации \mathbf{P}_s . Положение точки b подбирается экспериментально, варьированием интервалов (t_1, t_2) и (t_2, t_3) (см. рис. 4).

Распределения температуры, представленные на рис. 5, предполагают медленный нагрев в интервале $t_1 < t < t_3$ (см. рис. 4), при котором в каждый момент успевает установиться стационарная картина. Действительно, можно оценить критерий Фурье F_0 [8], характеризующий процессы нагрева и охлаждения за время $\Delta t = t_3 - t_1$;

$$F_0 = \frac{a\Delta t}{l^2} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{(10^{-1})^2} = 9 \gg 1,$$

где $a = 9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ — коэффициент температуропроводности LiNbO_3 ; $\Delta t = 10 \text{ с}$; $l = 10^{-1} \text{ см}$.

Таким образом, время внешнего воздействия Δt больше времени перестройки тепловой картины внутри системы (выполняется условие медленного нагрева и охлаждения), что обеспечивает стационарность распределения температуры. Для изменения направления векторов поляризации на противоположные следует предварительно (до момента t_1 , см. рис. 4—6) получить температурное распределение, соответствующее одинаковому нагреву с обоих концов пластины $k = 1$ (симметричный нагрев). Дальнейший нагрев и охлаждение по схеме рис. 4 приведут к структуре, показанной на рис. 6. Поскольку в точке $x_0 (dT/dx) = 0$, то в некоторой ее окрестности граница между областями с разнонаправленными \mathbf{P}_s будет размыта в зависимости от dT/dx , что требует дополнительного теоретического и экспериментального исследования.

Создание пластины с заданным соотношением $0x_0$ и x_0h возможно осуществлением изменения степени асимметрии охлаждения путем не-

симметричного обдува или варьированием тепловых сопротивлений для потоков, выходящих сверху и снизу, а также регулируя асимметрию нагрева за счет изменения условий отражения с обеих сторон (см. уравнение (11)).

На рис. 7 представлена бидоменная структура в пластине монокристалла ниобата лития, полученная ассиметричным стационарным нагревом (см. рис. 4). Экспериментальные результаты соответствуют выполненным расчетам. Ширина междоменной границы не превышает 10 мкм.

Заключение

Предложен метод формирования бидоменной структуры за счет поглощения световых потоков в объеме предварительно зачерненных образцов монокристаллов сегнетоэлектриков. Рассчитаны условия, при которых формируется двухсторонний градиент температур, необходимый для создания доменов с разнонаправленными векторами поляризации. Положение междоменной границы определяется безразмерными параметрами, характеризующими условия теплоотвода (k_1) и вхождения световых потоков (k) с обеих сторон пластины. В частности, при сильном поглощении ($x_0 l^{-1} = (\alpha l)^{-1} \ln 2 \ll 1$), симметричном теплоотводе ($k_1 = 0$) и ассиметричном нагреве ($k = 0$) бидоменная граница смещается к одной из поверхностей монокристаллической пластины. Определены условия, при которых бидоменная граница формируется в центре образца.

Разработанным методом получены бидоменные структуры в пластинах монокристаллов ниобата лития с четко выраженной междоменной границей, ширина которой не превышает 10 мкм.

Метод не накладывает ограничений на площадь междоменной границы, толщина образцов монокристаллов может достигать 2 мм. Предложенный метод применим для широкого класса монокристаллических сегнетоэлектриков.

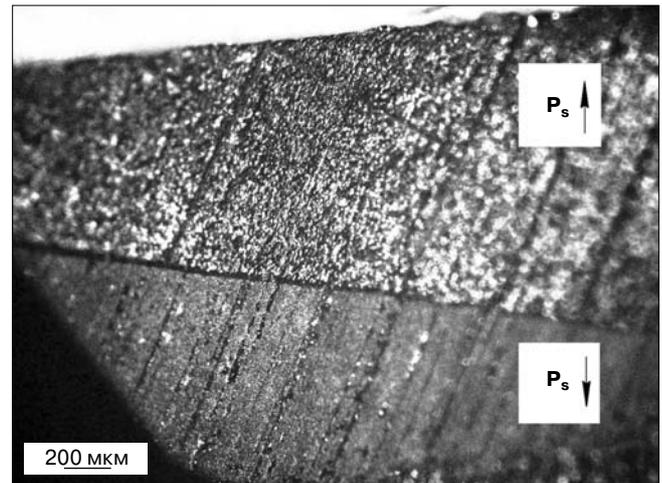


Рис. 7. Бидоменная структура в пластине монокристалла ниобата лития, полученная ассиметричным стационарным нагревом. P_s — вектор поляризации домена

Библиографический список

1. Lines, M. E. Principles and applications of ferroelectrics and related materials / M. E. Lines, A. M. Glass. — Oxford: Oxford University Press, 1977. — P. 680.
2. Nassau, K. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals / K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Lopolcono // J. Phys. Chem. Solids. — 1966. — V. 27. — P. 989—996.
3. Antipov, V. V. Application of piezoelectric monocrystals devices of exact positioning of probe microscopes / V. V. Antipov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko // 4-th Int. Conf. Solid State Crystall. Book of Abstr. — Zakopane (Poland), 2004. — P. B-53.
4. 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, N 1. — P. 65—72.
5. Антипов, В. В. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристалла ниобата лития электротермическим методом / В. В. Антипов, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2008. — № 3. — С. 18—22.
6. Антипов, В. В. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристалла ниобата лития методом импульсного светового отжига / В. В. Антипов, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко // Там же. — 2009. — № 3. — С. 23—26.
7. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики / А. А. Блистанов. — М.: МИСиС, 2000. — 431 с.
8. Гухман, А. А. Введение в теорию подобия / А. А. Гухман. — М.: Высш. школа, 1973. — 296 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (контракт №14.513.12.0005).

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007—2013 годы».

УДК 621.318

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ЗАГОТОВОК НА ИХ ОСНОВЕ СТАНДАРТНЫМИ ОБРАЗЦАМИ ПРЕДПРИЯТИЯ

© 2013 г. М. Б. Быкова, Ж. А. Гореева, И. С. Диденко,
Н. С. Козлова, В. В. Сидорин*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
*МГТУ МИРЭА

Эффективность метрологического контроля, а в итоге достоверность получаемых результатов напрямую связаны с уровнем обеспечения лаборатории стандартными образцами (СО). В области измерений параметров оптических монокристаллов и заготовок на их основе существует дефицит государственных стандартных образцов, а также промышленно производимых стандартных образцов. Поэтому для данной области исследований целесообразно и эффективно разрабатывать и применять стандартные образцы предприятия (СОП). Рассмотрен опыт разработки и применения стандартных образцов предприятия, предназначенных для контроля стабильности и обеспечения прослеживаемости измерений параметров оптических монокристаллов и заготовок на их основе, в аккредитованной межфакультетской учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Ключевые слова: стандартный образец, прослеживаемость, обеспечение единства измерений, испытательная лаборатория, методика измерений, оптические свойства, монокристаллы.

Введение

В настоящее время в научных и испытательных лабораториях используют сложное высокоточное оборудование. Для метрологически корректных измерений и дальнейшей достоверной интерпретации полученных результатов необходимо наличие следующего:

- поверенного или калиброванного оборудования;
- стандартных образцов;
- аттестованных методик измерений.

Ниже рассмотрены вопросы разработки и применения стандартных образцов в аккредитованной испытательной лаборатории.

Роль стандартных образцов для обеспечения единства измерений, метрологической прослеживаемости, сопоставимости результатов измерений в испытательных лабораториях трудно переоценить. Эффективность метрологического контроля, а в итоге достоверность получаемых результатов напрямую связаны с уровнем обеспечения лабораторий стандартными образцами. Важное значение имеет и обоснованность методических приемов (способов) применения стандартных образцов.

Развитие лазерной техники и телекоммуникационных систем определяется возможностями тех материалов, на основе которых создаются квантовые генераторы, системы управления лазерным лучом, приборы микро- и акустоэлектро-

ники. Одной из важнейших групп таких материалов являются оптические монокристаллы.

Применение монокристаллов в квантовой, акусто-, микро- и наноэлектронике обуславливает целый ряд жестких требований как к самим кристаллам, так и к кристаллическим элементам. Однако в настоящее время методики определения важнейших параметров этих материалов в большинстве не аттестованы, что не позволяет проводить обоснованно достоверные испытания кристаллических элементов.

При аттестации методик измерений необходимо доказать возможность получения достоверных результатов измерений и обеспечить прослеживаемость результатов измерений до эталонов в соответствии с требованиями Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» [1]. Прослеживаемость — свойство эталона единицы величины или средства измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки/калибровки средств измерений [1]. Для этих целей используют стандартные образцы.

Стандартный образец (стандартный образец состава или свойств вещества (материала)) — средство измерений в виде определенного количества вещества или материала, предназначенное для воспроизведе-

дения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества (материала), значения которых установлены в результате метрологической аттестации, используемое для передачи размера единицы при поверке/калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик выполнения измерений и утвержденное в качестве стандартного образца в установленном порядке [2].

Стандартные образцы, в зависимости от их уровня признания (утверждения) и области применения, подразделяются на следующие категории [2]:

- межгосударственные стандартные образцы (МСО);
- государственные (национальные) стандартные образцы (ГСО);
- отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятия.

Стандартный образец предприятия (СОП) — стандартный образец, утвержденный руководителем предприятия (организации) и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов (НД) предприятия (организации), утвердившего СО [2].

В НИТУ «МИСиС» более десяти лет действует межкафедральная учебно-испытательная лаборатория полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ), область аккредитации которой включает в себя определение свойств оптических материалов и заготовок на их основе, а также измерение геометрических размеров заготовок.

Основными объектами испытаний ИЛМЗ в соответствии с областью аккредитации являются: оптические материалы, используемые для генерации и преобразования лазерного излучения и проходной оптики, акустооптические материалы, заготовки для электрооптических элементов, заготовки в виде пластин для изделий микро- и нанoeлектроники.

Область аккредитации ИЛМЗ, используемые методики измерений, дефицит государственных стандартных образцов, а также промышленно производимых стандартных образцов для данной области исследований обуславливают необходимость разработки и аттестации СОП.

Общие требования к СОП — их аттестуемые характеристики должны быть проанализированы независимыми методами, стабильны во времени, устойчивы

к воздействию окружающей среды, однородны, прослеживаемы до эталонов. Конкретные требования к каждому СОП при разработке устанавливаются в техническом задании на СОП.

Цели применения стандартных образцов предприятия в испытательной лаборатории

Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений со следующими целями [2]:

- поверка/калибровка, градуировка средств измерений, а также контроль метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- метрологическая аттестация методик измерений (МВИ);
- контроль погрешностей МВИ в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля;
- прослеживаемость и обеспечение единства измерений;
- контроль стабильности и точности результатов измерений (в соответствии с алгоритмами, установленными в методиках измерений [2] с применением контрольных карт Шухарта [3]);

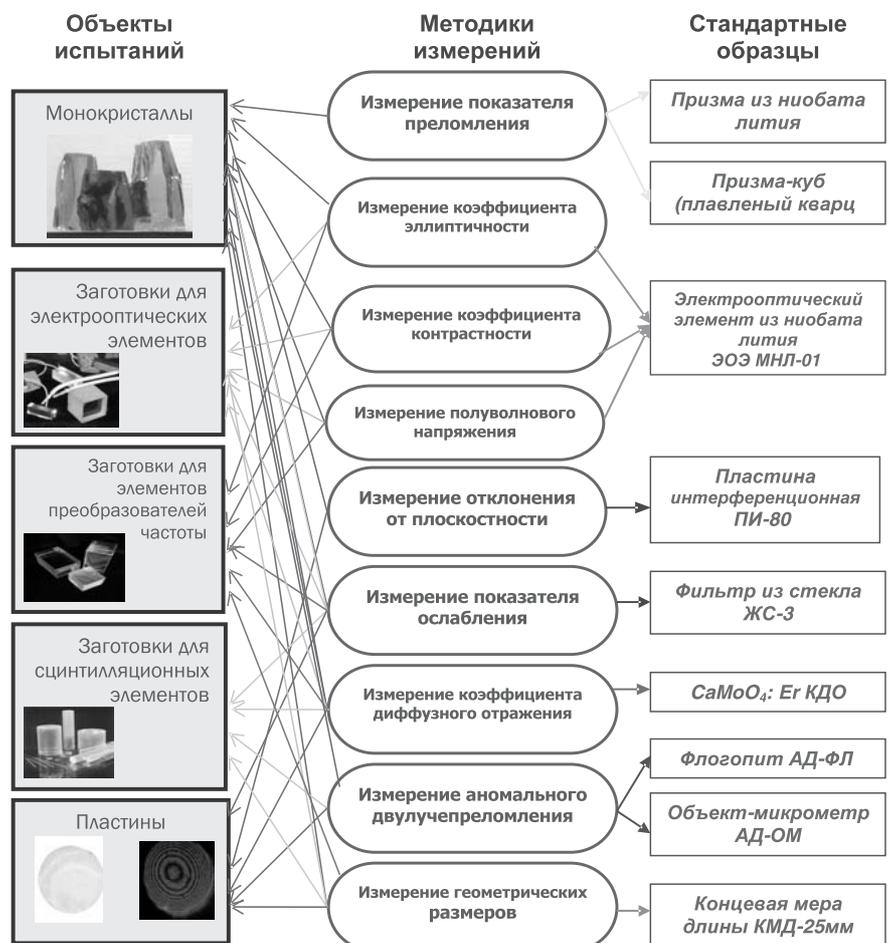


Рис. 1. Обеспеченность МВИ ИЛМЗ стандартными образцами предприятия

- разработка новых МВИ;
- решение спорных вопросов при возникновении претензий заказчиков к результатам измерений.

Результаты и их обсуждение

Порядок разработки и метрологической аттестации СОП в НИТУ «МИСиС» полностью соответствует требованиям ГОСТ 8.315–97 [2] и к проведению испытаний по установлению метрологических характеристик СОП: статистическая обработка полученных данных в соответствии с Р 50.2.058–2007 [4], составление отчета об установлении аттестованного значения и исчислении составляющих неопределенности аттестованного значения СОП, утверждение СОП руководством организации и регистрация во внутреннем реестре ИЛМЗ.

С целью обеспечения прослеживаемости результатов измерений все СОП проходят первичную аттестацию в компетентных организациях Росстандарта РФ.

Методики измерений, используемые в ИЛМЗ, представлены на рис. 1. Для обеспечения достоверности и контроля стабильности измерений, проводимых в ИЛМЗ, разработаны СОП для всех методик. В связи с необходимостью прослеживаемости единиц измерения аттестованной характеристики для ряда методик были разработаны несколько СОП. Обеспеченность МВИ ИЛМЗ стандартными образцами предприятия также представлена на рис. 1.

Многолетний опыт работы со стандартными образцами позволил оценить стабильность параметров СОП во времени. При оценивании срока годности СОП необходимо проводить измерения в течение периода времени, равного половине предполагаемого срока годности. Таким образом, при установлении факта стабильности аттестуемой характеристики образцов в течении 10 лет, срок годности СОП определяется как $T = 20$ лет.

В качестве примера приведены данные по шести из двенадцати СОП, используемых в ИЛМЗ.

1. Для методик по измерению электрооптических параметров (статическое полуволновое напряжение (ПН), коэффициент эллиптичности (КЭ) и коэффициент контрастности (КК)) пучка лазерного излучения, прошедшего через оптический элемент, применяется один и тот же СОП (СОП МНЛ–01) — электрооптический элемент из ниобата лития (LiNbO_3).

СОП МНЛ–01 представляет собой кристаллический элемент из метаниобата лития с просветляющими покрытиями на входной и выходной гранях, снабженный электродами, выводами, залитый компаундом (см. рис. 1) в соответствии с техническими условиями 3.975.045 ТУ.

Сегнетоэлектрические монокристаллы LiNbO_3 , обладая уникальными фотоупругими, пьезоэлек-

трическими, высокими нелинейно–оптическими характеристиками в комбинации с хорошими механическими свойствами, широким диапазоном пропускания и химической стабильностью, используются в современной электрооптике в лазерах для генерации второй гармоники, в качестве электрооптических элементов для затворов и других устройств управления лазерным лучом. С помощью электрооптического элемента МНЛ–01 можно определять несколько электрооптических характеристик, что и позволило использовать один СОП для трех МВИ.

2. Для методики измерения показателя преломления в видимой области спектра гониометрическим методом (МВИ ПП/99) были разработаны два СОП. Необходимость использования двух СОП для данной методики связана со спецификой измерений показателя преломления гониометрическим методом. Гониометрический метод основан на измерении углов (преломляющего угла призмы Θ и угла наименьшего отклонения ϵ_λ), а показатель преломления $n(\lambda)$ определяется косвенным путем по формуле

$$n(\lambda) = \frac{\sin \frac{\Theta + \epsilon_\lambda}{2}}{\sin \frac{\Theta}{2}}.$$

Следовательно, основными измеряемыми характеристиками являются углы.

Стандартный образец предприятия показателя преломления (СОП ПП) представляет собой призму, изготовленную из монокристалла ниобата лития, грани–основания которой перпендикулярны к оптической оси кристалла, что позволяет измерять главные показатели преломления N_o и N_e . Ниобат лития — широко распространенный, с хорошо отработанной технологией получения монокристалл, который является оптически отрицательным одноосным кристаллом с известными значениями показателя преломления N_o и N_e . Пироэлектрические свойства ниобата лития слабо (в пределах допустимой погрешности) влияют на стабильность аттестованного значения показателя преломления, что установлено путем метрологической аттестации.

С целью прослеживаемости измерений угловых величин к государственному первичному эталону (ГПЭ) единицы плоского угла ГПЭ (Госреестр ГЭТ 22–80) аттестован СОП преломляющего угла призмы (СОП УП), который представляет собой промышленно изготовленную призму–куб из плавленного кварца.

3. Для вновь разработанной МВИ коэффициента диффузного отражения и пропускания методом спектрофотометрии (КДОиП) на спектрофотометре Cary 5000 с фотометрической приставкой DRA 2500 [5] был разработан СОП диффузного отражения (СОП КДО).

СОП КДО представляет собой шлифованную пластину из монокристалла CaMoO_4 : Er с атте-

стованными характеристиками: длина волны пика диффузного отражения и коэффициент диффузного отражения (см. рис. 1). Аттестованные значения диффузного отражения (R) диапазона 0—1 отн. ед. и точности установки длины волны (λ) прослеживаемы к ГПЭ коэффициентов диффузного и зеркального отражения в диапазоне длин волн 0,2—2,5 мкм (Госреестр ГЭТ 156–91) и государственному первичному специальному эталону единицы длины для спектроскопии (Госреестр ГЭТ 47–79).

Использование монокристалла $\text{CaMoO}_4 : \text{Er}$ обусловлено тем, что эрбий имеет характерные узкие полосы, что удобно для контроля точности установки длин волн.

4. Для контроля качества оптических материалов, обеспечения контроля стабильности и прослеживаемости результатов измерений в соот-

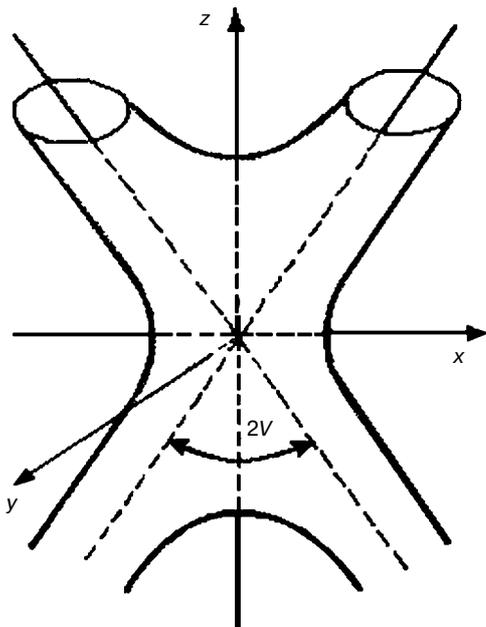


Рис. 2. Изохроматическая поверхность (геометрическое место точек, соответствующее одинаковой разности фаз) двуосного кристалла [7]

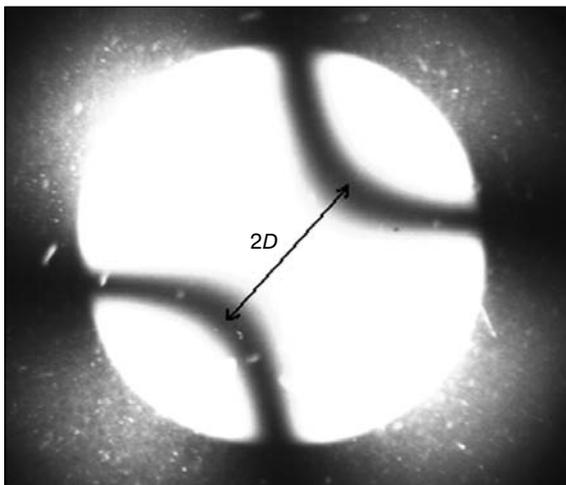


Рис. 3. Измеряемое расстояние $2D$ между выходами оптических осей образца из флогопита

ветствии с МВИ аномального двулучепреломления ($N_1 - N_2$) в оптических материалах поляризационно-оптическим методом коноскопии (Малляра) на микроскопе Axio Imager M1m (МВИ АДП/11) был разработан СОП аномального двулучепреломления (СОП АД–ФЛ).

Для оценки величины аномального двулучепреломления ($N_1 - N_2$) в оптических материалах в данной методике используется поляризационно-оптический метод коноскопии (метод Малляра), который основан на определении угла между оптическими осями кристаллов ($2V$), в соответствии с законом Малляра [6, 7].

При возникновении аномальной двуосности в кристалле по коноскопической картине можно количественно оценить аномальную двуосность, определив угол $2V$ между оптическими осями. Для этого необходимо провести измерения расстояния ($2D$) между вершинами гипербол (выходами оптических осей) (рис. 2).

Угол $2V$ между оптическими осями кристалла определяется с помощью формулы Малляра

$$\sin V = \frac{KD}{Nm},$$

где K — постоянная Малляра для соответствующей оптической системы, которая предварительно определяется с использованием образца с известным углом $2V$; N_m — средний показатель преломления для двуосных кристаллов; D — половина расстояния между выходами оптических осей (вершинами гипербол).

Расстояние $2D$ определяется между вершинами гипербол, т. е. между выходами оптических осей. Измеряемое расстояние $2D$ изображено на рис. 3.

Аномальное двулучепреломление ($N_1 - N_2$) оптических кристаллов [6], отличающееся по величине и физическому смыслу от собственного двулучепреломления, определяется в соответствии со следующим выражением:

$$(N_1 - N_2) = (N_g - N_p) \sin^2 V,$$

где N_1, N_2 — показатели преломления двух распространяющихся в кристалле волн; N_g — значение наибольшего показателя преломления для двуосных кристаллов (для одноосных кристаллов $N_g = N_o$, где N_o — средний показатель преломления обыкновенной волны для кристалла); N_p — значение наименьшего показателя преломления для двуосных кристаллов (для одноосных кристаллов $N_p = N_e$, где N_e — средний показатель преломления необыкновенной волны для кристалла); V — угол между оптической осью и острой биссектрисой.

Для оценки постоянной Малляра оптической системы средства измерения, используемого для определения двулучепреломления в ИЛМЗ (микроскоп Axio Imager M1m), использовали образец флого-

пита с известной величиной $2V$, ранее определенной в другой организации. На основании установленной постоянной Маллара оптической системы микроскопа Axio Imager M1m был разработан СОП АД–ФЛ, который представляет собой пластину из природного двуосного отрицательного кристалла флогопита ($K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), вырезанную перпендикулярно к направлению [010].

Так как аномальное двулучепреломление определяется косвенным путем по измерениям линейных величин (расстояния $2D$), для прослеживаемости измерений к эталону единицы длины — метра (Госреестр ГЭТ 2–2010) был аттестован стандартный образец линейных размеров (СОП АД–ОМ). СОП АД–ОМ представляет собой объект–микрометр типа ОМП (изготовитель ОАО «ЛОМО») с пределом измерения 0—1 мм.

Заключение

Рассмотрен подход к выбору и применению СОП в испытательной лаборатории, имеющей успешный десятилетний опыт работы со стандартными образцами.

Показано, что каждая методика в зависимости от специфики измерений требует индивидуального подхода к выбору и разработке стандартных образцов.

Опыт применения СОП в деятельности аккредитованной испытательной лаборатории свидетельствует, что стандартные образцы предприятия имеют исключительно важное значение для обеспечения единства, сопоставимости, метрологической прослеживаемости результатов измерений в рамках научных исследований, при контроле качества объектов испытаний, разработке новых МВИ и юстировке оборудования при смене режимов работы.

Библиографический список

1. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102–ФЗ. Об обеспечении единства измерений // Российская Газета. – Фед. вып. № 4697. – 2008. – 2 июля.
2. ГОСТ 8.315–97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. – Минск : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 26 с.
3. ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. – М. : Госстандарт России, 2002. – 42 с.
4. Р 50.2.058–2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. – М. : Стандартинформ, 2008. – 27 с.
5. Козлова, Н. С. Возможности спектроскопии диффузного отражения света для исследования материалов / Н. С. Козлова, Н. А. Симинел // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 8. – С. 37–40.
6. Меланхолин, Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов / Н. М. Меланхолин. – М. : Наука, 1969. – 155 с.
7. Константинова, А. Ф. Оптические свойства кристаллов / А. Ф. Константинова, Б. Н. Гречушников, Б. В. Бокуть. – Мн. : Наука и техника, 1995. – 302 с.



МИСИС
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

НАШ КНИЖНЫЙ

В МИСИС открылся современный книжный магазин

В магазине представлены: научная, учебная и учебно-методическая литература, выпускаемая Издательским Домом МИСИС, в том числе следующие издания:

Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М. : • МИСИС •, 2007. – 432 с., ISBN 978-5-87623-182-6.
Рассмотрены особенности получения, структура, дефекты и свойства кристаллов, используемых в лазерной, нелинейной и акустооптике.

Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. 2-ое издание, переработанное и доп. – М. : • МИСИС •, 2003. – 480 с., ISBN 5-87623-018-7.
Рассмотрены свойства различных полупроводниковых и диэлектрических материалов и частично металлов, используемых в твердотельной электронике.

Кожитов Л. В., Косушкин В. Г., Крапухин В. В., Пархоменко Ю. Н. Технология материалов микро- и наноэлектроники. – М. : • МИСИС •, 2007. – 544 с., ISBN 978-5-87623-132-7.
Книга предназначена для широкого круга научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области получения и исследования материалов микро- и наноэлектроники.

Книги можно приобрести за наличный и безналичный расчет.

Реклама

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

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА МАРКИ 2000НМ ПО КОРОТКОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ

© 2012 г. В. Г. Костишин, И. И. Канева, В. Г. Андреев*,
А. Н. Николаев*, Е. И. Волкова
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
*Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий
(филиал Пензенского государственного университета)

Рассмотрена возможность получения Mn—Zn-феррита марки 2000 НМ по короткой технологической схеме, отличающейся от традиционной отсутствием операций диффузионного обжига и измельчения. Показано, что при использовании базового состава при спекании развиваются процессы вторичной рекристаллизации и зонального обособления, приводящие к формированию резко неоднородной микроструктуры. При этом получены низкие значения магнитной проницаемости. Однородную микроструктуру, характерную для собирательной рекристаллизации, наблюдали при легировании оксидами меди и цинка. Оптимальное сочетание магнитных параметров достигнуто при комплексном легировании феррита оксидами меди и цинка.

Ключевые слова: ферриты, вторичная рекристаллизация, неоднородная микроструктура.

Введение

Среди магнитомягких ферритов наиболее важную роль играют Mn—Zn-ферриты, мировое производство которых превысило 10 млн т. в год и продолжает непрерывно возрастать [1].

Получение поликристаллических Mn—Zn-ферритов — длительный многооперационный процесс. Недостатком традиционной керамической технологии являются высокие энергозатраты при синтезе ферритовых порошков [2]. Кроме того, изделия, полученные спеканием прессованных заготовок, имеют текстуру вдоль оси прессования, значительно снижающую магнитную проницаемость и вызывающую анизотропию свойств, которая проявляется в различии свойств до 20 % вдоль оси прессования и в перпендикулярном направлении [1]. Причина формирования текстуры — чешуйчатая форма ферритовых частиц. Нормаль к поверхности частиц, ограниченных плоскостями (111) с наиболее плотной упаковкой атомов, совпадает с осью кристал-

лографической магнитной анизотропии K_1 шпинельной структуры в интервале температур 20—200 °С. Кристаллографические оси [111] ориентируются вдоль оси прессования. Степень текстурирования усиливается при спекании вследствие преимущественного роста ориентированных частиц за счет неориентированных. В результате в спеченном феррите формируется ось легкого намагничивания, совпадающая с осью прессования. Ферритовые изделия большинства типоразмеров (кольца, стержни, E- и П-образные сердечники) изготавливают таким образом, чтобы магнитные силовые линии при их эксплуатации не совпадали с осью прессования. Это значительно снижает их эксплуатационные параметры.

Цель работы — исследование возможности получения Mn—Zn-ферритов по короткой технологической схеме, когда при прессовании исходных компонентов текстура не образуется, а процессы синтеза ферритовой фазы протекают при нагреве под спекание.

Образцы и метод исследований

Исследованы образцы марганец–цинкового феррита серийной марки 2000НМ, содержащие 1–10 % (масс.) оксидов CuO и ZnO. Ниже приведены маркировка и состав исследованных образцов:

Состав	Образец
Без добавок.....	1КР
1 % CuO.....	2КР
2 % CuO.....	3КР
3 % CuO.....	4КР
1 % CuO + 1 % ZnO ($P = 120$ Па).....	5КР
1 % CuO + 1 % ZnO ($P = 100$ Па).....	6КР
1 % CuO + 3 % ZnO.....	7КР
5 % ZnO.....	8КР
10 % ZnO.....	9КР

Образцы готовили по короткой технологической схеме, отличающейся от традиционной керамической отсутствием операций диффузионного обжига и измельчения.

Добавки CuO и ZnO вводили на операции смешения исходных компонентов в вибрационной мельнице. Гранулирование осуществляли протиркой шихты со связкой через сетку 0,5 мм с последующей сушкой до влажности 1–2 % (масс.). В гранулированный порошок вводили 0,1 % (масс.) стеарата цинка в качестве смазки. Заготовки прессовали при $P_{уд} = 200$ МПа, спекание проводили при $T = 1270 \div 1290$ °С с охлаждением в контролируемой газовой среде (N_2).

При использовании традиционной технологии процесс ферритообразования проходит в две стадии: 80 % феррошпинели формируется при диффузионном обжиге ($T = 950 \div 1100$ °С), оставшиеся 20 % — при спекании ($1200 \div 1300$ °С). В случае короткой технологической схемы при нагреве под спекание должны успеть пройти как процессы ферритообразования, так и собственно спекания (усадки). Поэтому в настоящей работе использовали медленную скорость нагрева под спекание $V = 60$ К/ч (а не 100 К/ч, как это принято при промышленном производстве Mn–Zn-ферритов).

Микроструктуру изучали на сканирующем микроскопе Hitachi TM1000. Средний размер зерна рассчитывали по методу случайных секущих [3]. Коэффициент неоднородности определяли как соотношение D_{max}/D_{min} (D — диаметр зерна). Магнитную проницаемость рассчитывали по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита. [4]. Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ 18–2. Относительная ошибка измерений в интервале частот 10–200 кГц не превышала 1 % при доверительной вероятности 0,97. Температурный интервал измерений в пределах от –70 до +180 °С обеспечивали с помощью камеры тепла и холода КТХ 0,4–004 с точностью ± 1 °С. Тангенс угла потерь измеряли на установке

для испытания магнитных материалов УИММ–3. Относительная ошибка измерений не превышала 2 % при доверительной вероятности 0,97.

Прочность на изгиб измеряли на установке МИП–10 двухточечным методом. Точность измерений составляла 3 % с доверительной вероятностью 0,97 [5].

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показана фазовая диаграмма состояния системы Mn_2O_3 – Fe_2O_3 . Марганцевая шпинель $MnFe_2O_4$ существует при $T > 1000$ °С. Основной трудностью при получении Mn-содержащих ферритов является предотвращение распада шпинели: $MnFe_2O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3 + \beta-Mn_2O_3$. Тройная диаграмма состояния системы Mn_2O_3 – ZnO – Fe_2O_3 не построена из-за летучести ZnO, однако основные технологические трудности в тройной системе те же.

Распад шпинели, т. е. окисление $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3}$, сопровождающееся перераспределением катионов по подрешеткам, всегда имеет место при охлаждении на воздухе [2]. Для предотвращения распада охлаждения феррита марки 2000НМ проводили в атмосфере азота.

На рис. 2 представлена микроструктура исходного образца (1КР) без добавок. Микроструктура имеет вид, характерный для развития процесса вторичной рекристаллизации (ВР): наряду с крупными (размером $\bar{D} = 12$ мкм) в структуре существуют и очень мелкие зерна ($\bar{D} = 1$ мкм). При получении поликристаллических ферритов причин для возникновения неоднородностей, приводящих к развитию процесса ВР, может быть много.

Главной причиной развития процесса ВР в порошковых материалах является неоднородное распределение и растворение дисперсных фаз [6]. В ферритах роль второй фазы могут играть поры.

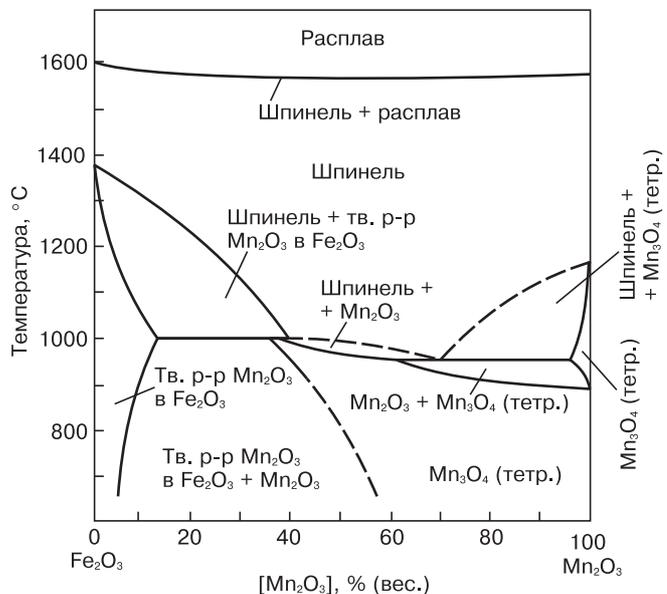


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe_2O_3 – Mn_2O_3

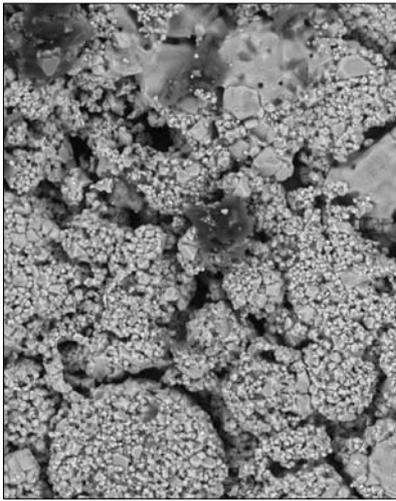


Рис. 2. Микроструктура ($\times 470$) исходного образца 1КР
 $(\bar{D}_1 = 12 \text{ мкм},$
 $\bar{D}_2 = 1 \text{ мкм},$
 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}} = 27;$
 $\sigma_i = 46 \text{ МПа})$

Кроме того, при спекании Mn—Zn-ферритов 100%-ная ферритизация достигается достаточно поздно, только при $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$, когда процессы роста зерен уже имеют место. Поэтому при отсутствии диффузионного обжига непрореагировавшие компоненты играют роль дисперсных фаз, вызывающих неоднородный рост зерен [7].

Использование при смешении компонентов не шаровой мельницы, а вибрационной может приводить к неоднородности распределения компонентов. При смешении в вибрационной мельнице коэффициент неоднородности $K_n = 15 \%$, тогда как в шаровой $K_n = 5 \%$ [8]. Однако длительность смешения в вибрационной мельнице составляет 1—2 ч, а в шаровой мельнице — 10—20 ч. Поэтому с целью сокращения технологического цикла использовали смешение в вибрационной мельнице.

Помимо вторичной рекристаллизации, микроструктура исходного образца характеризуется зональным обособлением (рис. 3) [9]. Основные причины зонального обособления — это нерегулярное пространственное распределение частиц в исходном состоянии, а также неравномерный нагрев отдельных областей спекаемого порошка.

Исходные компоненты являются высокодисперсными системами и всегда сильно агрегированы [1]. При низких температурах из таких агрегатов образуется пористая структура из частично припекшихся частиц. Размер спекшихся агрегатов на порядок превышает размеры частиц. Рекристаллизация внутри агрегата протекает значительно раньше, чем вне его. Спеченные заготовки сохраняют сквозную межагрегатную пористость, тогда как пористость внутри агрегата мала. Агрегированность частиц и остаточные межгранульные поры препятствуют получению высокоплотных изделий с требуемым уровнем электромагнитных и механических свойств.

Необходимым условием получения ферритов с однородной микроструктурой является приготовление сырых заготовок с гомодисперсной структурой, т. е. удаление межагрегатных и межгранульных пор [1].

Этими факторами может быть объяснена некачественная микроструктура исходного образца. Такой микроструктуре соответствуют низкие значения магнитной проницаемости $\mu_n = 800$. Таким образом, простая замена традиционной технологической схемы короткой не позволяет получить требуемый комплекс свойств феррита данной марки.

Известно, что процессами рекристаллизации можно управлять введением микродобавок [1]. Наиболее значительное влияние на процесс формирования микроструктуры оказывает введение легкоплавких добавок [1]. В настоящей работе в качестве такой добавки использовали CuO. Жидкая фаза смачивает границы зерен, интенсифицирует перегруппировку частиц и приводит к растворению твердого вещества в контактной зоне и перерекристаллизации через расплав [10]. В результате развития микроструктура формируется при более низких температурах, чем в ферритах без добавок, при этом дисперсия размеров зерен уменьшается.

В работе [1] показано, что добавки оксида меди ($T = 1235 \text{ }^\circ\text{C}$) способствовали получению в Mg—Mn—Zn-ферритах мелкозернистой однородной зеренной структуры (рис. 4), что привело к повышению магнитных свойств. Напротив, в работе [11] сообщается, что добавка оксида меди образует жидкую фазу с Mn—Zn-ферритом, которая способствует увеличению плотности и росту зерен. Ускорение спекания авторы связывают с увеличением дефектности кислородной подрешетки феррита. Возникающие дефекты влияют на кинетику движения границ зерен и подвижность пор.

На рис. 5 показана микроструктура образца Mn—Zn-феррита, легированного CuO (2КР). Эта микроструктура существенно отличается от микроструктуры исходного образца. При твердофазном спекании формирование микроструктуры сопровождалось быстрым и неравномерным ростом зерен (см. рис. 2), а легирование 1 % CuO привело к получению плотной однородной зеренной структуры,

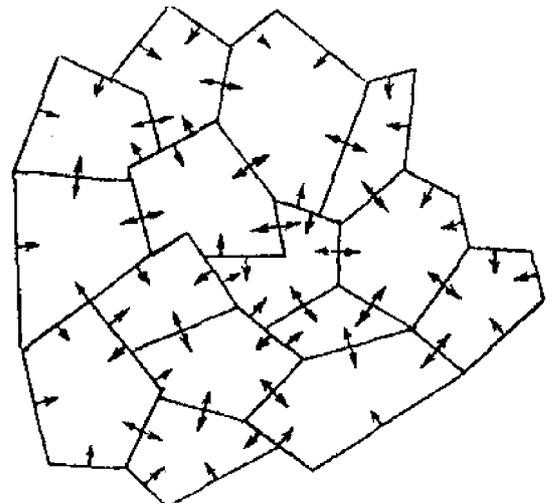


Рис. 3. Схема стягивания частиц внутрь групп на стадии зонального обособления

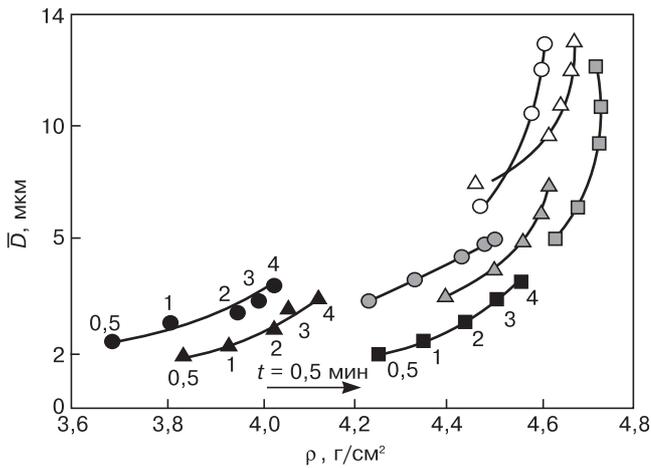


Рис. 4. Средний размер зерен \bar{D} и плотность ρ Mg—Mn—Zn-ферритов без добавок (○, ●, ◐, ◑) и с добавками CuO 5 (△, ▲, ◔) и 10 (◒, ◓, ◕, ◖) % (мол.) при разной продолжительности ($t = 0,5+4$ мин) изотермической выдержки и различной температуре T , °C: △, ○, ◒ — 1300; ▲, ●, ◓ — 1200; ◔, ◕, ◖ — 1100

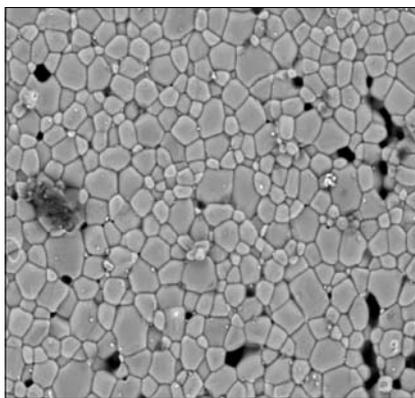


Рис. 5. Микроструктура (x580) образца, легированного 1 % CuO (2КР). $\bar{D} = 6$ мкм, $D_{max}/D_{min} = 12$

характерной для развития процесса собирательной рекристаллизации. При этом магнитная проницаемость феррита увеличилась до 1000—1200, потери несколько уменьшились; температурная зависимость магнитной проницаемости практически не изменилась (рис. 6).

Сведения о влиянии ZnO на кинетику роста зерен противоречивы. В работе [1] показано, что замена MgO на ZnO в Mg—Mn-феррите способствовала

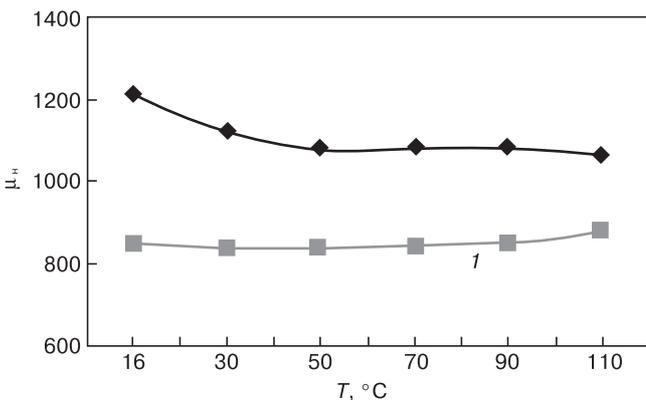


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной проницаемости μ_n исходного образца 1КР (1) и образца 2КР, легированного 1 % CuO (2) $\text{tg}\delta/\mu_n \cdot 10^6$: 1 — 12,3/34,5; 2 — 11/31,8

усиленному росту зерен. В Ni—Zn-ферритах при частичной замене NiO на ZnO также происходило увеличение скорости роста зерен [1] и изменение характера рекристаллизационных процессов (рис. 7). Авторы работы [11] указывают, что растворение ZnO в Mn—Zn-феррите не вызывает избытка катионных вакансий, потому усиленный рост зерен отсутствует.

На рис. 8 показана микроструктура Mn—Zn-феррита, полученного в настоящей работе, в котором часть марганца заменена цинком.

При увеличении содержания ZnO наблюдается однородная микроструктура со средним размером зерна, меньшим, чем в случае легирования CuO. Легирование ZnO позволило получить наиболее высокие значения начальной магнитной проницаемости (1350—1650), однако ее температурная зависимость при $T > 50$ °C резко ухудшилась (рис. 9). Механическая прочность легированных образцов в 1,5 раза превышает прочность нелегированных.

Наиболее благоприятное сочетание потерь, магнитной проницаемости и таких образцов ее температурной зависимости получено для образцов, комплексно легированных CuO и ZnO (6КР, 7КР). Магнитная проницаемость при комнатной темпе-

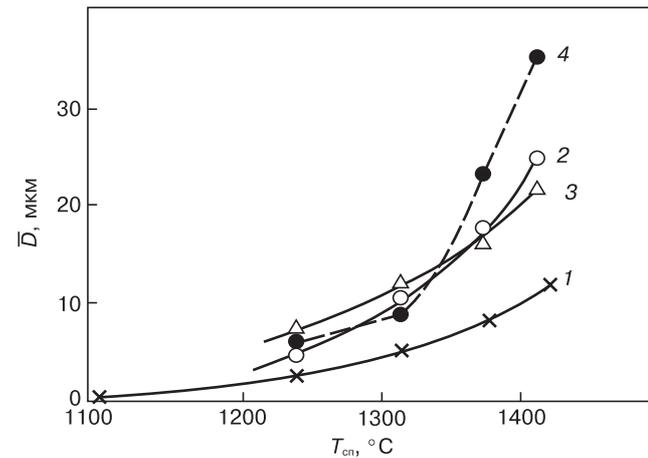


Рис. 7. Зависимости среднего размера зерна Ni—Zn-ферритов от температуры спекания при различном соотношении компонентов: 1 — NiFe₂O₄; 2 — Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄; 3 — ZnFe₂O₄; 4 — Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2,34}O_{4+γ}

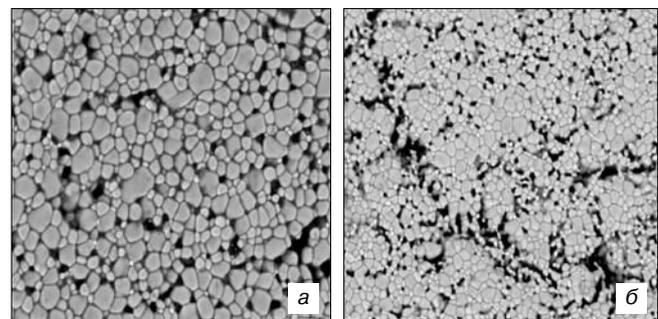


Рис. 8. Микроструктура (x840) образцов, легированных ZnO (8КР, 9КР): а — 5 %; б — 10 %. $\bar{D} = 2$ мкм $D_{max}/D_{min} = 7$; $\sigma_{и} = 75$ МПа

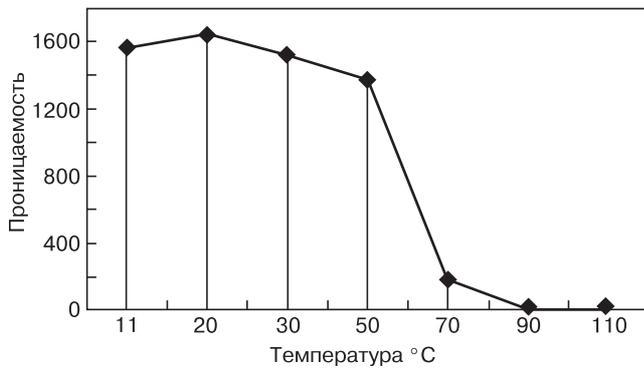


Рис. 9. Температурная зависимость магнитной проницаемости образца 9КР ($P = 130$ МПа, $T = 1270$ °С), легированного 10 % ZnO

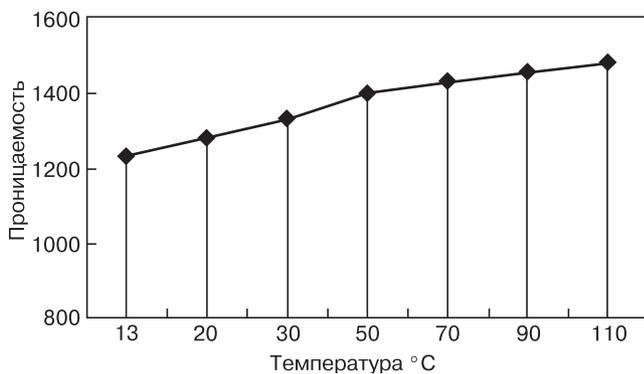


Рис. 10. Температурная зависимость магнитной проницаемости комплексно легированных образцов (5КР; 1 % CuO и 1 % ZnO, $P = 100$ МПа, $T = 1290$ °С)

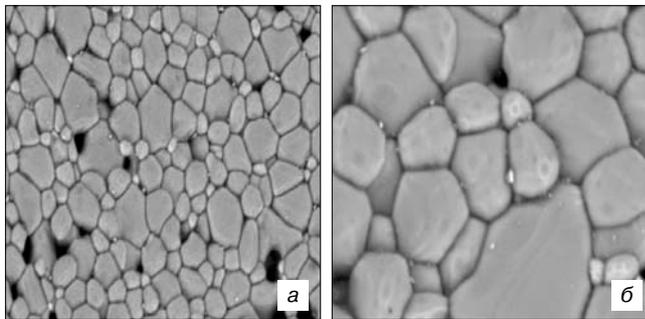


Рис. 11 Микроструктура образца (6КР), комплексно легированного 1 % CuO + 1 % ZnO ($D = 5$ мкм, $D_{max}/D_{min} = 5$, $\sigma_i = 94$ МПа):
а — $\times 840$; б — $\times 4200$

ратуре для этих партий составила 1280, а при $T = 110$ °С $\mu_n = 1500$ (рис. 10).

Этим образцам соответствует наиболее качественная микроструктура: однородная, с зернами правильной формы, с прямыми границами между зернами (рис. 11). Механическая прочность, таким образом, в 2 раза превышает прочность нелегированных образцов.

Заключение

Рассмотрена возможность получения феррита марки 2000 НМ по короткой технологической схеме.

Показано, что при использовании базового состава при спекании развиваются процессы вторичной рекристаллизации и зонального обособления, приводящие к формированию резко неоднородной микроструктуры, при этом получены низкие значения магнитной проницаемости. Получить однородную микроструктуру, характерную для собирательной рекристаллизации, удалось при легировании оксидами меди и цинка (2КР, 9КР).

При комплексном легировании оксидами меди и цинка (6КР, 7КР) получены ферриты с качественной микроструктурой, обеспечивающей высокую термостабильность материала. Значение магнитной проницаемости при этом соответствует нижнему допустимому пределу для данной марки феррита.

Механическая прочность легированных образцов в 1,5—2 раза выше по сравнению с нелегированными образцами.

Библиографический список

1. Анциферов, В. Н. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Технология производства порошковых ферритовых материалов / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, В. Г. Костишин, А. И. Сатин. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 407 с.
2. Прилипко, Ю. С. Влияние среды спекания на свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца и марганец-цинковых ферритов / Ю. С. Прилипко // Порошковая металлургия. — 2009. — № 12. — С. 70—76.
3. Канева, И. И. Технология материалов магнитоэлектроники. Лабораторный практикум / И. И. Канева, С. В. Подгорная, В. Г. Андреев. — М.: МИСиС, 2012.
4. Ферриты, магнитодиэлектрики. Справочник / Н. Д. Горбунов, Г. А. Матвеев — М.: Советское радио, 1968. — 165 с.
5. Биктяков, Р. М. Стабильность свойств ферритов (Анализ физических свойств при внешних воздействиях, прогнозирование. Элементы проектирования.) / Р. М. Биктяков, Д. В. Гаскаров, Ю. С. Звороно и др. — М.: Советское радио, 1974.
6. Горелик, С. С. Процессы рекристаллизации в ферритах и пути управления ими / С. С. Горелик, И. С. Рыбачук, И. И. Канева // В кн.: Металлы и сплавы в современном приборостроении и радиоэлектронике. — М.: Знание, 1981. — С. 48—51.
7. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капусткина. — М.: МИСиС, 2005. — 431 с.
8. Синайский, Ю. М. Дисс. канд., 1972.
9. Улановский, Б. М. Дисс. ... канд. техн. наук: Исследование, разработка и внедрение ферритовых материалов для элементов БИАКС и технологии их изготовления / Б. М. Улановский. — М.: МИСиС, 1982. — 161 с.
10. Летюк, Л. М. Закономерности формирования микроструктуры ферритов, спекаемых в присутствии жидкой фазы / Л. М. Летюк, Н. Д. Дугар-Жабон и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1979. — С. 124—127.
11. Palmer, G. The influence of dopations to the microstructure of Mg—Mn—ferrites / G. Palmer, R. Johnston, R. Schultz // J. Amer. Ceram. Soc. — 1957. — V. 40, N 2. — P. 256—261.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы в рамках проекта «Разработка перспективных наноструктурных ферритовых материалов и комбинированных поглотителей электромагнитного излучения для оборудования безэховых камер и сверхширокополосных радиотехнических систем» (Госконтракт № П953 от 27 мая 2010 года).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 548.732:621.316.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СИЛОВЫХ ПРИБОРАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ

© 2012 г. И. Л. Шульпина¹, В. А. Козлов^{2,3}

¹Физико-технический институт РАН им. А. Ф. Иоффе,

²НПО «ФИД-Техника»,

³ООО «Силовые полупроводники»

Методами рентгеновской дифракционной топографии исследованы дефекты в многослойных эпитаксиальных структурах на основе кремния, предназначенных для использования в качестве исходного материала для изготовления силовых эпитаксиально-диффузионных полупроводниковых приборов. Показано, что основными дефектами в исходных эпитаксиальных слоях являются сетки дислокаций с неравномерным распределением дислокаций как по толщине, так и по площади слоев в виде плотных рядов (дислокационных стенок) или полос скольжения, оказывающих влияние на электрические характеристики силовых приборов.

Ключевые слова: рентгеновская топография, кремний, дефекты, многослойные эпитаксиальные слои, силовые приборы, электрические характеристики.

Введение

Многослойные эпитаксиальные структуры на основе кремния являются сегодня основным исходным материалом для крупносерийного производства таких массовых силовых полупроводниковых приборов, как быстровосстанавливающиеся эпитаксиальные диоды (**FRED**), биполярные транзисторы с изолированным затвором (**IGBT**), силовые транзисторы с МОП-затвором (**power MOSFET**) и т. д. Ежегодный объем производства этих приборов превышает 5 млрд долл. Поэтому исследование качества кристаллов для выявления дефектов, оказывающих отрицательное влияние на электрические характеристики приборов и уменьшающих выход годных полупроводниковых структур, является важной практической и экономической задачей. Для анализа структурного совершенства и дефектов в монокристаллическом кремнии, а также в эпитаксиальных и диффузионных слоях на его основе в настоящее время успешно используют методы рентгеновской дифракционной топографии (**РДТ**) [1, 2]. Эти

методы, неразрушающие по своему характеру воздействия на исследуемые образцы, позволяют выявлять и различать ростовые и технологические дефекты реальной структуры кристаллов, исследовать их распределение в кристаллических слоях, проследить их взаимодействие между собой и, таким образом, получать важную информацию о природе и эволюции дефектов в технологическом процессе изготовления приборов. Такая информация позволяет оптимизировать подбор исходных материалов и технологических режимов с целью уменьшения количества структурных и электрически-активных дефектов, влияющих на качество приборов и определяющих их надежность.

Благодаря относительно низкому поглощению рентгеновских лучей обычно используемого диапазона длин волн, а также прочностным характеристикам монокристаллический кремний является удобным материалом для исследования методами РДТ. Возможности РДТ в исследовании дефектов его реальной структуры достаточно большие. При этом для анализа кристаллов

методами РДТ наиболее подходят образцы полупроводниковых кристаллов с «толстыми» активными слоями, для которых возможности данных методов реализуются наиболее полно. Такими структурами являются, в частности, мощные кремниевые приборы, в которых толщины активных слоев составляют от десятков до нескольких сотен микрометров и даже до миллиметра в случае приборов, рассчитанных на рабочие напряжения порядка 7—8 кВ и более. Однако имеются особенности, связанные и с конкретными характеристиками приборных структур.

Образцы и методы исследования

Исследовали исходные многослойные (2—4-х слойные) эпитаксиальные структуры от отечественных производителей (ЗАО «ЭПИЭЛ», ЗАО «ГРУППА КРЕМНИЙ ЭЛ»), выращенные методами газотранспортной эпитаксии при температурах роста 1070—1200 °С. Эпитаксиальные слои выращивали на подложках кремния КЭС 0,01 и КДБ 0,005, легированных сурьмой (кремний марки КЭС) или бором (кремний марки КДБ) до значений удельного сопротивления 0,008—0,015 и 0,006—0,003 Ом · см соответственно. Диаметр подложек составлял 76 или 100 мм (3 или 4 дюйма), ориентация (100) или (111). Легирование эпитаксиальных слоев в процессе роста осуществляли примесью бора или фосфора, а удельное электрическое сопротивление слоев в приборных структурах варьировали от значений порядка 0,1 до 100 Ом · см при толщине единичного слоя от 5 до 70 мкм. Эпитаксиальные слои с различным типом проводимости выращивали в непрерывном технологическом процессе последовательного роста, при этом суммарную толщину всех эпитаксиальных слоев, предназначенных для изготовления активных *p*- и *n*-областей силовых приборов, варьировали от 25 до >150 мкм для случая высоковольтных приборных структур. Толщина исходных подложек для роста эпитаксиальных слоев обычно составляла 380 и 420 мкм для пластин диаметром 3 и 4 дюйма соответственно. Для защиты от автолегирования при эпитаксии использовали известные технологии «эпизос»- и «сэндвич»-методов, толщина защитных слоев составила от 15 до 25 мкм. Большие толщины эпитаксиальных слоев, высокий уровень легирования подложек и наличие на их обратной стороне защитного слоя для предотвращения автолегирования в процессе эпитаксиального роста были главными особенностями изученных образцов приборных структур с точки зрения их исследования методами РДТ, определившими применение конкретных методов исследования.

Основными методами исследования образцов являлись проекционные методы Ланга и обратного отражения Брэгга (аналог метода Берга—Баретта—Ньюкирка) в MoK_α -излучении для трансмиссионной геометрии и в CuK_α -излучении для геометрии от-

ражения соответственно [1, 2]. Использовали набор отражений от разных атомных плоскостей. Дополнительно применяли трансмиссионную методику получения «стоп-кадров» при регистрации сильно асимметричных отражений в условиях, когда ширина падающего на образец пучка рентгеновских лучей составляла от 1/3 до 1/5 толщины образца [3]. Эта методика дает возможность оценить распределение дефектов в локальных сечениях образцов по толщине и получить изображение границы эпитаксиальных слоев с подложкой.

Поскольку в исследуемых структурах защитный слой на обратной стороне подложек создавал нарушения кристаллической решетки, которые мешали получить четкие изображения дефектов в объеме структур при их исследовании по методу Ланга, иногда с исследуемых образцов приходилось удалять защитный слой. Удаление защитных слоев обычно проводили их сошлифовкой свободным абразивом с последующим удалением нарушенного шлифовкой слоя методами химического травления или химико-механической полировки. Наиболее вероятная с точки зрения генерации структурных дефектов граница эпитаксиальных слоев с подложкой лежала на глубине, значительно превосходящей толщину анализируемого методами РДТ слоя. Поэтому при съемке таких структур в режиме регистрации обратного отражения для получения картины распределения дефектов по толщине приходилось прибегать к созданию в образцах косых шлифов. Поверхность такого шлифа была расположена под малыми углами к плоскостям эпитаксиальных слоев. При этом толщину информационного слоя при съемке кристаллов с дислокациями по методу обратного отражения оценивали по формуле

$$T = \frac{2,3}{\mu [\operatorname{cosec}(\theta + \alpha) + \operatorname{cosec}(\theta - \alpha)]},$$

где μ — линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения для используемой длины волны рентгеновского излучения; θ — угол Брэгга; α — угол между отражающей плоскостью и поверхностью кристалла. Для наиболее удобного отражения 422 и CuK_α -излучения в случае (100) ориентации поверхности образцов эта толщина составляет 18,6 мкм. Косые шлифы изготавливали шлифовкой образцов, установленных на специальные оправки, с последующим удалением нарушенного шлифовкой слоя, мешающего получению четких изображений. В ряде случаев шлифовкой предварительно удаляли и «верхние» эпитаксиальные слои, чтобы получить изображение сетки дислокаций несоответствия вблизи границы слоев с подложкой. Очень полезным оказалось применение при исследовании готовых приборных структур методики «стоп-кадров». При сравнительно невысоком разрешении эта методика позволяла практически сразу получать ответ на вопрос, возникли ли в данном сечении структуры дис-

локации или нет, и не требовала удаления защитного слоя. Съемку образцов выполняли на установках типа УРТ, ДТС и КРС отечественного производства. Фиксацию топограмм проводили на фотопленку РТ-К (компания «Тасма», г. Казань).

Для контроля удельного электрического сопротивления и однородности эпитаксиальных слоев применяли стандартные зондовые методы определения локальных распределений легирующих примесей по глубине и площади эпитаксиальных слоев. Измерения проводили на вычислительно-измерительном комплексе ВИК-УЭС СР-16 (производства ЗАО «ИКИН», г. Москва), с использованием четырех- и однозондовых вариантов измерений [4, 5]. Параметры поверхности пластин со стороны эпитаксиальных слоев контролировали методами оптической микроскопии и профилометрии на оптическом микроскопе и зондовой установке ДЕКТЭК соответственно. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) приборных структур силовых приборов с $p-n$ -переходами, изготовленными по диффузионной технологии в НПО «ФИД-Техника», измеряли с помощью высоковольтных характеристикографов типов Л2-56 и ПНХТ. Диапазон обратных смещений высоковольтных $p-n$ -переходов составлял от 0 до 2 кВ и измеряемых значений тока — от 0,1 мкА до 10 мА. Время жизни неосновных носителей заряда в слаболегированных базовых областях $p-n$ -переходов диодных структур определяли методами измерения длительности фазы высокой обратной проводимости диода при переключении из проводящего в блокирующее состояние в условиях высокого уровня инжекции (метод Лэкса), а также в ряде случаев по наклону кривой спада послеинжекционной ЭДС на $p-n$ -переходе во времени (метод Госсика).

Результаты и их обсуждение

Все исследованные структуры характеризовались наличием в эпитаксиальных слоях сеток дислокаций с переменной плотностью, максимальные значения которой наблюдали обычно в плоскости границы раздела (интерфейса) между эпитаксиальными слоями и исходной сравнительно сильнолегированной подложкой [6, 7]. На рис. 1 приведена топограмма структуры с ориентацией поверхности (100), полученная методом Ланга в положении, когда к фотопленке обращена рабочая поверхность структуры с эпитаксиальными слоями. Защитный слой с обратной поверхности подложки был удален. Из рис. 1 видно, что на фоне прямоугольной сетки дислокаций несоответствия проявляется также и кольцевая структура, обусловленная наличием ярко выраженной концентрационной неоднородности легирующей примеси в исходной сильнолегированной подложке. Топограмма представляет собой редкий случай одновременного наблюдения главных особенностей реальной структуры как эпитаксиальных слоев, так

и подложки. Обычно на топограммах такого типа структура подложки не проявляется или проявляется очень слабо. Однако особенности кристаллической структуры подложек достаточно легко выявляются методами обратного отражения с их нерабочей стороны после удаления защитного слоя. На рис. 2 показаны примеры таких топограмм подложек, легированных бором с концентрацией $3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (а) и $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (б). Из рис. 2 видно, что дислокации в подложках практически отсутствуют. Полосы роста

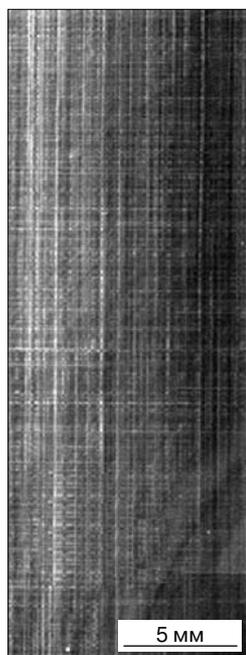


Рис. 1. Пример одновременного выявления на рентгеновской топограмме сетки дислокаций несоответствия в трехслойной эпитаксиальной структуре и концентрационной неоднородности в сильнолегированной подложке. Метод Лага, MoK_α -излучение, отражение 220

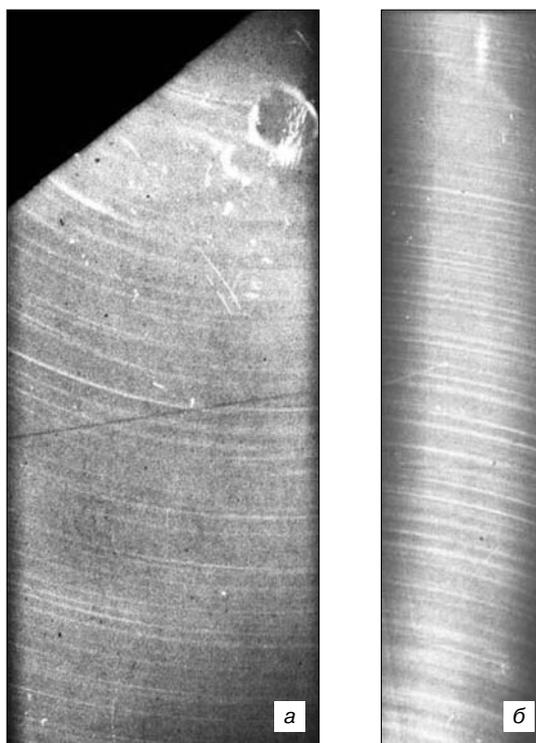


Рис. 2. Кольцевая концентрационная неоднородность подложки, легированных бором до разных концентраций: а — $3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; б — $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. CuK_α -излучение, отражение 422

во фронтальном для пластин изображении проявляются в виде круговых зон и соответствуют неравномерному распределению в подложках легирующей примеси, характерному для выращивания кремния методом Чохральского.

На рис. 3 показаны топограммы образцов с ориентацией поверхности (111) и (100), полученные методом Ланга так, что к фотопленке обращена поверхность с эпитаксиальными слоями. В обоих случаях видна сетка дислокаций несоответствия, отвечающая симметрии образцов. Следует обратить внимание на то, что изображения рядов дислокаций в сетке имеют различную интенсивность. Это указывает на неоднородное распределение дислокаций в сетках, когда некоторые дислокации образуют плотные ряды или стенки. Такие ряды состоят из близко расположенных параллельных дислокаций, изображения отдельных из которых не разрешаются на снимках. Неравномерность фона на рис. 3, а связана с удалением защитного слоя с обратной стороны образца. Обычно такая операция несколько увеличивает изгиб пластин. По данным топограммам нельзя с уверенностью судить, где и на какой глубине находится в образцах дислокационная сетка, плоская она или объемная. Это было выяснено съемками образцов с последовательно удаленными эпитаксиальными слоями и подтверждено с помощью топограмм, полученных методом отражения для специально приготовленных косых шлифов.

Плотность дислокаций в сетках изменяется в направлении от границы с подложкой к наружной эпитаксиальной рабочей поверхности структур.



Рис. 3. Сетки дислокаций несоответствия в эпитаксиальных структурах с ориентацией поверхности 111 (а) и 100 (б) с неравномерным распределением дислокаций. Метод Ланга, MoK_{α} -излучение, отражение 220

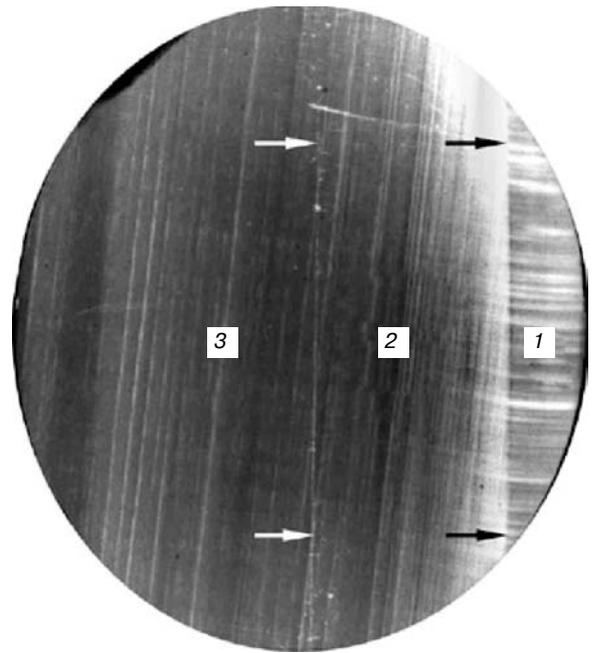


Рис. 4. Распределение дефектов в косом шлифе эпитаксиальной структуры:
1, 2, 3 — области подложки, эпитаксиальных слоев и рабочей поверхности образца соответственно.
Стрелки — границы между этими областями. Диаметр образца 20 мм.
 CuK_{α} -излучение, отражение 422

Максимальное значение она имеет у границы с подложкой, т. е. на интерфейсе, и постепенно уменьшается в направлении к наружной рабочей поверхности структуры. Таким образом, наблюдаемая сетка дислокаций является объемной по своему строению и сеткой дислокаций несоответствия по своему виду и происхождению. Пример топограммы, полученной от косого шлифа такой структуры методом обратного отражения, показан на рис. 4. Косой шлиф был приготовлен так, чтобы на поверхность образца выходили и часть подложки, и эпитаксиальные слои, и часть рабочей наружной поверхности пластины. Эти области обозначены на снимке цифрами, а границы между областями — стрелками. При съемке косых шлифов в асимметричном отражении изображения приграничных областей шлифов перекрываются (с учетом ограниченной толщины информационного слоя), однако даже в этом случае можно увидеть следующее:

- подложка имеет «полосчатую» структуру, отображающую ее примесную неоднородность, дислокаций в подложке практически нет;
- сетка дислокаций несоответствия возникает на интерфейсе и в этом месте имеет максимальную плотность;
- в направлении к рабочей наружной поверхности структуры сетка дислокаций сильно разреживается, так что поверхности достигают в основном лишь плотные ряды дислокаций в ней;
- происхождение сетки дислокаций связано с несоответствием параметров решетки сравнительно

слабо легированных эпитаксиальных слоев и сильнолегированной подложки, достигающим значений 10^{-3} — 10^{-4} . Несоответствие параметров решетки рассчитывали отдельно для слоя и подложки по формуле

$$\frac{a_{\text{Si}} - a_i}{a_{\text{Si}}} = \frac{1}{3} c V_{\text{Si}} \left(\frac{R_i^3}{R_{\text{Si}}^3} - 1 \right),$$

где a_{Si} , a_i — параметры решетки чистого и легированного кремния соответственно; c — концентрация легирующей примеси; V_{Si} — объем элементарной ячейки кремния; R_i , R_{Si} — ковалентные радиусы примеси и кремния соответственно.

Также исследовали структуры со сравнительно низким значением параметра несоответствия решеток слоев и подложки. Однако даже для таких структур на рабочей поверхности иногда проявлялся рельеф в виде линий и отдельных «холмиков», связанных, как выяснилось, с выходом рядов дислокаций и отдельных включений на внешнюю поверхность.

Топограмма такого типа структур показана на рис. 5. Она получена методом Ланга. Обращает на себя внимание следующее:

- в подложке не проявляется концентрационная неоднородность (нет изображений полос роста) и, по-видимому, отсутствуют дислокации;
- в самих эпитаксиальных слоях присутствуют дислокации и включения;
- дислокации распределены крайне неравномерно как по толщине слоев, так и по площади, образуя достаточно плотные ряды, часто наблюдаемые в виде полос скольжения;
- включения иногда расположены на следах царапин, оставшихся после полировки во время при-

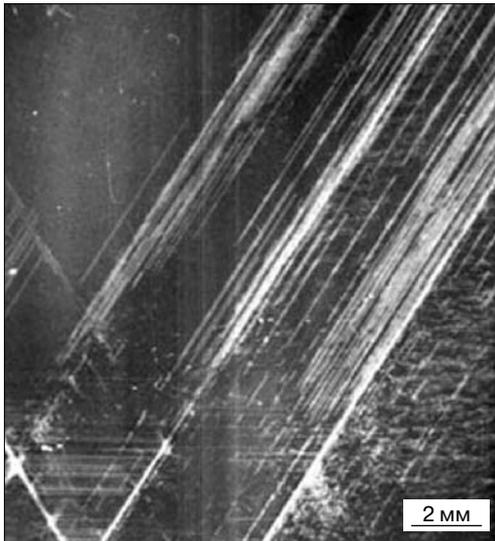


Рис. 5. Дефектная структура эпитаксиальной структуры в случае малого несоответствия параметров решетки слоев и подложки (отдельные дислокации, дислокационные стенки и полосы скольжения, отдельные включения и микро-включения на следах царапин на поверхности подложки). Метод Ланга со стороны эпитаксиальных слоев после удаления защитного слоя.
MoK α -излучение, отражение 220

готовления подложки, но встречаются и отдельные включения;

- отдельные относительно крупные включения находятся на пересечении рядов дислокаций и, возможно, являются их источниками.

С помощью применения различных методов РДТ было выяснено, что большинство мелких включений лежит на границе слоев с подложкой, т. е. находится практически в подложке. Что касается видимого визуального рельефа рабочей поверхности структур, то он обусловлен выходом на поверхность наиболее плотных рядов дислокаций и полос скольжения, а также отдельных включений.

Влияние дефектов на электрические характеристики приборных структур

На основе исходных эпитаксиальных многослойных структур с помощью методов ионной имплантации и термической диффузии имплантированной примеси, а также последующих постростовых фотолитографических операций и операций формирования омических контактов изготавливали рабочие партии высоковольтных силовых приборов ключевого типа. Следует отметить, что использованные в этих операциях технологические режимы (дозы имплантации, температура и длительность диффузионных процессов и постростовых операций) практически не оказывали заметного влияния на изменение дефектной структуры кристаллов. Таким образом, количество, тип и распределение дефектов кристаллической структуры в конечных приборных образцах определялись преимущественно состоянием исходных многослойных эпитаксиальных пластин, т. е. режимами эпитаксиальных процессов, подложками, используемыми для этого роста, а также параметрами эпитаксиальных и защитных слоев. При исследовании электрических характеристик силовых приборов с высоковольтными p — n -переходами на основе эпитаксиальных структур было установлено, что равномерные поля сеток дислокаций несоответствия с плотностью дислокаций до 1000 дисл./см² в плоскости p — n -перехода практически не оказывали влияния на ВАХ высоковольтных диодов и время жизни неосновных носителей заряда в их слаболегированных базовых слоях. В то же время высоковольтные p — n -переходы на основе структур с неоднородным распределением дислокаций в виде полос скольжения (рис. 5) или с локальными значениями плотности дислокаций более $1 \cdot 10^6$ дисл./см² в сетках дислокаций несоответствия характеризовались пониженными среднестатистическими рабочими напряжениями p — n -переходов в блокирующем состоянии и повышенными генерационно-рекомбинационными токами смещенных в блокирующем направлении p — n -переходов. При этом для значительной части таких приборов характер зависимости «обратного» тока от приложенного в запорном направлении напряжения

не подчинялся теории Шокли—Нойса—Саа, т. е. генерационно–рекомбинационный ток увеличивался с повышением обратного смещения U на диоде пропорционально \sqrt{U} только на начальном участке ВАХ при малых U , а начиная с некоторых пороговых значений U , возрастал практически линейно с приложенным к p – n –переходу обратным смещением. На этом «особом» линейном участке обратной ВАХ ток имел очень слабую температурную зависимость, что свидетельствовало о его, скорее, «полевой» природе, а не термоактивационной, как это должно быть по классической теории Шокли—Нойса—Саа. Такой характер обратных ВАХ может объясняться полевыми механизмами переноса заряда через «каналы» дислокаций, пронизывающих как сам высоковольтный p – n –переход, так и всю область, которую занимает слой пространственного заряда, блокирующий напряжение при обратном смещении.

Ярким примером влияния высокой плотности дислокаций на электрические характеристики силовых приборов являлся факт высокого процента брака в партиях силовых диодов на основе эпитаксиальных структур с «плотными» дислокационными стенками. Было проведено сравнение двух типов пластин с одинаковыми электрическими и геометрическими параметрами эпитаксиальных слоев, но отличающихся дефектной структурой и ВАХ диодов на их основе: пластин с плотной сеткой дислокаций (тип 1, «Кремний–Эл», г. Брянск) и без заметной сетки (тип 2, «Эпиэл», г. Зеленоград). Для пластины типа 1 (партия К4528) с неравномерным распределением дислокаций и образованием полос скольжения (см. рис. 5) среднее значение напряжения обратного смещения, при котором ток p – n –перехода достигал значения 0,1 мА, составляло 67 В, а распределение значений обратного напряжения в партии из таких пластин приведено в таблице.

Для пластины типа II (партия ФД1351) без заметной сетки дислокаций этот же параметр был равен 213 В, а распределение значений обратных напряжения в партии из таких пластин приведено в таблице.

При этом среднее значение напряжений лавинного пробоя структур типа II было близко к ожидае-

мому теоретическому пределу, тогда как на приборах группы I достичь лавинного пробоя p – n –переходов было вообще невозможно.

Таким образом, характерные зависимости генерационно–рекомбинационного тока приборов типа I не описываются классической теорией Шокли—Нойса—Саа, а определяются полевым механизмом переноса зарядов в областях объемного заряда высоковольтных p – n –переходов, прошитых плотными дислокационными рядами в виде полос скольжения или дислокационных стенок.

Заключение

Методами РДТ исследованы дефекты и их распределение в объеме подложек эпитаксиальных слоев приборных структур, предназначенных для изготовления силовых приборов ключевого типа. Установлено, что основной характеристикой реальной структуры сильно легированных подложек с удельным сопротивлением менее 0,003 Ом · см является концентрационная неоднородность в виде круговых зон.

При этом дислокации в исходных подложках практически отсутствуют. В эпитаксиальных слоях практически всегда наблюдается объемная сетка дислокаций, характерной особенностью которой является неоднородность в распределении дислокаций как по толщине, так и по площади слоев. Показано, что основной вклад в дефектность активных рабочих слоев исследованных приборных структур вносят дефекты, образованные в процессах эпитаксиального роста, а не в термодиффузионных процессах изготовления конечных приборных структур. При этом установлено, что основным фактором, определявшим конечное качество приборных слоев, являлось качество исходных подложек для эпитаксиального роста: дефекты их кристаллической структуры и качество обработки поверхности подложек «транслировались» в выращенные на них эпитаксиальные слои на глубину в десятки микрометров. В случае большого несоответствия параметров решетки (10^{-3} – 10^{-4}) слабо легированных эпитаксиальных слоев и сильно легированной подложки на интерфейсе возникала сетка дислокаций несоответствия. Вероятно, неоднородность распределения в ней дислокаций связана с дефектами структуры подложки. В случае малого несоответствия параметров решетки эпитаксиальных слоев и подложки источниками дислокаций на интерфейсе были как собственные дефекты подложки, так и привнесенные механической обработкой ее поверхности при шлифовке–полировке. При подготовке поверхности подложки наиболее глубокие царапины заполировываются, а при последующем эпитаксиальном росте «вскрываются» и проявляются в виде цепочки точечных микродефектов, которые могут служить в дальнейшем источниками дислокаций в эпитаксиальных слоях. Методами РДТ пока-

Распределение значений обратного напряжения в пластине

Напряжение обратного смещения, В	Распределение в пластине, %	
	I тип	II тип
0—40	28	7
41—80	44	0
81—120	14	0
121—160	0	7
161—200	0	14
201—240	7	45
241—280	—	27

зано, что большинство источников для образования в слоях полос скольжения лежит на интерфейсе, т. е. принадлежит практически подложке. Возникнув на интерфейсе, в процессе эпитаксиального роста полосы скольжения распространяются в объем слоев и приводят к сильно выраженной неоднородности в распределении дефектов гораздо большей мощности, чем отдельные дислокации. Именно высокая неоднородность в распределении мощных дефектов в структурах первого типа является основной причиной ухудшения электрических характеристик приборов на их основе. Неоднородность в распределении дислокаций в сетках дислокаций несоответствия большой плотности тоже приводит к ухудшению рабочих характеристик приборов.

Показано, что использованные в работе методы РДТ позволили выявить и различить ростовые и технологические дефекты приборных структур, исследовать их распределение, проследить их взаимодействия между собой и, в конечном итоге, получить важную качественную и количественную информацию о природе и эволюции дефектов в технологическом процессе изготовления приборных структур. Эта информация позволила оптимизировать подбор исходных материалов и технологических процессов с целью снижения уровня «критических» структурных электрически-активных дефектов кристаллов, способных влиять на характеристики изготавливаемых полупроводниковых приборов [8], повысить

выход годных структур и в значительной степени увеличить надежность их работы в экстремальных и аварийных режимах.

Библиографический список

1. **Боуэн, Д. К.** Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – СПб. : Наука, 2002. – 274 с.
2. **Шульпина, И. Л.** Диагностика кремния методами рентгеновской топографии / И. Л. Шульпина // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2001. – № 4. – С. 73–76.
3. **Шульпина, И. Л.** Некоторые возможности рентгеновской топографии для исследования и контроля технологических дефектов в кремнии / И. Л. Шульпина // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 2. – С. 451–457.
4. **Анфимов, И. М.** Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского / И. М. Анфимов, В. С. Бердников, Е. А. Выговская, С. П. Кобелева, А. А. Смирнов, Ю. В. Осипов, О. В. Торопова, В. Н. Мурашев // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2007. – № 4. – С. 40–44.
5. **Павлов, Л. П.** Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. – М. : Высшая школа, 1987. – 239 с.
6. **Козлов, В. А.** Исследование дефектов в эпитаксиально-диффузионных приборных структурах на основе кремния методами рентгеновской топографии / В. А. Козлов, И. Л. Шульпина // Тез. докл. VIII междунар. конф. «Кремний-2011» – М., 2011. – С. 140.
7. **Шульпина, И. Л.** Возможности рентгеновской топографии в исследовании многослойных приборных структур на основе кремния / И. Л. Шульпина, В. А. Козлов // Тез. докл. V Междунар. семинара «Современные методы анализа дифракционных данных». – Великий Новгород, 2011. – С. 193–194.
8. **Kittler, M.** Gettering and defect engineering in semiconductor technology / M. Kittler, H. Richter // XIII: GADEST 2009: Proc. of the XIII-th Int. Autumn Meeting // Solid state phenomena. – 2010. – V. 156–158. – 592 p.

Статья написана по материалам докладов, представленных на Международных конференциях ХТОР-2012 и «Кремний-2012» (г. Санкт-Петербург).



Реклама

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

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

УДК 621.315.592:548.73

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА *IN SITU* РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

© 2012 г. И. С. Смирнов, Е. Г. Новоселова, А. А. Егоров, И. С. Монахов*,
Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ,
*ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий»

В настоящее время особую значимость приобретают методы мониторинга, позволяющие измерять параметры пленочных структур непосредственно во время их формирования — *in situ* методы. Применение этих методов способствует получению пленок с заданными характеристиками, позволяя оперативно корректировать режимы технологического процесса. Рассмотрены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок в процессе их формирования. Приведены результаты экспериментов по магнетронному напылению наноразмерных пленок кремния и других материалов на кремниевые подложки.

Ключевые слова: кремний, магнетронное напыление, рентгеновская рефлектометрия.

Введение

В настоящее время производство изделий оптики и микроэлектроники требует формирования однослойных и многослойных композиций различного функционального назначения на диэлектрических, полупроводниковых и металлических подложках. Примерами таких структур могут служить оптические интерференционные покрытия, зеркала мягкого рентгеновского диапазона, полупроводниковые сверхрешетки. Особенностью современной электроники является использование все более тонких слоев и переход от микро- к наноразмерным пленкам. Применение таких покрытий предъявляет повышенные требования к качеству поверхности подложки, состоянию границ раздела между слоями и однородности отдельных слоев. Состояние поверхности может быть экспериментально оценено различными физическими (оптическими и зондовыми) методами, каждый из которых имеет свои достоинства и область применения. Особую значимость приобретают методы мониторинга, позволяющие измерять параметры пленочных структур непосредственно во время их формирования — *in situ* методы. Применение этих методов способствует получению пленок с заданными характеристиками, позволяя оперативно корректировать режимы технологического процесса.

В течение последних десятилетий были проведены многочисленные исследования роста и ионного

травления тонких пленок с использованием различных методов. Однако в большинстве из них изучаемый процесс прерывается, а исследования образцов проводятся на воздухе. Очевидно, что такой подход обладает рядом недостатков.

1. Окисление поверхности часто приводит к увеличению шероховатости по сравнению с той, которая образовалась непосредственно после напыления.

2. Взаимодействие поверхности с воздухом приводит к изменению приповерхностного слоя, включая образование оксидного и адгезионного слоев.

3. При исследовании серии образцов (например, пленок разной толщины, нанесенных на одинаковые подложки) возможно появление артефактов.

4. Исследования вне камеры после завершения техпроцесса (*ex situ*) зачастую не позволяют аккуратно определить временную эволюцию параметров образца в зависимости от технологических параметров, например от времени отжига.

Ниже рассмотрены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения наноразмерных пленок в реальном времени их формирования.

Образцы и методы исследования

В простом варианте *in situ* рентгеновская рефлектометрия может быть реализована на основе анализа временной зависимости интенсивности зеркально отраженного от

образца рентгеновского пучка, регистрируемой при фиксированном значении угла скольжения θ_0 . В результате изменения разности фаз волн, отраженных поверхностью растущей пленки и поверхностью подложки, интерференционная картина в точке наблюдения представляет собой осцилляции интенсивности рентгеновского излучения [1]. Для реализации метода был создан вакуумно-технологический комплекс, состоящий из вакуумной камеры, узла напыления и измерительной рентгенорефлектометрической системы.

На практике в большинстве случаев скорость формирования пленок лежит в диапазоне от десятых долей до единиц нанометров в секунду. Это накладывает ограничения на время обработки экспериментальных данных и требует упрощения алгоритмов расчета. В общем случае коэффициент отражения от системы пленка—подложка описывается рекуррентными выражениями [3]. Регистрация временной зависимости коэффициента отражения R рентгеновских лучей при углах скольжения, значительно превышающих значение критического угла полного внешнего отражения, позволяет использовать кинематическое приближение, в рамках которого формулы для расчета параметров растущей пленки могут быть упрощены. В точках экстремумов выражение для коэффициента зеркального отражения имеет вид

$$R = \frac{1}{16 \sin^4 \theta_0} \left[(\delta_2^2 D^2 + (\delta_2 - \delta_1)^2 \pm 2\delta_2 D(\delta_1 - \delta_2)) \right],$$

где знак « \pm » соответствует минимальному и максимальному значениям коэффициента отражения R_{\min} и R_{\max} соответственно в зависимости от знака величины $(\delta_1 - \delta_2)$; δ_1, δ_2 — декременты коэффициента преломления рентгеновских лучей для подложки и пленки соответственно; D — множитель, учитывающий изменение шероховатости границы раздела пленка—вакуум σ_{32} относительно шероховатости подложки σ_{21} , в качестве которого может быть использован фактор Дебая—Валлера:

$$D = e^{-\frac{1}{2} Q^2 (\sigma_{32} - \sigma_{21})^2},$$

где Q — вектор рассеяния.

Величина декремента преломления связана с плотностью материала ρ соотношением [4]

$$\delta = \frac{N_0 e^2}{2\pi m c^2} \lambda^2 \rho \frac{z}{A},$$

где z — сумма зарядов (атомных номеров); A — сумма атомных весов всех элементов; N_0 — число Авогадро; e, m — заряд и масса электрона соответственно; c — скорость света.

В предположении, что величины декремента преломления и шероховатости растущей пленки являются медленно изменяющимися функциями ее толщины, их можно принять постоянными на

полупериоде осцилляций. Тогда из выражений для среднего значения коэффициента отражения $\langle R \rangle$ от системы пленка—подложка и контрастности

$$K = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}}$$

определяют значения плотности и среднеквадратичной шероховатости пленки, усредненные по полупериоду осцилляций.

Результаты и их обсуждение

Одним из преимуществ метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии является возможность получать информацию о параметрах растущей пленки непосредственно при проведении технологического процесса в реальном масштабе времени. Типичная экспериментальная зависимость коэффициента отражения рентгеновского излучения от времени напыления пленки при фиксированном значении угла скольжения представлена на рис. 1. Напыление пленки титана началось через 65 с после начала регистрации временной зависимости коэффициента отражения. Значения $R(t)$ до этого момента времени соответствуют отражению от подложки кремния. Плотность осаждаемого металла выше плотности подложки, поэтому первым экстремумом на осциллирующей кривой является максимум, положение которого определяется формулой Вульфа—Брегга с учетом преломления рентгеновских лучей. При выбранных условиях эксперимента он формируется при достижении пленкой титана толщины $\sim 2,3$ нм. При постоянной скорости роста последующие экстремумы на экспериментальной зависимости следуют с такой же периодичностью. Процесс напыления был закончен на 170 с, при этом толщина пленки достигла 15,3 нм. При изменении скорости роста частота следования экстремумов изменится. По мере увеличения толщины пленки в процессе напыления амплитуда осцилляций затухает. Это обусловлено увеличением поглощения и ростом шероховатости поверхности пленки. При малых толщинах пленки,

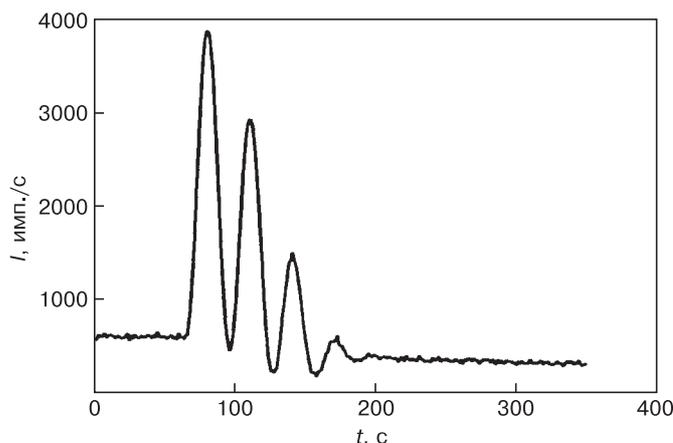


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения рентгеновских лучей от времени напыления пленки титана. Излучение CuK_α , угол скольжения 1°

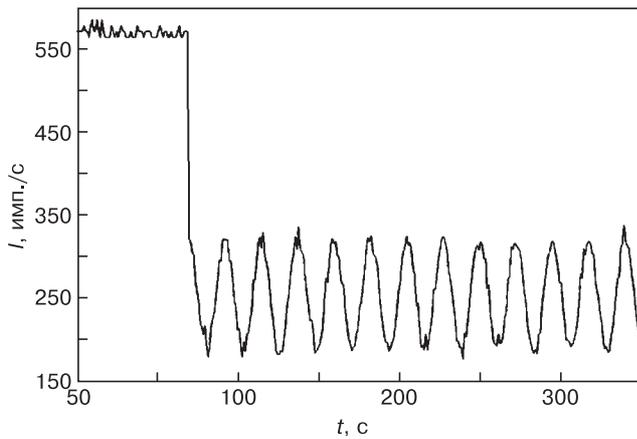


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения рентгеновских лучей от времени напыления пленки кремния на кремниевую подложку. Излучение $\text{CuK}\alpha$, угол скольжения 1°

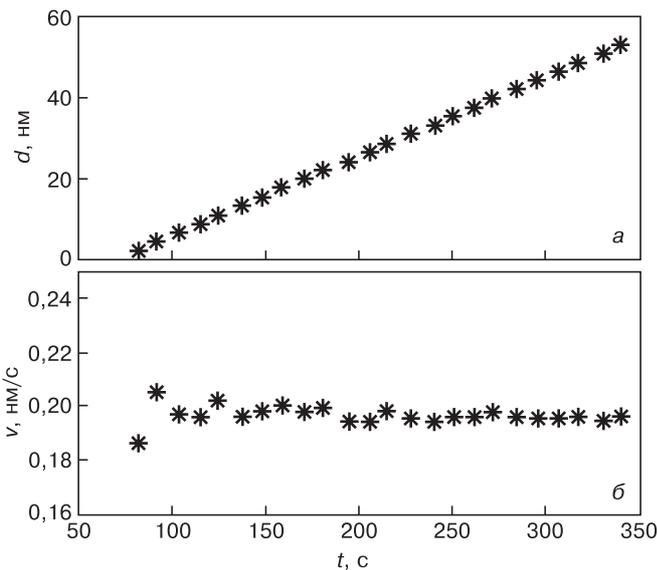


Рис. 3. Зависимость толщины (а) и скорости роста (б) от времени напыления пленки кремния

когда поглощение излучения в ней незначительно, затухание амплитуды осцилляций главным образом обусловлено увеличением шероховатости границы раздела пленка—вакуум.

В случае, если плотность осаждаемого материала меньше плотности подложки, первым экстремумом будет минимум [2]. На рис. 2 представлены результаты эксперимента по напылению кремния на кремниевую подложку. Среднеквадратичная шероховатость использованных подложек, оцененная независимыми методами зондовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии, составляла 0,5 нм. Этот случай интересен тем, что при эпитаксиальном росте осцилляции на экспериментальной зависимости не должны были бы возникнуть вследствие одинаковой плотности пленки и подложки. Однако из полученных результатов видно, что при магнетронном распылении пленка осаждаемого кремния имеет меньшую плотность, чем плотность подложки, — первый экстремум минимум. Понижилась и общая регистрируемая интенсивность.

На рис. 3 приведены зависимости толщины и скорости роста пленки от времени напыления, рассчитанные по экспериментальной кривой рис. 2. Из представленной зависимости следует, что скорость роста оставалась практически постоянной на уровне $\sim 0,2$ нм/с. Рассчитанные значения декремента преломления и шероховатости поверхности пленки в зависимости от времени напыления практически постоянны. Шероховатость поверхности осаждаемой пленки кремния составила $\sim 0,7$ нм и слабо менялась при увеличении толщины до 55 нм. Декремент преломления заметно меньше декремента объемного материала ($7,65 \cdot 10^{-6}$). Это свидетельствует о том, что на поверхности подложки осаждается пленка кремния с плотностью $\sim 2,1$ г/см³, которая меньше плотности объемного кремния (2,32 г/см³). По-видимому, это связано с пористостью пленок, формируемых методом магнетронного напыления. Ранее формирование такой структуры отмечалось в работе [5].

Заключение

На основе экспериментов, проведенных в реальных технологических условиях магнетронного осаждения, подтверждены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок:

- метод является неразрушающим;
- позволяет контролировать толщины пленок в диапазоне 1—100 нм в реальном времени их формирования;
- позволяет оценивать плотность растущих пленок и шероховатость их поверхности;
- не имеет ограничений к типу исследуемых материалов в любых сочетаниях пленка—подложка;
- не влияет на ход технологического процесса, так как измерительная система вынесена за пределы рабочей камеры.

Библиографический список

1. Новоселова, Е. Г. Материалы IV Междунар. науч. семинара «Современные методы анализа дифракционных данных» / Е. Г. Новоселова, И. С. Смирнов, М. Г. Тюрганов. – В. Новгород, 2008. – С. 150—152.
2. Мишетт, А. Оптика мягкого рентгеновского излучения / А. Мишетт. – М.: Мир, 1989. – 351 с.
3. Tolan, M. X-ray scattering from soft matter thin films. Material science and basic research. // M. Tolan / Springer tracts in modern physics. – 1999. – V. 148. – P. 197.
4. Виноградов, А. В. Зеркальная рентгеновская оптика / А. В. Виноградов, И. А. Брытов, А. Я. Грудский и др. – Л.: Машиностроение, 1989. – 463 с.
5. Белянин, А. Ф. Наноматериалы. IV. Тонкие пленки как наноструктурированные системы / А. Ф. Белянин, М. И. Самойлович. – М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2008. – 256 с.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МДП–СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНОГО HgCdTe, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО–ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ, С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СОСТАВА*

© 2010 г. А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядух
Сибирский физико–технический институт Томского государственного университета

Экспериментально исследованы электрофизические и фотоэлектрические свойства МДП–структур на основе HgCdTe, полученного методом молекулярно–лучевой эпитаксии, с неоднородным распределением состава. Показано, что для МДП–структур на основе n -Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0,21 \div 0,23$) приповерхностные варизонные слои с увеличенным содержанием CdTe на поверхности сильно влияют на зависимости емкости и фотоЭДС от напряжения смещения и частоты. Исследованы характеристики МДП–структур на основе n -Hg_{0,7}Cd_{0,3}Te с периодически расположенными областями резко повышенного содержания CdTe барьерного типа и показано, что эти области оказывают влияние на характеристики МДП–структур при их расположении вблизи границы раздела диэлектрик–полупроводник. Экспериментально изучены электрические свойства МДП–структур на основе n -Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0,62 \div 0,73$) с областями пониженного содержания CdTe в приповерхностной области типа потенциальных ям.

Ключевые слова: МДП–структура, теллурид кадмия ртути, состав, варизонный слой, барьерный слой, потенциальная яма, гетероэпитаксиальная структура.

Введение

Гетероэпитаксиальные структуры на основе Hg_{1-x}Cd_xTe могут быть выращены с заданным изменением состава по толщине эпитаксиальных пленок при использовании метода молекулярно–лучевой эпитаксии (МЛЭ). Экспериментальные исследования свойств МДП–структур (металл–диэлектрик–полупроводник) на основе Hg_{1-x}Cd_xTe с неоднородным распределением состава (x) актуальны в связи с необходимостью пассивации поверхности фотодетекторов и излучателей инфракрасного диапазона на основе Hg_{1-x}Cd_xTe, а также в связи с возможностью улучшения характеристик МДП–приборов оптоэлек-

троники на основе Hg_{1-x}Cd_xTe путем оптимизации изменения состава по толщине эпитаксиальной пленки. В настоящее время наиболее распространено создание варизонных слоев с увеличенным содержанием CdTe вблизи границ эпитаксиальной пленки, что позволяет снизить влияние поверхностной рекомбинации на время жизни носителей заряда в объеме эпитаксиальной пленки [1, 2]. Влияние таких приповерхностных варизонных слоев на электрофизические характеристики МДП–структур на основе $n(p)$ -Hg_{1-x}Cd_xTe ($x = 0,21 \div 0,23$) изучено достаточно подробно [3, 4] и показано, что наличие приповерхностных варизонных слоев существенно влияет на электрофизические и фотоэлектрические

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФП СО РАН В. С. Варавину, С. А. Дворецкому, Н. Н. Михайлову, Ю. Г. Сидорову, В. В. Васильеву за предоставленные полупроводниковые структуры.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно–педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК 02.740.11.0444, 02.740.11.0562), поддержана проектом в рамках АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)» (рег. № 2.1.2/12459), а также грантом НШ–512.2012.2.

Исследования выполнены при поддержке ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации по соглашениям № 14.В37.21.0074, № 14.В37.21.1177 и ГК № 14.514.11.4050 и по Госзаданию, рег. № 2.4218.2011.

характеристики МДП-структур. В работе [5] экспериментально исследованы свойства МДП-структуры на основе n - $\text{Hg}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}$ со сверхрешеткой CdTe/HgTe в приповерхностной области полупроводника и показано, что МДП-структуры можно успешно использовать для исследования свойств неоднородных по составу полупроводниковых систем на основе HgCdTe . Экспериментальные данные о влиянии неоднородного распределения состава на электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ немногочисленны. При этом необходимость исследования свойств таких структур обусловлена их использованием при разработке как излучателей [6], так и фотоприемников [7]. Наличие потенциальных ям и барьерных областей приводит к изменению не только спектральной характеристики, но и рекомбинационных свойств гетероэпитаксиальных структур.

Цель работы — экспериментальное исследование электрофизических и фотоэлектрических характеристик МДП-структур на основе гетероэпитаксиального HgCdTe , полученного методом МЛЭ, с неоднородным распределением содержания CdTe по толщине эпитаксиальной пленки.

Образцы и методы исследования

Исследуемые МДП-структуры изготавливали на основе HgCdTe , выращенного методом МЛЭ на подложках $\text{GaAs}(013)$. При выращивании гетероструктур на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$) с обеих сторон рабочего слоя толщиной $5,2$ — $8,3$ мкм создавали варизонные слои с повышенным содержанием CdTe (толщина приповерхностного варизонного слоя составляла $0,25$ — $0,70$ мкм, причем значение x у поверхности достигало $0,43$ — $0,48$). На рис. 1, а показано типичное распределение состава x по толщине эпитаксиальной пленки n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$).

Для изучения влияния параметров варизонных слоев на электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе p - $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ исследовали структуры с толщиной приповерхностного варизонного слоя $1,6$ — $1,8$ мкм и различными составами на поверхности ($0,33$, $0,48$, $0,58$). На вставке рис. 1, а показано распределение x в приповерхностном слое для МДП-структур на основе p - HgCdTe с разными составами на поверхности.

Для установления влияния периодических областей с резко повышенным x (барьерные структуры) на электрические характеристики МДП-структур исследовали образцы на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,292 \div 0,313$) с концентрацией основных носителей от $1,2 \cdot 10^{14}$ до $3,2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. В табл. 1 приведены некоторые геометрические параметры таких выращенных гетероструктур. Толщины буферных слоев ZnTe и CdTe составляли $0,1$ и $6,3$ мкм соответственно. Для сравнения электрофизических характеристик использовали близкий по составу образец 4, который не

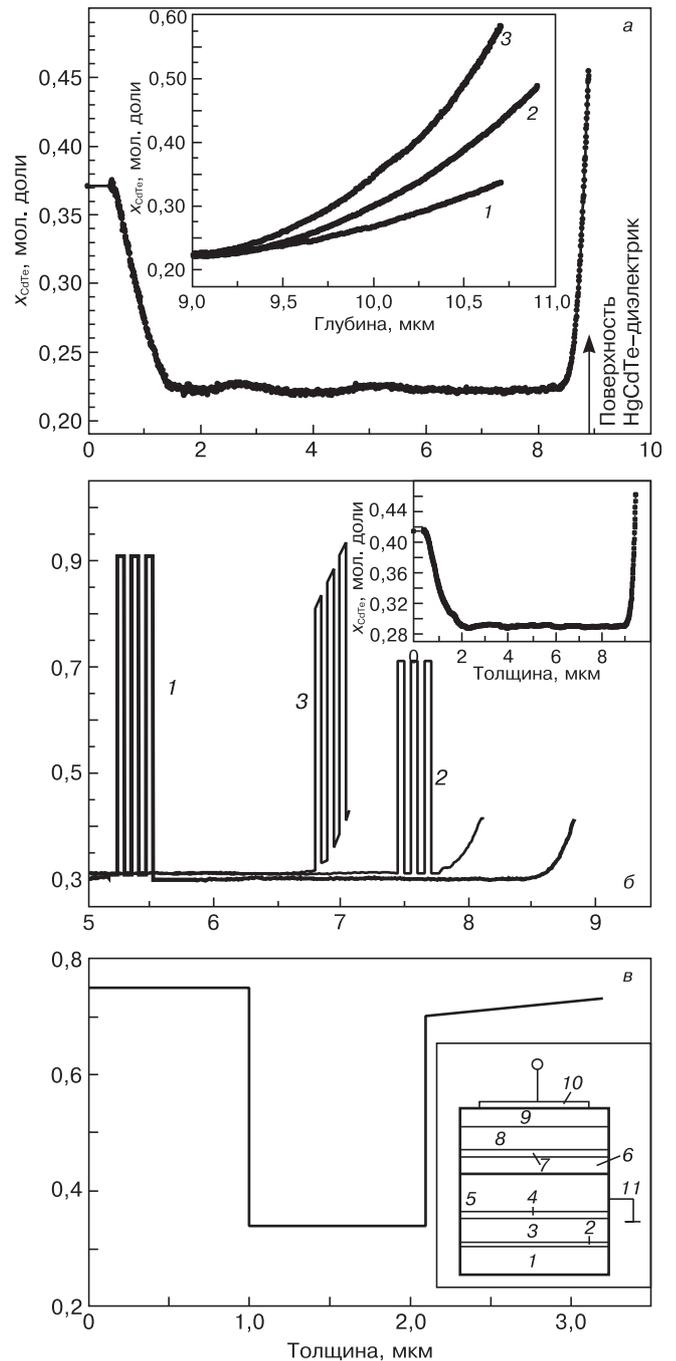


Рис. 1. Распределения состава x по толщине эпитаксиальных пленок исследованных структур на основе HgCdTe : а: для типичной МДП-структуры на основе n - $\text{Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$. Вставка — распределение состава x в приповерхностном слое для МДП-структур на основе p - $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с разными составами на поверхности (1 — $x = 0,33$; 2 — $0,48$; 3 — $0,58$); б: приповерхностные области структур 1 (1), 2 (2) и 3 (3) (см. табл. 1 и 2). Вставка — МДП-структура 4; в: структура 6 (см. табл. 3). Вставка — схематическое изображение МДП-структуры (1 — подложка из $\text{GaAs}(013)$; 2 — буферный слой из ZnTe ; 3 — буферный слой из CdTe ; 4 — нижний варизонный слой с повышенным составом; 5 — рабочий слой $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$; 6 — примерное расположение неоднородностей в резким изменением состава CdTe (для образца 1); 7 — верхний варизонный слой с повышенным составом CdTe ; 8 — слой SiO_2 ; 9 — слой Si_3N_4 ; 10 — полевой электрод из In ; 11 — тыловой контакт к эпитаксиальной пленке)

Таблица 1

Геометрические параметры гетероструктур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,29 \div 0,31$) с периодическими областями с повышенным составом (барьерные области)

№ структуры	Количество барьеров, ед.	Ширина барьера, мкм	Толщина, мкм		
			нижнего варизонного слоя HgCdTe	рабочего слоя HgCdTe	верхнего варизонного слоя HgCdTe
1	3	0,06	2,1	5,9	0,3
2	3	0,05	2,0	5,5	0,3
3	3	0,06	1,5	5,2	0,3
4	—	—	2,0	7,0	0,4

Таблица 2

Электрические параметры гетероструктур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,29 \div 0,31$) с периодическими областями с повышенным составом (барьерные области)

№ структуры	x , мол. доля	Концентрация электронов, 10^{14} см^{-3}	Подвижность электронов, $10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Время жизни, мкс
1	0,302	3,2	1,6	0,81	7—12
2	0,313	1,2	1,0	0,18	6—12
3	0,312	1,9	0,93	0,29	7—20
4	0,292	2	2,8	0,9	5,5—8

Таблица 3

Геометрические параметры гетероструктур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,62 \div 0,73$), имеющих области с пониженным составом (потенциальные ямы)

Образец	Состав в яме, мол. доли	Толщина ямы, мкм	Состав в верхнем барьере, мол. доли	Толщина верхнего барьера, мкм	Состав в нижнем барьере	Толщина нижнего барьера, мкм
5	0,45	0,2	0,62	1,0	0,64	$\geq 1,0$
6	0,34	1,1	0,73	1,1	0,75	$\geq 1,0$

имел барьерных областей с резко повышенным составом x . Электрофизические параметры исследованных гетероструктур, определенные методом Холла при 78 К для однородных эпитаксиальных пленок (концентрации и подвижности основных носителей заряда), приведены в табл. 2. Там же приведены значения времени жизни неравновесных носителей при 78 К, измеренные бесконтактным СВЧ-методом. Для всех исследованных образцов в качестве диэлектрического покрытия использовали двухслойный диэлектрик $\text{SiO}_2\text{—Si}_3\text{N}_4$, созданный низкотемпературным плазموхимическим методом.

Распределения состава в приповерхностной области эпитаксиальных пленок 1—3, измеренные автоматическим эллипсометром в процессе роста, приведены на рис. 1, б. Показаны распределения состава для областей вблизи границы раздела с диэлектриком, отсчет координаты ведется от границы пленки с буферными слоями, расположенными между подложкой и пленкой. Из рис. 1, б видно, что

неоднородности с резким изменением состава CdTe в приповерхностной области расположены для образца 1 на расстоянии $\sim 3,3$ мкм, для образца 2 эти области находятся на расстоянии $\sim 0,42$ мкм от границы раздела с диэлектриком, начиная с границы между верхним варизонным слоем и рабочим слоем. Для образца 3 неоднородности с резким изменением состава расположены в верхнем варизонном слое, и расстояние от границы раздела до этих неоднородностей не превышает 0,03 мкм. Для образцов 1 и 2 в слоях с резко повышенным содержанием CdTe $x = 0,911$ и $0,713$ соответственно, при толщине этих слоев 53—54 нм и расстоянии между слоями с резко повышенным содержанием CdTe ~ 54 нм. Для образца 3 в областях с резкими неоднородностями состава значение x превышало на 0,494—0,525 аналогичную величину для верхнего варизонного слоя, толщины слоев с резко повышенным содержанием CdTe и расстояния между этими слоями составляли 47,9 нм. На вставке рис. 1, б для сравнения показано распределение состава по

толщине эпитаксиальной пленки для структуры 4 (без слоев с резко повышенным составом CdTe).

Также исследовали электрофизические и фотоэлектрические свойства МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,62 \div 0,73$), имеющего области с пониженным составом CdTe ($x = 0,34 \div 0,45$) толщиной 0,2—1,1 мкм (потенциальные ямы). В табл. 3 приведены некоторые параметры выращенных гетероструктур с потенциальными ямами, определенные при помощи эллипсометрического метода. Толщина эпитаксиальных пленок в этой партии составила 2,2—3,5 мкм. На рис. 1, в показано распределение состава по толщине эпитаксиальной пленки для структуры 6. Для образца 5 концентрация электронов составляла $5,82 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, подвижность электронов — $5600 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, проводимость — $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для образца 6 измерить параметры методом Холла не удалось из-за высокого сопротивления.

На вставке рис. 1, в показано схематическое изображение исследуемых МДП-структур.

Измеряли зависимости малосигнальной фотоЭДС от напряжения, частоты модуляции светового потока и температуры при освещении структур со стороны подложки излучением светодиода с длиной волны 0,94 мкм, а также вольт-фарадные характеристики (ВФХ) МДП-структур в диапазоне частот 2 кГц — 1 МГц. За прямое направление развертки принимали изменение напряжения от отрицательных значений к положительным, а за обратное направление — от положительных к отрицательным.

Методики измерения емкостных и фотоэлектрических характеристик МДП-структур, а также способы определения основных параметров диэлектриков, границ раздела диэлектрик—полупроводник и приповерхностных слоев полупроводников более подробно описаны в работе [8].

Результаты и их обсуждение

МДП-структуры на основе $n(p)\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$) с приповерхностными варизонными слоями с повышенным составом CdTe (см. рис. 1, а). Ранее было экспериментально исследовано влияние параметров приповерхностных варизонных слоев толщиной 0,25—0,70 мкм на фотоэлектрические и электрофизические характеристики МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$) [3, 4]. Было установлено, что наличие приповерхностных варизонных слоев изменяет характер зависимостей фотоЭДС от напряжения и температуры для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, что связано с подавлением туннельной рекомбинации через ловушки в присутствии приповерхностных варизонных слоев [4]. Также создание приповерхностных варизонных слоев приводит к увеличению глубины и ширины «провала» на экспериментальных низкочастотных ВФХ, что связано с изменением условий генерации неосновных носителей при создании варизонных слоев [3]. Время релаксации

фотоответа, регистрируемое из частотных зависимостей фотоЭДС, увеличивается для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при создании приповерхностных варизонных слоев в 2—4 раза по сравнению с МДП-структурами на основе однородных эпитаксиальных пленок [4]. При освещении МДП-структур со стороны подложки время релаксации фотоответа определяется процессами диффузии неравновесных носителей к области пространственного заряда (ОПЗ) и разделения носителей полем ОПЗ, а также постоянной времени $R_{\text{ОПЗ}}C_{\text{ОПЗ}}$, которая равна произведению сопротивления и емкости ОПЗ [8]. Увеличение времени релаксации фотоответа для МДП-структур на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ при создании приповерхностных варизонных слоев, по-видимому, связано с увеличением дифференциального сопротивления ОПЗ. Установлено, что для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, полученного методом МЛЭ, с диэлектриками типа анодно-оксидной пленки или $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ создание варизонного слоя вызывает увеличение гистерезиса ВФХ, что связано с увеличением плотности подвижного заряда в диэлектрике [3, 9]. Плотность подвижного заряда в диэлектрике оценивали в работах [3, 9] по сдвигу ВФХ, измеренных при прямой и обратной развертке напряжения, при напряжении плоских зон. Свойства границ раздела варизонного HgCdTe с различными диэлектрическими покрытиями, а также идеальные ВФХ МДП-структур на основе HgCdTe с приповерхностными варизонными слоями описаны, например, в работе [3].

На рис. 2, а приведены ВФХ МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с различным составом на поверхности (см. вставку рис. 1, а), измеренные на частоте 10 кГц. Из рис. 2, а видно, что при увеличении состава на поверхности (от 0,33 до 0,48—0,58) при толщине верхнего варизонного слоя 1,6—1,8 мкм для МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ ВФХ принимают высокочастотный вид на частотах 10 кГц и выше, что связано с увеличением дифференциального сопротивления ОПЗ. В отсутствие варизонного слоя ВФХ таких структур имеют низкочастотный вид при частотах тестового сигнала до 1 МГц. Экспериментальные исследования ВФХ МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с варизонными слоями близкой толщины и составом на поверхности в диапазоне от 0,33 до 0,48 пока не проведены, но можно ожидать также уменьшения частоты перехода от низкочастотного к высокочастотному виду ВФХ при увеличении состава на поверхности.

На рис. 2, б приведены зависимости фотоЭДС от напряжения смещения для МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с различным составом на поверхности. Из рис. 2, б видно, что увеличение состава на поверхности изменяет зависимость фотоЭДС от напряжения смещения: исчезает спад фотоЭДС в инверсии, что может быть вызвано подавлением межзонной туннельной рекомбинации в ОПЗ, которая ограничивает дифференциальное сопротивление

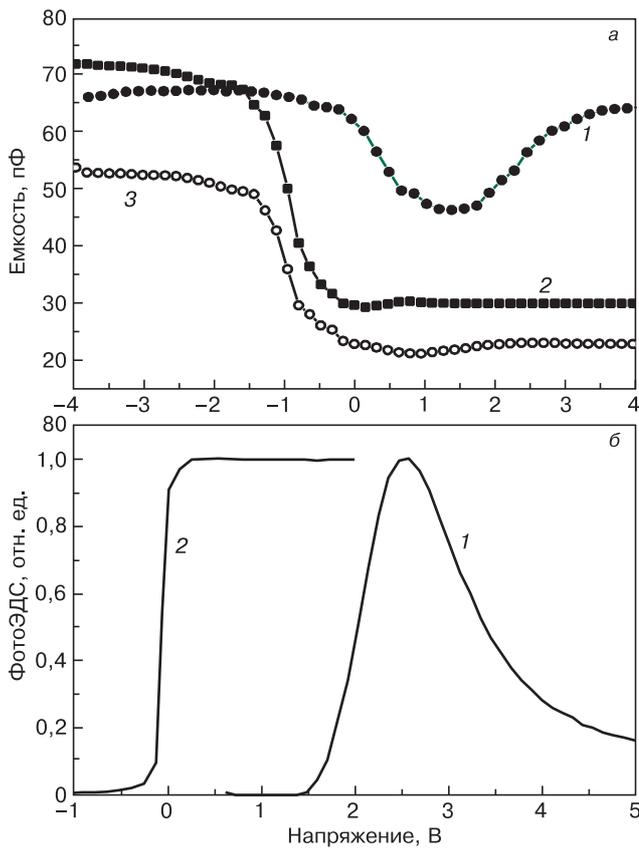


Рис. 2. ВФХ ($f = 10$ кГц) (а) и зависимости фотоЭДС от напряжения (частота модуляции 5 кГц) (б), измеренные при прямой развертке напряжения, для МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ с различным составом на поверхности варизонных слоев x_s , мол. доли: а: 1 — 0,33; 2 — 0,48; 3 — 0,58; б: 1 — 0,33; 2 — 0,58

ОПЗ в таких структурах на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ без варизонного слоя [8]. Для МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ без варизонного слоя при концентрации основных носителей в диапазоне от 10^{15} до 10^{16} см^{-3} максимальная ширина ОПЗ изменяется от $\sim 0,33$ до $\sim 0,12$ мкм. Из приведенных результатов следует, что если ОПЗ находится внутри варизонного слоя (толщина слоя составляет 1,6—1,8 мкм), то электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе $p\text{-Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ определяются в основном параметрами варизонного слоя.

МДП-структуры на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,29 \div 0,31$) с периодически расположенными областями с резко повышенным составом CdTe (см. рис. 1, б). На рис. 3, а приведены ВФХ МДП-структур 1—4, измеренные при прямой развертке напряжения на частоте 10 кГц. Для всех исследованных образцов гистерезис был очень мал, и ВФХ при обратной развертке практически не отличались от соответствующих кривых при прямой развертке. На частоте 10 кГц ВФХ всех образцов имеют вид, близкий к низкочастотному. Из рис. 3, а видно, что емкость МДП-структуры 3 на частоте 10 кГц принимает в обогащении значения меньшие, чем в сильной инверсии, хотя, согласно теории однородных МДП-структур, емкость в обогащении

должна быть максимальна и равна емкости диэлектрика. Такое же соотношение емкостей в обогащении и сильной инверсии для структуры 3 наблюдали и на более низких частотах 2 и 5 кГц. При увеличении частоты до 200 кГц емкость в обогащении значительно уменьшается (примерно на 10 пФ) только для образца 3, что связано с влиянием на измеряемую емкость сопротивления объема эпитаксиальной пленки [10]. Для остальных образцов проводимость эпитаксиальной пленки достаточно высока, и на частоте 200 кГц сопротивление объема эпитаксиальной пленки незначительно влияет на измеряемую емкость в обогащении. Для структуры 2 наблюдали появление максимумов на ВФХ при освещении инфракрасным излучением с длиной волны 0,94 мкм (рис. 3, б), которые могут быть связаны с перезарядкой глубоких уровней в ОПЗ [3].

На рис. 4, а приведены экспериментальные зависимости фотоЭДС от напряжения смещения для образцов 1—4 при прямой развертке напряжения на частоте модуляции 5 кГц. Из рис. 4, а видно, что для структур 1 и 3 вид фотоЭДС близок к классическому. Для МДП-структуры 2 наблюдается спад фотоЭДС в режиме сильной инверсии, который для $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,20 \div 0,23$) обычно связывают с туннельной рекомбинацией через глубокие уров-

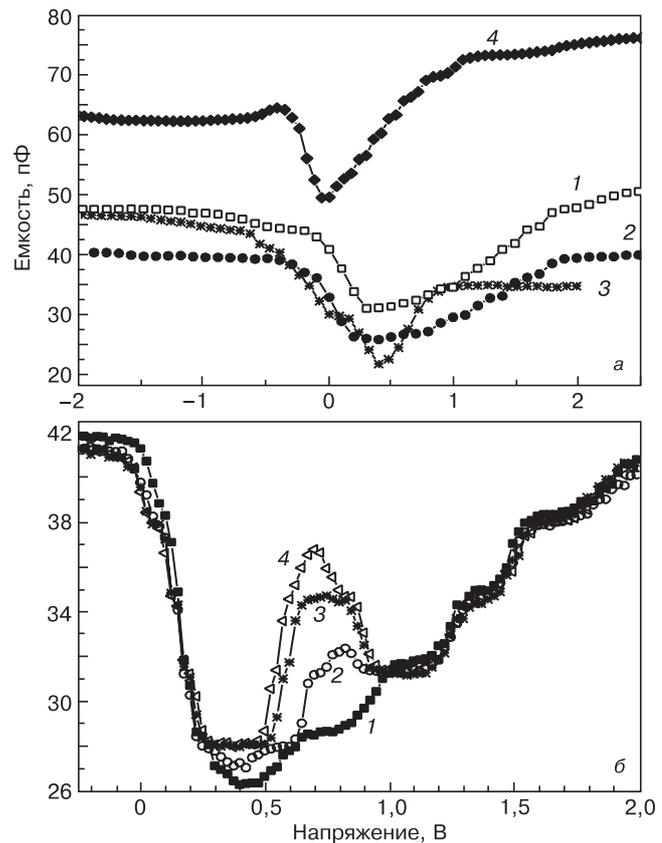


Рис. 3. ВФХ МДП-структур, измеренные на частоте 10 (а) и 2 (б) кГц при прямой развертке напряжения: а: 1 — структура 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4 (см. табл. 1 и 2); б: измерения проводили для структуры 2 при разных уровнях фронтальной засветки инфракрасным излучением с длиной волны 0,94 мкм; рост интенсивности засветки от $I = 0$ (1) до I_{max} (1—4)

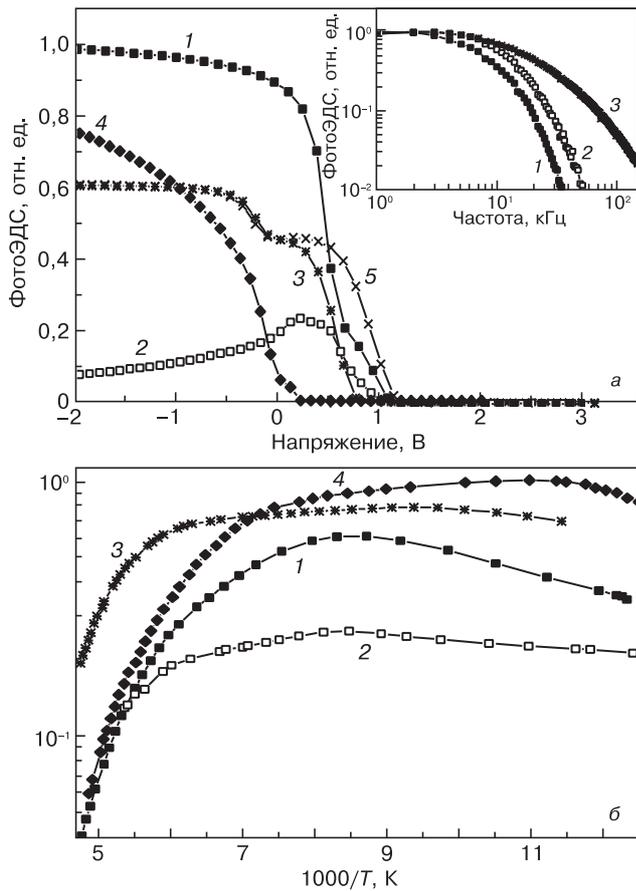


Рис. 4. Зависимости фотоЭДС от напряжения смещения (а) и обратной температуры (б), измеренные на частоте модуляции 5 кГц:
 а: 1 — МДП-структуры 1; 2 — 2; 3, 5 — 3; 4 — 4 (см. табл. 1 и 2).
 Кривые 1—4 измерены при прямой развертке напряжения, кривая 5 — при обратной развертке напряжения. Вставка — нормированные зависимости фотоЭДС от частоты модуляции светового потока для МДП-структур 1, 2 и 3, измеренные при напряжении, соответствующем сильной инверсии;
 б: 1 — МДП-структуры 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4. Зависимости измерены при напряжении, соответствующем сильной инверсии

ни. Некоторый гистерезис наблюдается только для структуры 3, для остальных МДП-структур характеристики при прямой и обратной развертке напряжения совпадают. Исследованы частотные зависимости фотоЭДС при 78 К для МДП-структур 1—3 (см. вставку рис. 4, а). Время релаксации фотопотока, определенное по высокочастотному спаду фотоЭДС в сильной инверсии, для структуры 1 составило 31 мкс, для структуры 2 — ~20 мкс, а для структуры 3 — 15 мкс.

На рис. 4, б приведены зависимости фотоЭДС от обратной температуры для МДП-структур 1—4. Все характеристики существенно отличаются от температурных зависимостей фотоЭДС для МДП-структур без «барьерных» областей на основе HgCdTe с $x = 0,21 \div 0,23$ [4] тем, что спад фотоЭДС наблюдается при значительно более высоких температурах. В случае наличия «барьеров» в варизонном слое (структура 3) высокотемпературный спад фотоЭДС

происходит при несколько более высоких температурах, чем для МДП-структур с более дальним расположением областей с резко неоднородным распределением состава CdTe от границы раздела с диэлектриком (структуры 1 и 2).

МДП-структуры на основе $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,62 \div 0,73$) с областями пониженного состава (рис. 1, в). Экспериментально исследованы ВФХ и фотоэлектрические характеристики МДП-структур с потенциальными ямами. На рис. 5, а приведены зависимости фотоЭДС от частоты модуляции светового потока, измеренные при 78 и 296 К. Из рис. 5, а видно, что время релаксации фотопотока при 78 К существенно больше, чем при 296 К (70 мкс и 3,4 мкс соответственно). При этом полевые зависимости фотоЭДС при 78 К имеют вид, близкий к классическому. На рис. 5, б приведены ВФХ МДП-структур, измеренные при температуре 78 К. Из рис. 5, б видно, что для большинства МДП-структур характерен достаточно необычный вид ВФХ. Установлено наличие значительного различия хода ВФХ и полевых зависимостей фотоЭДС при различных направлениях развертки напряжения. Выдержка структуры при

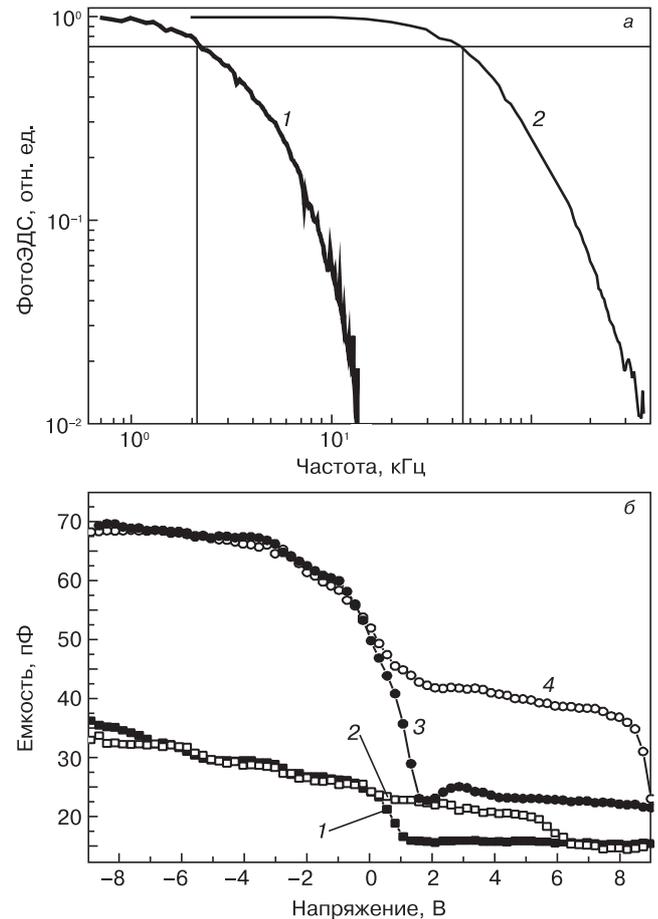


Рис. 5. Зависимости фотоЭДС от частоты модуляции в сильной инверсии для МДП-структуры 5 (а) и ВФХ МДП-структуры 6 на частоте 5 кГц (б):
 а: 1 — при температуре 78 К; 2 — 296 К;
 б: 1, 3 — прямая развертка; 2, 4 — обратная развертка; 1, 2 — измерены в темноте; 3, 4 — при фронтальной засветке инфракрасным излучением ($\lambda = 0,94$ мкм). Измерения проводили при температуре 78 К

положительных напряжениях приводит к смещению части ВФХ в область положительных напряжений, что может быть связано с накоплением в диэлектрике отрицательного заряда. Подсветка при 300 К не вызывает заметного изменения вида ВФХ. При низкой температуре 78 К сильное влияние на вид ВФХ оказывает подсветка инфракрасным излучением светодиода со стороны подложки или с фронтальной стороны (см. рис. 5, б), что, возможно, связано с перезарядкой энергетических состояний в потенциальной яме.

Заключение

Экспериментально исследованы электрофизические и фотоэлектрические характеристики полученных методом МЛЭ МДП-структур на основе $n(p)$ - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$) с приповерхностными варизонными слоями с повышенным составом CdTe, а также на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,29 \div 0,31$), имеющего периодические области с резко повышенным составом CdTe (барьерного типа), и на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,64 \div 0,73$) с областями пониженного состава (потенциальные ямы).

Показано, что создание приповерхностного варизонного слоя приводит к изменению низкочастотной ВФХ МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$: емкость в минимуме ВФХ принимает меньшие значения, а провал емкости становится более широким. Это связано с изменением зависимости концентрации неосновных носителей заряда от напряжения из-за уменьшения собственной концентрации носителей заряда в приповерхностном варизонном слое. Для МДП-структур на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ с диэлектриками типа анодно-оксидной пленки или $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ создание варизонного слоя вызывает увеличение плотности подвижного заряда в диэлектрике. Создание приповерхностного варизонного слоя существенно изменяет фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе гетероэпитаксиального n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,21 \div 0,23$), что связано с подавлением туннельной генерации через глубокие уровни в ОПЗ. Создание варизонного слоя также увеличивает время релаксации фотоответа, определяемое из измерений зависимости фотоЭДС от частоты, что может быть связано с увеличением дифференциального сопротивления ОПЗ.

Установлено, что для МДП-структур на основе варизонного p - $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ при увеличении состава на поверхности от 0,33 до 0,48—0,58 при толщине варизонного слоя 1,6—1,8 мкм наблюдается увеличение дифференциального сопротивления ОПЗ. Это проявляется в переходе ВФХ, измеренной на частоте 10 кГц, к высокочастотному виду, а также происходит подавление межзонной туннельной рекомбинации, что следует из перехода зависимости фотоЭДС от напряжения к «классическому» виду.

Показано, что наибольшее влияние на электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,29 \div 0,31$) оказывают периодические (барьерные) области с рез-

ко повышенным составом CdTe, расположенные непосредственно вблизи границы раздела диэлектрик—полупроводник. Это влияние заключается в увеличении эффективной толщины диэлектрика, что может быть вызвано образованием потенциальных барьеров для электронов областями повышенного состава, а также в уменьшении постоянной времени фотоответа, что может быть связано с рекомбинацией на границах областей с резким изменением состава.

Установлено, что для МДП-структур на основе n - $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,62 \div 0,73$) с областью пониженного состава (потенциальной ямой) наблюдается значительный гистерезис электрических характеристик. Причем вид ВФХ сильно зависит от наличия подсветки инфракрасным излучением с фронтальной или обратной стороны подложки.

Показано, что целенаправленное изменение состава CdTe в гетероэпитаксиальной структуре $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (создание варизонных слоев, барьерных слоев и потенциальных ям) позволяет реализовать электрофизические и фотоэлектрические характеристики МДП-структур на их основе, необходимые для создания как фоточувствительных элементов, так и элементов сдвиговых регистров фотоприемных устройств инфракрасного диапазона (наблюдается увеличение времени релаксации фотоответа, уменьшение туннельных токов в приповерхностной области полупроводника, увеличение значения дифференциального сопротивления ОПЗ).

Библиографический список

1. Овсяк, В. Н. Матричные фотоприемные устройства инфракрасного диапазона. / В. Н. Овсяк, Г. Л. Курышев, Ю. Г. Сидоров и др. – Новосибирск : Наука, 2001. – 376 с.
2. Войцеховский, А. В. Время жизни носителей заряда в структурах на основе $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0,22$), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии / А. В. Войцеховский, Ю. А. Денисов, А. П. Коханенко, В. С. Варавин, С. А. Дворецкий, В. Т. Либерман, Н. Н. Михайлов, Ю. Г. Сидоров // Физика и техника полупроводников. – 1997. – № 7. – С. 774—776.
3. Войцеховский, А. В. Свойства МДП структур на основе варизонного HgCdTe , выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии / А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядх, В. С. Варавин, С. А. Дворецкий, Н. Н. Михайлов, Ю. Г. Сидоров, В. В. Васильев // Там же. – 2008. – № 11. – С. 1327—1332.
4. Войцеховский, А. В. Фотоэлектрические характеристики МДП-структур на основе варизонного n - HgCdTe ($x = 0,21 \div 0,23$) / А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядх, В. С. Варавин, С. А. Дворецкий, Н. Н. Михайлов, Ю. Г. Сидоров, В. В. Васильев, Т. И. Захарьяш, Ю. П. Машуков // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 10. – С. 70—80.
5. Goodwin, M. W. Metal-insulator-semiconductor properties of HgTe — CdTe superlattices» / M. W. Goodwin, M. A. Kinch, R. J. Koestner // J. Vacuum Sci. and Technol. – 1988. – V. 6, Iss. 4. – P. 2685—2692.
6. Мынбаев, К. Д. Фотолуминесценция наногетероструктур на основе CdHgTe / К. Д. Мынбаев, Н. Л. Баженов, В. И. Иванов-Омский, А. В. Шилаев, В. С. Варавин, Н. Н. Михайлов, С. А. Дворецкий, Ю. Г. Сидоров // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 36, № 23. – С. 70—77.
7. Пат. 2373606 РФ, МПК H01L 31/0296. Фоточувствительная структура / Ю. Г. Сидоров, С. А. Дворецкий, В. С. Варавин, Н. Н. Михайлов; заявитель и патентообладатель ИФП СО РАН. – № 2008138804/28; Заявл. 29.09.2008; Опубл. 20.11.2009.
8. Войцеховский, А. В. Фотоэлектрические МДП-структуры из узкозонных полупроводников / А. В. Войцеховский, В. Н. Давыдов. – Томск : Радио и связь, 1990. – 327 с.

9. **Voitsekhovskii, A.** Influence of near-surface graded-gap layers on electrical characteristics of MIS-structures based on MBE grown HgCdTe / A. Voitsekhovskii, S. Nesmelov, S. Dzyadukh, V. Varavin, S. Dvoretzskii, N. Mikhailov, Y. Sidorov, M. Yakushev // Opto-Electronics Rev. – 2010. – V. 18, N 3. – P. 259–262.

10. **Войцеховский, А. В.** Влияние сопротивления объема эпитаксиальной пленки на вольт-фарадные характеристики МДП-структур HgCdTe/АОП и HgCdTe/SiO₂/Si₃N₄ / А. В. Войцеховский, С. Н. Несмелов, С. М. Дзядх // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 6. – С. 31–37.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО СЛОЕВ AlN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОС–ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2012 г. **А. В. Мазалов¹, Д. Р. Сабитов¹, В. А. Курешов¹,
А. А. Падалица¹, А. А. Мармалюк^{1,2}, Р. Х. Акчурин²**
¹ООО «Сигм Плюс»,
²МИТХТ им. М. В. Ломоносова

Введение

Благодаря большой ширине запрещенной зоны (~6,2 эВ), высокой теплопроводности, химической и термической стабильности эпитаксиальные слои AlN перспективны для производства высокоомощных полевых транзисторов и оптоэлектронных приборов, работающих в ультрафиолетовом диапазоне.

На сегодняшний день самым распространенным подложечным материалом для выращивания эпитаксиальных структур на основе нитридов III группы, является сапфир (α -Al₂O₃). Сапфировые подложки дешевы в производстве и широкодоступны, имеют высокое кристаллическое совершенство, обладают необходимой химической и термической стойкостью. Сапфир прозрачен во всем видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах длин волн, что позволяет создавать электронно-оптические приборы с вводом и выводом излучения через подложку. Самым существенным недостатком этих подложек является сильное несоответствие периодов кристаллических решеток сапфира и нитридов III группы, что затрудняет прямое получение эпитаксиальных слоев с высоким структурным совершенством. В случае GaN эта проблема решается путем

осаждения низкотемпературного зародышевого слоя GaN или AlN на начальной стадии роста [1, 2]. Далее при повышении температуры этот слой перекристаллизовывается и затем продолжается рост GaN при высокой температуре. Использование низкотемпературного буферного слоя для улучшения кристаллического качества AlN является менее эффективным из-за пониженной, по сравнению с GaN, подвижности атомов алюминия на поверхности растущего слоя даже при высоких температурах [3].

Кроме того, получение высококачественных слоев AlN в условиях химического осаждения металлорганических соединений из газовой фазы (МОС–гидридной эпитаксии) осложняется наличием паразитных реакций между аммиаком (NH₃) и триметилалюминием (ТМА1) в газовой фазе с образованием частиц AlN. Они ухудшают структурное совершенство материала и существенно снижают скорость роста [4]. Предложен ряд подходов, позволяющих в той или иной степени устранить перечисленные выше недостатки [5–7]. В основном эти подходы связаны с подбором оптимальных начальных условий и режимов роста, а также с использованием различных буферных слоев. Ниже рассмотрено влияние начальных условий роста и

Рассмотрено влияние буферных слоев, формируемых при различных температурах и отношениях элементов V и III групп (V/III), на кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев AlN, выращенных методом МОС–гидридной эпитаксии на подложках α -Al₂O₃. Показано, что наиболее эффективным способом повышения структурного совершенства эпитаксиальных слоев является использование высокотемпературного буферного слоя при низком отношении V/III. Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между аммиаком и триметилалюминием в газовой фазе путем оптимизации потока газа через реактор. Установленные значения ростовых параметров, позволили получить слои AlN высокого кристаллического совершенства (полуширина рентгеновских кривых качания для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3) составила 50, 97 и 202 угл. с соответственно) с хорошей среднеквадратической шероховатостью поверхности 0,7 нм, пригодные для создания приборов на их основе.

Ключевые слова: нитрид алюминия, МОС–гидридная эпитаксия, отношение V/III, буферный слой, сапфир.

Таблица 1

Условия получения и характеристики образцов AlN

Структура	Образцы			
	1	2	3	4 и 5
Эпитаксиальный слой AlN	V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 700, T = 1190 °C	V/III = 50, T = 1190 °C
Буферный слой AlN	V/III = 1500÷2000, T = 1190 °C		V/III = 2000÷700, T = 1190 °C	V/III = 70÷50, T = 1190 °C
	V/III = 1500, T = 530 °C		V/III = 2000, T = 1190 °C	V/III = 70, T = 1190 °C

отношения V/III на качество слоев AlN, полученных методом МОС–гидридной эпитаксии.

Таблица 2

Образцы и методы исследования

Слои AlN формировали методом МОС–гидридной эпитаксии на подложках α -Al₂O₃ (0001) диаметром ~50 мм (2 дюйма). Рост проводили в реакторе эпитаксиальной установки AIX2400G3–HT. В качестве источников алюминия и азота использовали TMAI и NH₃ соответственно. Водород являлся газом-носителем. Давление в реакторе составляло $6,5 \times 10^3$ Па (65 мбар) для всех образцов. Отношение элементов V/III варьировали в пределах от 50 до 2000 путем изменения потока NH₃.

Исследованные образцы были получены в следующих условиях. В образце 1 использовали низкотемпературный буферный слой (LT AlN) с последующим ростом высокотемпературных слоев (HT AlN). Образец 2 выращивали без буферных слоев. В образце 3 получали высокотемпературные буферные слои, отличающиеся друг от друга отношениями элементов V/III. Образец 4 также выращивали с использованием высокотемпературных буферных слоев, но при низком отношении V/III. Образец 5 имел геометрию, аналогичную образцу 4, а режимы роста отличались увеличенным общим потоком газа через реактор при тех же расходах TMAI и NH₃. Суммарная толщина слоев AlN во всех случаях составляла приблизительно 0,7 мкм. Данные по исследованным образцам и условиям их получения представлены в табл. 1.

Для оценки кристаллического совершенства слоев AlN были проведены измерения рентгеновских кривых качания симметричного отражения (0002) на двухкристальном дифрактометре Vektor и определена ширина этих кривых качания на половине высоты пика (ПШПВ). Лучший из полученных образцов был дополнительно исследован на трехкристальном дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия) для получения более детальной информации.

Морфологию поверхности оценивали на интерферометре некогерентного света NV6200 с определением среднеквадратической шероховатости (rms). Анализ *in situ* роста слоев AlN выполняли при помощи системы LayTec EpiCurveTT, позволяющей про-

Результаты измерений образцов AlN

Образец	ПШПВ рентгеновской кривой качания AlN(0002), угл. с	Среднеквадратическая шероховатость, нм	Скорость роста, мкм/ч
1	560	0,75	0,41
2	502	0,71	0,43
3	507	1,1	0,54
4	263	0,62	0,62
5	137	0,66	0,84

водить измерения температуры растущего слоя пирометрическим методом и определять скорость роста при помощи интерференционного отражения света. Система дает также возможность определять кривизну подложки посредством измерения расстояния между двумя отраженными лазерными лучами.

Результаты и их обсуждение

Образец 1, полученный с использованием низкотемпературного буферного слоя, характеризовался высоким значением ПШПВ рентгеновской кривой качания (табл. 2). Попытка прямого роста AlN без промежуточных слоев также оказалась малоэффективной, хотя ПШПВ рентгеновской кривой качания для образца 2 была немного ниже, чем для образца 1 (см. табл. 2). Мониторинг *in situ* показал, что кривизна подложки во время роста слоя AlN в образце 1 увеличивалась значительно сильнее, чем в образце 2 (рис. 1). Это свидетельствует о накоплении внутренних упругих напряжений в растущем слое образца 1, что может привести к его растрескиванию.

Альтернативным методом повышения кристаллического совершенства AlN является использование высокотемпературных буферных слоев. Из литературных данных [6] следует, что при высоком отношении V/III (1000—2000) преобладает ярко выраженный трехмерный (3D) островковый рост из-за доминирования вертикальной составляющей скорости роста над горизонтальной.

При уменьшении отношения V/III, так же как и при увеличении температуры, горизонтальная скорость роста начинает превышать вертикальную.

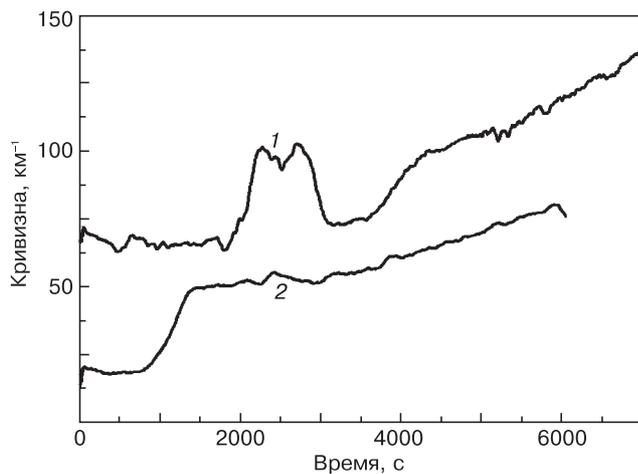


Рис. 1. Изменение кривизны подложки во время роста слоя AlN для образцов 1 (1) и 2 (2)

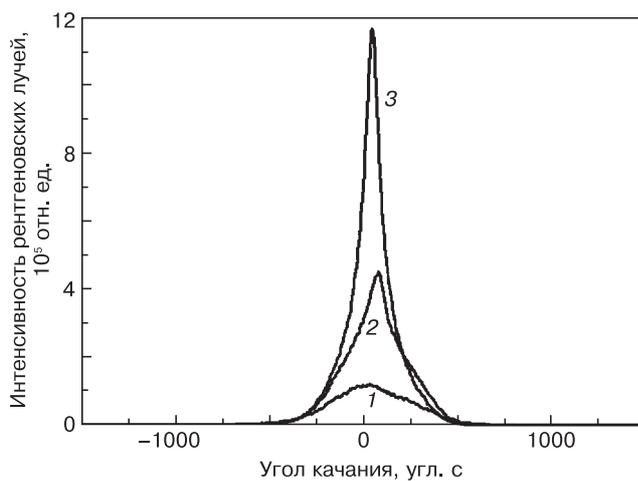


Рис. 2. Кривые качания образцов 2 (1), 4 (2) и 5 (3). Отражение от системы плоскостей (0002)

Небольшие островки, преобладающие на начальных этапах роста, поглощаются более крупными островками с образованием дислокационных петель, что в конечном итоге приводит к планарному росту (2D) [5].

Этот подход был применен при формировании образца 3. При этом использовали пониженное до 700 отношение V/III (в сравнении с 2000 в образце 2). Однако, как видно из табл. 2, уменьшения ПППВ рентгеновской кривой качания в образце 3 не наблюдали, а морфология его поверхности по сравнению с образцом 2 несколько ухудшилась. Это может быть связано с образованием частиц AlN в газовой фазе вследствие паразитных реакций между TMAI и NH₃. Известно [4], что такие реакции, вероятность протекания которых возрастает при относительно высоких отношениях V/III, способны существенно ухудшить кристаллическое совершенство и морфологию поверхности формируемого слоя вследствие осаждения на ней образовавшихся в газовой фазе частиц AlN. Очевидно, использованное снижение отношения V/III оказалось недостаточным для заметного улучшения качества структуры образца.

Поэтому при получении образца 4 отношение V/III уменьшили до 50—70 (см. табл. 1). Как видно из результатов измерений (см. табл. 2), этот подход привел к существенному улучшению качества кристаллической структуры и морфологии поверхности.

Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между NH₃ и TMAI в газовой фазе путем уменьшения парциальных давлений компонентов и времени нахождения газовой смеси в горячей зоне реактора. Это может быть реализовано путем снижения подачи NH₃ и TMAI при увеличении общего потока газа или понижении давления в реакторе [7]. При выращивании образца 5 потоки исходных компонентов остались неизменными, а общий поток газа через реактор был увеличен в 1,3 раза при том же давлении. Это привело к сужению ПППВ рентгеновской кривой качания с 263 до 137 угл. с (рис. 2). При этом снижение роли паразитных реакций обусловило заметное увеличение скорости роста (в 1,35 раз по сравнению с образцом 4), а морфология поверхности слоев практически не изменилась. У всех структур (кроме образца 1) при росте слоя AlN кривизна менялась незначительно, что указывает на предпочтительность высокотемпературных режимов роста буферных слоев. Дополнительно было проведено измерение рентгеновских кривых качания образца 5 на трехкристальном дифрактометре D8 Discover. Измерения проводили для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3). Для этих отражений ПППВ рентгеновских кривых качания составила 50, 97 и 202 угл. с соответственно, что подтверждает высокое качество исследованного образца.

Таким образом, установленные значения ростовых параметров позволяют получать качественные слои AlN с хорошей морфологией поверхности, пригодные для создания приборов на их основе.

Заключение

Установлено влияние начальных условий роста и отношения V/III на качество слоев AlN, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что наиболее эффективным способом повышения кристаллического совершенства эпитаксиальных слоев AlN является использование высокотемпературного ($T = 1190$ °C) буферного слоя при низком отношении V/III, примерно равном 50—70. Дальнейшее улучшение качества слоев AlN возможно благодаря снижению паразитных реакций между NH₃ и TMAI в газовой фазе путем оптимизации потока газа через реактор. Так, увеличение скорости потока в 1,3 раза привело к снижению ПППВ рентгеновской кривой качания в 2 раза и увеличению скорости роста в 1,4 раза. С помощью измерения рентгеновских кривых качания лучшего из выращенных образцов на трехкристальном дифрактометре для отражений (0002), (0004) и (10 $\bar{1}$ 3). ПППВ рентгеновских кривых качания составили 50, 97 и 202 угл. с соответственно, что под-

тверждает высокое качество исследованного образца. Среднеквадратическая шероховатость поверхности этого образца составила 0,66 нм.

Установлены значения ростовых параметров, которые позволяют получать качественные слои AlN с хорошей морфологией поверхности, пригодные для создания приборов на их основе.

Библиографический список

1. **Amano, H.** Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer / H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, T. Toyoda // Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 48. – P. 353—355.
2. **Nakamura, S.** GaN growth using GaN buffer layer / S. Nakamura // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – P. L1705—L1707.
3. **Paduano, Q. S.** Effect of initial process conditions on the structural properties of AlN films / Q. S. Paduano, D. W. Weyburne,

J. Jasinski, Z. Liliental-Weber // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 261. – P. 259—265.

4. **Thapa, S. B.** Structural and spectroscopic properties of AlN layers grown by MOVPE / S. B. Thapa, C. Kirchner, F. Scholz, G. M. Prinz, K. Thonke // Ibid. – 2007. – V. 298. – P. 383—386.

5. **Okada, N.** Growth of high-quality and crack free AlN layers on sapphire substrate by multi-growth mode modification / N. Okada, N. Kato, S. Sato, T. Sumii, T. Nagai, N. Fujimoto // Ibid. – 2007. – V. 298. – P. 349—353.

6. **Imura, M.** Annihilation mechanism of threading dislocations in AlN grown by growth form modification method using V/III ratio / M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya // Ibid. – 2007. – V. 300. – P. 136—140.

7. **Лундин, В. В.** Эпитаксия слоев AlN с высокой скоростью роста в планетарном МОС-гидридном реакторе / В. В. Лундин, А. Е. Николаев, А. В. Сахаров, П. Н. Брунков, Е. Е. Заварин, А. Ф. Пацульников // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 24. – С. 33—39.

8. **Боуэн, Д. К.** Высокорастворимая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – СПб. : Наука, 2002. – 274 с.

Авторы благодарят К. Д. Щербачева (НИТУ «МИСиС») за проведение измерений образцов на трехкристальном рентгеновском дифрактометре и В. В. Азарову за помощь в проведении измерений на интерферометре белого света.

Измерения образцов на трехкристальном дифрактометре выполнены в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

УДК 539.217.5 : 546.28 : 544.169

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

© 2011 г. С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая*, А. Н. Королев*
Таганрогский государственный педагогический институт,
*Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге

Изготовлены образцы пленок полиакрилонитрила (ПАН) и пленок кобальтсодержащего ПАН методом некогерентного ИК-излучения. Построена QSPR-модель, позволяющая связать значения электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН с параметрами технологического процесса формирования газочувствительного материала на их основе. Установлено, что электросопротивление полученных материалов зависит от температуры и времени второго этапа ИК-отжига и концентрации модифицирующей добавки.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, QSPR, газочувствительные материалы, металлсодержащие органические полимеры, ИК-отжиг.

Введение

Перспективным направлением развития современной микроэлектроники является разработка и изготовление газочувствительных элементов сенсоров газов на основе электропроводящих металлополимерных композитов. Для получения таких материалов в виде пленок и волокон часто используют образование сопряженных систем путем внутренних превращений в макромолекулах полимеров [1]. Полимеры с системой сопряженных двойных связей вдоль цепи характеризуются повышенной электрической проводимостью.

Полисопряжения образуются при термообработке и воздействии различных видов излучения [2, 3].

Варьирование технологических параметров процесса формирования структуры металлорганических полимерных композитов приводит к изменению электрофизических свойств материала. Для исследований зависимости физико-химических свойств металлорганических полимерных нанокompозитов от технологических параметров их получения предлагается использовать QSPR (quantitative structure property relationship) модель [4, 5] с применением метода наименьших

квадратов (**МНК**), который реализуется при помощи программного пакета Maple 12. Построение QSPR-модели позволяет значительно сократить время и ресурсы и осуществлять более целенаправленный синтез материалов, обладающих необходимым комплексом свойств.

В качестве газочувствительного элемента сенсора газа применяется полиакрилонитрил (**ПАН**) [6]. Структура ПАН зависит от технологии получения, в частности от температурно-временного режима формирования материала. Поэтому целесообразно применить указанный метод для предсказания электросопротивления R пленок ПАН [7, 8].

Цель работы — построение QSPR-модели, позволяющей связать значения электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН с параметрами технологического процесса формирования газочувствительного материала на их основе методом некогерентного ИК-излучения.

Образцы и методы исследования

Газочувствительный материал представлял собой сформированную на диэлектрической подложке пленку нанокompозитного материала [9, 10], который состоял из ПАН (Aldrich 181315, $M = 30000 \div 100000$) и модифицирующей добавки (Со в количестве 0,25—1 % (масс.)).

Пленкообразующие растворы для получения пленки ПАН с добавлением кобальта готовили следующим образом: соответствующие навески CoCl_2 и ПАН растворяли в N,N -диметилформамиде ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ (**ДМФА**), перемешивая до полного растворения. Количество соли кобальта брали из пересчета на кобальт таким образом, чтобы получить растворы с различным содержанием кобальта по массе: $\omega(\text{Co}) = 0,25, 0,5, 0,75$ и 1 % (масс.). Навеска ПАН имела все время одну и ту же массу — 0,2 г.

Далее пленкообразующий раствор наносили на подложки размером $0,8 \times 0,8 \text{ см}^2$. В качестве подложки был выбран поликор, так как он проявляет особо высокую нагревостойкость и сохраняет электрические характеристики до температуры 400 °С, механические — до 1600 °С. Благодаря высокой плотности $3,97 \text{ г/см}^3$ можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности. Для целей сенсорной электроники наиболее подходящим является метод центрифугирования, который и использовали для изготовления газочувствительного элемента ПАН/Со. Метод центрифугирования пленкообразующих растворов при частоте вращения подложки 3000—4000 об/с дает возможность формировать сравнительно однородную пленку толщиной 0,1—1 мкм при однократном нанесении. Приготовленный пленкообразующий раствор методом центрифугирования наносили на подложки из поликора, которые предварительно обезжировали кипячением в изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем полученные образцы выдер-

живали в термощкафу при температуре $T = 160 \text{ °C}$ в течение 30 мин.

Для получения материала использован метод некогерентного ИК-излучения: проводили ИК-отжиг образцов в двухстадийном режиме с применением неглубокого вакуума ($8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) [11]. Интенсивность первого ИК-отжига соответствовала температуре $T_1 = 250 \text{ °C}$, а интенсивность второго ИК-отжига — $T_2 = 350 \div 500 \text{ °C}$. Время воздействия на первом этапе ИК-отжига составляло $t_1 = 15$ мин, а на втором этапе при каждой температуре было различным ($t_2 = 2 \div 10$ мин). Достоинством этого метода получения электропроводящих металлоорганических полимерных материалов является простота и эффективность формирования газочувствительного слоя без использования дорогостоящей техники.

ИК-отжиг проводили в ИК-камере лабораторной установки. Источником ИК-излучения служили галогенные лампы КГ-220 мощностью 1000 Вт каждая, установленные по наружной поверхности цилиндрического кварцевого реактора, в который помещали образец в графитовой кассете. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность камеры была выполнена из нержавеющей стали. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре нагрева образца, измеряемой с помощью термпары хромель-алюмель, размещенной непосредственно под образцом. Точность регулировки температуры составляла 0,5 °С.

Затем пленки остывали постепенно в течение 1 ч. Для проведения исследований электрофизических свойств на поверхности пленок формировали серебряные контакты на расстоянии 1 мм друг от друга. Измерения электросопротивления полученных образцов газочувствительного материала проводили на тераомметре Е6-13А.

Для построения QSPR-модели в качестве дескрипторов выбраны технологические параметры (температура и время первого и второго ИК-отжигов, массовая доля содержания кобальта в составе пленок ПАН). Метод МНК использовали для обработки экспериментальных данных для установления зависимости между электросопротивлением и технологическими параметрами формирования материала на основе пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН. Расчет методом МНК был реализован при помощи пакета программ Maple 12.

Результаты и их обсуждение

Численные значения электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН и технологические параметры их формирования приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, значения электросопротивления ИК-пиролизованного ПАН уменьшаются с повышением температуры второго этапа ИК-отжига. Наличие кобальта в пленках позволяет получить материал, электросопротивление

Таблица 1

Значения электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащих пленок ПАН

№ п/п	$\omega(\text{Co}), \%$ (масс.)	$T_2, ^\circ\text{C}$	$t_2, \text{мин.}$	$R, \text{Ом}$	№ п/п	$\omega(\text{Co}), \%$ (масс.)	$T_2, ^\circ\text{C}$	$t_2, \text{мин.}$	$R, \text{Ом}$
1	0	350	2	$5 \cdot 10^{10}$	16	0,5	500	5	$0,65 \cdot 10^3$
2	0	450	2	$3,5 \cdot 10^9$	17	0,5	350	10	$4,43 \cdot 10^8$
3	0	500	2	$1,75 \cdot 10^7$	18	0,5	450	10	$4,2 \cdot 10^6$
4	0	350	5	$9 \cdot 10^{10}$	19	0,5	500	10	$3,2 \cdot 10^6$
5	0	450	5	$9 \cdot 10^7$	20	0,75	350	2	$12 \cdot 10^{10}$
6	0	500	5	$1,05 \cdot 10^6$	21	0,75	450	2	$1,24 \cdot 10^8$
7	0	350	10	$2,2 \cdot 10^{11}$	22	0,75	350	5	$7,5 \cdot 10^9$
8	0	450	10	$4,6 \cdot 10^8$	23	1	350	2	$5,2 \cdot 10^{10}$
9	0	500	10	$8,1 \cdot 10^6$	24	1	450	2	$1,75 \cdot 10^6$
10	0,25	500	2	$5,2 \cdot 10^3$	25	1	500	2	$0,95 \cdot 10^4$
11	0,25	350	5	$3 \cdot 10^9$	26	1	350	5	$1,35 \cdot 10^{10}$
12	0,25	350	10	$3 \cdot 10^{10}$	27	1	450	5	$2,15 \cdot 10^6$
13	0,5	450	2	$2,6 \cdot 10^6$	28	1	500	5	$1,8 \cdot 10^3$
14	0,5	500	2	$1,2 \cdot 10^6$	29	1	350	10	$13 \cdot 10^7$
15	0,5	450	5	$2,25 \cdot 10^6$	30	1	500	10	$1,95 \cdot 10^5$

которого на несколько порядков меньше в сравнении с пленками ПАН, сформированными с использованием аналогичных технологических параметров.

На рис. 1 представлена зависимость электросопротивления полученных пленок от содержания кобальта. Из рис. 1 видно, что увеличение содержания кобальта в составе пленки приводит к уменьшению значений электросопротивления.

Снижение электросопротивления пленок ПАН при повышении температуры ИК-отжига можно объяснить тем [12], что при температуре выше 350°C

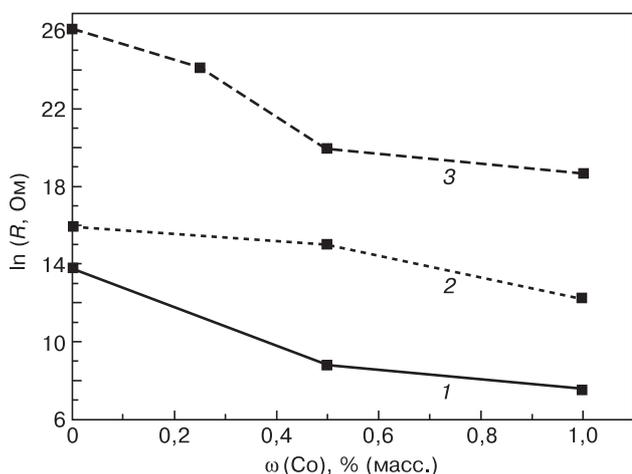


Рис. 1. Зависимости электросопротивления пленок кобальтсодержащего ПАН от содержания Co в составе пленок, сформированных при одинаковых технологических параметрах первого этапа ИК-отжига и различных температурно-временных режимах второго этапа ИК-отжига:
1 — $T_2 = 500^\circ\text{C}$, $t_2 = 5$ мин; 2 — $T_2 = 350^\circ\text{C}$, $t_2 = 10$ мин;
3 — $T_2 = 500^\circ\text{C}$, $t_2 = 10$ мин

в ПАН преобладают процессы дегидрирования основной цепи полимера, вследствие чего интенсифицируется процесс образования как $-\text{C}=\text{N}-$, так и $-\text{C}=\text{C}-$ сопряженных связей. Следствием повышения содержания и протяженности участков сопряжения, а также общей карбонизации полимера является увеличение его электропроводности [13].

В результате обработки экспериментальных данных с использованием МНК [7, 8] построена QSPR-модель для прогнозирования электросопротивления полученных образцов пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН. На первом этапе работы по построению модели использовали все технологические параметры (дескрипторы), которые могли оказывать влияние на формирование полученного материала. Особенность этого подхода заключается в том, что заранее неизвестно, сколько и какие именно дескрипторы необходимы для описания заданного свойства.

Уравнение QSPR-модели, построенной на пяти дескрипторах, представлено ниже:

$$\ln R = 0,51 \ln T_1 - 0,09 \ln t_1 - 26 \ln T_2 - 0,67 \ln t_2 - 2,43m + 172,28, \quad (1)$$

где T_1, T_2 — интенсивность первого и второго этапа ИК-отжига соответственно, $^\circ\text{C}$; t_1, t_2 — время воздействия ИК-излучения на первом и втором этапе ИК-отжига соответственно, мин; m — содержание Co в составе пленки, % (масс.).

Объем выборки $n = 80$; коэффициент корреляции $r = 0,95$; коэффициент детерминации $r^2 = 0,9$; критерий Фишера $F = 135,43$; объясненная дисперсия $v = 0,89$. Первый и второй коэффициенты уравне-

ния (1) статистически незначимы, т. е. температура и время первого этапа ИК-отжига не оказывают существенного влияния на электросопротивление получаемых материалов. Исключение из уравнения этих параметров не приведет к существенному изменению статистических характеристик полученной модели.

Включение в модель дескриптора (температура и время первого этапа ИК-отжига) не приводит к существенному улучшению ни статистических показателей модели, ни ее прогнозирующей способности.

Таким образом, лучшей прогнозирующей способностью обладает модель, построенная на трех дескрипторах. Полученная модель имеет достаточно высокие статистические показатели. Результирующее уравнение этой QSPR-модели имеет следующий вид:

$$\ln R = -25,95 \ln T_2 - 0,64 \ln t_2 - 2,44 m + 174,46. \quad (2)$$

Объем выборки $n = 80$; коэффициент корреляции $r = 0,95$; коэффициент детерминации $r^2 = 0,9$; критерий

Фишера $F = 231,02$; объясненная дисперсия $v = 0,90$. Все коэффициенты уравнения (2) статистически значимы и находятся в следующих пределах: $[-27,98; -23,93]$, $[-1,09; -0,19]$, $[-3,23; -1,65]$, $[162,04; 186,88]$ соответственно.

Коэффициент детерминации, описывающий связь между зависимой и независимыми переменными модели и содержащий информацию о том, насколько хорошо модель подходит под исходные данные, достаточно высок, т. е. данная модель не объясняет всего лишь 10 % зависимости. Критерий Фишера по специальным таблицам оценивает вероятность того, что между предсказываемым объектом и дескрипторами имеется статистическая связь. Высокое значение критерия Фишера показывает наличие такой связи. Рассмотренные выше статистические данные указывают на высокое соответствие между моделью и описываемой ею реальной системой.

В табл. 2 представлены экспериментальные и расчетные значения сопротивлений пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН и значения абсолютных отклонений для указанных величин.

Таблица 2

Данные статистической обработки результатов расчета абсолютных отклонений для экспериментальных и расчетных значений сопротивлений пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН

№ п/п	$T_2 - t_2$, °С-мин.	$\omega(\text{Co})$, % (масс.)	$\ln R_{\text{эксп}}$	$\ln R_{\text{расчет}}$	e (откл)	№ п/п	$T_2 - t_2$, °С-мин.	$\omega(\text{Co})$, % (масс.)	$\ln R_{\text{эксп}}$	$\ln R_{\text{расчет}}$	e (откл)
1	350-5	0,25	21,54	20,70	0,83	25	350-5	0	21,23	21,31	-0,08
2	350-10	0,25	19,76	20,26	-0,49	26	350-10	0	21,26	20,87	0,39
3	350-5	0,25	19,62	20,70	-1,08	27	450-5	0	15,08	14,90	0,18
4	450-5	0,25	14,20	14,88	-0,68	28	500-2	0	12,45	12,80	-0,34
5	450-5	0,25	14,41	14,29	0,12	29	500-5	0	12,26	12,21	0,05
6	500-2	0,25	11,59	12,19	-0,59	30	350-5	0	21,30	21,31	-0,01
7	350-10	0,25	21,01	20,26	0,75	31	500-10	0	11,77	11,76	0,01
8	450-2	0,25	14,73	14,88	-0,15	32	500-2	0	13,20	12,80	0,39
9	450-5	0,5	13,00	13,67	-0,6	33	350-10	0	20,62	20,87	-0,24
10	450-10	0,5	13,02	13,23	-0,20	34	500-2	0	12,71	12,80	-0,08
11	450-5	0,5	14,65	13,67	0,97	35	450-2	0	16,47	15,49	0,98
12	500-5	0,5	11,25	10,98	0,26	36	450-2	1	12,94	13,05	-0,10
13	450-2	0,5	15,47	14,27	1,20	37	500-2	1	9,07	10,35	-1,28
14	350-10	0,75	18,77	19,03	-0,26	38	500-5	1	10,87	9,76	1,10
15	350-2	0,75	20,54	20,07	0,46	39	450-10	1	11,56	12,01	-0,44
16	350-5	0,75	18,70	19,48	-0,77	40	350-10	1	18,93	18,42	0,51
17	350-5	0,75	20,19	19,48	0,70	41	500-2	1	10,23	10,35	-0,12
18	450-5	0,75	12,98	13,06	-0,08	42	450-5	0	15,28	14,90	0,38
19	500-10	0,75	8,98	9,93	-0,94	43	500-5	0	12,82	12,21	0,61
20	350-5	0,75	19,28	19,48	-0,19	44	500-10	0	12,65	11,76	0,88
21	450-2	0,75	13,12	13,66	-0,53	45	350-2	0	21,41	21,91	-0,49
22	450-5	1	13,25	13,05	0,20	46	350-5	0	20,82	21,31	-0,49
23	450-5	1	13,05	12,45	0,59	47	450-5	0	13,92	14,90	-0,98
24	500-2	1	9,26	10,35	-1,09	48	500-10	0	11,72	11,76	-0,039

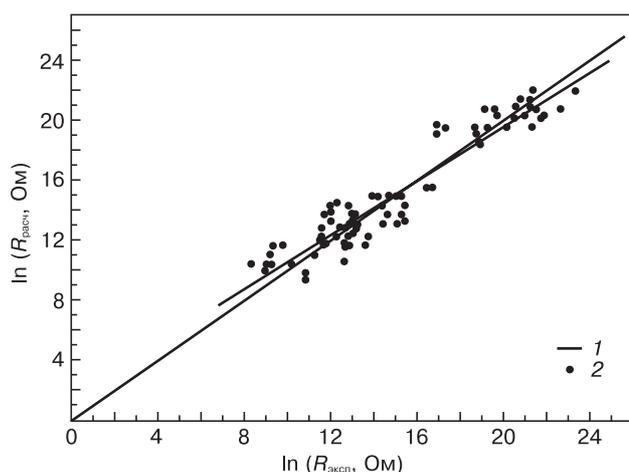


Рис. 2. Зависимость расчетного электросопротивления (1) от экспериментального (2) ($r^2 = 0,9$). Диаграмма разброса экспериментальных и расчетных значений пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН, согласно QSPR-модели (2)

Составлено уравнение зависимости между расчетными и экспериментальными значениями электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН:

$$\ln R_{\text{расч}} = 0,9 \ln R_{\text{эксп}} + 1,48. \quad (3)$$

Полученная прямая практически совпадает с графиком, который имеет тангенс угла наклона, равный единице (рис. 2). Таким образом, можно утверждать, что применяемый аддитивный метод может быть использован для предсказания значения сопротивления образцов, что позволит сузить область поиска изначально задаваемых технологических параметров.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что модель адекватно описывает зависимость значений электросопротивления пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН с параметрами технологического процесса формирования газочувствительного материала на их основе методом некогерентного ИК-излучения.

Заключение

Методом наименьших квадратов получена адекватная статистическая модель QSPR и определены дескрипторы, влияющие на изменение электросопротивления газочувствительных пленок ПАН, сформированных методом центрифугирования.

Показано, что наибольшую значимость для данной модели имеют следующие дескрипторы: темпера-

тура и время второго этапа ИК-отжига, концентрация легирующей добавки. Выявлено, что время первого ИК-отжига влияния на электросопротивление не оказывает. Получено результирующее уравнение для расчета электросопротивления пленки толщиной 0,1—1 мкм, нанесенной на подложку размером $0,8 \times 0,8 \text{ см}^2$.

Установлено, что, задавая определенные технологические параметры, можно получать материалы с желаемой величиной электросопротивления.

Библиографический список

1. **Chen, I. H.** Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning / I. H. Chen, C. C. Wang, C. Y. Chen // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 604—611.
2. **Аль-Хадрами, И. С.** Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, Т. В. Семенистая // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2008. – № 1. – С. 14—17.
3. **Jing, M.** Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350—600 °C / M. Jing, C. Wang, Q. Wang, Y. Bai, B. Zhu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – P. 1737—1742.
4. **Zefirov, N. S.** Fragmental approach in QSPR / N. S. Zefirov, V. A. Palyulin // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2002. – V. 42, N 5. – P. 1112—1122.
5. **Жохова, Н. И.** Фрагментные дескрипторы в QSPR: применение для расчета магнитной восприимчивости / Н. И. Жохова, И. И. Баскин, В. А. Палюлин, А. Н. Зефиоров, Н. С. Зефиоров // *Журн. структурной химии*. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 660—669.
6. **Аль-Хадрами, И. С.** Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Т. В. Семенистая, Т. Н. Назарова, В. В. Петров // *Изв. вузов. Электроника*. – 2008. – № 1. – С. 20—25.
7. **Химмельблау, Д.** Анализ процессов статистическими методами / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1973. – 957 с.
8. **Коноваленко, С. П.** Прогнозирование гидрофобных свойств биофармацевтических препаратов / С. П. Коноваленко, П. П. Исаев // *Изв. ЮФУ. Техн. науки. Темат. вып. Медицинские информационные системы*. – 2010. – № 9. – С. 131—135.
9. **Королев, А. Н.** Нанокompозитные пленки медьсодержащего полиакрилонитрила: состав, структура, морфология поверхности / А. Н. Королев, Т. В. Семенистая, И. С. Аль-Хадрами, Т. П. Логинова, М. Брунс // *Перспективные материалы*. – 2010. – № 5. – С. 52—56.
10. **Коноваленко, С. П.** Разработка технологии изготовления газочувствительных элементов сенсора диоксида азота и хлора на основе пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила / С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая // *Материалы 14-й научной молодежной школы «Физика и технология микро- и наносистем»*. – СПб, 2011. – С. 67.
11. **Макеева, Н. А.** Прогнозирование величины отклика на диоксид азота газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила с помощью методов теории самоорганизации / Н. А. Макеева, Пин Лу, В. А. Иванец, Т. В. Семенистая, Н. К. Плуготаренко, А. Н. Королев // *Изв. ЮФУ. Техн. науки*. – 2011. – Т. 117, № 4. – С. 149—156.
12. **Ковальчук, Е. П.** Электросинтез полимеров на поверхности металлов / Е. П. Ковальчук, Е. И. Аксиментьева, А. П. Томилов. – М.: Химия, 1991. – 224 с.
13. **Земцов, Л. М.** Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // *Высокомолекул. соед.* – 1994. – Т. 36, № 6. – С. 919—924.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ СЛОЯ КРЕМНИЯ НА ЕМКОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МДП/КНС–СТРУКТУР

© 2012 г. К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Э. М. Темпер, С. А. Капилин
Федеральное государственное предприятие
«Научно–производственное предприятие «Пульсар»

Исследовано влияние особенностей эпитаксиального слоя кремния, а также самой границы кремний–сапфир в структурах кремний–на–сапфире (КНС) на емкостные параметры МДП–структур, сформированных на КНС с субмикронными слоями кремния. В процессе исследований выявлено наличие сильной частотной зависимости емкостных характеристик тестовых МДП–структур, формируемых на таких КНС. Экспериментально показано, что С–V–характеристики тестовых структур в большей степени определяются размерами и конфигурацией кремниевого слоя МДП–структур а также концентрацией глубоких компенсирующих уровней в пограничном слое у границы кремний–сапфир. В частности, показано, что значительные изменения частотно–емкостных зависимостей при переходе от тестов, сформированных на стандартных КНС, к тестам на КНС с перекристаллизованным слоем кремния связаны с наличием большой концентрации глубоких компенсирующих уровней в пограничном слое у границы кремний–сапфир для стандартных КНС–структур.

Ключевые слова: КНС–структуры, перекристаллизованный слой, эквивалентная схема, емкостные характеристики, частотно–емкостная зависимость, пространственный заряд, донорные глубокие уровни.

Введение

В настоящее время, в связи с усовершенствованием и удешевлением технологии изготовления сапфировых подложек, структуры кремний–на–сапфире (КНС–структуры) продолжают оставаться ведущей элементной компонентной базой при производстве ряда современных сверхбольших интегральных схем [1, 2]. Однако новые перспективные современные интегральные схемы требуют использования КНС–структур с субмикронными и нанометровыми слоями. Поэтому актуальной становится проблема получения КНС с бездефектными слоями такой толщины и изучение их электрофизических параметров. Основным недостатком КНС–структур — высокая плотность дефектов в слое кремния с локализацией основной массы дефектов на границе кремний–сапфир [1]. Таким образом, проблема дефектности эпитаксиального кремния особенно актуальна для ультратонких пленок. На сегодняшний день разработан ряд методов трансформации структуры эпитаксиальных слоев, позволяющих резко снизить их дефектность. К таким методам, в частности, относятся использование твердофазной рекристаллизации эпитаксиального слоя путем начальной аморфизации

слоя имплантацией ионов кремния (UTSI–технология) или кислорода с последующей рекристаллизацией слоя путем высокотемпературного отжига [1–3]; перекристаллизация слоя кремния с помощью лазерного отжига [4] и ряд других методов. Но проблема негативного влияния структурного несовершенства на электрофизические параметры формируемых на КНС приборов при толщине пленки 0,3 мкм и менее остается во многом нерешенной. Кроме того, традиционные методы контроля электрофизических параметров, применяемые для оценки толстых гетероэпитаксиальных слоев той же пары кремний–сапфир, при измерении параметров тонких слоев напрямую не пригодны из–за наличия области пространственного заряда на границе кремний–сапфир. Одним из путей частичного решения проблемы контроля субмикронных слоев может быть измерение на тестовых структурах, сформированных на КНС.

Цель работы — исследование влияния особенностей эпитаксиального слоя кремния, а также самой границы кремний–сапфир в КНС на электрофизические параметры структур «металл–диэлектрик–полупроводник» (МДП), сформированных на КНС с субмикронными слоями кремния.

Образцы и методы исследования

Объекты исследования можно разделить на две группы.

1. Стандартные КНС-структуры (КНС-Ст) диаметром 100 мм, полученные на установке гетероэпитаксиального наращивания ЭТМ100/150 (изготовитель — ЗАО «Монокристалл») со слоем кремния n -типа проводимости с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 8 \div 12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (данные изготовителя) и толщиной слоя кремния 0,3 мкм.

2. Аналогичные КНС-структуры с перекристаллизованным слоем кремния (КНС-Пр), полученным путем аморфизации этого слоя ионной имплантацией кислородом (энергия $E = 130 \text{ КэВ}$ и доза ионов кислорода $D = (8 \div 12) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) с последующей кристаллизацией слоя высокотемпературным отжигом (изготовитель ИИТ при РНЦ «КИ») [3].

Для измерений емкости (C) на КНС-структурах изготавливали два типа специальных тестовых МДП-структур с подзатворным оксидом толщиной 30 нм, поликремниевым затвором и контактами из алюминия с площадью затвора $S = 0,0003 \text{ см}^2$. Сформированные МДП-структуры при одинаковой площади затвора отличались не только разной площадью нижнего островка кремния на сапфире, но и разными размерами электродов в МДП-тестах. У I типа контакты к слою кремния были параллельны длинной стороне затвора (рис. 1, а), а у МДП-тестов II типа — короткой стороне затвора (см. рис. 1, б). Таким образом, последовательное сопротивление для II типа тестов значительно больше, чем для тестов I типа. Все анализируемые КНС-структуры как стандартные (КНС-Ст1 и КНС-Ст2), так и с перекристаллизованным слоем кремния (КНС-Пр3 и КНС-Пр4) проходили все стадии формирования тестовых структур в едином технологическом цикле. Кроме того, на тех же КНС-структурах и в тех же технологических процессах были сформированы тесты для оценки проводимости рабочего слоя кремния. Для этих целей использовали тестовые структуры, представляющие собой полосу кремния длиной 510 мкм, шириной 400 мкм, изолированную от остального объема кремния слоем подзатворного оксида и имеющую два подлегированных металлических контакта.

Измерения C — V -характеристик проводили на установке CSM/WIN System в диапазоне частот от 200 Гц до 1 МГц. Для построения эквивалентной схемы измеряемой структуры емкостные зависимости снимали как по параллельной (индекс p), так и по последовательной (индекс s) схемам замещения. Кроме того, измеряли частотные зависимости емкости и проводимости в режиме аккумуляции (при смещении на затворе $U_3 = 2 \text{ В}$) и в режиме обеднения (напряжение $U_3 = -2 \text{ В}$). Для каждого конкретного варианта измерения проводили на трех тестовых кристаллах.

Для оценки сопротивления слоя кремния измеряли вольт-амперные характеристики на тестовых полосках в диапазоне $U = -20 \div 20 \text{ В}$. Расчет эффективного удельного сопротивления слоя проводили на линейном участке I — U -характеристик.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты измерения сопротивления слоя кремния в тестовых структурах, сформированных на анализируемых КНС-структурах, и значение рассчитанного эффективного удельного сопротивления ρ_{eff} этого слоя с учетом толщины слоя $d = 0,3 \text{ мкм}$.

Как видно из таблицы, только для структур с перекристаллизацией слоя кремния значения эффективного удельного сопротивления слоя кремния

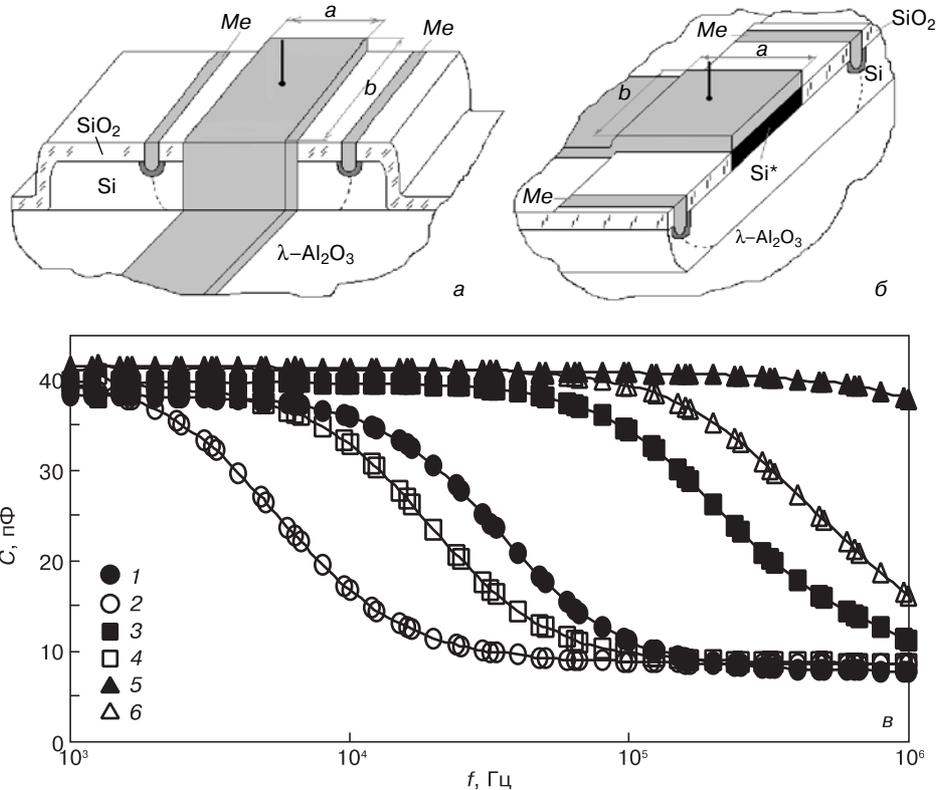


Рис. 1. Схемы МДП-тестов I (а) и II (б) типа и зависимости емкости в режиме аккумуляции $C_{s, \text{acc}}$ от частоты (в) для МДП-тестов, сформированных на стандартных структурах КНС и КНС с перекристаллизованным слоем Si (см. таблицу): 1, 2 — КНС-Ст 1; 3, 4 — КНС-Ст 2; 5, 6 — КНС-Пр (1, 3, 5 — тесты I типа; 2, 4, 6 — тесты II типа)

Результаты измерения сопротивления из вольт-амперных характеристик и расчета ρ_{eff} на тестовых структурах

Структура	R , Ом		ρ_{eff} , Ом·см	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
КНС-СТ 1	$3,2 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^7$	1200	2200
КНС-СТ 2	$3,6 \cdot 10^6$	$5,2 \cdot 10^6$	140	200
КНС-Пр 3	$7,8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	3	8
КНС-Пр 4	$2,6 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	10	13

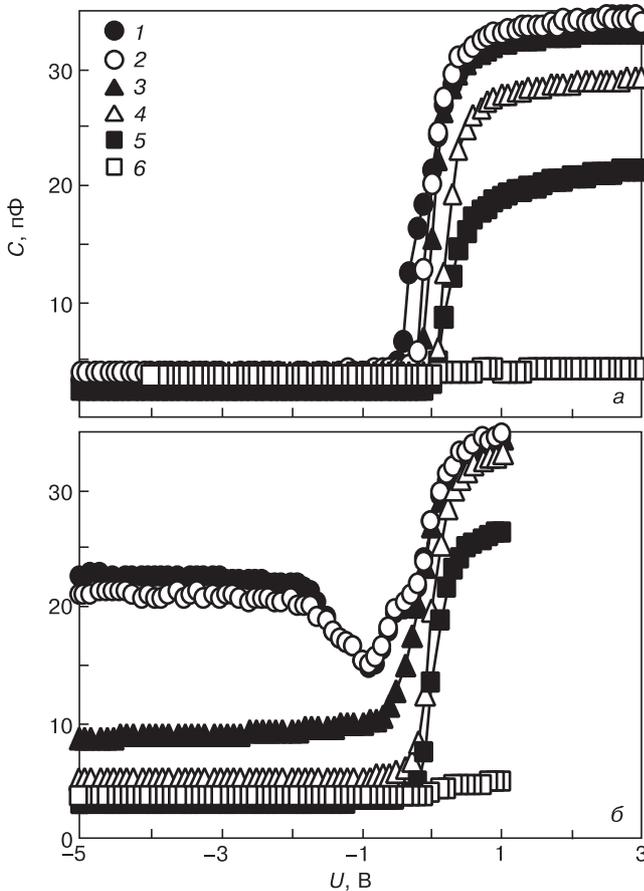


Рис. 2. $C-V$ -характеристики МДП-тестов I (1, 3, 5) и II (2, 4, 6) типа, сформированных на стандартных структурах КНС (а) и КНС с перекристаллизованным слоем Si (б), измеренные при последовательной схеме замещения при различной частоте: 1, 2 — 1 кГц; 3, 4 — 50 кГц; 5, 6 — 1 МГц

и заявленного изготовителем удельного сопротивления слоя ρ совпадают. Для стандартных КНС характерен значительный разброс в значениях экспериментально-расчетной величины ρ_{eff} .

Как видно из таблицы, ρ_{eff} слоя кремния у двух стандартных КНС-структур сильно (на порядок) отличаются.

На рис. 2 показаны измеренные при разных частотах (последовательная схема замещения) $C-V$ -характеристики МДП-тестов I и II типа, сформированных на двух стандартных КНС и на одной из КНС с перекристаллизованным слоем кремния. Как видно из рис. 2, для большинства тестов как

стандартных КНС, так и с перекристаллизованным слоем измеряемая емкость в режиме аккумуляции $C_{s,\text{acc}}$ при частоте $f = 1-10$ кГц близка к емкости диэлектрика C_d , рассчитанной для МДП-структур с учетом их толщины и площади подзатворного окида ($C_{d,\text{calc.}} = 34,6-34,8$ пФ). Измерения на более низких частотах $f = 200-400$ Гц показали, что для ряда тестовых структур величина $C_{s,\text{acc}}$ достигает значений 35—36 пФ. При частотах выше 10 кГц наблюдается в основном сильная зависимость $C-V$ -характеристик МДП-тестов от частоты для всех КНС-структур (см. рис. 1).

Как видно из рис. 2, в режиме обеднения только для тестов, сформированных на КНС с перекристаллизованным слоем, емкость $C_{s,\text{dep.}}$ возрастает с уменьшением частоты от 1 МГц до 1 кГц, не достигая значений, полученных на низкой частоте ($f = 1$ кГц) в режиме аккумуляции. Для тестов на стандартных КНС емкость в режиме обеднения $C_{s,\text{dep.}}$ практически не зависит от частоты (см. рис. 2, а). Значение $C_{s,\text{dep.}}$ для стандартных КНС, как правило, составляет 2—3 пФ, что несколько меньше расчетного значения емкости в режиме обеднения для МДП-структуры с толщиной слоя кремния 0,3 мкм.

На рис. 1 показаны зависимости емкости в режиме аккумуляции от частоты при напряжении смещения на затворе $U_{\text{gate}} = 2$ В (параллельная схема замещения) для всех тестовых структур. Как видно из рис. 1, частотно-емкостная зависимость проявляется в большей степени для стандартных КНС-структур, при этом чем больше ρ_{eff} (в частности, для КНС-СТ 1, табл.), тем больше сдвиг в сторону низких частот. Причем кривые $C_{s,\text{acc}}(f)$ для тестов I и II типа одной и той же КНС-структуры всегда сдвинуты друг относительно друга: начало резкого спада $C_{s,\text{acc}}$ у кривых для МДП-тестов II типа, с большим последовательным сопротивлением слоя кремния, всегда сдвинуто в сторону более низких частот по сравнению с зависимостями $C_{s,\text{acc}}(f)$ для МДП-тестов I типа. Все частотно-емкостные зависимости практически параллельны друг другу в масштабе $x = \lg f$. Частотно-емкостные зависимости тестов двух типов, сформированных на КНС-структурах с перекристаллизованным слоем кремния, сдвинуты в сторону высоких частот по сравнению с аналогичными зависимостями тестов на стандартных КНС (см. рис. 1).

Что касается сопротивления в режиме аккумуляции, то для тестов, сформированных на стандартных КНС, наблюдается некоторая аналогия характера изменения измеряемых сопротивления $R_{s,\text{acc}}$ и емкости ($C_{s,\text{acc}}$) от частоты: незначительному изменению емкости соответствует практически постоянное при всех измеряемых частотах $R_{s,\text{acc}}$, а существенным изменениям $C_{s,\text{acc}}$ (в 9 раз) — значительные изменения величины $R_{s,\text{acc}}$ (в 6 раз). Однако для тестов, сформированных на КНС с перекристаллизованным слоем, характер зависимости $R_{s,\text{acc}}(f)$ другой. На рис. 3 для тестов стандартных КНС и КНС с перекристаллизо-

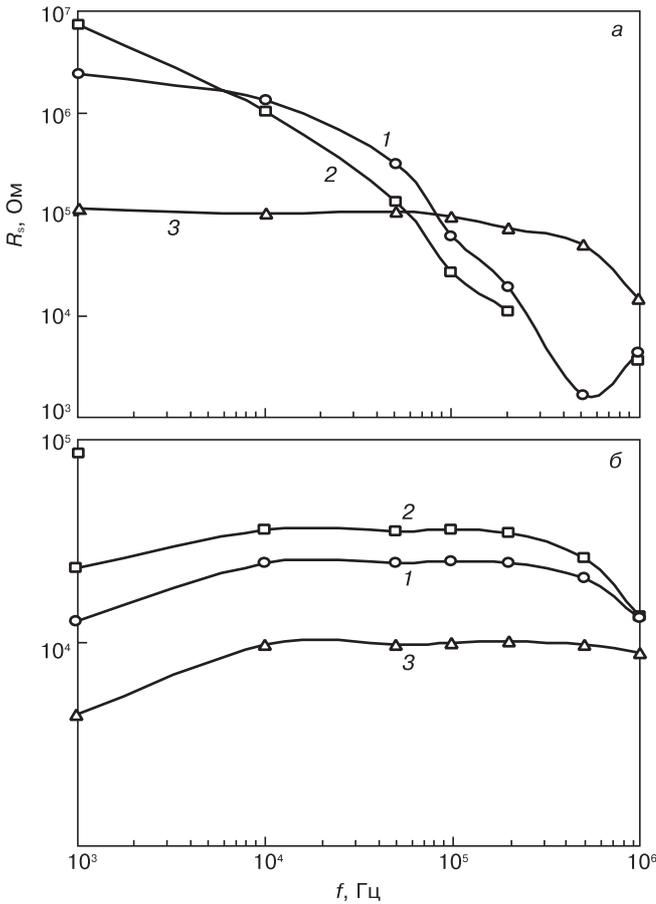


Рис. 3. Зависимости измеряемого сопротивления от частоты в режиме обогащения при разном смещении на затворе для стандартных КНС (а) и КНС с перекристаллизованным слоем (б): 1 — $U = 0$; 2 — $0,1$ В; 3 — 2 В

ваным слоем кремния показаны экспериментально полученные кривые изменения сопротивления от частоты в режиме обогащения при разном смещении на затворе. Как видно из рис. 3, б, для КНС с перекристаллизованным слоем на средних частотах (от 10 до 200 кГц) измеряемое сопротивление практически не меняется с частотой, а на низких (от 1 до 10 кГц) и высоких (от 200 кГц до 1 МГц) частотах измеряемое сопротивление уменьшается.

На рис. 4 показаны кривые изменения емкости от частоты при работе в режиме обеднения. Как видно из рис. 4, частотно-емкостная зависимость в режиме обеднения $C_{s,dep}(f)$ наблюдается только для тестов, сформированных на КНС с перекристаллизованным слоем кремния. Для тестов на стандартных КНС емкость в режиме обеднения практически не зависит от частоты.

На рис. 5 показаны кривые зависимости измеряемого сопротивления в режиме обеднения $R_{s,dep}$ от частоты для тестов стандартной КНС и КНС с перекристаллизованным слоем. Как видно из рис. 5, для тестов КНС с перекристаллизованным слоем измеряемое сопротивление практически обратно пропорционально частоте ($R_{s,dep} \sim (f)^{-1,5}$) (рис. 5, б). Причем характер зависимостей $R_{s,dep}(f)$ и значения

измеряемого сопротивления в обеднении для тестов стандартных КНС и КНС с перекристаллизованным слоем очень близки, хотя у стандартных КНС на средних частотах (50—500 кГц) просматривается участок, где изменения сопротивления с частотой менее значительны (рис. 5, а).

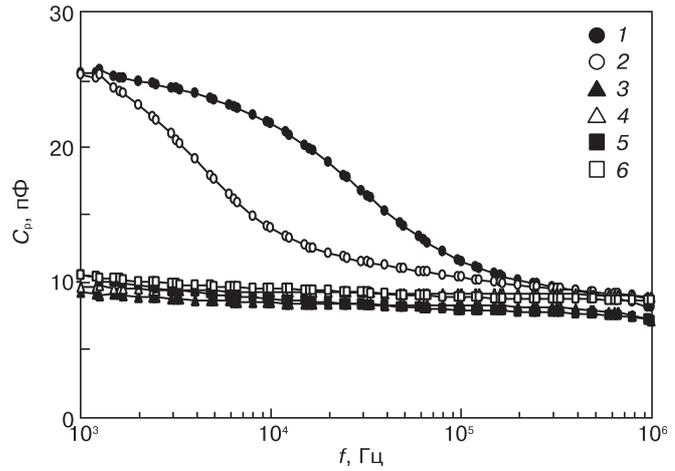


Рис. 4. Частотно-емкостные зависимости для МДП-тестов I (1, 3, 5) и II (2, 4, 6) типа в режиме обеднения при $U_{bias} = -2$ В: 1, 2 — КНС с перекристаллизованным слоем; 3–6 — стандартные КНС

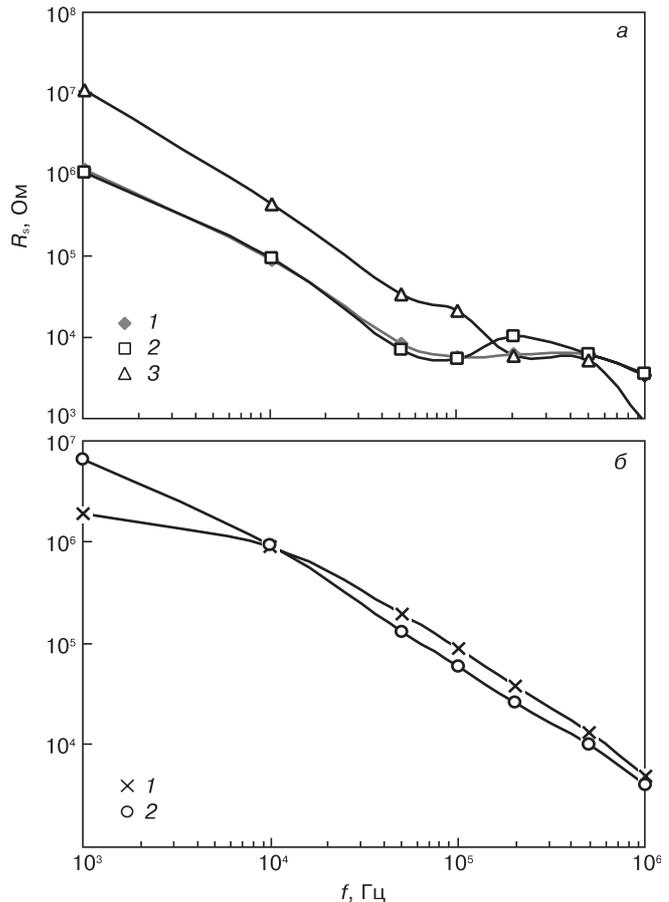


Рис. 5. Зависимости измеряемого сопротивления от частоты в режиме обеднения для стандартных КНС (а) и КНС с перекристаллизованным слоем (б) при разном смещении на затворе U_g , В: а: 1 — -1 ; 2, 3 — -2 (Ст 1 и Ст 2 соответственно); б: 1 — -1 ; 2 — -2

Поскольку анализируемые тестовые структуры не являются в чистом виде МДП-структурами (реальная измеряемая схема значительно более сложная и может включать в себя целый ряд RC-цепочек), целесообразно при анализе полученных C—V-зависимостей рассматривать отдельно область аккумуляции и область обеднения.

Режим аккумуляции. Для всех КНС характерно следующее:

- почти всегда уменьшение $C_{s,acc}(\ln f)$ при возрастании частоты;
- параллельный сдвиг в широком диапазоне частот зависимостей $C_{s,acc}(\ln f)$, измеренных на тестах КНС-структур с различными свойствами и геометрическими параметрами нижнего слоя кремния МДП-структур, в частности конфигурацией и размером этого слоя (см. рис. 2);
- параллельный сдвиг в сторону более низких частот зависимости $C_s(\ln f)$ для тестов, сформированных на стандартных КНС, по сравнению с аналогичными зависимостями для тестов КНС с перекристаллизованным слоем;
- параллельный сдвиг в сторону более низких частот зависимости $C_s(\ln f)$ для МДП-тестов II типа по сравнению с аналогичными зависимостями для МДП-тестов I типа.

Кроме того, частотно-емкостные зависимости измеряемого сопротивления при работе в режиме сильного обогащения $R_{s,acc}$ по виду близки к частотно-емкостным зависимостям тех же тестов,

сформированных на стандартных КНС. Для тестов на КНС с перекристаллизованным слоем зависимости $R_{s,acc}(f)$ носят несколько другой характер и включают практически плоский участок на средних частотах — от 10 до 200 кГц (см. рис. 3).

Наличие в реальной схеме измеряемой структуры частотно-зависимого сопротивления (всегда более 10 кОм), параллельного емкости, может во многом определять характер наблюдаемых частотных зависимостей. Значение измеряемого активного сопротивления частично определяется значением сопротивления полоски слоя кремния квазинейтральной области анализируемой тестовой МДП-структуры, а для субмикронных слоев кремния — также особенностью пограничной области кремний—сапфир. Таким образом, реальный МДП-тест в режиме аккумуляции можно представить в виде последовательной цепочки, состоящей из емкости диэлектрика МДП-структуры C_d ; емкости слоя аккумуляции свободных носителей $C_{s,acc}$; специально введенной RC-цепочки с емкостью $C_{pak,acc}$ и параллельного сопротивления $R_{pak,acc}$, а также добавочного сопротивления R_m квазинейтральной области (рис. 6, а). В этом случае при измерении по последовательной схеме замещения измеряемая емкость в режиме аккумуляции с учетом активной и реактивной составляющей емкости определяется по формуле

$$C = \frac{C_d}{1 + \frac{K_p w^2 T_p^2}{K_p + w^2 T_p^2}}, \quad (1)$$

где $T_p = R_{pak,acc} C_d$; $K_p = C_d / C_{pak,acc}$.

Причем емкостью $C_{s,acc}$ из-за ее большого значения можно пренебречь. Расчетное значение емкости C_d определяется непосредственно из размеров затвора МДП-тестов: $C_d = 35 \div 40$ пФ. Примем $C_{pak,acc} = 10 \div 14$ пФ, равное расчетному значению емкости на нижнем плато частотно-емкостных зависимостей (см. рис. 6). Проведенные расчеты C_{meas} с учетом полученных значений $R_{pak,acc}$ дают хорошее соответствие расчетных кривых с экспериментальными данными для всех КНС (см. рис. 6).

При таком рассмотрении смещение частотно-емкостных характеристик относительно друг друга для тестов I и II типа целиком определяется значениями сопротивлений $R_{pak,acc}$ и R_m этих тестов. Конструктивно для тестов II типа сопротивление слоя кремния больше сопротивления аналогичного слоя тестов I типа ($R_{test,2} > R_{test,1}$) в 6—7-раз. Такое рассмотрение объясняет и параллельность кривых $C(f)$ при сдвигах по оси зависимости $x = \lg(f)$, поскольку вид кривых определяется одним и тем же уравнением.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что особенности частотно-емкостных характеристик тестовых структур, формируемых на КНС с субмикронным слоем кремния, в большей степени зависят от степени компенсации слоя кремния

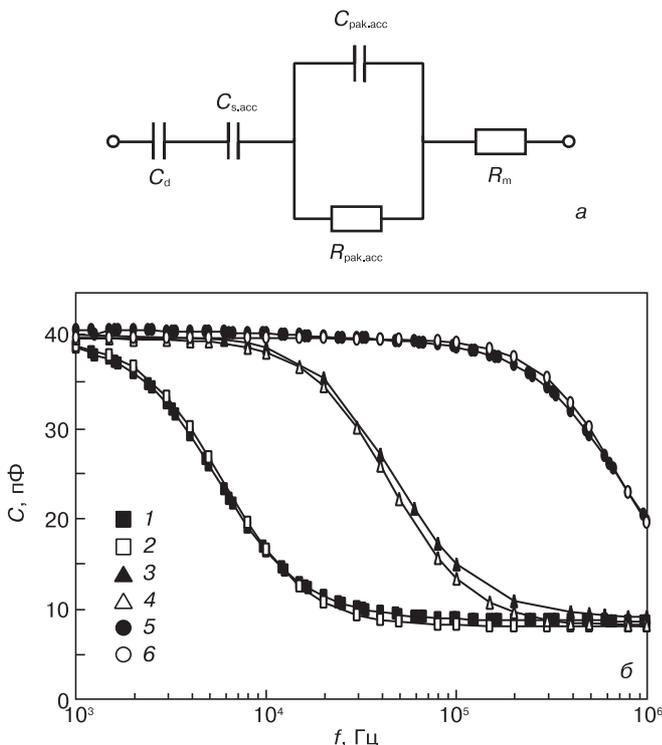


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения в режиме аккумуляции (а) и экспериментально-расчетные частотно-емкостные зависимости для анализируемых образцов (б) КНС-Ст 1 (1, 2); КНС-Ст 2 (3, 4); КНС-ПР (5, 6); б: 1, 3, 5 — расчет; 2, 4, 6 — эксперимент

КНС–структур, а степень компенсации определяется наличием или отсутствием высоких концентраций компенсирующих уровней (дефектов) у границы кремний—сапфир или в самом слое кремния. Значение сопротивления слоя кремния, получаемое при измерении электропроводности (см. таблицу) в исследуемых КНС–структурах с субмикронными слоями кремния, определяется не только концентрацией легирующей примеси. В частности, у стандартных КНС и КНС с перекристаллизованным слоем концентрации легирующей примеси сравнимы. (Изготовитель при определении удельного сопротивления ориентируется по результатам, полученным на тест–спутниках.) Однако существенное влияние на реальное значение оказывает близкое «соседство» и состояние границы кремний—сапфир. Различие в сопротивлении слоя кремния n -типа проводимости у анализируемых стандартных КНС–структур и КНС с перекристаллизованным слоем объясняется более высокой концентрацией глубоких компенсирующих дефектов с акцепторными уровнями в пограничном слое для стандартных КНС. Резкое сокращение количества центров, формирующих глубокие уровни, в свою очередь, обусловлено улучшением в процессе перекристаллизации кристаллического совершенства слоя кремния и границы раздела кремний—сапфир [5].

Проведенные в работах [2, 8] исследования показали, что при толщине менее 0,3 мкм слой кремния имеет, скорее, мозаичную, чем монокристаллическую структуру, поскольку на электронограммах фиксируется наличие аморфной фазы. Именно этим может объясняться резкое падение подвижности носителей заряда до 30—60 см²/(В·с) в таких слоях. По мнению авторов работы [8], в таких слоях проводимость в первую очередь определяется барьерным механизмом, который имеет место в поликремнии. В работе [8] также было зафиксировано наличие большой плотности поверхностных состояний на границе кремний—сапфир, которые могут приводить к образованию области пространственного заряда в кремнии. Что касается границы кремний—сапфир, то в работе [2] было сделано предположение, что на первом этапе процесса эпитаксии начальная связь между кремнием и сапфиром осуществляется через координированный кислород с образованием дополнительных связей Si—O и Al—O и формированием неких промежуточных слоев. С точки зрения электрических параметров еще в работах 70—80-х годов XX в. говорилось о наличии на границе кремний—сапфир в обычных КНС–структурах значительного количества центров, служащих ловушками для дырок [9]. В работе [10], в частности, объяснялось и экспериментально подтверждалось, что, например, деградация параметров полевых транзисторов с управляющим p — n -переходом на базе КНС (JFET/SOS-транзисторов) при радиационном воздействии связана с накоплением в сапфире дырок, генерируе-

мых радиацией и захваченных ловушками на границе раздела кремний—сапфир. Однако в работах [11, 12] было показано, что в объеме сапфира отсутствуют значительные концентрации центров захвата дырок и установлен туннельный характер обмена ловушек с дырками из подложки. На основании этого в работе [13] утверждалось, что локализация на границе ловушек для дырок может происходить в узком (несколько нм) слое вблизи границы с кремнием, и скорее всего ловушки расположены в приграничной области в слое сложной структуры со свойствами, присущими нестехиометрическому оксиду SiO_x т. е. на «дне» слоя эпитаксиального кремния. Это позволяет при описании процессов накопления и релаксации зарядов в КНС–структурах использовать численные значения сечений захвата, установленные для системы Si—SiO₂. Предполагается [13], что схематичное строение граничного слоя в КНС–структурах следующее: Si—SiO_x (0,3—5,0 нм) — x (Al₂O₃) · y (SiO₂) — Al₂O₃.

Итак, на основании сказанного выше можно предположить, что причиной появления сильных частотно–емкостных зависимостей в режиме аккумуляции стандартных КНС является наличие у границы кремний—сапфир дефектов, создающих глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне, влияющих на степень компенсации в слое кремния тестовых структур. Для пояснения этого утверждения рассмотрим следующую зонную диаграмму.

Схематичная зонная диаграмма для кремния n -типа проводимости КНС–структуры при наложении постоянного смещения и малосигнального переменного тестового сигнала в режиме аккумуляции представлена на рис. 7.

Хорошее соответствие расчетных кривых частотно–емкостных зависимостей в режиме аккумуляции экспериментальным кривым (см. рис. 6) свидетельствует о том, что вклад емкости, зависимой от частоты, связанной с перезарядкой глубоких уровней, в условиях эксперимента в общую измеряемую емкость $C_s(f)$ незначителен. Влияние глубоких акцепторных уровней на характер зависимостей $C_s(f)$ проявляется только за счет уменьшения концентрации свободных носителей заряда в слое кремния, и, следовательно, увеличения сопротивления $R_{p,acc}$ и R_m . Величина $C_{p,acc}$ в этом случае определяется свойствами ОПЗ у границы кремний—сапфир.

Резкое уменьшение эффективного удельного сопротивления эпитаксиального слоя кремния (см. таблицу), резкий сдвиг частотно–емкостных зависимостей в сторону высоких частот у МДП–тестов на КНС с перекристаллизованным слоем (см. рис. 3), как отмечалось выше, свидетельствуют об уменьшении концентрации глубоких центров в объеме слоя кремния и на границе кремний—сапфир. По–видимому, центры, формирующие глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне кремния, связаны с дислокационными скоплениями, которые характерны для

субмикронных эпитаксиальных слоев кремния на сапфире и расположены в основном в приграничных районах кремний—сапфир. Резкое уменьшение плотности дислокаций в таких КНС в результате перекристаллизации, как показано в ряде работ [1], приводит к сокращению плотности дефектов, отвечающих за эти центры.

Режим обеднения. Для режима обеднения характерно следующее:

- значение емкости $C_{s,dep.}$ для тестов на стандартных КНС не зависит от частоты и составляет 2—3 пФ. Для КНС с перекристаллизованным слоем значение емкости возрастает с уменьшением частоты от 1 МГц до 1 кГц, не достигая значений, полученных на низкой частоте в режиме аккумуляции;
- для тестов КНС с перекристаллизованным слоем характерно наличие частотно–емкостных зависимостей;
- зависимости измеряемого сопротивления от частоты в режиме обеднения $R_{s,dep.}$ практически

имеют одинаковый вид для тестов стандартных КНС и КНС с перекристаллизованным слоем и приблизительно определяются соотношением $R_s \sim (f)^{-1,5}$.

При сильном отрицательном смещении у стандартных КНС происходит полное обеднение слоя кремния со «смыканием» области пространственного заряда (ОПЗ) двух границ Si—SiO₂ и Si—Al₂O₃. Центры в приграничной области кремний—сапфир, формирующие глубокие акцепторные уровни, которые играли важную роль при емкостных измерениях в режиме аккумуляции, при сильном отрицательном смещении освобождаются от захваченных электронов. При наличии дефектов, формирующих донорные уровни, которые, возможно, тоже присутствуют и которые не проявляются в режиме аккумуляции, эти центры заполняются дырками.

Значение дифференциальной емкости в этом случае определяется суммой дифференциальных емкостей пространственного заряда соответствующей области сапфира и поверхностных состояний у границы кремний—сапфир. Для тестов на стандартных КНС при постоянном сильном отрицательном смещении ($U_3 < -2$ В) слой кремния под электродом полностью «залит» ОПЗ, и дифференциальная емкость определяется ОПЗ кремния и областью сапфира, примыкающей к подводящей полоске кремния тестовой МДП–структуры с малой площадью поперечного сечения (см. рис. 1, а и б). Следовательно, значение этой емкости должно быть существенно меньше соответствующей емкости для планарных МДП–структур. Отсутствие у стандартных КНС–структур частотно–зависимой емкости во всем диапазоне измеряемых частот связано, по–видимому, именно с малыми значениями эффективной емкости, находящейся на уровне величины паразитной емкости для тестов всех анализируемых стандартных КНС (2—3 пФ).

Для КНС с перекристаллизованным слоем измеряемые значения емкостей в режиме обеднения существенно выше их паразитных значений ($C_{s,dep.} > 8$ пФ). Наблюдается характерное увеличение низкочастотной емкости с уменьшением частоты ($f < 10$ кГц) и наличие специфического изгиба C – V –характеристик в диапазоне напряжений $U = -0,5 \dots -2$ В (см. рис. 1, б). Это позволяет предположить, что для этих структур концентрация основных носителей заряда достаточно высока ($n_{эф} > 1 \cdot 10^{15}$ см⁻³), и режим обеднения не приводит к полному заполнению объемным зарядом слоя кремния под затвором. Это еще раз указывает на то, что в процессе перекристаллизации происходит уменьшение дефектности самой границы кремний—сапфир и, как следствие, возрастание эффективной проводимости слоя кремния.

Увеличение емкости на малых частотах (см. рис. 2, б), по–видимому, объясняется появлением глубоких донорных уровней, связанных непосредственно с дефектами границы кремний—сапфир,

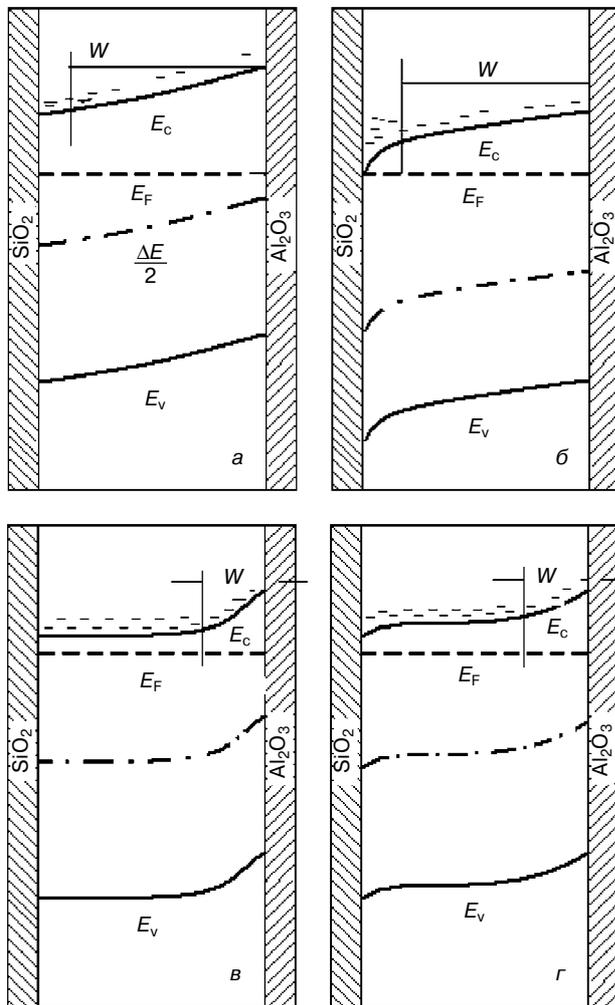


Рис. 7. Схематичная зонная диаграмма для МДП/КНС–структур, сформированных на стандартных КНС (а, б) и КНС с перекристаллизованным слоем (в, г) в режиме аккумуляции при различном смещении на затворе U_3 , В: а, в – 0; б, г – 2. W – ОПЗ у границы кремний—сапфир при постоянном смещении U

сформировавшихся при перекристаллизации. Именно процессами генерации и захвата носителей заряда этими уровнями при обеднении можно объяснить возрастание емкости на низких частотах (см. рис. 4). В свою очередь, появление донорных глубоких центров у КНС с перекристаллизованным слоем может быть связано со структурной перестройкой границы кремний—сапфир, формируемой при отжиге в процессе перекристаллизации в том случае, когда на начальной стадии для аморфизации кремния используется имплантация ионов кислорода. Возможно, при этом происходит формирование кислородных образований вблизи границы раздела, например, преципитатов кислорода; именно наличие таких дефектов может приводить к появлению донорных глубоких уровней и к характерному изгибу на $C-V$ кривой при смещении: $U = -0,5 \dots -2$ В.

Отметим, что для всех тестов как на стандартных КНС, так и на КНС с перекристаллизованным слоем характерны зависимости измеряемого сопротивления от частоты $R_{s,dep} \sim f^{-1,5}$ в области обеднения при измерении по последовательной схеме замещения (см. рис. 5). Наличие такой сильной частотной зависимости активного сопротивления в одном интервале для всех КНС с учетом разного характера изменения емкости от частоты (в одном случае $C_{s,dep} = const$, в другом — наличие частотно-емкостной зависимости) достаточно трудно объяснить. Возможно, это связано с особенностями используемой схемы измерения, а точнее, с используемой эквивалентной схемой замещения измеряемой структуры. Требуются дальнейшие исследования для уточнения реальной эквивалентной схемы замещения измеряемой структуры при работе в режиме обеднения.

Заключение

Выявлено наличие на границе кремний—сапфир центров, являющихся ловушками для электронов и влияющих на концентрацию свободных носителей заряда в эпитаксиальном субмикронном слое кремния в КНС-структурах.

Установлено наличие частотно-емкостных зависимостей для МДП/КНС-структур. Характер этих зависимостей определяется эффективной концентрацией носителей в слое кремния и геометрией тестируемой структуры.

Обнаружено, что проведение процесса перекристаллизации слоя кремния с помощью имплантации ионов кислорода и последующего отжига приводит к резкому уменьшению концентрации дефектов в слое кремния, формирующих компенсирующие глубокие акцепторные уровни.

Показано, что частотно-емкостная зависимость в режиме обеднения КНС/МДП-структур определяется особенностями границы кремний—сапфир. Перекристаллизация слоя кремния путем имплантации ионов кислорода с последующим отжигом может приводить к образованию центров, вносящих донорные уровни в запрещенную зону кремния, и к возникновению частотно-емкостной зависимости в области обеднения у таких структур.

Предложена эквивалентная схема замещения для КНС-структур в режиме аккумуляции.

Библиографический список

1. Nakamura, T. Silicon on sapphire (SOS) device technology / T. Nakamura, H. Matsushashi, Y. Nagatomo // Oki Techn. Rev. – 2004. – Iss. 200. – V. 71, N 4. – P. 66—69.
2. Мустафаев, Аб. Г. Исследование гетероэпитаксии кремния на сапфире при создании транзисторных структур / Аб. Г. Мустафаев, Г. А. Мустафаев, Ар. Г. Мустафаев // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 8. – С. 41—43.
3. Александров, П. А. Особенности процесса твердофазной рекристаллизации аморфизированных ионами кислорода структур кремний—на—сапфире / П. А. Александров, К. Д. Демаков, С. Г. Шемардов, Ю. Ю. Кузнецов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 5. – С. 627—629.
4. Jaron, G. Application of laser annealing techniques to increase channel mobility in silicon on sapphire transistors / G. Jaron, L. D. Hess // Appl. Phys. Lett. – 1980. – V. 36, N 3. – P. 220.
5. Алябьев, И. В. Состояние и проблемы КНС-технологии / И. В. Алябьев, Н. И. Блецкан, В. С. Папков // Электронная промышленность. – 1983. – Вып. 1(118). – С. 47—51.
6. Christoloveanu, S. Electrical characterization techniques for silicon on insulator materials and devices / G. Christoloveanu // NATO ASI Ser. – 1995. – V. 4. – P. 109—132.
7. Енишерлова, К. Л. Влияние γ -облучения на электрические параметры границы раздела кремний—сапфир в КНС-структурах / К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Е. Л. Шоболов // Электрон. техн. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 2011. – Вып. 2(227). – С. 70—80.
8. Тихов, С. В. Электрофизические свойства тонких слоев кремния на сапфире, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии / С. В. Тихов, В. Г. Шенгуров, Д. А. Павлов, П. А. Шилляев, Е. А. Питиримова, В. Н. Трушин, Е. В. Коротков, С. А. Денисов, В. Ю. Чалков // Вестн. Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского, Физика твердого тела. – 2010. – № 2(1). – С. 60—65.
9. Neaman, D. Silicon sapphire interface charge trapping—effects of sapphire type and epi growth conditions / D. Neaman, W. Shedd, B. Buchanan // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1976. – V. NS-23, N 6. – P. 1590—1593.
10. Linda, F. H. JFET/SOS Devices—Pawrt II: Gamma—Radiation Induced effects / F. H. Linda, G. Thomas, Z. Zietlow, C. Barnts // IEEE Transactions on Electron Devices, – 1988. – V. 35, N 3. – P. 359—364.
11. Шулаков, А. С. Свойства межфазовой границы Al_2O_3/Si / А. С. Шулаков, А. П. Брайко, С. В. Букин, В. Е. Дрозд // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып. 10. – С. 1868—1875.
12. Schwank, J. Total dose effects in MOS devices / J. Schwank // Short Course notebook: Radiation Effects—From Particles to Payloads. IEEE NSREC. – 2002. – Ch. 3. – P. 1—123.
13. Сагоян, А. В. Особенности формирования и релаксации заряда в КНС-структурах при воздействии ионизирующего излучения / А. В. Сагоян, Г. Г. Давыдов // Микроэлектроника. – 2011. – Т. 40, № 3. – С. 209—223.

УДК 620.22–022.532

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Ni/C НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК–ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2013 г. Д. Г. Муратов, Е. В. Якушко*, Л. В. Кожитов,
А. В. Попкова, М. А. Пушкарев
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
*ИНХС РАН

Рассмотрено получение металлоуглеродных никельсодержащих нанокompозитов на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила (ПАН) и гексагидрата хлорида никеля, а также результаты исследования структурных характеристик синтезированного материала. Нанокompозиты получали в условиях ИК–пиролиза прекурсора на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Пиролиз проводили в интервале температур 150–700 °С. Полученные нанокompозиты представляют собой двухфазную систему из углеродной матрицы, образующейся при карбонизации ПАН, и распределенных в ней наночастиц никеля (оксида никеля), средний размер которых составляет 15–25 нм. Исследовано влияние температуры процесса ИК–пиролиза прекурсора на размер полученных наночастиц никеля.

Установлено, что распределение наночастиц никеля по размеру определяется температурой синтеза нанокompозита. Так, с ростом температуры преобладающий средний размер частиц металла увеличивается, а распределение размывается и смещается в сторону больших размеров.

С помощью расчетов полной энергии Гиббса возможных реакций восстановления никеля из хлорида и оксида продуктами пиролиза ПАН показана возможность формирования нанокompозитов, включающих наночастицы оксида никеля, которые при более высокой температуре ИК–нагрева (более 500 °С) также могут восстанавливаться до нуль–валентного состояния.

Ключевые слова: металлоуглеродный нанокompозит, углеродная матрица, наночастицы никеля.

Введение

В последние несколько лет ввиду специфических свойств, проявляющихся при переходе веществ в наноразмерное состояние, функциональные наноматериалы вызывают все больший интерес. Композиционные материалы представляют собой один из видов функциональных наноматериалов, в качестве матрицы которых выступают как неорганические, так и органические материалы (в том числе полимеры и дендримеры), а в качестве второго компонента — различные неорганические компоненты в наноразмерном состоянии (например, металлы) [1]. Интерес к композиционным материалам на основе полимеров и полисопряженных систем, характеризующихся делокализацией π –электронов по цепи сопряжения, связан главным образом с тем, что включение их в структуру композита обеспечивает целый комплекс ценных физико–химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, фоточувствительность, сорбционная активность и др. Особое место в этом ряду занимают металлоуглеродные композитные материалы, комплекс свойств которых определяется не только специфической электронной структурой полисопряженной системы, но и природой металла. Изучение особенностей формирования таких материалов, структурных характеристик и функциональных свойств металлоуглеродных нанокompозитов в зависимости от условий получения является важ-

ной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой нанокompозитов и, как следствие, их свойствами [2–4].

Цель работы — получение металлоуглеродных никельсодержащих нанокompозитов, диспергированных в углеродную матрицу на основе ИК–пиролизованного полиакрилонитрила, и исследование структурных характеристик синтезированного материала.

Образцы и методы исследования

Металлоуглеродные нанокompозиты получали в условиях ИК–пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН) и гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). ПАН синтезировали в присутствии окислительно–восстановительной каталитической системы по методике, предложенной в работе [5]. Прекурсоры нанокompозитов готовили путем совместного растворения ПАН и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде (ДМФА, Fluka, 99,5 %) с последующим удалением растворителя. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (масс.), никеля — 30 % (масс.) в пересчете на хлорид гексагидрат.

Пиролиз проводили в ИК–камере установки импульсного фотонного отжига. ИК–отжиг осуществляли в двухстадийном режиме [6]:

– предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °С по 15 мин., в течение которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПАН;

– основной отжиг в инертной атмосфере при требуемой интенсивности ИК-излучения, обеспечивающей нагрев образца до температуры, которую варьировали в интервале 400—700 °С.

Время выдержки при финальной температуре составляло 120 с. Температуру нагрева образца фиксировали с помощью термопары хромель–алюмель.

Исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) проводили на спектрометре ААС-30.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, ускоряющее напряжение составляло 60—120 кВ, увеличение варьировали в диапазоне $\times 80$ — $\times 500000$.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku с фокусировкой по Брегу—Брентано на FeK_α -излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и Фурье-анализа [7]. В исследовании использовали также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам, полученным из рентгенодифракционных данных [8, 9].

Результаты и их обсуждение

Ранее авторами было показано [10—13], что при ИК-пиролизе ПАН в присутствии соединений различных металлов формируются металлоуглеродные наноконпозиты, которые представляют собой систему углеродной матрицы, образующейся при карбонизации ПАН, с распределенными в ней наночастицами металлов (Cu, Cu—Zn, FeNi_3 , Co). По-видимому, близкие по физико-химическим свойствам и структуре металлы группы железа должны аналогичным образом проявлять себя в системе «полимерная матрица — соединение металла» в процессе синтеза металлоуглеродных наноконпозитов под действием ИК-нагрева.

С использованием ранее разработанных методик [10—13] были получены металлоуглеродные наноконпозиты на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля.

Применение метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволило установить морфологию и структуру наноконпозитов Ni/C. На рис. 1 представлены результаты исследования наноконпозита Ni/C, полученного при температуре 700 °С, методом ПЭМ.

Светло-серый цвет изображения на рис. 1 соответствует полимерной подложке, используемой при анализе методом ПЭМ. Углеродная графитоподобная матрица наноконпозита, которой соответствует темно-серый цвет на рис. 1, представляет собой слоистую разупорядоченную систему с размером областей когерентного рассеяния кристаллитов L_c

1,8—3,7 нм. Изучение структуры углеродной матрицы на основе ПАН проводили в работе [6]. Совсем темные, черные сферические образования на рис. 1 — это наночастицы никеля.

На рис. 2 представлены дифрактограммы никельсодержащих наноконпозитов, полученных при разных температурах ИК-пиролиза в интервале 400—700 °С.

На дифрактограммах всех образцов в области углов 20—40° фиксируется аморфное гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур. При температуре выше 350—400 °С в ПАН развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры, степень упорядочения которой зависит от температуры ИК-нагрева [6]. Аморфное гало на рентгенограммах связано с нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга и малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы. При более высоких температурах пиролиза происходит формирование упорядоченных углеродных структур и при $T = 700$ °С на дифрактограмме регистрируется пик отражения (см. рис. 2, в), соответствующий графитоподобной углеродной фазе.

Также на дифрактограммах наноконпозитов в области углов рассеяния 2θ от 55° до 101° наблюдается несколько максимумов, которые соответствуют углам отражения от фазы NiO (47,5°, 55,4° и 82,8°) либо металлического никеля (56°, 65,8° и 100,5°). Наличие фазы оксида никеля объясняется, по-видимому, наличием кислорода в камере установки ИК-нагрева, так как процесс синтеза проводится в неглубоком вакууме при давлении 10^{-3} мм рт. ст. При более высоких температурах ИК-пиролиза за счет интенсивного выделения газообразных продуктов пиролиза полимера процесс восстановления идет значительно интенсивнее.

Используя данные, полученные методом ПЭМ и рентгеновского фазового анализа, провели расчет распределения наночастиц металла в наноконпозите

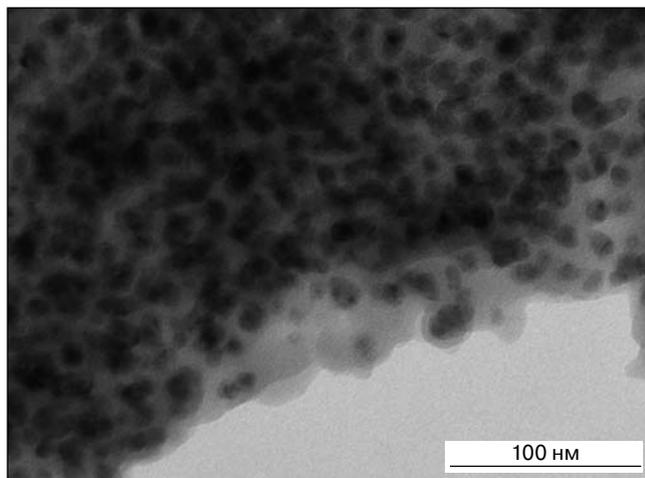


Рис. 1. ПЭМ-изображение наноконпозита Ni/C, полученного при 700 °С (Ni/C 700)

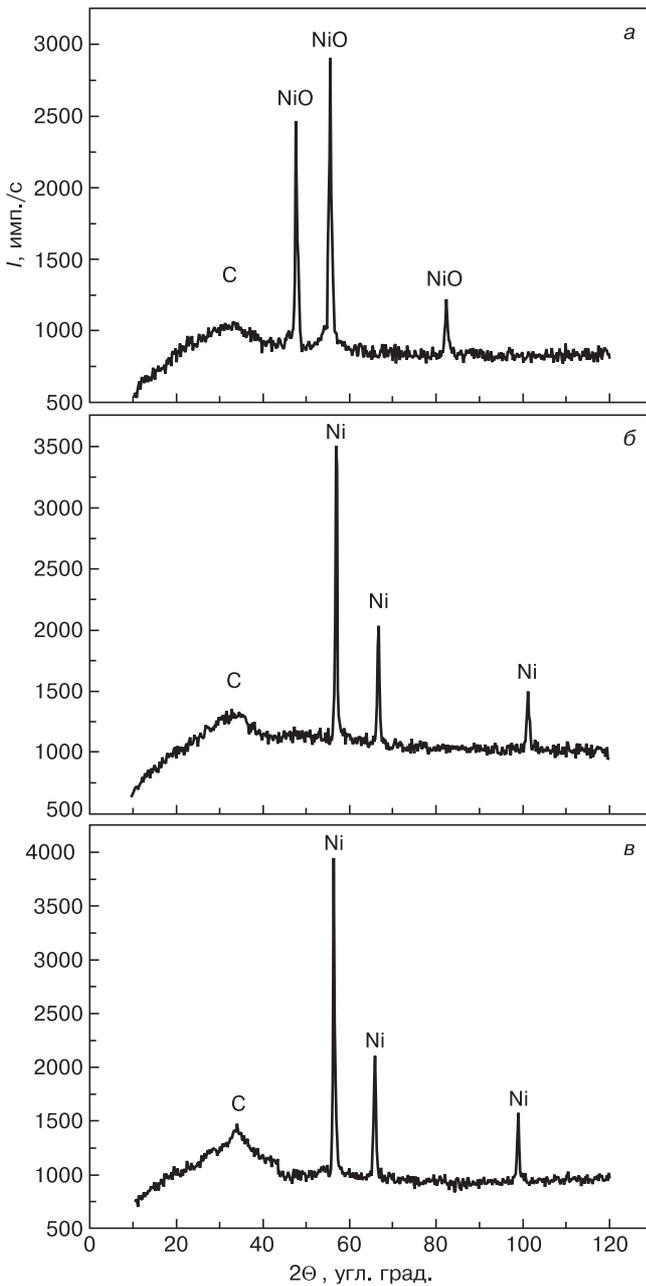


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов Ni/C, полученных при разной температуре ИК-пиролиза T , °C: а — 400; б — 600; в — 700

по размерам. Средний размер наночастиц никеля в нанокompозите составлял 15—25 нм в зависимости от температуры проведения процесса ИК-пиролиза прекурсора. Так, в нанокompозитах, полученных при $T = 600$ °C средний размер наночастиц составил 15 нм, а при $T = 700$ °C преимущественно фиксировали наночастицы со средним размером 25 нм. Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4. Распределение носит характер куполообразной кривой с максимумом в области среднего размера наночастиц металла. При этом с ростом температуры получения нанокompозитов кривая размывается и смещается в область больших размеров частиц металла. Результаты прямого измерения размеров наночастиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ,

практически совпадают с результатами расчета размеров наночастиц по рентгеновским дифрактограммам. Это может свидетельствовать о том, что наночастицы состоят из одного кристаллита, что также отмечалось в работе [10].

По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание никеля в нанокompозитах составляет ~15 % (масс.), что отличается от первоначально введенного в прекурсор (20 % (масс.)) и слабо зависит от температуры получения. По-видимому, данная тенденция обусловлена фактором образования летучих металлоорганических соединений в процессе деструкции полимера при ИК-нагреве.

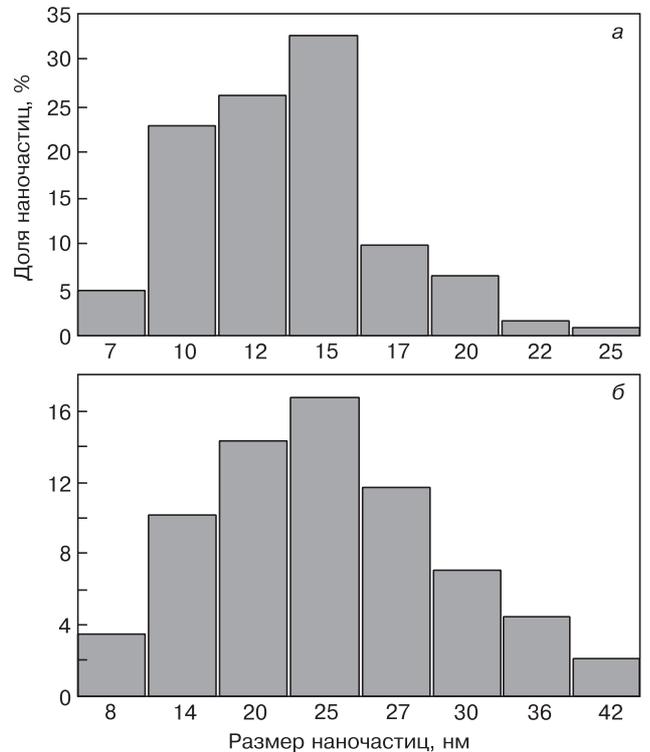


Рис. 3. Распределение наночастиц по размерам, полученное путем прямого измерения по ПЭМ-изображениям: а — нанокompозит Ni/C, 600 °C; б — нанокompозит Ni/C, 700 °C

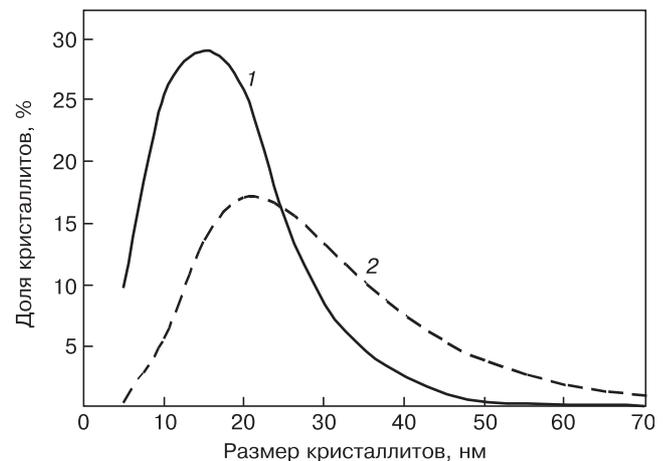


Рис. 4. Распределение наночастиц по размерам, расчет по дифрактограммам по методике [8, 9]: а — нанокompозит Ni/C, 600 °C; б — нанокompозит Ni/C, 700 °C

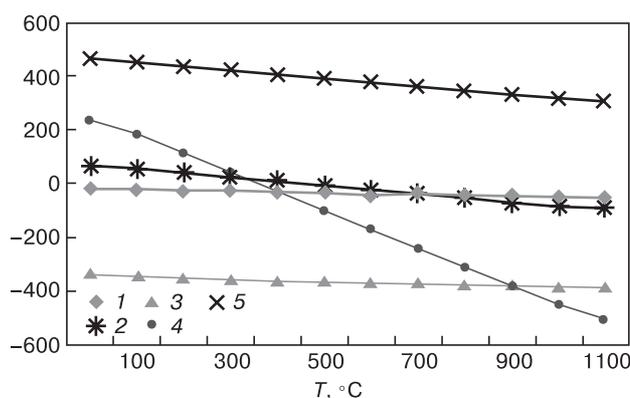


Рис. 5. Полная энергия Гиббса для реакций восстановления никеля из хлорида и оксида в присутствии возможных продуктов пиролиза полимера:
 1 — $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2 = \text{Ni} + 2\text{HCl}$;
 3 — $\text{NiCl}_2 + 2\text{H} = \text{Ni} + 2\text{HCl}$; 4 — $3\text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3 = 3\text{Ni} + 6\text{HCl} + \text{N}_2$; 5 — $2\text{NiCl}_2 + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CCl}_4$

Отсутствие оксида никеля при температурах синтеза $>600^\circ\text{C}$ можно объяснить рядом особенностей методики получения нанокompозитов. Формирование металлоуглеродных нанокompозитов из прекурсоров происходит *in situ*. Равномерного распределения металла в матрице полимера при синтезе прекурсора достигают за счет процессов комплексообразования между нитрильными группами полимера и соединением металла [14]. В процессе пиролиза ПАН происходит выделение различных газообразных продуктов [15], среди которых присутствуют водород, CO , NH_3 , которые и восстанавливают никель из хлорида. Причем восстановление возможно только при температурах выше 400°C . После чего за счет процессов структурных и химических превращений в матрице ПАН и коагуляции кластеров восстановленного металла формируются наночастицы.

На рис. 5 представлены расчеты энергии Гиббса для реакций восстановления никеля из хлоридов или оксидов с учетом возможного взаимодействия продуктов пиролиза полимерной матрицы с соединением металла. Данные по энергии Гиббса для компонентов реакций взяты из базы данных ASTD [16].

Как следует из результатов расчета, в области температур проведения процесса ($T > 400^\circ\text{C}$) получения нанокompозитов возможно восстановление никеля из хлорида водородом, аммиаком, углерод не восстанавливает. Также возможно восстановление оксида никеля, образовавшегося при более низких температурах синтеза нанокompозита.

Заключение

Получены металлоуглеродные нанокompозиты на основе ПАН и гексагидрата хлорида никеля под действием ИК-нагрева. Показано, что в системе ИК-ПАН/ NiCl_2 при температурах ИК-пиролиза $400\text{—}700^\circ\text{C}$ формируются двухфазные нанокompозиты, состоящие из углеродной матрицы и оксида никеля (при температуре получения 400°C) или металлических наночастиц никеля.

Показано, что средний размер металлических частиц зависит от температуры получения в интервале $400\text{—}700^\circ\text{C}$ и составляет $15\text{—}25$ нм. Распределение наночастиц по размерам носит характер куполообразной несимметричной кривой с максимумом в области среднего размера частиц, который с ростом температуры синтеза нанокompозитов размывается и смещается в область больших размеров наночастиц.

С помощью расчета полной энергии Гиббса для реакций восстановления хлорида никеля продуктами пиролиза полимера показана возможность присутствия при температурах получения до 500°C оксида никеля, дальнейшее восстановление которого также возможно при температурах более 500°C .

Библиографический список

1. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин / — М.: Физматлит, 2010. — 452 с.
2. Alonso, F. A highly reusable carbon-supported platinum catalyst for the hydrogen-transfer reduction of ketones / F. Alonso, P. Riente, F. Rodriguez-Reinoso, J. Ruiz-Martinez, A. Sepulveda-Escribano, M. Yus // Chem. Cat. Chem. — 2009. — V. 1, N 1. — P. 75—77.
3. Ряшенцева, М. А. Применение металлоуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов / М. А. Ряшенцева, Е. В. Егорова, А. И. Трусов, Е. Р. Нугманов, С. Н. Антонюк // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 11. — С. 1119—1132.
4. Ефимов, М. Н. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы / М. Н. Ефимов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, Г. Ф. Терещенко, Э. Л. Дзидзигури, Е. Н. Сидорова // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. — 2008. — Т. 3, № 1. — С. 66—69.
5. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 48, № 6. — С. 977—982.
6. Муратов, Д. Г. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ($(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапухин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2007. — № 3. — С. 26—30.
7. Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
8. Селиванов, В. Н. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллов / В. Н. Селиванов, В. Ф. Смыслов // Материаловедение. — 1998. — № 4. — С. 2—7.
9. Рыжонков, Д. И. Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури. — М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2008.
10. Muratov, D. G. Formation of bimetal nanoparticles in the structure of C—Cu—Zn metal-carbon nanocomposite / D. G. Muratov, L. M. Zemtsov, G. P. Karpacheva, E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova // Nanotechnologies in Russia. — 2012. — V. 7, N 1. — P. 62—66.
11. Пат. РФ № 2455225. Способ получения нанокompозита $\text{FeNi}_3/\text{пиролизованного полиакрилонитрила}$ / Л. В. Кожитов, А. В. Костинова, В. В. Козлов. Зарегистрировано 10.07.2012.
12. Костинова, А. В. Структурные особенности нанокompозита FeNi_3/C , полученного при ИК-нагреве / А. В. Костинова, В. В. Козлов, В. А. Тарала // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2012. — № 2. — С. 61—64.
13. Муратов, Д. Г. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и металлов группы железа: получение, свойства, стабильность / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костинова, Н. А. Валиахметова // Тр. VIII Междунар. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». — Курск, 2011. — С. 304—318.
14. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Кар-

пачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолек. соед. А. 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977–982.

15. Козлов, В. В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров,

Е. В. Лазовская // Там же. – 2001. Т. 43, № 1. – С. 20.

16. Белов, Г. В. ASTD — электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ / Г. В. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1990—1993.

УДК: 541.64:547.(128.1+245):539.23

МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ФРАГМЕНТАМИ $\text{SiO}_{4/2}$ В СТРУКТУРЕ

© 2012 г. П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов,
Т. Б. Клычбаев*, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова
ОАО «Гиредмет»,

*Химико–металлургический холдинг «Металл», г. Бишкек, Кыргызская Республика

Приведены результаты исследований структурных и морфологических свойств метилсилсесквиоксановых мелкодисперсных частиц, синтезированных гидролитической соконденсацией алкоксилированных *in situ* метилтрихлорсилана с четыреххлористым кремнием. По разработанной методике были получены с выходом 98,7–99,4 % (масс.) от загрузки гидрофобные частицы кремнеземного характера, представляющие собой кристаллические образования с периодом решетки, изменяющимися в диапазоне 5,5–8,0 нм и межплоскостным расстоянием 0,92–1,04 нм в ближнем порядке. Показано, что, в отличие от известных кристаллических метилсилсесквиоксанов, введение в структуру химически связанных фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ приводит к формированию дискретных частиц (2–3 мкм) сферической формы из первичных наночастиц размером 10–15 нм, которые и определяют рельеф и морфологию сферической поверхности с системой поверхностных пор. Описана методика выделения силоксановых наночастиц (2,5–280 нм) из продуктов реакции, изучено поведение частиц в суспензионных средах и определены их размерные параметры с помощью лазерной корреляционной спектроскопии с использованием гелий–неонового лазера с длиной волны 0,6328 нм.

Ключевые слова: метилсилсесквиоксаны, кремнийорганические соединения, силоксановые частицы, гидролиз, суспензия, лазерная корреляционная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кристаллические наночастицы.

Введение

Кремнийорганические соединения класса органосилсесквиоксанов (ОССО), элементарные структурные звенья которых состоят из тетрамерных (по кремнию) силоксановых циклов с обрамляющими углеводородными заместителями у атомов кремния, известны как олигомерные и полимерные продукты циклолинейной, циклосетчатой и замкнутой полиэдрической структуры [1]. Считается, что циклолинейные (лестничные) структуры олигомеров имеют регулярное строение с остаточными силанольными группами на концах (1,5–3,5 % (масс.)) и узкое молекулярно–массовое распределение [2]. В сухом порошкообразном виде эти продукты представляют собой терморективные смолы, обладающие температурой фазового перехода из твердого в вязкотекучее состояние в диапазоне $T_g = 50 \div 80$ °С. Растворимость в различных органических растворителях [3] позволяет использовать их в электронных технологиях в качестве материалов тонкопленочных защитных покрытий функционального и технологического назначения. Циклосетчатые структуры олигомеров, в отличие от циклолинейных, получают посредством введения дополнительно в силсесквиоксановую структуру химически связанных спиранных фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ согидроли-

зом органотрихлорсиланов с тетрахлор– или тетралкоксисиланом [4–6]. Циклосетчатые олигомеры проявляют также реакционноспособные свойства и растворяются в органических растворителях. При этом из–за увеличенной жесткости основной силоксановой цепи фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$ олигомерные смолы, преимущественно с алифатическими углеводородными заместителями (–H; –CH₃; –C₂H₅; –C₂H₅) у атомов кремния, утрачивают фазовый переход из смолообразного твердого в вязкотекучее жидкое состояние при обычных условиях. Температура расплавления смол становится выше температуры деструкции органических радикалов, приближаясь в пределе к температуре стеклования оксида кремния. Отсутствие у олигомерных смол размягчения и плавления позволяет формировать из них тонкие технологичные наноразмерные пленки и защитные покрытия с практически не изменяющимися структурными (усадка, рельеф, морфология, внутренние напряжения) и геометрическими (толщина, типоразмеры топологии и др.) параметрами при межоперационных обработках в различных технологических процессах, например при термоотжигах, ионно–плазменном травлении, литографии и др.

Полиэдрические ОССО были получены и идентифицированы ранее как октаэдрические (замкну-

тые) метил- и винилсилсесквиоксаны (объемные «кубики» Me T-8 и Vin T-8), синтезированные из метил- и винилтрихлорсилана, соответственно, с незначительным выходом — 6—10 % (масс.) [7]. Эти продукты представляют собой мелкодисперсные кристаллические порошки, нерастворимые в органических растворителях и не содержащие, по данным ИК-спектроскопии, в структуре гидроксильных групп. Выделенные из продуктов реакции в виде дискретных частиц они были идентифицированы методом рентгеноструктурного анализа (CuK_α -излучение) как кристаллические образования с соответствующими кристаллографическими параметрами [7, 8]. Объемные силсесквиоксанные структуры с обрамляющими фенильными радикалами (фенилсилсесквиоксаны) способны в результате полимерхимических превращений образовывать полиэдрические формы, типа Ph T-8, Ph T-10, Ph T-12 и др. При этом большой размер и ароматический характер заместителей у атомов кремния, как было установлено в работе [9], оказывают существенное влияние на формирование полиэдрических политипов.

Повышенный интерес к полиэдрическим ОССО обусловлен возможностью получения из них дискретных гидрофобных частиц, альтернативных гидрофильным аэросилам и не имеющих объемных пор. Из перечисленных силсесквиоксанных соединений наибольший научный и практический интерес представляют полиэдрические метилсилсесквиоксаны (МССО), модифицированные структурными фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$. Малый размер органического радикала в обрамлении, наличие пористости и относительно развитой поверхности, а также технологичность позволяют рассматривать их как перспективные соединения для создания мелкодисперсных силиконовых частиц кремнеземного характера с гидрофобными свойствами. Синтезированные частицы предполагается использовать в качестве усиливающих наполнителей и связующих при разработке и создании кремнийорганических компаундов и герметиков для защиты и герметизации $p-n$ -переходов высоковольтных (до 6 кВ) полупроводниковых приборов и интегральных схем. Экспериментальные образцы полиэдрических МССО были успешно испытаны в ОАО «Гиредмет» в качестве мягких абразивов при химико-механическом полировании поверхностей полупроводниковых пластин-подложек теллуридов кадмия [10].

Цель работы — получение полиэдрических МССО со спирановыми структурными фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$ (до 60 % (мол.)) путем гидролиза и соконденсации алкоксилированных *in situ* метилтрихлорсилана (МТХС) с четыреххлористым кремнием (ЧХК), разработка методики выделения из продуктов реакции мелкодисперсных силиконовых частиц, идентификация их структуры и определение размерных параметров.

Образцы и методы исследования

Получение МССО с химически связанными фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$ осуществляли гидролизом и соконденсацией предварительно алкоксилированной *in situ* [11] смеси МТХС с ЧХК при мольном соотношении исходных мономеров 2 : 3, соответственно, в водно-спиртовой среде [12]. Образующиеся в результате синтеза продукты реакции в виде твердых дискретных частиц выделяли на стеклянном фильтре Шота, отмывали водой от следов HCl , высушивали от влаги и помещали в герметичный шкаф для хранения. При этом выход порошкообразных продуктов составлял 99,0—99,4 % (масс.) от загрузки.

Структуру химических связей в МССО изучали методом ИК-спектроскопии в диапазоне 400—4000 cm^{-1} на спектрофотометре Bruker Equinox 55/S (фирма Bruker, Германия). Образцы для регистрации ИК-спектров готовили в виде спрессованных таблеток в смеси с KBr по стандартной методике. Идентификацию характеристических полос ИК-спектров проводили в соответствии с известными справочными и литературными данными [13].

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на дифрактометре URD-6 (Германия) с использованием CuK_α -излучения и Ni -фильтра методом отражения в диапазоне углов $6^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Обработку кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния, а также внесение коллимационных поправок выполняли с помощью комплекса программ [14]. Размеры кристаллических областей определяли по методу Селякова—Шерера.

Изучение геометрических форм дискретных силиконовых частиц, рельефа и морфологии их поверхности осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega II XMU-Tescan (фирма Tescan, Чехия) при увеличении $\times 10000$.

Определение размерных параметров силиконовых наночастиц в подготовленных пробах суспензионных растворов осуществляли методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), основанной на определении спектральных характеристик квазиупругого рассеянного (рассматривается рэлеевское рассеяние) света при прохождении через раствор дисперсной системы с размером частиц 1—2000 нм [15, 16]. Регистрацию биений между рассеянным светом и опорным детерминированным излучением много большей интенсивности фиксировали от одного исходного источника излучения на базе гелий-неонового лазера (ЛГН-207А) с длиной волны 0,6328 мкм и выходной мощностью 2,5 мВт. Измерения осуществляли на спектрометре ЛКС-03, разработанном в Московском инженерно-физическом институте (Государственном университете). Изменение частотных характеристик (сдвиг) рассеянного на микрочастицах излучения составляло 10^0 — 10^6 Гц. Обработку корреляционных спектров флуктуаций света на движущихся частицах проводили после ~1000 измерений.

Выделение узких фракций наночастиц из синтезированных продуктов при подготовке проб осуществляли следующим образом. Готовили ацетоновую и водно-ацетоновую (1 : 1) суспензии из расчета 1 мг частиц в 1 мл жидкости, отделяли из суспензий крупные частицы микрометровых размеров методом седиментации и затем отфильтровывали мелкодисперсные частицы через нейлоновую мембрану с размером пор 0,45 мкм. Выбор ацетона в качестве суспензионной среды обусловлен хорошей совместимостью его с МССО и сильным сольватирующим действием, способным образовывать сольватные оболочки на поверхности силоксановых наночастиц. Использование в суспензии сильнополярной воды было обусловлено ее способностью резко изменять сольватирующие свойства ацетона. В эквимольной смеси ацетон—вода полярные молекулы воды расклинивают сольватные оболочки наночастиц, вплоть до их разрушения. Для приготовления суспензии использовали ацетон марки ОСЧ и деионизованную воду с удельным сопротивлением ~ 17 МОм \cdot см.

При определении характеристик функций распределения размеров частиц в ацетоне и водно-ацетоновом растворе пределы допускаемых значений систематической относительной погрешности составляли не более ± 20 %; пределы допускаемых случайных относительных погрешностей — не более 10 %.

Результаты и их обсуждение

Водный гидролиз МТХС, как известно, сопровождается замещением $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ на $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группы с последующей их гомоконденсацией и образованием, в зависимости от условий синтеза, циклолинейных (лестничных), октаэдрических и гелеобразных МССО. Получаемые циклолинейные олигомеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение и неустойчивы (лабильны) при переработке и хранении. Октаэдрические МССО образуются как попутные продукты при синтезе циклолинейных олигомеров с выходом, не превышающим 10 % (масс.) от загрузки. Гелеобразные МССО образуются при неуправляемом процессе гидролитической поликонденсации МТХС и содержат в своем составе до 20 % (масс.) сопутствующих золь-фракций.

Получение регулярных МССО-структур и качественных продуктов на их основе осуществляется по разработанной авторами методике гидролизом алкоксилированных *in situ* МТХС первичными спиртами С1—С2 в режиме кипячения реакционной смеси. Постепенное замещение алкоксигрупп на силанольные и их последующая конденсация способствуют протеканию ступенчатого процесса в управляемом режиме с образованием бездефектных структур. Использование ЧХК в процессе одновременно с МТХС приводит к гидролизу мономеров и их соконденсации с встраиванием в сесквиоксановую ($-\text{SiO}_{3/2}$)

структуру спирановых ($\text{SiO}_{4/2}$) фрагментов, которые существенно изменяют силоксановую конструкцию макромолекул. Звенья $-\text{SiO}_{3/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ в совместном присутствии при данных условиях формируют или циклосетчатые, или полиэдрические (замкнутые) силоксановые каркасы. Спирановые фрагменты $\text{SiO}_{4/2}$ придают силоксановой структуре макромолекул дополнительную жесткость. Первичные полиэдрические силоксановые структуры при выделении из продуктов реакции агломерируют в дискретные частицы, присущие кремнезему. Присутствующие в обрамлении у атомов кремния метильные заместители придают силоксановой структуре органический характер, что в значительной мере модифицирует ее поверхность, обеспечивает гидрофобность, органифильность и хорошую совместимость образуемых дискретных частиц при использовании их в органических и неорганических композитах.

В октаэдрическом и структурно модифицированных МССО, как видно из ИК-спектров, представленного на рис. 1 (кривые 1 и 2), отсутствуют $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группы, химические связи которых обычно интенсивно проявляются в валентной ($3200\text{--}3800$ cm^{-1}) и деформационной (~ 860 cm^{-1}) областях. Силоксановые каркасы, судя по характеру колебаний связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в характеристической области, имеют симметричное строение, соответствующее колебаниям оксидокремниевых соединений с максимумом поглощения при 1060 cm^{-1} . При этом полуширина пика (d_{II}) колебаний связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (см. рис. 1, кривая 2) за счет введения неорганических фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ увеличивается по сравнению с октаэдрическим МССО (d_I) почти в два раза. Одновременно с уменьшением доли органической составляющей подавляются и уменьшаются интенсивности полос поглощения в области 605 , 1165 и 2900 cm^{-1} , отображающие органические метилсилильные ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$) радикалы. Следует отметить, что увеличение количественного содержания фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ в структуре более 80 % (мол.) приводит к неуправляемому процессу соконденсации трех- и четырехфункциональных мономеров и к формированию гелеобразной структуры со значительным содержанием силанольных групп. В структурированном полимергеле силоксановые связи имеют неупорядоченное (хаотическое) строение, и колебания продольных и поперечных связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ (рис. 1, кривая 3) вносят в ИК-спектр статистически одинаковый вклад. При этом пик колебаний связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ раздваивается, и интенсивности длинно- и коротковолновых полос поглощения практически выравниваются.

Из приведенных ИК-спектров МССО циклолинейной (лестничной) структуры олигомера (рис. 1, кривая 4) и структурированного полимергеля (рис. 1, кривая 3) видно, что формы спектральных линий колебаний связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в соответствующей характеристической области проявляются неодина-

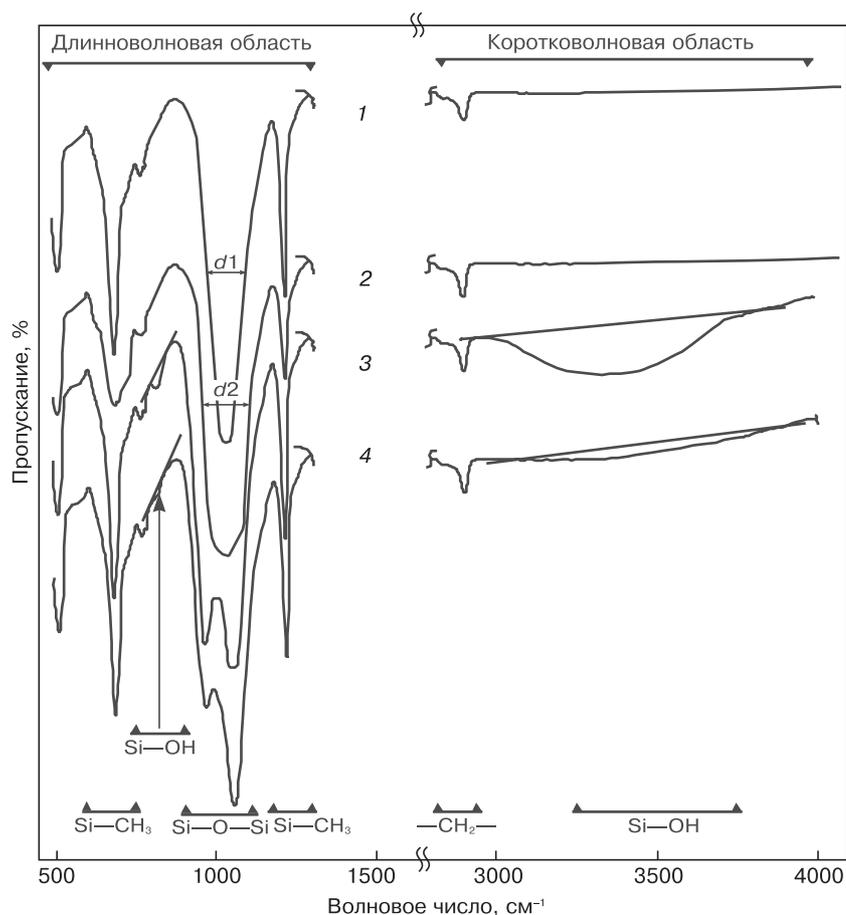


Рис. 1. ИК-спектры МСО:

1 — октаэдрическая структура; 2 — полиэдрическая структура с химически связанными фрагментами $\text{SiO}_{4/2}$; 3 — структурированный полимергель; 4 — циклолинейная (лестничная) структура олигомера

ково. Асимметрия в лестничном построении структуры проявляется в раздвоении характеристического пика на коротковолновую область 1100 см^{-1} и на длинноволновую 1020 см^{-1} . При этом интенсивность поглощения в коротковолновой области спектра, соответствующая продольным связям $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в циклолинейных структурах, является доминирующей [17].

Соединения на основе МТХС и смеси МТХС/ЧХК синтезированные по методике, предложенной в работе [12], представляют собой мелкодисперсные агломерированные частицы, которые при выделении

и высушивании агрегируют в сыпучие порошки. Схематическое строение элементарных наночастиц, которым соответствуют спектры 1 и 2 на рис. 1, (далее частицы типа I и II соответственно) в общем виде представлено на рис. 2 в виде полиэдрических (замкнутых каркасных) структур, не содержащих $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп.

Методом рентгеновской дифрактометрии было установлено, что синтезированные порошкообразные продукты представляют собой однофазные системы, состоящие из квазикристаллических образований, с периодом $5,5-8,0 \text{ нм}$. Причем, как следует из дифракционных рентгенограмм, зоны кристалличности ограничены аморфизованными областями, которые отображают, по-видимому, структуры с деформированными валентными углами химических связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, способными изменяться в широких пределах [18]. Межплоскостные расстояния в структурах типа I и II соответствовали $0,92-1,04 \text{ нм}$, что подтверждает схожесть их структурных образований в ближнем порядке.

Изображения агломерированных частиц из первичных структурных типов I и II, полученные с помощью СЭМ при увеличении $\times 10000$, приведены на

рис. 3. Агломераты дискретных частиц из первичного структурного типа I существенно отличаются от дискретных частиц из первичного структурного типа II не только составом, но и строением. В процессе синтеза и при выделении из продуктов реакции первичные октаэдрические структуры типа I агломерируют в кристаллические формы «кубиков» (см. рис. 3, а) с широким разбросом по размеру ($5-20 \text{ мкм}$). Дискретные частицы структурного типа II при выделении агломерируют из первичных образований наночастиц размером $10-15 \text{ нм}$ в сферические формы диаметром $2-3 \text{ мкм}$ (см. рис. 3, б).

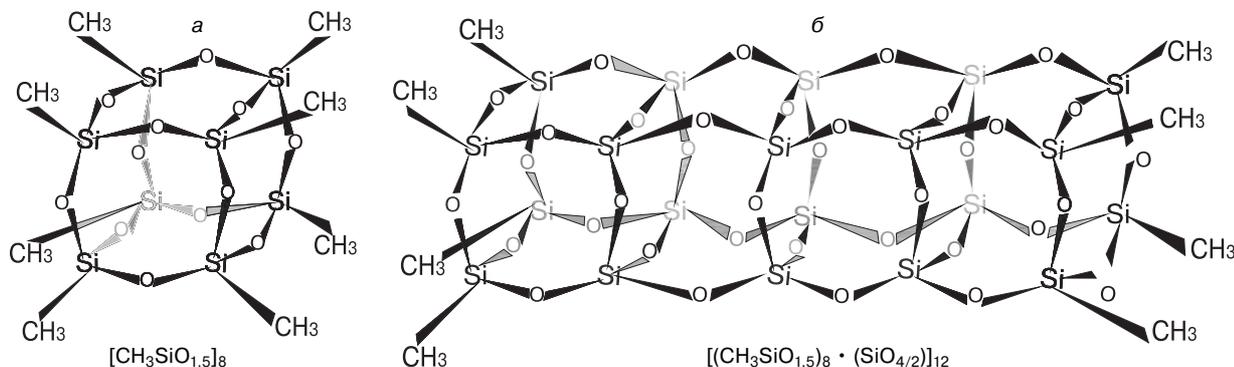


Рис. 2. Первичные наночастицы МССО структурных типов I (а) и II (б)

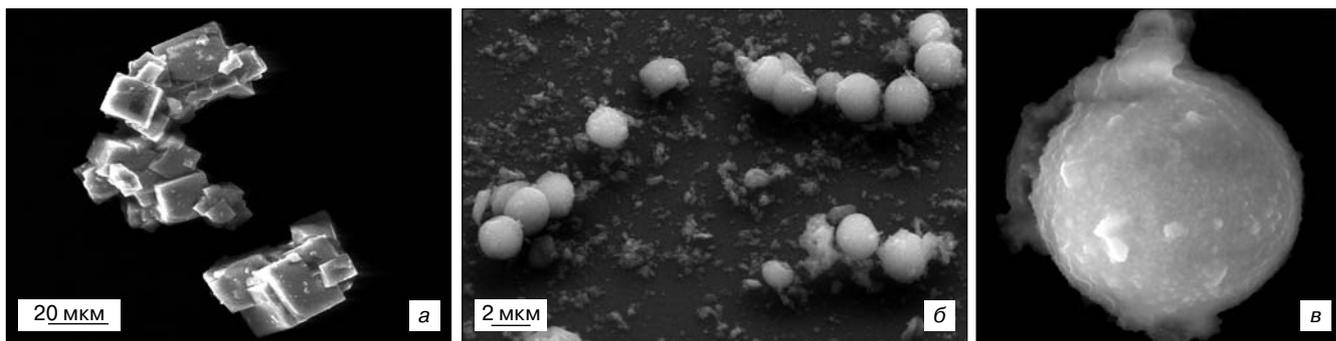


Рис. 3. Изображения дискретных частиц МССО различного состава и строения: а — колония кристаллических частиц $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_8$ (структурный тип I); б, в — сферические частицы $[(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8 \cdot (\text{SiO}_{4/2})_{12}]_{12}$ (II)

При этом первичные образования наночастиц формируют рельеф и морфологию сферических поверхностей и определяют систему поверхностных пор (см. рис. 3, в).

Размерные параметры и поведение выделенных фракций наноразмерных частиц структурного типа II определяли методом динамического светорассеяния в ацетоновой и водно-ацетоновой (1 : 1) суспензии. После обработки полученных результатов измерений функций распределения светорассеивающих частиц были представлены в виде гистограмм (рис. 4), по оси ординат которых указано процентное содержание частиц в суспензионном растворе, по оси абсцисс — гидродинамический размер частиц.

Как следует из полученных гистограмм, в ацетоне (см. рис. 4, а) происходит объединение силоксановых наночастиц в группировку размером 55—280 нм с образованием сольватной оболочки на поверхности. При добавлении к ацетоновой суспензии сильнополярной воды (рис. 4, б) происходит ослабление и распад сольватной оболочки ацетона и разъединение частиц на две группы с размерами 2,5—2,8 и 25—58 нм. При повторном добавлении ацетона в объем (до определенного предела) происходит перегруппировка и вновь объединение наночастиц в единую группу. Такое конвертирование силоксановых частиц в суспензионных средах в определенном диапазоне концентраций может многократно повторяться. Таким образом, неоднозначное поведение силоксановых наночастиц в суспензионных растворах представляет большой научный и практический интерес. Целенаправленное манипулирование наночастицами в суспензиях может быть использовано как в препаративных целях, так и в технологических работах при решении ряда практических задач, например при разработке высокотехнологичных композитных рецептур и создании материалов с комплексом заданных свойств для электронной техники.

Заключение

Разработана методика синтеза полиэдрических МССО и получены мелкодисперсные гидрофобные частицы на их основе в виде агрегатированных порошков с выходом 99,0—99,4 % (масс.) от загрузки. Ис-

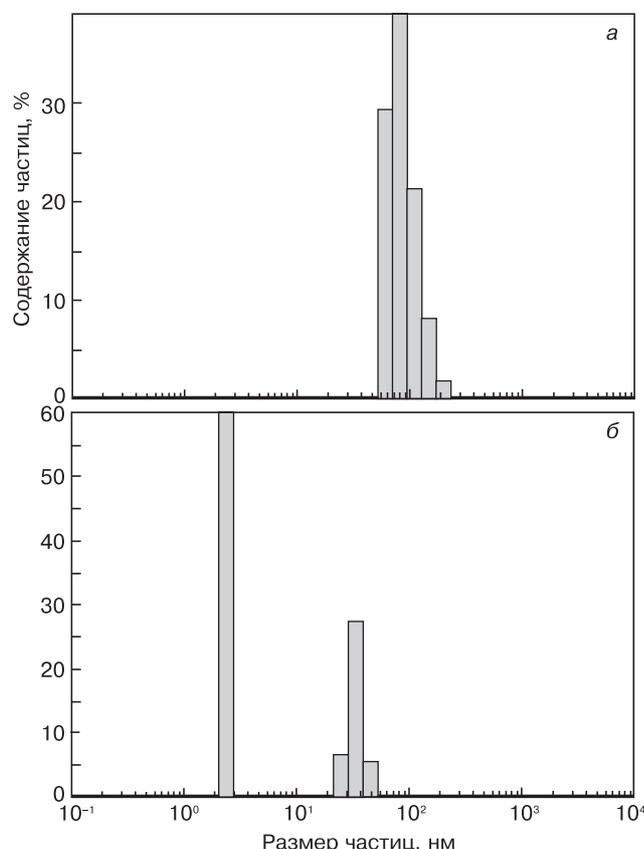


Рис. 4. Гистограммы распределения светорассеивающих наночастиц МССО структурного типа II по гидродинамическим размерам после регуляризации ЛК-спектров в суспензии ацетона (а) и водно-ацетонового раствора (б)

следована структура силоксановых частиц, которые представляют собой кристаллические образования с периодом 5,5—8,0 нм и межплоскостным расстоянием 0,92—1,04 нм в ближнем порядке. Установлено, что введение при синтезе в МССО до 60 % (мол.) спиранных фрагментов $\text{SiO}_{4/2}$ приводит к образованию полиэдрических структур, не содержащих силанольных групп. Дискретные частицы сферической формы диаметром 2—3 мкм, образующиеся в процессе синтеза и при выделении из продуктов реакции, агрегируют из первичных образований наночастиц размером 10—15 нм. При этом данные первичные образования наночастиц формируют рельеф и морфологию сферических поверхностей дис-

клетчатых частиц микрометровых размеров и систему их поверхностных пор.

Разработана методика выделения из продуктов реакции силоксановых наночастиц (2,5—280 нм) и подготовки проб из них для проведения дисперсионного анализа методом ЛКС. Методом динамического светорассеяния изучено поведение наночастиц в ацетоновой и водно-ацетоновой суспензионных средах и происходящие при этом изменения их размерных параметров.

Библиографический список

1. Андрианов, К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями макромолекул / К. А. Андрианов – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 360 с.
2. Андрианов, К. А. О гидrolитической поликонденсации метилтрихлорсилана / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Изв. АН СССР. сер. Химия. – 1973. – Т. 1. – С. 76—79.
3. Васильева, Т. В. О продуктах гидrolитической поликонденсации метилтрихлорсилана / Т. В. Васильева, К. А. Андрианов, Н. М. Каташук // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т. 17, № 6. – С. 1270—1275.
4. Андрианов, К. А. / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Изв. АН СССР. сер. Химия. – 1977. – № 2. – С. 420—422.
5. Андрианов, К. А. Гидrolитическая поликонденсация четыреххлористого кремния в смеси с органохлорсиланами различной функциональности / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Журнал общей химии. – 1973. – Т. 43. – С. 2458—2462.
6. Васильева, Т. В. Гидrolитическая поликонденсация четыреххлористого кремния в смеси с органохлорсиланами / Т. В. Васильева, К. А. Андрианов, Б. И. Дьяченко // Там же. – 1973. – Т. 43. – С. 768—771.

7. Андрианов, К. А. О гидrolитической поликонденсации органохлорсиланов с четыреххлористым кремнием или кремневыми кислотами при высоких функциональностях смесей / К. А. Андрианов, Н. М. Петровнина, Т. В. Васильева // Там же. – 1973. – Т. 48, вып. 12. – С. 2454—2458.

8. Larsson, K. // Ark. kemi. – 1960. – N 16. – P. 203—206.

9. Barry, A. J. Crystalline organosilsesquioxanes / A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone, J. M. Gilkey // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 4248—4252.

10. Аверичкин, П. А. Изготовление подложек на основе CdZnTe с использованием полиэдрических метилсилсесквиоксанов / П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, М. Б. Гришечкин, И. А. Денисов, Н. А. Смирнова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 1. – С. 12—15.

11. Аверичкин, П. А. Гидrolитическая поликонденсация алкоксилорированных (in situ) органохлорсиланов непрерывным способом / П. А. Аверичкин, Е. А. Чернышев // Тез. докл. «I Кремнийорганический микросимпозиум». – М., 1994. – С. 22—23.

12. Пат. РФ № 2444539. Способ получения полиэдрических органосилсесквиоксанов / П. А. Аверичкин, Ю. Б. Андрусов, И. А. Денисов, В. А. Кальнов, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Смирнова // (Заявл. 05.10.2010 г.; Оpubл. 10.03.2012 г.; Бюлл. № 7.

13. Коптюг, В. А. ИК-спектры кислородсодержащих кремнийорганических соединений. – Новосибирск; 1986. – 182 с.

14. Сверхгун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Сверхгун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 230 с.

15. Лебедев, А. Д. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для изучения ЭФ биологических объектов в растворах. Инструментальные методы в физиологии и биофизике / А. Д. Лебедев, А. В. Ломакин, В. А. Носкин. – Л.: Наука, 1987. – С. 90—95.

16. Kaszuba, M. / M. Kaszuba, D. McKnight, M. Connah, F. McNeil // J. Nanopart Res. – 2007. – V. 1. – P. 34—41.

17. Волчек, Б. Э. / Б. Э. Волчек, А. П. Пуркина, Н. Н. Никитин // Высокомол. соед. – 1976. – Т. 8А. – С. 1203—1207.

18. Воронков, М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Миleshkevich, Ю. А. Ожелевский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 02.513.12.3059).

Авторы выражают благодарность В. Г. Певгову и А. Р. Абарёнкову за помощь при проведении измерений размерных параметров силоксановых наночастиц методом лазерной корреляционной спектроскопии.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

I. Kh. Avetissov, E. N. Mozhevitina, A. V. Khomykov, R. I. Avetissov, A. Yu. Zinovjev, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

ZnTe Homogeneity Limits 4

The homogeneity limits of ZnTe were examined using direct physical-chemical technique in the temperature range 750—1455 K. It was demonstrated that surface oxidation in the room environment results in the distortion of the observed picture such that an excess of a component may appear with a negative sign. At the same time, in the case of non-oxidized ZnTe, it was demonstrated for the first time the stoichiometrical composition lies within the homogeneity limits. The maximum nonstoichiometries were found to be $3.4 \cdot 10^{-4}$ and $4.4 \cdot 10^{-3}$ mole excess of a component per mole of ZnTe for Te at 1369 K and Zn at 1292 K, respectively. At $T < 1200$ K the solidus lines of both the Te- and Zn-rich boundaries demonstrated retrograde behavior. On the basis of the results obtained from X-ray diffraction and optical microscopy measurements performed on quenched samples, a T-x-projection including a wurtzite-sphalerite-like phase transformation was proposed for the Zn-Te-system.

Key words: homogeneity limits.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

M. B. Bykova, Zh. A. Goreeva, I. S. Didenko, N. S. Kozlova, V. V. Sidorin*, National University of Science and Technology MISiS, *Moscow state technical university of radio engineering, electronics and automation

The Certified Reference Materials of Organization for Optical Parameters Measurement of Single Crystals and Stocks on Their Base .. 18
The effectiveness of metrological control and consequently the credibility of

test results directly depend on the level of certified reference material completeness in laboratory.

In the sphere of single crystals optical parameters measurement the deficiency of state and manufactured certified reference materials takes place. Therefore, the development and application of certified reference materials of organization are reasonable and effective.

The experience of development and application of organization certified reference materials designed for control of stability and guaranteeing of measurement traceability in the testing laboratory «Single crystals and stocks on their base» of National University of Science and Technology «MISiS» is considered.

Key words: certified reference material, traceability, system for ensuring the uniformity of measurements, test laboratory, measurement procedure, optical parameters, single crystals

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

V. G. Kostishin, I. I. Kaneva, V. G. Andreev, A. N. Nikolaev, E. I. Volkova, University of Science and Technology MISiS

Research Opportunities Ferrite 2000NM the Short Process Flow .. 23

The possibility of obtaining Mn-Zn-ferrite 2000 NM on the short process flow, which differs from the usual lack of diffusion operations roasting and grinding. It is shown that the use of the basic composition in sintering processes develop secondary recrystallization and zonal isolation, leading to the formation of highly inhomogeneous microstructure obtained with low values of the magnetic permeability. A homogeneous microstructure characteristic recrystallization, managed by doping copper oxide and zinc.

By doping CuO permeability far from the desired value, but its temperature coefficient is small. By doping ZnO reached the desired value of magnetic permeability, but dramatically increases its temperature coefficient.

The optimum combination of the magnetic parameters obtained in complex copper oxides doped ferrite and zinc.

Key words: ferrite, secondary recrystallization, inhomogeneous micro-structure.

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

I. L. Shul'pina, V. A. Kozlov*, *Ioffe Physico-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, *FID Technology Ltd., *Power Semiconductors Ltd.*

X-ray Topographic Study of Defects in Si-based Multilayer Epitaxial Power Devices 28

The defects in silicon based multilayer epitaxial structures intended for power epitaxial-diffusion devices as initial material were studied by x-ray topography techniques. It was shown the dislocation nets with non-uniform distribution of dislocations both over thickness and layer square in the form of dense rows (dislocation walls) or slip bands were principal defects in initial epitaxial layers and have influenced on electrical characteristics of power devices.

Key words: x-ray topography, silicon, defects, multilayer epitaxial structures, power devices, electrical characteristics.

I. S. Smirnov, E. G. Novoselova, A. A. Egorov, *Moscow institute of electronics and mathematic, Higher School of Economics, I. S., Monakhov, Research Institute of Advanced Materials and Technologies*

Application of *in situ* X-ray Reflectivity for Determining parameters of Nanoscale Silicon Films 35

At present special importance attaches monitoring methods to measure the parameters of film structures directly during their formation — *in situ* methods. Application of these methods helps to ensure a film with desired characteristics, allowing quickly adjust process conditions. The paper describes the possibilities of the *in situ* X-ray reflectivity to determine the parameters of nanoscale films in real time of their formation. Experimental results on the magnetron deposition of nanoscale Si films and other materials on silicon substrates are presented.

Key words: silicon, magnetron sputtering, X-ray reflectivity.

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

A. V. Voitsekhovskii, S. N. Nesmelov, S. M. Dzyadukh, *Detached structural subdivision «Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University*

Electro-physical and Photoelectrical Characteristics of MIS-structures Based on Hetero-epitaxial HgCdTe MBE with Non-uniform Distribution of Composition 38

The electro-physical and photoelectrical properties of MIS structures based on HgCdTe MBE with non-uniform distribution of composition were experimentally investigated. It is shown that near-surface graded-gap layers with elevated composition strongly affect on dependencies of the capacitance and the photo-emf versus the bias voltage and frequency for the MIS structures based on $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.21\text{--}0.23$). The characteristics of MIS structures based on $n\text{-Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ with periodically located regions with high composition were investigated and it is shown that these regions are most strongly affect the characteristics of MIS structures when their location near the boundary of the insulator-semiconductor. The electrical properties of MIS structures based on $n\text{-Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0.62\text{--}0.73$) with region with lower composition were experimentally studied.

Key words: MIS-structure, mercury cadmium telluride, composition, graded-gap layer.

A. V. Mazalov¹, D. R. Sabitov¹, V. A. Kureshov¹, A. A. Padalitsa¹, A. A. Marmalyuk^{1,2}, R. Kh. Akchurin², *¹Sigm Plus Co., ²Moscow State University of Fine Chemical Technologies*

Influence of Conditions of Growth on Structural Perfection of Layers of AlN Received by Method MOS-gidridnoy of an Epitaxy 45

In present work the influence of growth conditions on structural quality of AlN layers grown by MOCVD have been investigated. The influence of buffer layers grown with different temperatures and V/III ratio on crystalline quality of AlN were explored. We have reported that the high temperature buffer layer with low V/III ratio is most efficient way to improve the structural quality of AlN. Further improvement was achieved by minimizing the parasitic reactions between NH_3 and TMAI. It was carried out by optimization the total flow through the reactor. Applying these methods, it was possible to obtain a high-quality AlN layers (FWHM for (0002), (0004) and (10 $\bar{1}$ 3) reflections were 50, 97 and 202 arc seconds respectively) with good root-mean-square roughness of surface 0.7 nm.

Key words: aluminium nitride, AlN, MOCVD, Metal-organic chemical vapor deposition, V/III ratio, buffer layer, sapphire, Al_2O_3 .

S. P. Konovalenko, T. A. Bednaya, *Taganrog State Pedagogical Institute, T. V. Semenistaya, A. N. Korolev*, *Technological institute of Southern Federal university in g. Taganrog*

Prediction the Influence of Technological Parameters of Formation of Gas-sensing Materials Based on Polyacrylonitrile on Resistance 48

Samples of polyacrylonitrile (PAN) films and cobalt-containing PAN films have been fabricated by method of not coherent IR-radiation. It is constructed QSPR model, allowing to relate values of resistance of PAN films and Co-containing PAN films with parameters of technological process of formation of gas-sensing materials based on them. It is established that resistance of

the obtained materials depends on temperature and time of the second stage of IR-pyrolize and on dopant concentration.

Key words: nanocomposite materials, QSPR, gas-sensing materials, metal-containing organic polymers, IR-pyrolize.

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

K. L. Enisherlova, V. G. Goriachev, E. M. Temper, S. A. Kapilin, *FSUE «S&PE «Pulsar»*

Influence of Silicon Layer Properties on Capacitance Parameters of MIS/SOS-structures 53

The influence of the epitaxial layer features and so silicon-sapphire interface in SOS-structures on capacitance parameters of MIS-structures formed on SOS with submicron silicon layers were investigated in this article. Both standard SOS-structures with 0.3 μm silicon n-type layer and analog SOS-structures with the blastic silicon layer amorphized by the oxygen ion implantation with following high-temperature annealing. The two different types of test MIS-structures with 30 nm gate oxide, polysilicon gate and metallic contacts were fabricated. The strong difference in the capacitance characteristics for standard SOS and SOS with recrystallization silicon layer was disclosed in depletion region. It was revealed the strong frequency dependence of capacitance characteristics for the test MIS-structures formed on almost all SOS-structures. It was shown that the character of the test structures C—V-curves were defined by dimension and configuration of the silicon layer as well as the deep compensate levels concentration in layer near silicon-sapphire interface. Particularly it was shown that big changes of the frequency-capacitance dependences at transition from the tests formed on standard SOS to tests on SOS with blastic silicon layer were determined by great concentration of deep compensate centers in layer near interface for standard SOS. It was shown that the recrystallization of silicon layer by oxygen ion implantation may lead to appearance of the centers, formed donor levels into silicon band gap and appearance of the frequency-capacitance dependences in depletion region of such SOS-structures.

Key words: SOS-structures, recrystallization layer, deep compensate levels.

D. G. Muratov, E. V. Yakushko*, L. V. Kozhitov, A. V. Popkova*, M. A. Pushkarev*, *A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, *University of Science and Technology MISIS*

Formation of Nanocomposites Ni/C Based of Polyacrylonitrile Under IR-radiation 61

The work is dedicated to obtaining nickel metal-carbon nanocomposites, based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile and nickel chloride hexahydrate, and the study of the structural characteristics of the synthesized material. Nanocomposites prepared under IR-based precursor pyrolysis of polyacrylonitrile (PAN) and nickel chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Pyrolysis was carried out in the temperature range 150—700 °C. The grown nanocomposites are two-phase system of the carbon matrix formed during carbonization of PAN, and distributed in the nanoparticles of nickel (nickel oxide). The average size of the nanoparticles in the nanocomposite was 15—25 nm. The effect of temperature pyrolysis process IR precursor in the size of nickel nanoparticles obtained.

It was determined that the distribution of nickel nanoparticles in size is defined by the temperature of the synthesis of the nanocomposite. So while the temperature increases prevailing average particle size of the metal increases and the distribution is blurred and shifts toward larger sizes.

By a calculation of the total Gibbs energy of possible reduction reactions of nickel chloride and oxide pyrolysis products PAN the possibility of formation of nanocomposites comprising nickel oxide nanoparticles, which are at a higher temperature infrared heating (more than 5000 °C) can be reduced up to zero-valent state at more higher temperature IR heating.

Key words: metal carbon nanocomposite, carbon matrix, nickel nanoparticles.

P. A. Averichkin, Y. B. Andrusov, I. A. Denisov, T. B. Klytchbaev*, Y. N. Parkhomenko, N. A. Smirnova, *Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, *Chemical and Metallurgical Holding «Metal»*

Finely Divided Methylsilsequioxane Particles with $\text{SiO}_{4/2}$ — Fragments in Structure 65

The results of structural and morphological investigations of methylsilsequioxane finely divided particles synthesized by hydrolytical co-condensation of methyltrichlorosilane and tetrachlorous silicon alcocksilined «in situ» are presented. The silica-type hydrophobe particles were obtained using above mentioned method with the result of 98.7—99.4 % (mass) compared to load. These particles were identified as crystalline formations with lattice period of 5.5—8.0 nm and inter-planery distance 0.92—1.04 nm in near order.

It is shown that in contrast to well-known crystalline methylsilsequioxanes introduction of chemically bonded $\text{SiO}_{4/2}$ fragments in material structure leads to formation of 2—3 micrometer-size spherical particles from primarily existed 10—15 nm particles; these namely particles are responsible for spherical surface morphology. The method of extraction of siloxane nano-particles (2.5—280 nm) from products of reaction was described; the behavior of particles in suspension was studied and particle dimensional parameters were determined with the help of helium-neon 0.6328 nm laser correlation spectroscopy.

Key words: methylsilsequioxanes, silicon-organic compounds, siloxane particles, hydrolysis, suspension, laser correlation spectroscopy, electron scanning microscopy, crystalline nanoparticles.

Алфавитный список авторов статей

Аверичкин Павел Андреевич — старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: avera@list.ru

Аветисов Игорь Христофорович — кандидат хим. наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: igor_avetisov@mail.ru

Аветисов Роман Игоревич — аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: aich@rctu.ru

Акчурин Рауф Хамзинович — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: akchurin@mitht.ru

Андреев Валерий Георгиевич — доктор техн. наук, профессор, Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета), Пензенская обл., г. Кузнецк, ул. Маяковского, д. 57А, e-mail: ilem58@mail.ru

Андрусов Юрий Борисович — научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: bagira@giredmet.ru

Бедная Татьяна Алексеевна — аспирант, Таганрогский государственный педагогический институт, 347936, г. Таганрог, ул. Инициативная, д. 48, e-mail: bednayat@mail.ru

Быков Александр Сергеевич — ассистент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Быкова Марина Борисовна — младший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Войцеховский Александр Васильевич — доктор физ.-мат. наук, заведующий отделением, Обособленное структурное подразделение «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета», 634050, г. Томск, пл. Новособорная, д. 1, e-mail: vav@elefot.tsu.ru

Гореева Жанна Анатольевна — младший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Горячев Владимир Глебович — старший научный сотрудник, ФГП «Научно-производственное предприятие «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27.

Григорян Седрак Гургенович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Денисов Игорь Андреевич — кандидат техн. наук, зав. лабораторией, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: bagira@giredmet.ru

Дзядух Станислав Михайлович — младший научный сотрудник, Обособленное структурное подразделение «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета», 634050, г. Томск, пл. Новособорная, д. 1, e-mail: bonespirit@sibmail.com.

Диденко Ирина Сергеевна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Евгения Игоревна Волкова — ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: evg.volkova777@gmail.com

Егоров Антон Алексеевич — аспирант, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@mim.edu.ru

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, старший научный сотрудник, начальник лаборатории, ФГП «Научно-производственное предприятие «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27, e-mail: enisherlova@pulsarnpp.ru

Жуков Роман Николаевич — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Зиновьев Алексей Юрьевич — ведущий инженер, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: alex_z@mail.ru

Канева Ирина Ивановна — кандидат техн. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kaneva_tem@rambler.ru

Капелин Семен Андреевич — техник, ФГП «Научно-производственное предприятие «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27.

Киселев Дмитрий Александрович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Клычбаев Турсунбек Баевич — кандидат физ.-мат. наук, генеральный директор, Химико-металлургический холдинг «Металл», Кыргызская Республика, г. Бишкек, ул. Советская, д. 40, e-mail: impctb@mail.ru.

Кожитов Лев Васильевич — профессор-исследователь, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kozitov@missis.ru

Козлов Владимир Алексеевич — канд. физ.-мат. наук, консультант, НПО «Фид-Техника», 195220, г. Санкт-Петербург, Гжатская ул., д. 27, Лит. А; генеральный директор, ООО «Силыевые полупроводники», 195220, г. Санкт-Петербург, Гжатская ул., д. 27, Лит. А, e-mail: kozlov@fidtech.com

Козлова Нина Семеновна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией, ФГАОУ ВПО «Национальный исследователь-

ский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Коноваленко Светлана Петровна — аспирант, Таганрогский государственный педагогический институт, 347936, г. Таганрог, ул. Инициативная, д. 48, e-mail: svetlana_sl2@mail.ru

Королев Алексей Николаевич — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, Технологический институт Южного Федерального Университета в г. Таганроге, 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, д. 2, e-mail: korolev@tsure.ru

Костишин Владимир Григорьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: drvgkostish yn@mail.ru

Кубасов Илья Викторович — студент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Курешов Владимир Александрович — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: ku7vlad@yahoo.com

Мазалов Александр Владимирович — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: AleksandrMzl@yandex.ru

Маликович Михаил Давыдович — кандидат физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Мармалюк Александр Анатольевич — доктор техн. наук, технический директор, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86, e-mail: A.Marmalyuk@siplus.ru

Можевитина Елена Николаевна — аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: spring_storm@mail.ru

Монахов Иван Сергеевич — младший научный сотрудник, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий», 115054, г. Москва, М. Пионерская ул., д. 12, e-mail: ivmontt@rambler.ru

Муратов Д. Г. — старший научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 29, e-mail: muratovdg@yandex.ru

Неселов Сергей Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Обособленное структурное подразделение «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета», 634050, г. Томск, пл. Новособорная, д. 1, e-mail: nes@elefot.tsu.ru;

Николаев Алексей Николаевич — технолог, Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета), Пензенская обл., г.Кузнецк, ул. Маяковского, д. 57А

Новоселова Елена Григорьевна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@mim.edu.ru

Падалица Анатолий Алексеевич — главный технолог, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: A.Padalitsa@siplus.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор ОАО «Гиредмет», Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., д. 5; зав. кафедрой ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Попкова А. В. — аспирантка, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Пушкарев М. А. — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Сабитов Дамир Равильевич — инженер, ООО «Сигм Плюс», 117342, г. Москва, ул. Введенского, д. 3, e-mail: D.Sabitov@siplus.ru

Семенистая Татьяна Валерьевна — кандидат хим. наук, доцент, Технологический институт Южного Федерального Университета в г. Таганроге, 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, д. 2, e-mail: semenistaya@yandex.ru

Сидорин Виктор Викторович — доктор техн. наук, профессор, МГТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, просп. Вернадского, д. 78, e-mail: sidorin@mirea.ru

Смирнов Игорь Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, профессор, Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ, 109028, г. Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3, e-mail: met@mim.edu.ru

Смирнова Наталья Анатольевна — кандидат техн. наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: lab27@giredmet.ru

Темпер Элла Моисеевна — старший научный сотрудник, ФГП «Научно-производственное предприятие «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной пр-д, д. 27.

Хомяков Андрей Владимирович — ведущий инженер, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: homa-ifh@mail.ru

Щульпина Ирен Леонидовна — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Физико-технологический институт РАН им. А. Ф. Иоффе, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26, e-mail: iren.shulpina@mail.ioffe.ru

Якушко Е. В. — младший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: m5519969@yau.ru