

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ**

1'12

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

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

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

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

Почтовый адрес редакции: 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638-45-31, внутренний 040-68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Подписано в печать 28.03.2012. Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Печ. л. 9,0.
Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

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

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2012
© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2012
© НИТУ «МИСиС», 2012

СОДЕРЖАНИЕ №1(57), 2012

К. С. Максимов, С. К. Максимов

Структурно–морфологический контроль наночастиц и его проблемы 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

С. В. Прокудин, А. С. Усеинов

Наблюдение особенностей фазовых переходов в кремнии при высоком локальном давлении в условиях индентирования 17

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

**О. А. Бузанов, И. С. Диденко, Н. С. Козлова,
А. П. Козлова, Е. А. Скрылева, Н. А. Симинел**

Влияние изотермического отжига на оптические параметры лантан–галлиевого танталата 22

В. С. Гуревич, В. Е. Гапонов, В. И. Редкоречев, Ю. Н. Захаров

Измерение параметров поверхностных акустических волн в кристаллах голографическим методом 26

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

А. Н. Карпов, Е. А. Михантьев, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц

Монте–Карло–моделирование процесса формирования нанокластеров кремния в диоксиде кремния 33

В. В. Благовещенский, И. Г. Панин

Исследование модели дислокационного источника Франка–Рида 40

И. Х. Аветисов, А. П. Садовский, А. В. Хомяков, С. Д. Белов

Термодинамические особенности вибрационной активации расплавов химических соединений 45

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

**А. А. Антипов, И. С. Бараш, В. Т. Бублик, С. Ю. Курин, Ю. Н. Макаров, Е. Н. Мохов,
С. С. Нагалюк, А. Д. Роенков, Т. Ю. Чемякова, К. Д. Щербачев, Х. Хелава**

Новые направления развития технологии производства ультрафиолетовых светодиодов 52

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

В. В. Болотов, С. Н. Несов, П. М. Корусенко, С. Н. Поворознюк

Исследование фазового состава в образцах нанокompозита por-Si/SnO_x , подверженных термическому окислению, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 57

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. К. Наими

Демонстрация брэгговской дифракции света на 2D–фотонной структуре 62

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

А. А. Устинов, Ю. С. Нагорнов, А. И. Козлов

Сравнительные характеристики однослойных и двухслойных тензопреобразователей давления на основе структур кремний–на–сапфире 66

Памяти Л. С. Смирнова (1932–2011) 68

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ 70

CONTENTS AND ABSTRACTS 71

УДК 537.533.35

СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НАНОЧАСТИЦ И ЕГО ПРОБЛЕМЫ

© 2011 г. К. С. Максимов, С. К. Максимов
Национальный исследовательский университет МИЭТ

Применение продуктов нанотехнологий требует идентификации их структуры и габитуса. Продемонстрированы особенности электронограмм, которые могут вызывать затруднения при идентификации атомарной структуры нанообъектов с дефектной структурой, включающей двойники и антифазные границы. Описаны методы идентификации морфологии наночастиц с помощью растровой электронной микроскопии, основанные на применении освещающих пучков с разными углами сходимости, и отмечены затруднения, присущие этим методам.

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, идентификация структуры и габитуса, двойники, антифазные границы, электронограммы, сходящиеся электронные пучки.

Каталитическая активность наночастиц, в том числе в биосфере, определяется их структурой и огранкой (габитусом) [1, 2]. Не существует технологий, обеспечивающих формирование частиц одного единственного размера. В наномире размер, структура и габитус термодинамически взаимосвязаны [3], и контроль совместимости технологии с биосферой требует выявления структурно–морфологических фракций, т. е. идентификации структуры и морфологии отдельных частиц, а не только определения средних характеристик их массивов [1–7]. Структуру отдельных частиц контролируют посредством локальной электронографии, а контроль их габитуса основан на микроскопических методах [8]. Однако в свете экологической безопасности контроль структуры и морфологии — две стороны одной медали, и в настоящем обзоре обобщены проблемы, связанные с определением и структуры, и габитуса.

Особенности структуры наноразмерных частиц и их локальные электронограммы

Дефектная структура наночастиц во многом определяется релаксацией напряжений поверхностного натяжения [3, 9]. При двойниковании плоскость, параллельная междвойниковой грани, остается неискаженной [10], так как выход двойника на грань не вызывает на ней ступеней. Деформационное двойникование — основной механизм релаксации напряжений поверхностного натяжения, поскольку обеспечивает минимизацию поверхностной энергии [11]. Оно неразрывно связано с

огранкой, и даже в частицах с размером в 5 нм возникают двойниковые границы всех ориентаций (рис. 1, а) [12]. Упорядочение способствует формированию «нерифленых» поверхностей в двух и более компонентных нанокристаллах (рис. 1, б и в) [13]. Развитие антифазных доменов снижает поверхностную энергию, создавая условия для формирования граней, обогащенных компонентом, что уменьшает поверхностное натяжение [14]. Каждая грань «стремится обзавестись своими двойником и антифазным доменом», и по мере развития огранки плотность двойников и антифазных границ стабилизируется. В нанобласти развитие атомарной и дефектной структуры неразрывно и может характеризоваться единым термином «структурирование».

Единство атомарной и дефектной структуры нанообъектов отражается на особенностях отвечающих им дифрактограмм. В обзоре обобщены наблюдения дифракционных эффектов, которые можно объяснить высочайшей плотностью двойников и антифазных границ как типичнейших проявлений структурирования.

Обратная решетка и электронограммы кристаллов с двойниками. В результате двойникования в обратном пространстве появляются плоскости, содержащие рефлекс двойников. В обратном пространстве ГЦК кристалла эти плоскости делят вектор [222] на 6 частей (рис. 2, а). Расстояние между этими плоскостями $\Delta_{111}^* = |\mathbf{d}_{111}^*|/3$, где $\mathbf{d}_{111}^*$ — вектор [111]. Для кристаллов с постоянными решетки от 0,35 до 0,70 нм значение Δ_{111}^* изменяется от 0,011 до 0,008 нм⁻¹, что соизмеримо с протяженностью

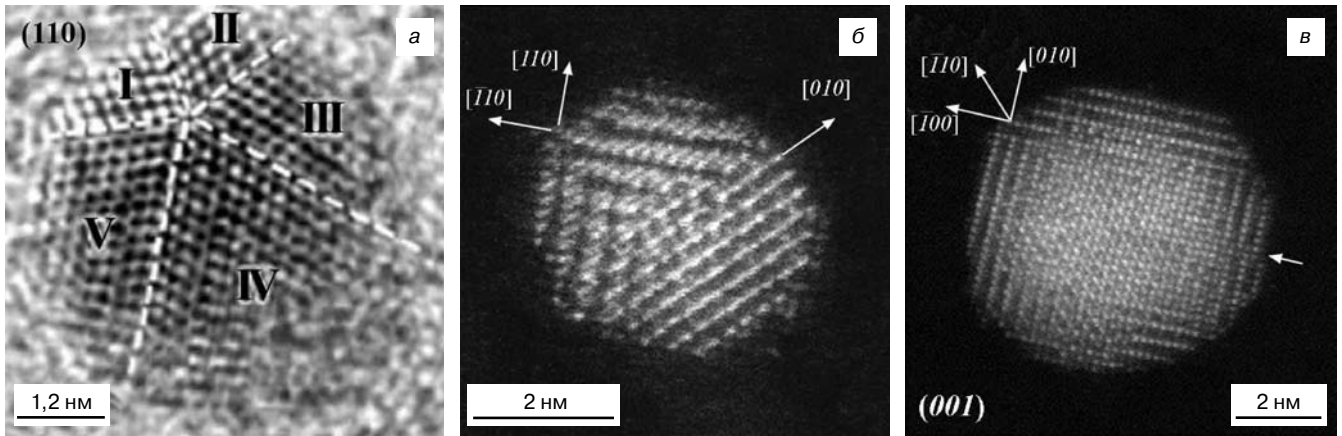


Рис. 1. Двойникование и упорядочение в наночастицах:

а — двойники в частице Au размером ≈ 5 нм; б — частица FePt размером ≈ 4 нм с 3 доменами, каждый «обслуживает» несколько граней; в — частица FePt размером ≈ 7 нм, каждая грань {001} «обзавелась своим доменом». Наклон направления чередования компонент вызывает рифление, т. е. формирование атомарных ступеней на гранях (рис. б). Рифление устраняется, если направление чередования компонент нормально к плоскости грани. Контраст центральной части изображения отражает перекрытие доменов разных типов и толщины. Антифазные границы — границы вращения, единственная граница трансляционного типа указана стрелкой (рис. в)

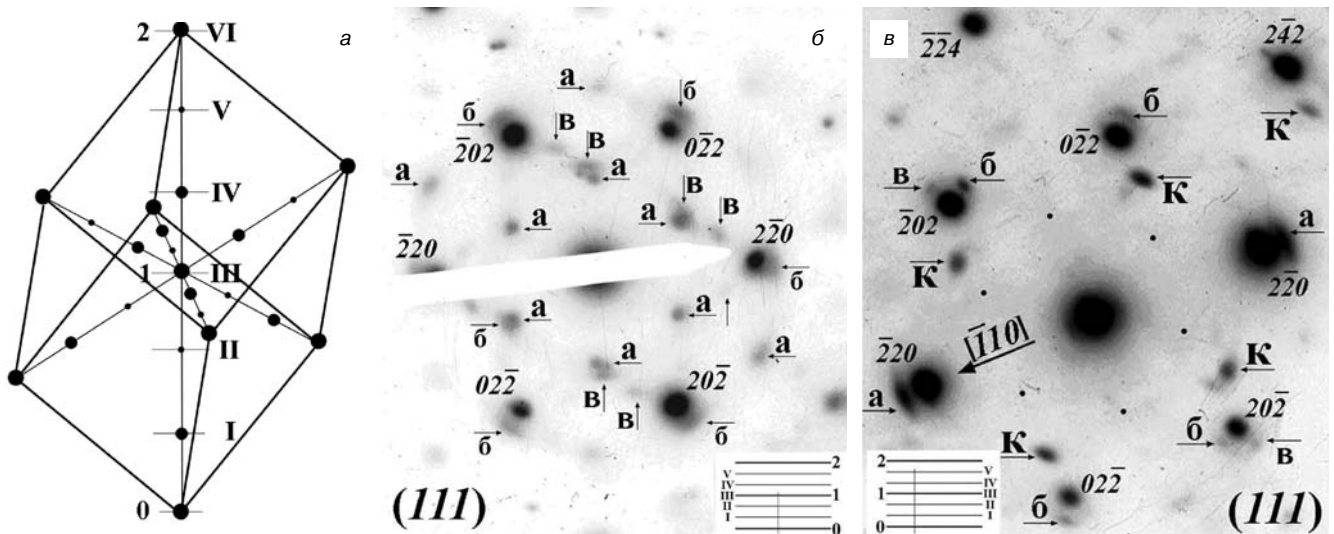


Рис. 2. Влияние плотности двойников и ошибки возбуждения:

а — схема обратного пространства для кристалла с двойниками (● — позиции рефлексов для проекции [111]; • — позиции рефлексов двойников $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$; — — позиции рефлексов, обусловленных двойной дифракцией; штриховые линии, проходящие через рефлексы, — плоскости с рефлексами; арабские цифры — номера зон Лауэ; латинские — номера плоскостей с двойниковыми рефлексами); б — электронограмма для проекции [111] («а» — двойниковые рефлексы из первой двойниковой плоскости; «б» — двойниковые рефлексы, сателлиты рефлексов матрицы; «в» — рефлексы из двойниковых плоскостей; штриховая линия на врезке пересекает плоскости, рефлексы которых присутствуют на электронограмме); в — электронограмма, отвечающая отклонению от проекции [111] вокруг $[1\bar{1}0]$ (сателлиты «а», отвечающие двойнику $1\bar{1}\bar{1}$ и лежащие на оси разворота, интенсивней сателлитов «б» и «в», отвечающих двойникам $1\bar{1}1$ и $\bar{1}11$; рефлексы из первой двойниковой плоскости для проекции [111] подавлены, их позиции указаны точками; двойниковые рефлексы «к», принадлежат проекции [001] и формируют квадратичную сетку)

рефлекса вдоль рассеивающей колонки для дефектных кристаллов. И на электронограммах появляются рефлексы, не лежащие в нулевой зоне Лауэ, в непосредственной окрестности рефлекса 000 [15].

Даже для ГЦК кристаллов и проекции [111] расшифровка электронограмм от объектов с двойниками представляет трудности. Двойникование не только вносит добавочные рефлексы (рис. 2, б), оно искажает соответствие между симметрией объекта и симметрией дифрактограммы (рис. 2, в). Во избежание ошибок необходимо работать с проекциями $\langle 111 \rangle$ или $\langle 001 \rangle$, для которых построены трехмерные сетки

рефлексов (для $\langle 001 \rangle$ в работе [16]), или строить обратную решетку для данной проекции посредством преобразования координат:

$$x'_i = x_j(\mathbf{e}_j \mathbf{e}'_i) = \mathbf{x}_c \mathbf{e}'_i; \quad (1)$$

$$x_i = x_j(\mathbf{e}'_j \mathbf{e}_i), \quad (2)$$

где x_i — координаты для проекций [001] или [111]; x'_i — координаты в новой проекции; $\mathbf{e}'_i$ — орты системы координат для новой проекции; $\mathbf{e}_i$ — орты системы координат для проекций [001] или [111]; $\mathbf{x}_c$ — вектор текущей точки, $\mathbf{x}_c = x_i \mathbf{e}_i$.

Изменения фаз рассеянных электронных волн при переходе через антифазные или двойниковые границы и особенности электронограмм кристаллов с этими дефектами. Антифазные и двойниковые границы — это дефекты, для которых фазы электронных волн, рассеянных по разные стороны от границы, различаются на величину [16]

$$\alpha = 2\pi(\mathbf{g}\mathbf{R}) = 2\pi \frac{1}{v}(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2), \quad (3)$$

где $\mathbf{g}$ — дифракционный вектор; $\mathbf{R}$ — смещение, обусловленное дефектом; h_1, k_1, l_1 — индексы вектора дифракции; h_2, k_2, l_2 — индексы вектора смещения на дефекте; v определяется величиной смещения. Амплитуды электронных волн, рассеянных кристаллами с двухмерными дефектами, формируются по законам векторного суммирования. Закономерности электронограмм, отвечающих объектам с дефектами обоих типов, рассмотрены в работе [17]. Выводы этой работы могут быть суммированы следующим образом.

1. Двойникование и формирование антифазных доменов могут сопровождаться ослаблением интенсивности рефлексов, вплоть до их подавления, но антифазные границы вызывают изменение интенсивности только сверхструктурных отражений.

2. Двойникование и антифазные домены влияют на дифрактограммы независимо, и двойникование может подавлять сверхструктурные отражения, только если переход через двойниковую границу изменяет фазу рассеянной волны на π .

3. Антифазные границы могут вызывать на дифрактограммах возникновение сателлитов, а двойникование приводит к возникновению сателлитов не может.

Влияние двойникования на электронограммы кубических кристаллов. Для кристаллов с ГЦК структурой двойникование ведет к вариациям ориентации тетраэдра Томсона, и наложение рефлексов с идентичными по знаку дифракционными векторами исключено. Оно становится возможным по мере размытия рефлекса в результате дефектности кристалла и, в частности, при увеличении плотности двойниковых границ, а также использовании электронных пучков с большим углом сходимости*. Влияние плотности двойников на дифрактограммы ГЦК кристаллов иллюстрирует рис. 3, на котором приведены электронограммы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с решеткой CaF_2 , близкой к ГЦК.

В $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ двойникование обусловлено релаксацией напряжений вокруг преципитатов фазы с упорядоченным расположением ионов Ba^{+2} и La^{+3} . Однако в силу близости рассеивающих способностей Ba и La проявления упорядочения не накладываются на дифракционные проявления двойникования [18]. Проявления наложения практически не заметны на

рис. 3, а, но видны на рис. 3, б. Ряды отражений, ориентированные вдоль $[1\bar{1}\bar{1}]$, на рис. 3 пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000.

Электронограмма, приведенная на рис. 3, а, отвечает области со средней плотностью двойников, а на рис. 3, б — максимальной плотности, о чем говорит

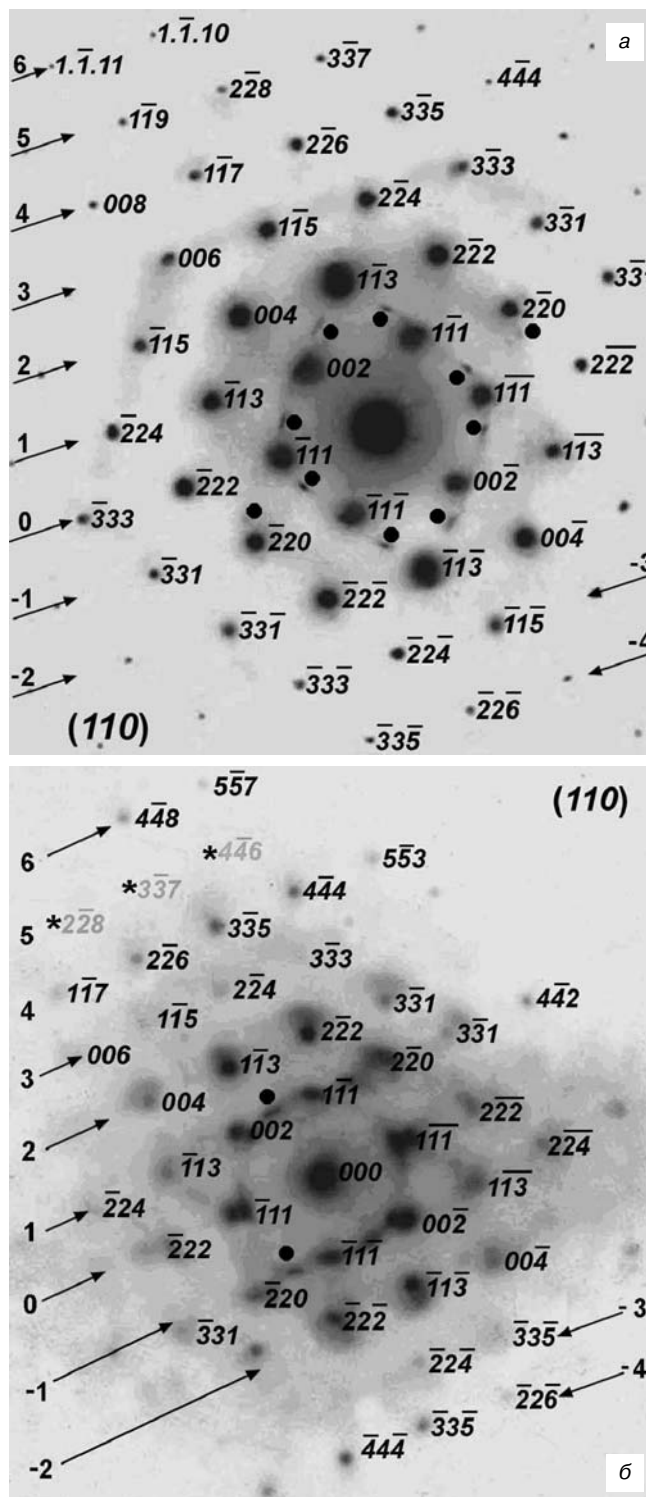


Рис. 3. Электронограммы кубического $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ для проекции $[110]$: а — средняя плотность двойников; б — максимальная. Указаны индексы рефлексов матрицы, рефлексы двойников маркированы точками

* Для получения электронограммы, отвечающей отдельной частице, приходится использовать сходящиеся пучки.

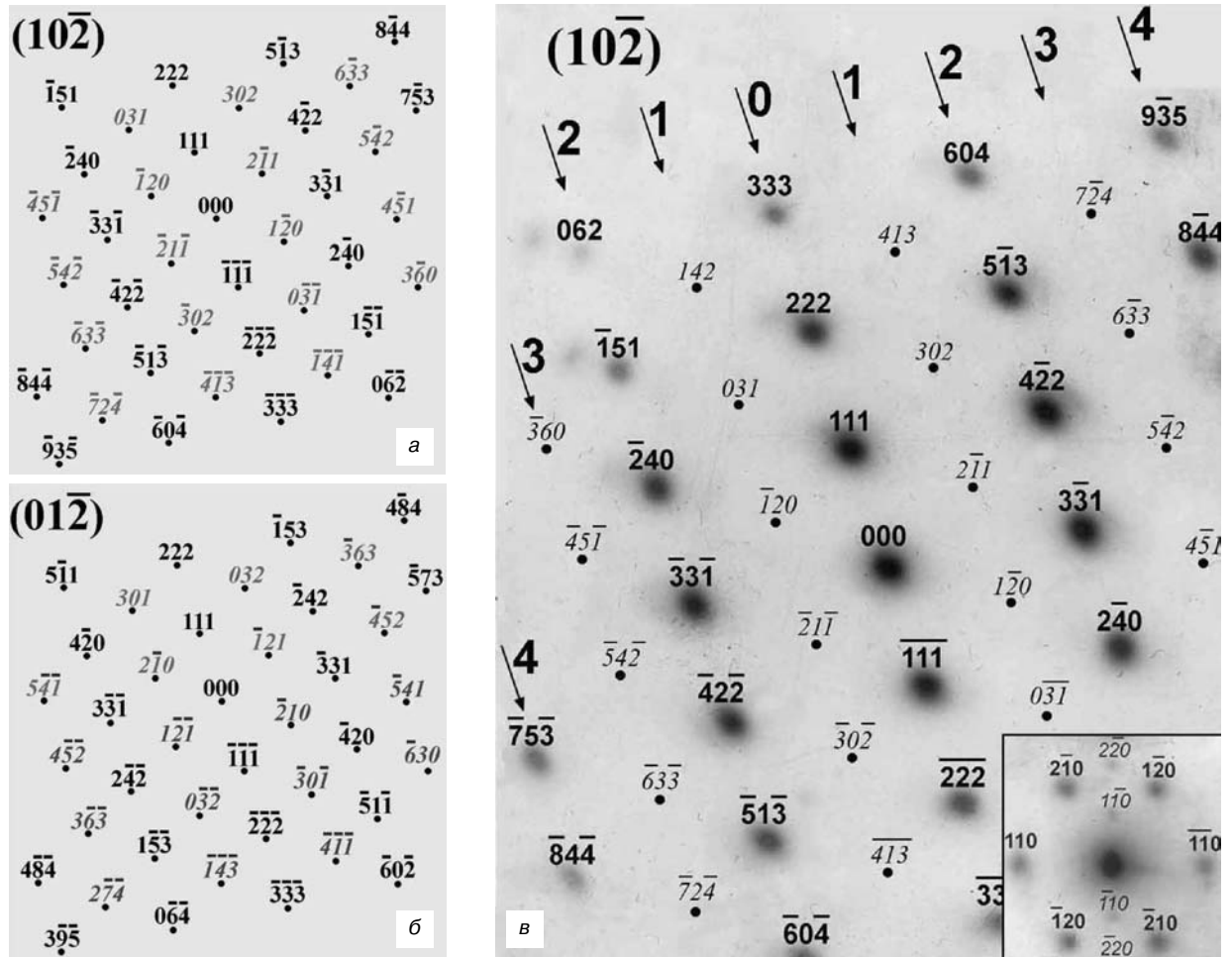


Рис. 4. Электронограммы тригонального Ca_2LaF_8 :

а, б — схемы электронограмм для проекций $[10\bar{2}]$ и $[01\bar{2}]$ соответственно; в — электронограмма, возникающая при наложении двойников.

Индексы наблюдаемых рефлексов указаны прямым шрифтом, исчезающих — курсивом; точки — позиции отсутствующих рефлексов; врезка — центральная часть электронограммы для проекции $[001]$ с шестью рефлексами типа $2\bar{1}0$

размытие двойниковых отражений, вплоть до превращения их в диффузные тяжи по направлениям $\langle 111 \rangle$. На рис. 3, а характерная интенсивность отражений уменьшается по мере увеличения номера ряда, и рефлексы $4\bar{4}8$ или $5\bar{5}7$ в соответствии с их удаленностью от 000 слабее, чем более близкие к 000 отражения $3\bar{3}7$ или $4\bar{4}6$. На рис. 3, б рефлексы нечетных рядов имеют более низкую среднюю интенсивность, чем четных, а пятый ряд отсутствует вообще, и позиции его рефлексов $3\bar{3}7$ или $4\bar{4}6$ указаны звездочками. Кажущаяся плоскость двойникования, наблюдаемая на рис. 3, б, отражает осреднение плоскостей двойникования для разных двойников. Даже частичное перекрытие рефлексов с разными фазами достаточно для ослабления результирующих отражений, и это ослабление возрастает по мере удаления от рефлексов 000 в связи с прогрессирующим размытием.

Влияние двойникования на электронограммы некубических кристаллов. В некубических кристаллах в результате двойникования возможно прямое наложение рефлексов, различающихся по фазе. Например, для кристаллов Ca_2LaF_8 с тригональной структурой [18, 19] выявлены направления двойникования

$\langle 1\bar{2}0 \rangle$ и $[001] [20]$, но рис. 4 показывает, что направление $\langle \bar{1}10 \rangle$ также может быть направлением двойникования. Смещение $\langle \bar{1}10 \rangle$ приводит к реакциям

$$[h_1 k_1 l] \pm [\bar{1}10] = [h_1 \pm 1, k_1 \pm 1, l]. \quad (4)$$

В результате двойникования для проекций с $k_1 = h_1 \pm 1$ возникают пары $[h_1 k_1 l]/[h_2 k_2 l]$, у которых $k_2 = h_1$ и $h_2 = k_1$. Так, для проекции $[10\bar{2}]$ наличие двойниковой границы означает переход к проекции $[01\bar{2}]$. Для тригональной сингонии принадлежность рефлекса hkl плоскости обратной решетки uvw определяется выражением [21]

$$hu + kv + \frac{1}{2}(hv + ku) + \frac{3a^2}{4c^2}lw = 0. \quad (5)$$

Поэтому разворот от $(10\bar{2})$ к $(01\bar{2})$ происходит в силу выражения (5) вокруг направления $[111]$, и двойникование вызывает наложение однотипных отражений. Например, рефлексы $2\bar{1}0$, $3\bar{3}1$, $4\bar{4}8$ накладываются на отражения $1\bar{2}0$, $3\bar{3}1$, $4\bar{4}8$ соответственно. Подобное наложение вызывает подавление части рефлексов. Подавляемые и остающиеся рефлексы локализованы в рядах, параллельных линии пересечения

чения плоскости двойникового ($\bar{1}10$) с плоскостями проекций $(10\bar{2})/(01\bar{2})$, т. е. формируют ряды, параллельные $[111]$ (рис. 4, в).

Альтернативой предлагаемому объяснению могло бы быть объяснение, связывающее отсутствующие отражения с их подавлением за счет симметрии решетки. Однако все 6 рефлексов $\bar{2}10$ видны на электронограмме для проекции $[001]$, (см. врезку на рис. 4, в). Подавление отражений в результате возникновения двойникового с направлением смещения является единственно возможным, наноструктурирование вызывает формирование двойников, энергетически невыгодных для массивных кристаллов.

Антифазные границы в кубическом $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и закономерности электронограмм упорядоченных кристаллов. На рис. 5 приведены электронограммы, отвечающие проекциям $\langle 001 \rangle$, для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с толщиной ≈ 10 нм, содержащие сверхструктурные отражения [22].

Однако сетки сверхструктурных рефлексов являются неполными. На рис. 5, а отсутствуют сверхструктурные отражения с нечетной суммой индексов $h + k$ (100 , $\bar{1}00$, 010 , 210 , $\bar{2}10$, 300 и др.). На рис. 5, б отсутствуют или ослаблены сверхструктурные рефлексы с четной суммой индексов $h + k$ (110 , $\bar{1}10$, 210 , $\bar{2}10$, $3\bar{1}0$, 330 и др.), а также с нечетной суммой индексов и четным h (001 , 021 и др.). Подавлены или ослаблены только рефлексы с определенными закономерностями индексации, поэтому ситуация с подавлением сверхструктурных отражений является закономерной. Подавление или ослабление сверхструктурных отражений можно объяснить интерференцией волн, рассеянных объемами по разные стороны от антифазных границ, т. е. эффектами осреднения дифракционной информации по рассеивающему объему. Однако для доказательства этой гипотезы необходимо показать, что упорядочение идет через формирование антифазных доменов.

Ослабление или подавление сверхструктурных отражений в ГЦК решетке происходит при $\alpha = (2n + 1)\pi$; рефлексы сохраняются при $\alpha = 2n\pi$, где n — произвольное целое число [16]. Поэтому, если принять за основу гипотезу о подавлении части сверхструктурных отражений за счет фазовых скачков на антифазных границах, вид электронограммы на рис. 5 можно объяснить при условии, что плоскостями антифазных границ являются плоскости $\{001\}$ или $\{110\}$. Плоскости $\{001\}$ или $\{110\}$ — плоскости антифазных границ для ГЦК кристаллов. Так как CaF_2 тоже принадлежит к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ [23], указанные антифазные границы являются для него естественными, но в работе [17] доказано, что преципитация в кубическом $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, развивающаяся в результате упорядочения, приводит к возникновению включений, ограниченных по плоскостям $\{111\}$, а не $\{110\}$.

Ключевым фактором, определяющим участие антифазных границ в процессах дифракционного

осреднения, является масштаб доменной структуры. На рис. 6 и 7 приведены микрофотографии кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, для которого было обнаруже-

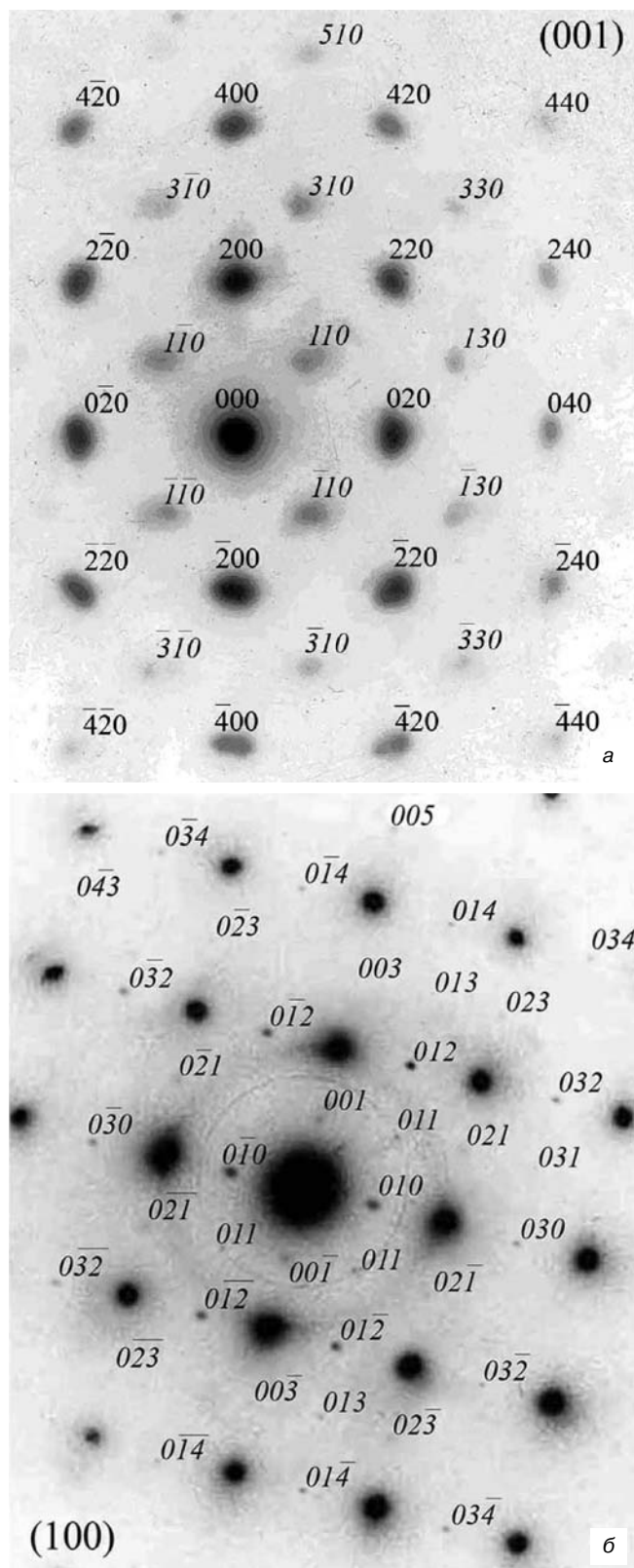


Рис. 5. Электронограммы $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со сверхструктурными отражениями. Индексы сверхструктурных отражений указаны курсивом; на рис. 5, а индексы структурных отражений обозначены прямым шрифтом; на рис. 5, б индексы структурных отражений не указаны

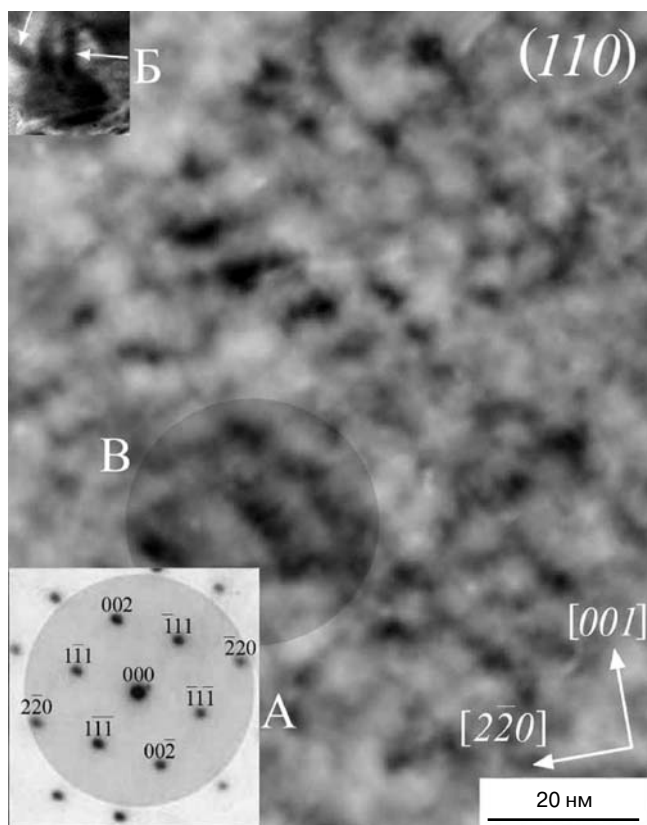


Рис. 6. Ячеистая структура $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ в затененной области В — ячейки размером ≈ 15 нм. Врезка А — электронограмма, отражающая условия формирования изображения; врезка Б — преципитат с окружающими его двойниками

но упорядочение. Обе микрофотографии отвечают одной и той же проекции $[110]$, но разным по толщине областям: рис. 6 — области толщиной ≈ 50 нм, рис. 7 — ≈ 10 нм [24]. Микрофотографии (см. рис. 6 и 7) сформированы на основе электронограмм, приведенных на врезках; рефлексy, использованные при их получении, расположены в затененных областях. На электронограмме, приведенной на рис. 6, сверхструктурные и двойниковые рефлексy отсутствуют, и микрофотография имеет дифракционный контраст. На электронограмме, представленной на рис. 7, наблюдаются двойниковые и сверхструктурные рефлексy, и микрофотография отражает атомарную и дефектную структуру $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. Потенциально эта микрофотография может отвечать и доменной структуре, возникающей при упорядочении, и ранней стадии преципитации, выявленной для $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$. Поэтому на врезке «Б» на рис. 6 приведено изображение преципитата из работы [15], причем обеспечено совпадение изображений на врезке и основной микрофотографии по ориентациям и увеличению. Преципитат на врезке имеет огранку по плоскостям $\{001\}$ и $\{111\}$. Стрелками указаны двойники, возникающие в результате релаксации напряжений несоответствия в системе преципитат/матрица.

Изображения границ ячеек на рис. 6 ориентированы вдоль направлений, близких к направлениям,

по которым грани куборомбододекаэдра $\{001\}$ или $\{110\}$ пересекают плоскость (110) . Характерный масштаб ячеистой структуры — это 5—8 нм. Изображения границ ячеек ориентированы в основном вдоль направления $[110]$, присутствуют также изображения, ориентированные вдоль $[001]$, но они имеют меньшие протяженности, т. е. наиболее развиты границы $\{001\}$ и $\{110\}$. Изображения имеют диффузный контраст, отвечающий полям упругих смещений. Размеры ячеек в затененной области соответствуют размерам преципитата на врезке, но ячеистая структура не вызывает генерацию двойников.

Дополнительная информация о природе ячеистой структуры может быть получена путем анализа рис. 7 [22]. Точки на рис. 7 образуют ряды вдоль направлений $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, что типично для электронно-микроскопических изображений в высоком разрешении кристаллов со структурой CaF_2 , отвечающих проекциям $\langle 110 \rangle$ и полученных с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (ВР). На рис. 7 выделены ряды «а» и «б». Более высокая средняя интенсивность рядов «а», чем «б», подтверждает упорядочение. Вытянутость точек вдоль направления $[2\bar{2}0]$, а также их сложные нерегулярные формы отражают аперриодичность структурной организации. Нарушения периодичности точек и появление диффузных перемычек между точками наиболее выражены в затененных

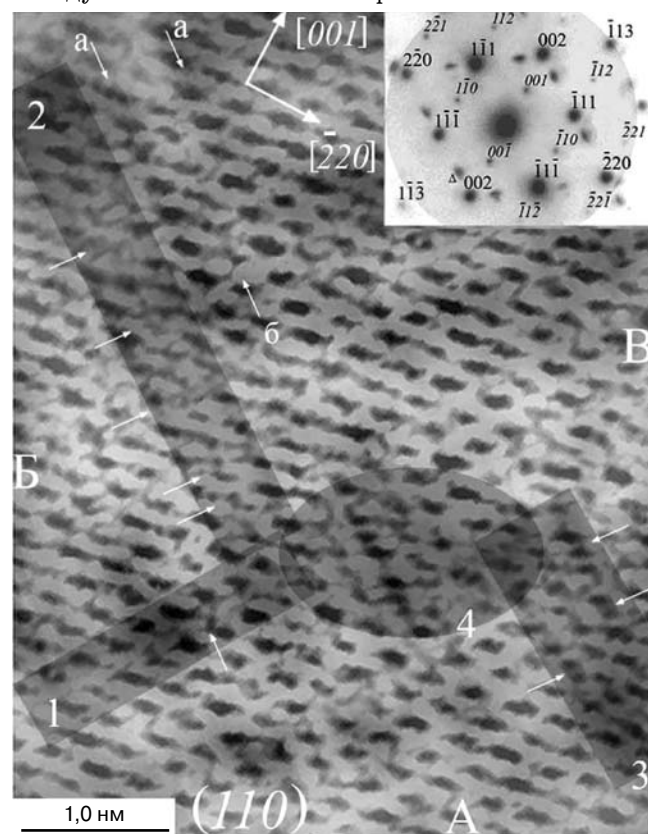


Рис. 7. Микрофотография ячеистой структуры кристалла $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, полученная с помощью ПЭМИР: А, Б, В — ячейки; I—IV — изображения границ между ячейками; стрелки — нарушения сетки точек, объясняемые наложениями решеток сопрягающихся ячеек

областях, обозначенных как области I—IV. Область I ориентирована вдоль направления $[\bar{1}11]$, а области II и III — вдоль $[1\bar{1}1]$. Область IV возникла на стыке областей I, II и III. По направлению $[\bar{1}11]$ с плоскостью (110) пересекается плоскость (101); а по направлению $[1\bar{1}1]$ — плоскость (011). Двойники и дефекты упаковки пересекают плоскости $\{110\}$ по направлениям $\langle 112 \rangle$ или $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Преципитаты в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ имеют кубооктаэдрическую огранку, и граней $\{110\}$ не имеют. Поэтому области I—III являются областями, отвечающими изображениям антифазных границ $\{1\bar{1}0\}$, а область IV — изображению границы (100).

Упругие смещения в окрестности антифазных границ невелики, и на изображениях «чистых» границ, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), могут возникать только диффузные особенности [25]. Нарушения геометрии точечных узоров на изображениях границ объясняются вариациями состава при переходе от домена к домену или за счет приграничных атмосфер [24]. При переходах из домена «А» в домен «Б» и из домена «Б» в домен «В» изображения границ имеют только диффузные особенности, т. е. по этим границам решетки доменов сопрягаются удовлетворительно. На изображениях границы между доменами «В» и «А» и границы, идентифицированной как граница (100), наблюдаются многочисленные нарушения геометрии точек. Плоскостью границы I является плоскость (101), а плоскостью границ II и III — (011). Поэтому различия в изображениях границ вызваны тем, что упорядочение происходит по типу CuAu , т. е. решетки доменов тетрагонально искажены, но для домена «А» ось с ориентирована вдоль направления, индицируемого как $[010]$, а для доменов «Б» и «В» — вдоль $[001]$, и атомные сетки идентичны в плоскости (101) и различны в (011). На рис. 6 границы, ориентированные вдоль направлений $\langle 112 \rangle$ (т. е. по направлениям пересечения плоскостей $\{111\}$ и (110)), встречаются редко, а изображение преципитата не может быть совмещено с изображениями типичной единицы ячеистой структуры без поворота на угол $\approx 30^\circ$. Релаксация напряжений несоответствия вокруг преципитатов вызывает генерацию двойников [22]. Размеры ячеек в области «В» соизмеримы с размерами преципитата, двойники вокруг них отсутствуют. Ячеистая структура может отвечать только доменам упорядочения. Для кристаллов со структурой CaF_2 для любого сверхструктурного рефлекса существуют антифазные границы, при пересечении которых фаза волны, ответственной за этот рефлекс, изменяется на π . Нанометровый размер доменов обуславливает высочайшую плотность антифазных границ, а осреднение по рассеивающему объему вызывает подавление сверхструктурных рефлексов.

Закономерности электронограмм тригонального $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$, обусловленные антифазными границами. Особенности дифракционных картин, наблюдаемые для некубических кристаллов и связанные с анти-

фазными границами, проиллюстрированы на рис. 8 и 9 посредством электронограмм тригонального $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ с составом, отвечающим ориентировочно формуле La_2CaF_8 [18, 19]. Обе электронограммы получены для проекций типа $[11\bar{6}]$. Электронограмма первого типа приведена на рис. 8.

Электронограмма второго типа приведена на рис. 9. Хотя в тригональной сингонии $[21\bar{1}]$ проекция $[12\bar{6}]$ и направление $[100]$ кристаллографически идентичны проекции $[11\bar{6}]$ и направлению $[\bar{1}10]$, между электронограммами на рис. 8 и 9 имеются принципиальные различия. Во-первых, на рис. 8 наблюдаются несовместные отражения, а на рис. 9 их нет. Во-вторых, интенсивность сверхструктурных отражений на рис. 8 не зависит от номера ряда, которому они принадлежат, и уменьшается по мере удаления от рефлекса 000, тогда как на рис. 9 средняя интенсивность сверхструктурных отражений в рядах, ориентированных вдоль $[100]/[\bar{1}10]$, зависит от номера ряда.

Электронограммы на рис. 8 и 9 отражают эффекты, связанные с динамическим рассеянием и вариациями ошибки возбуждения [16]. Динамика (многократное рассеяние) заметна на рис. 9, на котором интенсивность рефлексов, отвечающих разным порядкам отражения, в частности $\bar{3}30$ и $\bar{6}60$, практически одинакова. Многократное рассеяние

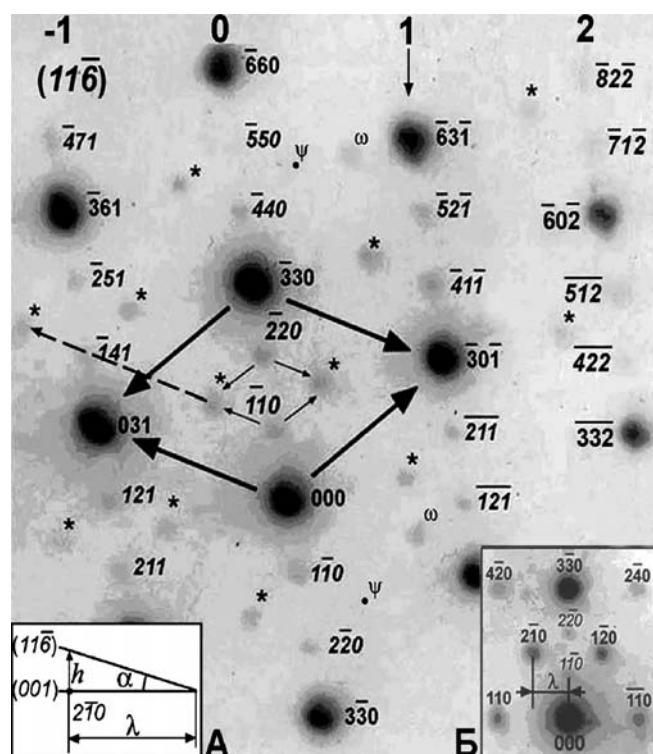


Рис. 8. Электронограмма La_2CaF_8 для проекции $[11\bar{6}]$. Ряды рефлексов вдоль направления $[\bar{1}10]$ пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000; индексы структурных отражений указаны прямым шрифтом, сверхструктурных — курсивом; «*» и «ω» — отражения, которые для проекции $[11\bar{6}]$ имеют иррациональные индексы (несовместные отражения); «ψ» — точки, в которых несовместные отражения отсутствуют. Врезка «А» характеризует сечение обратной решетки вдоль $[11\bar{6}]$; врезка «Б» отвечает части проекции $[001]$ с рефлексами $\bar{1}10$, 220 и $2\bar{1}0$

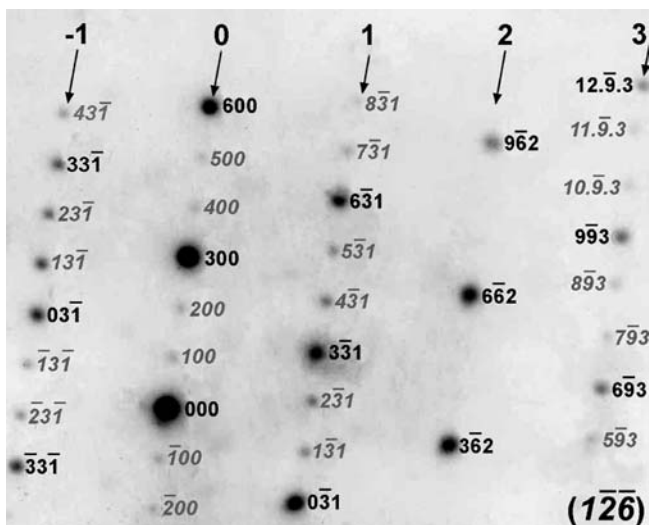


Рис. 9. Электронограмма La_2CaF_8 для проекции $[12\bar{6}]$. Индексы структурных отражений проставлены прямым шрифтом, а сверхструктурных — курсивом. Ряды рефлексов вдоль $[\bar{1}00]$ пронумерованы, нулевой ряд проходит через рефлекс 000; интенсивности сверхструктурных отражений нулевого ряда, например 100 или 200, меньше интенсивностей сверхструктурных рефлексов рядов -1 и 1 (например, $43\bar{1}$ или $4\bar{3}1$); в ряду 2 сверхструктурные рефлексы отсутствуют вообще, но вновь появляются в ряду 3

должно сказываться на снижении интенсивности сверхструктурных отражений, обусловленной существованием антифазных доменов, но не может объяснять возникновения несовместных отражений. Отклонения от точной проекции $[12\bar{6}]/[11\bar{6}]$ прослеживаются на рис. 9, например по различиям интенсивности рефлексов $03\bar{1}$ и $3\bar{3}1$. Однако вариации ошибки возбуждения не объясняют, почему интенсивность структурного отражения $03\bar{1}$ существенно меньше аналогичной интенсивности для $3\bar{3}1$. Тогда как интенсивность сверхструктурного отражения $13\bar{1}$, расположенного в непосредственной окрестности $03\bar{1}$, не только не ниже интенсивности $4\bar{3}1$, но даже выше последней. Или почему сверхструктурные отражения в ряду 2 подавлены, а в ряду 3 возникают вновь.

В целом несовместные отражения на рис. 8 могут объясняться как сателлиты, связанные с антифазными границами вращения [17]. Подобное объяснение косвенно подтверждается малыми интенсивностями сверхструктурных отражений на рис. 8, поскольку модель [17] относится к развитой структуре антифазных доменов, где возможно снижение интенсивности сверхструктурных отражений в результате осреднения по рассеивающему объему. Однако для доказательства объяснения несовместных рефлексов как сателлитов необходимо рассмотреть другие причины появления отражений в данных точках обратной решетки.

На врезке «А» (см. рис. 8) приведена схема сечения обратной решетки $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ вдоль направления $[11\bar{6}]$, а на врезке «Б» — часть электронограммы для сечения (001) с рефлексами $\bar{1}10$, $\bar{2}20$ и $2\bar{1}0$ [26]. Рефлекс $2\bar{1}0$ расположен эквидистантно относитель-

но отражений $\bar{1}10$ и $\bar{2}20$, удален от них на расстояние $1,6 \text{ нм}^{-1}$ и на расстояние $\lambda = 1,38 \text{ нм}^{-1}$ от направления $[\bar{1}10]$, служащего осью разворота при переходе от проекции $[001]$ к проекции $[11\bar{6}]$. Двугранный угол между плоскостями (001) и $(11\bar{6})$ составляет $18,5^\circ$, и рефлекс $2\bar{1}0$ отстоит от плоскости проекций $(11\bar{6})$ на $h = 0,44 \text{ нм}^{-1}$. Размытие рефлексов $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ варьируется от 0,4 до $0,7 \text{ нм}^{-1}$, поэтому след отражения $2\bar{1}0$ может наблюдаться на проекции $[11\bar{6}]$. Дальнейшее размножение сателлитов может происходить в результате многократного рассеяния посредством переноса рефлексами проекции $[11\bar{6}]$, как показано штрихованной стрелкой на рис. 8. Однако подобный механизм формирования сателлитов исключен в силу ряда причин. Во-первых, вблизи сверхструктурных отражений $\bar{1}10$ и $\bar{2}20$ на рис. 8, отвечающих той же проекции $[11\bar{6}]$, сателлиты отсутствуют. Во-вторых, в случае захвата рефлексов из плоскости (001) они должны наблюдаться на вставке «А» к рис. 8, также в точках, маркированных «ψ», вблизи которых в плоскости (001) расположены рефлексы $4\bar{5}0$ и $\bar{5}40$, удаленные от плоскости $(11\bar{6})$ на то же самое расстояние $0,44 \text{ нм}^{-1}$. В-третьих, в точках, маркированных литерой «ω», появление сателлитов за счет переноса рефлексов из плоскости (001) необъяснимо.

В $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ зоны Лауэ вдоль направления $[001]$ отстоят друг от друга на $1,58 \text{ нм}^{-1}$, поэтому возможен перенос рефлексов из других плоскостей проекций. Несовместные рефлексы эквидистантно смещены относительно отражений $\bar{1}10$ и $\bar{2}20$ вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, и перенос может осуществляться только из плоскостей hkl , для которых $h = k$. К сетке отражений проекции $[11\bar{6}]$ близки сетки для проекций с четным l , и среди них наибольшую близость имеет мотив проекции $[11\bar{8}]$. На проекции $[11\bar{8}]$ ряд, характеризуемый структурным отражением 442 и сверхструктурными отражениями 532 и 622, параллелен и наиболее близок к ряду, определяемому рефлексами 031, 121, 211, проекции $[11\bar{6}]$. При малом наклоне вокруг $[\bar{1}10]$ рефлексы 532 и 622 могут совместиться с рефлексами 121 и 211. Однако в обратной решетке $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ нет рефлекса, смещенного эквидистантно относительно рефлексов 532 и 622 на $\approx 1,0 \text{ нм}^{-1}$ не только в плоскости $(11\bar{8})$, но вообще в окрестности этих рефлексов. Для других плоскостей перенос рефлексов в позиции несовместных отражений еще менее вероятен, чем для плоскости $(11\bar{8})$. Гипотеза о возникновении несовместных отражений за счет переноса рефлексов из других плоскостей несостоятельна.

Несовместные отражения это сателлиты, возникающие в результате рассеяния на системах антифазных границ вращения с вектором смещения $\langle 100 \rangle$ [17].

На рис. 9 нулевой ряд, объединяющий сверхструктурные рефлексы с пониженной относительной интенсивностью, содержит рефлексы и нечетных (в частности 100 или 500), и четных (например

200 или 400) порядков отражения. Во втором ряду, в котором сверхструктурные рефлексы подавлены практически полностью, должны наблюдаться отражения с четными (например $4\bar{6}2$) и нечетными (например $5\bar{6}2$) суммами индексов. Аналогично в рядах с повышенной относительной интенсивностью сверхструктурных рефлексов имеются отражения и с четными, и с нечетными суммами индексов, в том числе ряд 1 содержит отражения $1\bar{3}1$ и $1\bar{2}1$. Возникновение рядов с повышенной или пониженной интенсивностью сверхструктурных рефлексов определяется не порядками отражений или суммами индексов этих рефлексов, а позицией данного ряда относительно ряда, проходящего через рефлекс 000. Вариации интенсивностей рефлексов в зависимости от номера ряда обусловлены исключительно двойникованием, и гипотеза о том, что вариации интенсивности сверхструктурных отражений хотя бы отчасти связаны с двойниковой структурой объекта, представляется оправданной. Предположение о двойниковой структуре объекта, которому соответствует рис. 9, подтверждается при анализе интенсивностей структурных отражений. Вариации интенсивностей рефлексов на рис. 9 во многом определяются отклонениями от точной проекции [126]. Но даже при этом средние интенсивности отражений $3\bar{3}1$, $0\bar{3}1$, $0\bar{3}1$ и $3\bar{3}1$, принадлежащих к 1-му и 1-му рядам, ниже интенсивностей рефлексов $3\bar{6}2$ и $6\bar{6}2$, локализованных во 2-м ряду, хотя в свете структурных и угловых факторов ситуация должна быть обратной [21].

Однако предположение, что особенности электронограммы на рис. 9 объясняются исключительно ее соответствием кристаллу с двойниками, также несостоятельно. Изменения фаз при переходе через плоскость двойникования не могут по-разному влиять на интенсивность структурных и сверхструктурных отражений. Особенности электронограммы на рис. 9 не объясняются, даже если предположить, что при ее индексации допущена ошибка, и рефлексом с индексами 000 должен быть, например, рефлекс, индексированный на рис. 9 как $3\bar{3}1$. В этом случае не объяснимо, почему относительные интенсивности структурных и сверхструктурных рефлексов изменяются в противоположные стороны при переходе от ряда, указанного на рис. 9 как нулевой, к рядам, нумерованным как -1 и 1.

Полное или частичное подавление рефлексов происходит также в результате фазовых скачков на антифазных границах. Однако в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$, относящемся к пространственной группе $P31c$, фаза меняется на π при переходе от рефлекса 000 к рефлексу 300, от 300 к 600 и т. д. При переходе через антифазную границу со смещением [100] рефлекс 100 накладывается на рефлекс 200, рефлекс $1\bar{3}1$ на рефлекс $2\bar{3}1$ и т. д., и фазы амплитуд интерферирующих рефлексов отличаются на $2/3\pi$. При совместном существовании двойниковых и антифазных границ

в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{3-x}$ возможны две ситуации. Во-первых, накладываются сверхструктурные рефлексы, принадлежащие четным рядам. В этом случае при равных амплитудах накладываются сверхструктурных рефлексов амплитуда результирующего сверхструктурного отражения $\sim \cos 120^\circ$ и составляет $\sim |0,5A|$, а интенсивность результирующего отражения $\sim 0,25I$ (где A и I — амплитуда и интенсивность отражений, участвующих в наложении, соответственно). Для нечетных рядов накладываются рефлексы разных двойников с фазами, различающимися на π , а переход через антифазную границу увеличивает сдвиг фазы на $2/3\pi$. Поэтому амплитуда результирующего отражения $\sim \cos 300^\circ$ и составляет $\sim |0,866A|$, а его интенсивность $\sim 0,75I$.

При переходе от четного ряда к нечетному происходит трехкратное возрастание абсолютной интенсивности сверхструктурных отражений, и если учесть, что сверхструктурные рефлексы с интенсивностью $\sim 0,25I$ наблюдаются на фоне структурных рефлексов с полной интенсивностью, а сверхструктурные с интенсивностью $\sim 0,75I$ — на фоне структурных отражений с уменьшенной интенсивностью, то эффект, обусловленный сосуществованием двойниковых и антифазных границ, может вызывать существенные затруднения при объяснении структуры исследуемых объектов.

Проблемы морфологической идентификации наночастиц. Контроль габитуса в нанобласти — прерогатива микроскопических методов. Сканирующая зондовая микроскопия (**СЗМ**), ПЭМ, растровая электронная микроскопия (**РЭМ**) обладают необходимым пространственным разрешением для решения этой проблемы [8, 27]. Однако только в РЭМ можно контролировать массивы с числом нанобъектов $\geq 10^6$ [28]. При постоянных условиях формирования РЭМ-изображений их размеры, форма и распределения интенсивности определяются морфологией наблюдаемых объектов [28]. Пофракционный контроль при массовом производстве в нанотехнологиях может базироваться на разделении изображений массива нанобъектов на группы с близкими характеристиками изображений [7, 28]. Однако вариации характеристик изображений могут отражать также изменения ориентации частиц, и для адекватного разделения объектов на структурно-морфологические фракции необходимо определять причины вариаций [7], но существующие РЭМ-методы не позволяют контролировать габитус частиц [28]. Двухступенчатый контроль, при котором частицы разделяются на фракции на основе особенностей их РЭМ-изображений, а форма частиц, отвечающих изображениям каждого типа, определяется методами СЗМ или ТЭМ, еще более не реализуем, чем собственно контроль этими методами. Единственный путь решения проблемы контроля — это научить РЭМ распознавать форму, и осуществлять все этапы контроля его методами [7, 28, 29].

Подходы к морфологической идентификации наночастиц методами растровой электронной микроскопии. РЭМ-изображения возникают при сканировании электронного зонда по поверхности объекта и представляют собой сумму откликов (вторичных и обратнорассеянных электронов), генерируемых объектом в ответ на процесс неупругого рассеяния электронов зонда или пробы (т. е. сечения зонда поверхностью объекта). Проба при движении по поверхности объекта выходит за его контур, и на распределение электронов отдачи, эмитированных объектом, накладывается распределение электронов, эмитируемых подложкой. Выход электронов отдачи возрастает, если возможен выход через пересекающиеся поверхности. РЭМ-изображения искаженно отражают объект, на них невозможно указать точки его краев и напрямую определить его размеры [28].

Размер сфокусированной пробы в РЭМ приближается к $\approx 1,0$ нм, и лучшие приборы РЭМ позволяют определять размеры контура объекта с нанометровой точностью [27, 28]. Но даже они не решают проблемы измерений в нанобласти, так как регистрируются только размеры проекции нанобъекта, а его высота или высота его деталей не определяются; поэтому и форма объекта, и кристаллография его огранки остаются неизвестными. Проблема габитуса нанобъектов не решается также стереометодами, так как изменения изображений, обусловленные указанными факторами и за счет вариаций проекций, становятся соизмеримыми [28]. В РЭМ используют зонды с углами сходимости $\chi \approx 10^{-3}$ рад, поэтому глубина фокуса $\geq 0,5$ мкм [28], и она больше высоты нанобъекта (далее — достаточная глубина фокуса или **ДФ**). Поэтому размеры пробы при движении по поверхности объекта практически постоянны. Но при $\chi \approx 10^{-1}$ рад глубина фокуса падает до ≤ 10 нм, становясь меньше высоты объекта (недостаточная глубина фокуса или **НеДФ**), и размеры пробы изменяются даже при ее движении по поверхности объектов высотой в 10—20 нм, т. е. она дефокусируется. Эту дефокусировку (в отличие от традиционной, обусловленной неадекватным возбуждением объектива) можно назвать габитусной. Габитусные дефокусировки, отражают форму объекта и характеризуются кривой воздействия, которая описывается выражением [7]

$$I_{\Sigma} = \int_{\chi} \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta} \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{\delta^2}\right) dx_c, \quad (6)$$

где в линейном приближении

$$\delta = |z - f| \frac{R - r}{f} + r; \quad (7)$$

здесь δ — полурадиус пробы, отличающийся коэффициентом $\sqrt{2}$ от среднеквадратичного отклонения σ ; I_{Σ} — профиль интенсивности; x_c — координата центра пробы; J — суммарная интенсивность зонда; z — расстояние точки на поверхности объекта

от выходной диафрагмы линзы объектива; f — фокусное расстояние; r — радиус сечения зонда плоскостью фокусировки; R — радиус апертуры линзы объектива; $|z - f|$ — удаление точки на поверхности объекта от плоскости, на которую осуществляется фокусировка; область интегрирования X определяется размером объекта вдоль направления сканирования зонда. Разность кривых воздействий, возникающих при НеДФ и разных углах сходимости зондов, описывается выражением

$$I_- = \int_X \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta_2} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_2^2}\right] dx_c - \int_X \frac{J}{\sqrt{\pi}\delta_1} \exp\left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_1^2}\right] dx_c, \quad (8)$$

где I_- — разностная кривая.

Введем понятие плоскости нулевой высоты объекта (**ПНВО**), т. е. плоскости, относительно которой измеряется его высота. Если два пучка с разными сходимостями сфокусированы на некоторое сечение объекта, то в плоскости фокусировки $\delta_1 = \delta_2$, и в этой плоскости также идентичны (рис. 10, а) воздействия обоих пучков на точки, лежащие на линии ее пересечения с поверхностью объекта. В результате при наложении профилей воздействий они пересекутся в точках, расстояние которых от ПНВО равно расстоянию от ПНВО до сечения, образованного плоскостью фокусировки (рис. 10, б). Точки пересечения профилей интенсивности, отвечающих разным сходимостям пучков и фокусировкам на одно и то же сечение объекта, являются изофокусными [8]. В изофокусных точках разностная кривая меняет знак или на ней возникают максимумы или минимумы (см. рис. 10, б). Наиболее информативна ситуация, при которой один из профилей соответствует пучку с минимальной сходимостью и глубине фокуса, многократно превышающей высоту объекта, а другой — сходящемуся пучку, приводящему к габитусным дефокусировкам.

Форма профиля, отвечающего «параллельному пучку», не изменяется при изменении сечений, на которые приходится фокусировка, т. е. все точки этого профиля могут играть роль изофокусных. Поэтому, если известно расстояние до сечения, на которое приходится плоскость фокусировки, от ПНВО, то точка пересечения указанных профилей или точка экстремума разностной кривой позволяют определить расстояние соответствующей точки ДГФ профиля от ПНВО вдоль оси Z . Численные значения координат этой точки вдоль осей X и Y могут быть получены как координаты проекции изофокусной точки на плоскость изображения. Повторение этой операции для ряда сечений с известными расстояниями от ПНВО позволяет трансформировать профиль интенсивности в пространстве интенсивностей в профиль изображения объекта в реальном пространстве (рис. 10, в). Современное компьютерное обеспечение

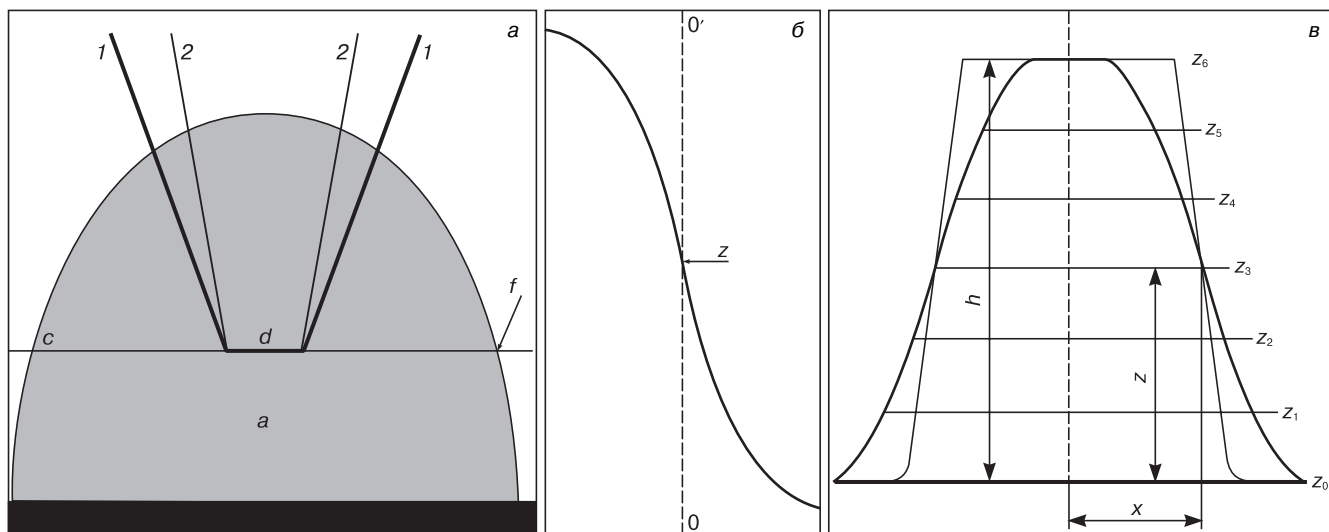


Рис. 10. Иллюстрация к методу определения размеров объекта путем фокусировок пучков с разной сходимостью на одно и то же сечение объекта:

a — иллюстрация к физическому принципу, на котором основан метод (*a* — объект; *c* — плоскость фокусировки; 1 и 2 — образующие пучков с разными сходимостями; *d* — размеры сечений пучков плоскостью фокусировки, которые идентичны; точка *f* — точка, в которой плоскость фокусировки пересекает поверхность объекта);
б — разностная кривая ($00'$ — линия нулевой интенсивности);
в — наложение профилей интенсивности (1 — профиль, отвечающий «параллельному» пучку; 2 — сходящемуся пучку; z_0 — подложка; z_3 — плоскость фокусировки; Z — расстояние до плоскости фокусировки; X — x -координата изофокусной точки; h — высота объекта)

позволяет численно охарактеризовать объект, оценить расстояния между двумя любыми его точками и наклоны его граней, а также преобразовать распределение интенсивности на изображении объекта в его трехмерное изображение.

Описанный подход при современных минимальных размерах сфокусированной пробы в 1 нм неприменим к объектам высотой менее 10 нм, однако существует также альтернативный путь. Члены выражения (8) отражают идентичные зависимости от одной и той же переменной в одном и том же интервале, и выражение (8) можно переписать как:

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\delta_1} \exp \left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_1^2} \right] - \frac{1}{\delta_2} \exp \left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_2^2} \right] \right\} dx_c. \quad (9)$$

Пусть $|\delta_2 - \delta_1| \ll \delta$. Линеаризируем выражение (4) путем замены разности функций на разность аргументов, умноженную на производную, и преобразуем формулу (8) к виду

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tau}{\delta_0^2} \left[1 - 2 \frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] \times \exp \left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] dx_c. \quad (10)$$

Разностная кривая, описываемая выражением (10), зависит от τ линейно и может быть использовано для определения габитуса объекта путем обратного интегрального преобразования (обращения матрицы), отвечающего выражению (10).

Габитус объектов высотой < 5 нм можно определять, если использовать кривую воздействий, отвечающую одному сходящемуся пучку и приборным дефокусировкам, идентичным по величине, но разным по знаку [29]. Подход реализуется путем связи из трех плоскостей: центральной и двух эквидистантно от нее расположенных боковых. Пусть фокусировка осуществляется на центральную плоскость, а объект поочередно лежит на боковых плоскостях, причем плоскость, на которой лежит объект рассматривается как ПНВО (рис. 11). Как следует из рис. 11, размеры сечений зонда в плоскостях *b* и *c* идентичны, но для объекта, лежащего на плоскости *c* проба при сканировании удаляется от ПНВО и приближается к плоскости фокусировки, а для изображения, лежащего на плоскости *b*, ситуация обратная.

В результате τ для сопоставляемых изображений имеют разные знаки, и разностная кривая, формирующаяся при вычитании кривой воздействий для объекта, локализованного в плоскости *c*, из кривой для объекта в плоскости *b* описывается выражением

$$I_- = \frac{J}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\tau}{\delta_0^2} \left[1 - 2 \frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] \times \exp \left[-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_0^2} \right] dx_c, \quad (11)$$

т. е. размещение объекта на двух плоскостях, эквидистантно удаленных от плоскости фокусировки, позволяет удвоить чувствительность метода к габитусной дефокусировке. Метод, основанный на дефокусировках разных знаков, позволяет определять габитус для объектов высотой 5,0 нм без увеличения

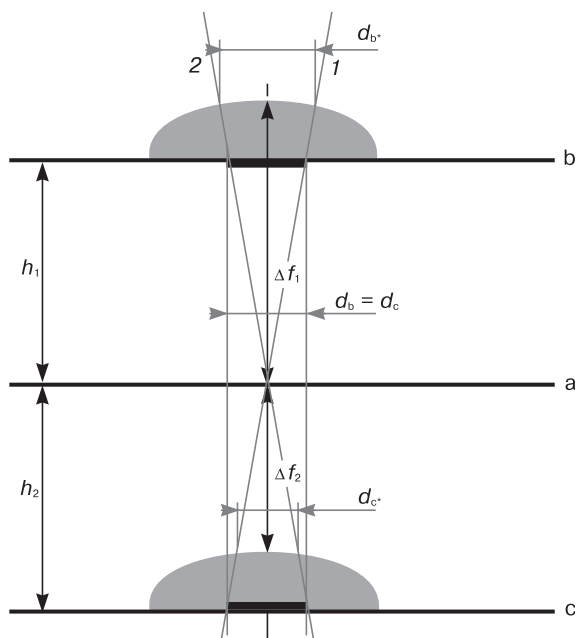


Рис. 11. Схема, иллюстрирующая подход, основанный на двух дефокусировках, идентичных по величине и противоположных по знаку для случая, когда фокусировка осуществляется на плоскость фокусировки: а, b и c — плоскости, с которыми поочередно совмещается плоскость подложки (ПП) объекта; 1, 2 — образующие сходящегося пучка (конуса лучей); h_1 и h_2 — расстояния плоскостей b и c от плоскости a, $h_1 = h_2$; Δf_1 — расстояние верхней точки объекта с ПП в плоскости b от а; Δf_2 — расстояние верхней точки объекта с ПП в плоскости c от а, $\Delta f_1 > \Delta f_2$; d_b и d_c — размеры сечений пучка плоскостями b и c, $d_b = d_c$; d_b^* , d_c^* — размеры проб при локализации ПП в плоскостях b и c, $d_b^* > d_c^*$.

разрешающей способности РЭМ и сопоставлять изображения в одном сходящемся пучке с постоянным углом сходимости [29, 30].

Сложности морфологической идентификации наночастиц методами растровой электронной микроскопии. Возникновение максимумов интенсивности при подходе пробы к линии пересечения двух граней, выход ее края за контур объекта, наложение сигналов от подложки и частицы искажают результаты определения размеров и соответствие трехмерного изображения ее реальной форме. Причем значение ошибок различается даже при измерениях по разным направлениям [28]. Полностью устранить эти ошибки нельзя, но их можно ограничить, если использовать для регистрации изображений датчики, ориентированные на электроны с энергиями 20—50 эВ [28]. Современные РЭМ получили корректоры сферической аберрации [31] и позволяют управлять сходимостью освещающего пучка электронов [32]. Но ошибки, связанные с неконтролируемыми вариациями размеров пробы, не исключены [29]. Вероятность ошибок возрастает, если не обеспечена точность совмещения точки фокусировки с поверхностью, на которой лежит объект, на уровне лучше 1 нм.

Окончательное решение проблемы морфологической идентификации наночастиц возможно при комплексном подходе. Существует подход, позволяющий точно определять размеры или форму частиц.

В этих целях строят изображение виртуального прототипа объекта посредством таких программных продуктов, как Joy's PC Monte Carlo programs SEMLP и т. д. Далее распределение интенсивности на изображении прототипа подгоняют к распределению интенсивности на его экспериментальном изображении путем вариаций размеров и формы виртуального прототипа. А параметры прототипа, при которых достигнуто совпадение между распределениями интенсивности на его расчетных изображениях и распределениями интенсивности на экспериментальном изображении объекта, принимают за точные характеристики объекта. Однако этот подход неприменим к объектам, для которых априори не известны ни форма, ни размеры. Трехмерные изображения наночастиц отражают все нюансы их формы и могут использоваться вместо виртуальных прототипов [7, 28—30].

Заключение

Сформулированы положения, которые необходимо учитывать при структурной идентификации наночастиц методами электронографии.

1. Наноструктурирование ведет к генерации двойников и антифазных границ.
2. Проблемы структурной идентификации зависят от масштаба структурирования.
3. Наноструктурирование может вызывать возникновение плоскостей двойникового по плоскостям симметрии, по которым для массивных объектов это двойникование невыгодно, и проявления двойникового могут быть связаны с необычными двойниками.
4. При двойниковании в обратной решетке возникают плоскости, где локализованы рефлекс двойников, эти рефлекс могут захватываться в плоскости проекций; вид сеток захваченных рефлексов существенно зависит от ошибок возбуждения.
5. Если плоскость двойникового пересекает плоскость проекций по направлению ее пересечения с плоскостью симметрии, то возникает избирательная аннигиляция рядов отражений.
6. Накопление двойников и уменьшение размеров области когерентного рассеяния при наноструктурировании может вызывать частичное перекрытие и аннигиляцию отражений в рядах, параллельных линии пересечения. При существовании двойников разных семейств в качестве направления пересечения может выступать направление, возникающее в результате осреднения направлений двойников всех семейств.
7. При накоплении антифазных границ могут возникать сателлиты вдоль направлений, нормальных плоскостям антифазных границ, а сверхструктурные отражения — ослабляться.
8. Двойниковые и антифазные границы могут сосуществовать, если смещение на антифазной

границе ориентировано вдоль линии пересечения плоскостей двойникования и проекций. Проявления этого симбиоза на электронограммах определяются суммированием векторов смещений на границах обоих типов.

Показано, что следующие положения необходимо учитывать при идентификации морфологии наночастиц.

Морфологию наночастиц можно контролировать на основании характеристик их РЭМ-изображений.

Ключевым моментом при идентификации морфологии наночастицы методами РЭМ является установление соответствий между ее габитусом и характеристиками ее РЭМ-изображения: размером, формой и распределением интенсивности.

Решение проблемы соответствия между габитусом наночастиц и характеристиками их изображений может быть достигнуто в РЭМ-методах, основанных на совместной обработке распределений интенсивности, на изображениях, отвечающих освещающим электронным пучкам с разными сходимостями.

Точность контрольных операций в методах, основанных на сходящихся пучках, определяется точностью совмещения точки фокусировки с плоскостью, на которой лежит объект. И для достижения удовлетворительных по точности результатов это совмещение должно осуществляться с субнанометровой точностью.

Повышение точности измерений достигается путем использования трехмерного изображения как прототипа контролируемого объекта, построения изображения прототипа с помощью программных продуктов и подгонки расчетного распределения интенсивности на изображении прототипа к распределению интенсивности на изображении объекта посредством вариаций морфологии прототипа.

Библиографический список

1. Nanotoxicology. Characterization, dosing and health effects / Eds. by N. Montairo-Riviere. – N. Y. : Informa Healthcare USA, 2007. – 450 p.
2. Nanotechnology: Consequences for human health and environment / Eds. by R. E. Hester, R. M. Harrison. – Cambridge (UK) : RSC Publishing, 2007. – 149 p.
3. Barnard, A. S. Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution / A. S. Barnard // Rep. on progress in phys. – 2010. – V. 73, N 8. – P. 86502–86553.
4. Максимов, С. К. Контроль поверхностной функциональности наноматериалов / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3–4. – С. 59–70.
5. Максимов, С. К. Принципы стандарта безопасности и производственного контроля в производстве наноразмерных частиц / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Нанотехника. – 2009. – № 18. – С. 5–12.
6. Максимов, С. К. Принципы контроля наноматериалов для разработки стандартов безопасности на примере выявления закономерностей наноструктурирования в системах $\text{Ca}_y\text{La}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ и $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 58–65.
7. Максимов, С. К. Новый подход в метрологии в нанобласти / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 20. – С. 21–28.
8. Nanocharacterization / Eds. by J. Hutchison, A. Kirkland. – Cambridge (UK) : RSC Publishing, 2007. – 304 p.
9. Rossi, G. Searching for low-energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms / G. Rossi, R. Ferrando // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21, N 8. – P. 84208–84218.
10. Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, М. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972. – 589 с.
11. Reder, R. Scattering and defect structure simulations / R. Reder – Oxford (UK) : OUP, 2008. – 239 p.
12. Wang, Y. Q. Coalescence behavior of gold nanoparticles / Y. Q. Wang, W. S. Liang, C. Y. Geng // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – N 4. – P. 684–688.
13. Wittig, J. In-situ Z-STEM imaging of chemical ordering in FePt magnetic nanoparticles / J. Wittig, J. Bentley, L. F. Allard, M. S. Wellons, C. M. Lukehart // Microsc. and Microanal. – 2008. – V. 14, Suppl. 2. – P. 216–217.
14. Yuge, K. Segregation of $\text{Pt}_{28}\text{Rh}_{27}$ bimetallic nanoparticles: a first-principles study / K. Yuge // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22, N 24. – P. 245401–245406.
15. Максимов, С. К. Механизм структурирования $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой на основе CaF_2 / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 626–631.
16. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. – М. : Мир, 1968. – 574 с.
17. Максимов, К. С. Двумерные дефекты и проблема идентификации структуры наноразмерных частиц / К. С. Максимов // Изв. вузов. Электроника. – 2011. – № 2. – С. 51–59.
18. Максимов, С. К. Псевдодвойникование в La_2CaF_8 и проблема структурной организации нестехиометрических фаз / С. К. Максимов // Доклады РАН. – 2007. – Т. 416, № 1. – С. 43–46.
19. Максимов, С. К. Упорядочение и двойникование в нестехиометрической фазе $\text{La}_y\text{Ca}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2008. Т. 44, № 8. – С. 1007–1013.
20. Maximov, B. A. Space group, crystal structure, and twinning of LaF_3 / B. A. Maximov, H. Schulz // Acta cryst. – 1985. – V. B41. – P. 88–91.
21. Бокий, Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ. 1964. – 489 с.
22. Максимов, С. К. Проблема характеристики структуры нанобъектов: несовместные рефлексы и дифракционное осреднение / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75, № 9. – С. 1238–1242.
23. Sobolev, B. P. The rare earth trifluorides. 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides / B. P. Sobolev. – Barcelona : Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 520 p.
24. Liu, W. TEM investigation of non-crystallographic displacements near antiphase domain boundaries in D03 ordered Fe_3Al / W. Liu, A. Gemperle, J. Gemperlova, V. Paidar, E. Nembach // Acta Mater. – 1998. – V. 46, N 17. – P. 6173–6182.
25. Cheng, C.-J. Structural transitions and complex domain structures across a ferroelectric-to-antiferroelectric phase boundary in epitaxial Sm-doped BiFeO_3 thin films / C.-J. Cheng, D. D. Kan, S.-H. Lim, W. R. McKenzie, P. R. Munroe, L. G. Salamanca-Riba, R. L. Withers, I. Takeuchi, V. Nagarajan // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, Iss. 1. – P. 014109–014119.
26. Максимов, С. К. Упорядочение и двойникование в нестехиометрической фазе $\text{La}_y\text{Ca}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 1007–1013.
27. Bhushan, B. Scanning probe microscopy — principle of operation and instrumentation. Handbook of nanotechnology / B. Bhushan, O. Marti – Berlin : Springer, 2007. – P. 239–278.
28. Goldstain, J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, S. R. Michael. – N. Y. (USA) : Kluwer Acad. / Plenum Publ., 2005. – 690 p.
29. Максимов, С. К. Контроль морфологии нанобъектов и новый путь его осуществления / С. К. Максимов, К. С. Максимов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2011. – Т. 75, № 9. – С. 1242.
30. Кучеренко, А. В. Получение трехмерного изображения с использованием растрового электронного микроскопа / А. В. Кучеренко, С. К. Максимов, К. С. Максимов, К. Н. Сухов; Заявка на изобретение по международной системе РСТ. № WO 2011/021957 A1.
31. US Pat. 7199365. Electron beam apparatus with aberration corrector / T. Kawasaki, T. Yoshida, Y. Ose, H. Todokoro; 08.09.2005.
32. US Pat. 7442929. Scanning electron microscope / H. Kitsuki, K. Aoki, M. Sato; 28.10. 2008.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592

НАБЛЮДЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРЕМНИИ ПРИ ВЫСОКОМ ЛОКАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В УСЛОВИЯХ ИНДЕНТИРОВАНИЯ

© 2011 г. С. В. Прокудин, А. С. Усеинов
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»

Применение метода измерительного индентирования является перспективным для изучения структурных фазовых переходов в кристаллических материалах, таких как кремний.

Рассмотрены экспериментальные результаты исследования поведения образцов кремния с различной кристаллической ориентацией и степенью легирования при нагружении алмазным индентором в виде пирамиды Берковича. Для изучения электрических параметров в качестве материала индентора использовали легированный бором полупроводниковый монокристалл алмаза. Для подтверждения структурных превращений в кремнии применен метод рамановской спектроскопии. Одновременно с измерением механического отклика материала при индентировании регистрировали ток, протекающий в области контакта наконечника с образцом. Показано, что изменение значения тока дает дополнительную информацию об условиях взаимодействия индентора с материалом. Обсуждено влияние изменений удельного сопротивления и контактной площади, происходящих при фазовом превращении, на измеряемое значение тока.

Ключевые слова: фазовый переход, кремний, наноиндентирование, механические свойства, электрические свойства.

Введение

Метод измерительного индентирования широко применяют для самых разных материалов и объектов: от биологических тканей [1] и тонких пленок [2] до металлов, сплавов и микроэлектромеханических систем (МЭМС) [3]. Одно из популярных направлений применения измерительного индентирования — изучение фазовых переходов в кристаллических материалах, таких как кремний или германий [4]. При вдавливании в поверхность твердого индентора известной формы в малом объеме под индентором возникает область высокого давления, в которой происходят структурные преобразования материала.

Понимание процессов, происходящих в кремнии, германии и других аналогичных материалах при локальном механическом воздействии, становится особенно важным с точки зрения оптимизации процессов механической обработки, например при резке слитка монокристаллического кремния на пластины с последующей их шлифовкой. Кроме того, информация о фазовых превращениях в поверхностном слое очень важна

для понимания механизмов износа, трения и эрозии кремния [4].

Наблюдения исключительно механической реакции материала в рамках стандартного метода измерительного индентирования зачастую недостаточно для построения корректной модели взаимодействия индентора с поверхностью материала. Измерение сигнала электрического тока, протекающего через область контакта индентора с материалом, представляется чрезвычайно информативным при изучении фазовых переходов с помощью метода измерительного индентирования.

Образцы и методы исследования

Выбор кремния как объекта для проведения измерений обусловлен несколькими факторами:

— под действием высокого давления кремний претерпевает ряд структурных превращений, механизм которых широко изучен в литературе [4, 15—18].

— кремний является основным материалом электронной техники. Его широкое применение обусловлено уникальным набором электри-

ческих, механических и химических свойств этого материала [4, 19].

Фазовые переходы в кремнии при высоком давлении относятся к фазовым переходам I рода. При атмосферном давлении кремний имеет кубическую решетку типа алмаз. Обычно данная фаза обозначается как Si-I. При давлении порядка 12 ГПа полупроводниковый кремний Si-I переходит в металлический кремний Si-II (β -олово). При температуре 20 °С такой переход сопровождается уменьшением объема $\Delta V = 2,73 \text{ см}^3/\text{моль}$ [15]. Фаза Si-II не является стабильной при нормальных условиях и в зависимости от скорости снятия нагрузки переходит в другие метастабильные фазы. При быстром снятии нагрузки образуется аморфный кремний a-Si, а при медленном — поликристаллические фазы Si-III (объемно-центрированная кубическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке) и Si-XII (ромбоэдрическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке) [4, 14].

Исследовали два образца монокристаллического кремния, легированного бором, характеристики которых приведены ниже

Образец	$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	Грань $[hkl]$
КДБ(100)–7,5	7,5	[111]
КДБ(111)–0,1	0,1	[111]

В процессе эксперимента проводили индентирование с записью зависимости «нагрузка—внедрение» и одновременным измерением силы тока. Диапазон прикладываемых нагрузок составлял 1–100 мН, скорость перемещения индентора — 5 нм/сек. Максимальную нагрузку удерживали 5 с. В процессе индентирования на образец подавали напряжение +3 В.

Экспериментальные данные, представленные ниже, получены с помощью сканирующего нано-твердомера «НаноСкан-3D» [1–3, 5–9], оснащенного дополнительным модулем для подачи напряжения между образцом и индентором и измерения тока, протекающего в области контакта [10]. Измерительный модуль прибора состоит из датчика–кантилевера и трехкоординатного пьезоэлектрического нанопозиционера. Нанопозиционер обеспечивает перемещение датчика в плоскости поверхности образца (XY) и в направлении нормали к поверхности (Z) при сканировании и приложении нагрузки.

Датчик–кантилевер имеет форму камертона с изгибной жесткостью консоли порядка 20 кН/м, ветви которого изготовлены из биморфных пьезо-керамических пластин. На свободном конце одной из ветвей камертона методом пайки смонтирован индентор. В качестве индентора применяли легированный бором полупроводниковый монокристалл алмаза с концентрацией примеси 10^{19} см^{-3} и удельным сопротивлением 0,1 Ом · м, выполненный в форме трехгранной пирамиды Берковича. Эффективный размер острия индентора составлял ~1,3 мкм.

В процессе эксперимента индентор вдавливали в поверхность исследуемого материала с одновременной записью значений нагрузки P и соответствующего ей смещения индентора h , в соответствии с рекомендациями международного стандарта ISO 14577 [11]. При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания индентор отводили в обратном направлении. Результат измерения — зависимость нагрузки от смещения индентора. Из полученной зависимости $P(h)$ рассчитывают твердость, модуль упругости (Юнга) и ряд других механических характеристик материала.

Этот метод впервые был предложен в работе [12] и впоследствии развит авторами работы [13].

Твердость (в ГПа) в этом методе рассчитывают по формуле

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (1)$$

Здесь $P_{\max}$ — максимальная приложенная к индентору нагрузка; A_c — площадь проекции отпечатка при максимальной нагрузке $P_{\max}$. Полученная величина имеет значение среднего контактного давления под индентором.

Распределение давления в области контакта материала и пирамидального индентора приведено на рис. 1, а. Как видно из представленной на рис. 1, а зависимости, контактное давление максимально в

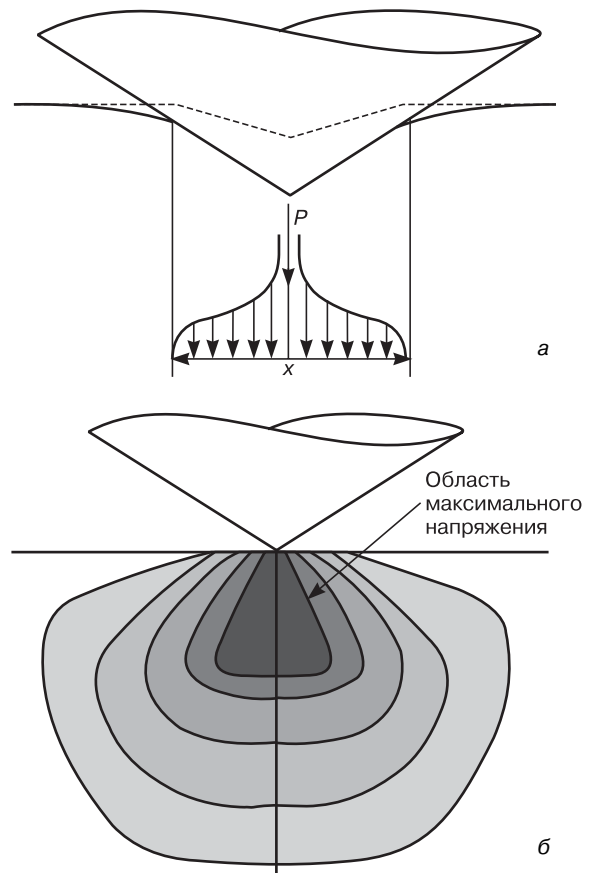


Рис. 1. Кривая «нагрузка—внедрение» (а) и схема контакта индентора с поверхностью материала (б)

области контакта индентора с поверхностью материала. Такая зависимость контактного давления сказывается на распределении напряжений в материале, появляющихся при контакте материала с индентором. Согласно литературным данным [14], напряжение максимально в центре области, подвергшейся воздействию индентора, и на некоторой глубине от поверхности.

Одновременно с сигналами нагрузки и перемещения индентора проводили измерение и запись силы тока, протекающего через область контакта.

Результаты и их обсуждение

Механические свойства. Измеренные значения механических свойств и характер деформации при индентировании были аналогичны для обоих образцов. На рис. 2 представлено семейство кривых нагрузка—смещение для образца КДБ(100)–7,5. Наблюдается немонотонность развития деформации, которая проявляется в «проваливании» индентора при нагружении, а также «всплывании» индентора при снятии нагрузки, которое на кривой нагрузка—смещение проявляется в виде ступеньки с незначительным увеличением нагрузки.

На рис. 3 представлены временные зависимости нагрузки и тока для образца КДБ(111)–0,1. Наблюдается скачок силы и тока, который соответствует «всплыванию» индентора на кривой нагрузка—смещение.

В литературе подобные эффекты связывают с образованием новых фаз в кремнии [4, 15–18], в частности фазы Si–II при увеличении нагрузки и фаз Si–III/Si–XII при ее снятии. В процессе эксперимента выявлено, что «проваливание» индентора происходит всегда при одной и той же нагрузке 5 мН; а значение

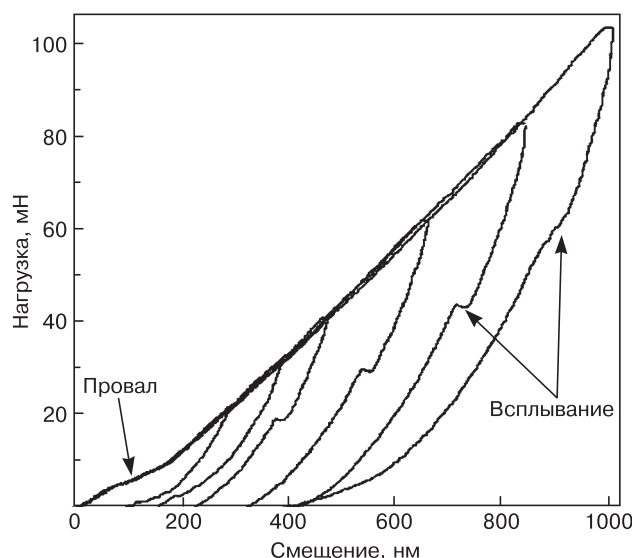


Рис. 2. Зависимость нагрузка—смещение для образца КДБ(100)–7,5

нагрузки, соответствующее «всплыванию» индентора, возрастает линейно при увеличении максимальной нагрузки и составляет ориентировочно половину от максимальной. Согласно литературным данным [14], образование фазы Si–II соответствует моменту, когда давление под индентором в какой-либо точке контакта составляет 12 ГПа. С повышением нагрузки и расширением деформируемой области количество кремния, перешедшего в фазу Si–II, растет, что, в свою очередь, приводит к увеличению объема фаз Si–XII и Si–III, образующихся из фазы Si–II при снятии нагрузки.

Образование фаз Si–XII и Si–III сопровождается характерным скачком силы в фазе разгрузки (см. рис. 3). При этом характерное время такого скачка существенно меньше времени дискретизации при

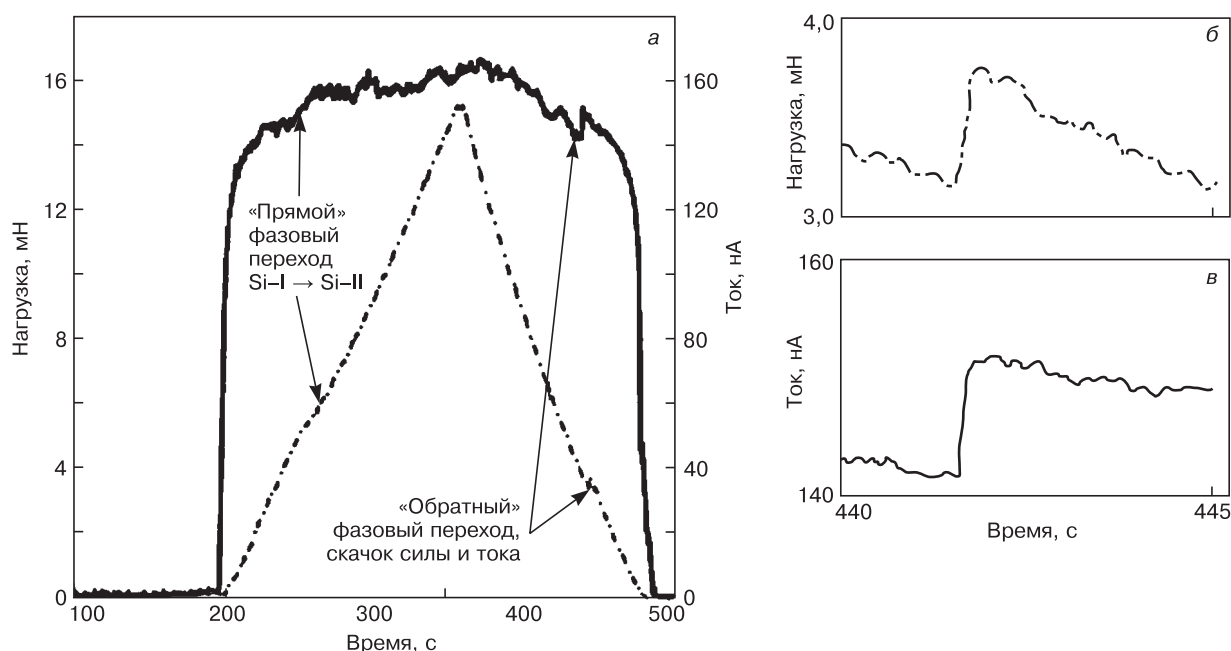


Рис. 3. Зависимость нагрузки и тока от времени для образца КДБ(111)–0,1 (а) и скачок силы (б) и тока (в) при снятии нагрузки

записи сигналов (время дискретизации ~30 мс) (см. рис. 3, б). Это говорит о том, что фазовый переход Si-II → Si-III/Si-XII сопровождается быстрым увеличением объема части материала, подвергшейся структурным превращениям, что приводит к «выталкиванию» индентора.

Электрофизические измерения. В процессе индентирования одновременно с кривой нагрузка—смещение снимали зависимость силы тока от времени (см. рис. 3). Для обоих образцов эти зависимости носят качественно схожий характер, но на образце с большей степенью легирования и, следовательно, меньшим сопротивлением исследуемые эффекты более ярко выражены.

На начальном этапе индентирования (до нагрузки порядка 0,6 мН) наблюдается достаточно резкое увеличение тока. В дальнейшем увеличение тока носит более плавный характер. Этот эффект можно объяснить прокалыванием пленки оксида кремния (SiO₂), присутствующей на поверхности и являющейся диэлектриком, которое происходит при внедрении индентора на глубину порядка 5 нм.

При достижении нагрузки ~5 мН наблюдается участок возрастания тока в области немонотонности пластической деформации, вызванной фазовым переходом. Вероятным объяснением данного эффекта является уменьшение удельного электрического сопротивления при переходе из полупроводниковой фазы Si-I в металлическую фазу Si-II.

На фазе разгрузки наблюдается немонотонность, выраженная в скачке тока. При этом поведение тока также коррелирует с немонотонностью пластической деформации. Как было сказано выше, изменение объема материала может происходить вследствие фазового перехода Si-II → Si-III/Si-XII. Однако, поскольку сопротивление фаз Si-III и Si-XII больше, чем сопротивление фазы Si-II, увеличение тока нельзя связывать с образованием этих фаз. Этот эффект может быть объяснен образованием

аморфной фазы кремния a-Si, предположительно обладающей металлическими свойствами при высоком давлении [19].

В то же время на поведение тока прямое влияние оказывает изменение площади контакта при фазовом переходе Si-II → Si-III/Si-XII. Об этом говорит и незначительное увеличение нагрузки (см. рис. 3), связанной с увеличением объема новой фазы.

Также одной из причин, влияющих на поведение тока, является взаимодействие и частичная аннигиляция подвижных дислокаций, образующихся при пластической деформации. Подобный процесс приводит к образованию точечных дефектов, заряженных ступенек и других структурных дефектов, которые могут влиять на электрические свойства образующихся фаз [20].

Полученных в рамках проведенных экспериментов данных не достаточно для того, чтобы количественно разделить перечисленные эффекты, влияющие на поведение тока.

Рамановская спектроскопия. Для подтверждения образования новых фаз в образце КДБ(111)–0,1 Ом·см были сняты спектры рамановского рассеяния света в области, подвергшейся воздействию индентора.

Сравнивая спектры модифицированного и немодифицированного кремния видно, что после индентирования происходит появление дополнительных рефлексов, отличных от чистого кремния (пик чистого кремния соответствует 521 см⁻¹). Обнаруженные рефлексы связаны с образованием фаз Si-III и Si-XII, а также аморфного кремния a-Si под действием высокого локального давления, что подтверждено работами других авторов [4, 17–19].

Фазы Si-III, Si-XII и аморфного кремния a-Si образуются непосредственно в области индентирования и полностью исчезают при удалении от центра отпечатка на расстояние более 2 мкм (рис. 4). Это говорит об очень малой области и, следовательно, малом объеме, в котором протекает фазовый переход. Полученные данные согласуются с литературными данными при малой скорости снятия нагрузки [4, 16–18].

Заключение

Показана немонотонность развития пластической деформации образцов кремния с различной кристаллической ориентацией и степенью легирования как при приложении, так и при снятии нагрузки индентором Берковича, которую в литературе связывают с процессами фазовых переходов первого рода. Наличие новых фаз в области индентирования было экспериментально зафиксировано с помощью метода рамановской спектроскопии.

Установлено, что совместный анализ механического отклика материала и изменения тока позволяет получить дополнительную информацию об условиях

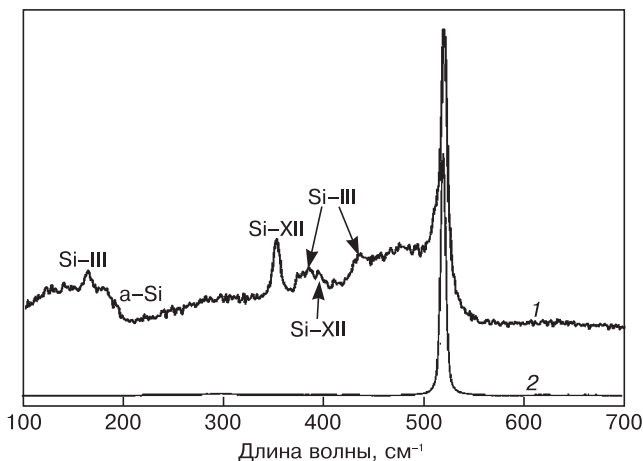


Рис. 4. Рамановские спектры для образца КДБ(111)–0,1, снятые на разном удалении от центра отпечатка:
1 — в центре отпечатка после индентирования;
2 — на расстоянии 2 мкм от центра

контакта индентора с материалом, в частности, определить момент прокалывания слоя оксида кремния на поверхности образца при приложении нагрузки.

Обнаружено, что при снятии нагрузки на экспериментальных зависимостях наблюдается резкое увеличение тока, коррелирующее с немонотонностью пластической деформации в области нагрузок, соответствующих фазовому переходу. Подобное поведение тока можно связать как с изменением сопротивления при аморфизации кремния с образованием фазы α -Si, так и с изменением площади контакта из-за увеличения объема материала при фазовом переходе $\text{Si-II} \rightarrow \text{Si-III/Si-XII}$.

Библиографический список

1. Лебедев, И. Ю. Исследование наномеханических свойств зубной эмали / И. Ю. Лебедев, С. Д. Арутюнов, С. А. Муслов, А. С. Усеинов // Кафедра. – 2009. – № 32. – С. 24–28.
2. Усеинов, А. Механические свойства сверхтонких углеродных алмазоподобных покрытий / А. Усеинов, К. Гоголинский // Наноиндустрия. – 2010. – № 5. – С. 54–56.
3. Гоголинский, К. В. Оценка изгибной жесткости и деформации микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники / К. В. Гоголинский, А. А. Жуков, А. В. Капустян, В. А. Королева, А. С. Усеинов // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 39–42.
4. Domnic, V. Phase transformations in silicon under contact loading / V. Domnic, Y. Gogotsi // Reviewers on advanced materials science. – 2002. – N 3. – P. 1–36.
5. Усеинов, А. С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» / А. С. Усеинов // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 1. – С. 134–138.
6. Useinov, A. Mutual consistency of hardness testing at micro- and nanometer scales / A. Useinov, K. Gogolinskiy, V. Reshetov // International journal of materials research. – 2009. – N 7. – С. 968.
7. Усеинов, А. С. Измерение механических свойств методом царапания / А. С. Усеинов, С. С. Усеинов // Наноиндустрия. – 2010. – № 6. – С. 28–30.
8. Гоголинский, К. В. Измерения твердости в субмикро- и нанометровом диапазонах линейных размеров / К. В. Гоголинский, В. Н. Решетов, А. С. Усеинов // Мир измерений. – 2010. – № 8. – С. 41–47.
9. Гоголинский, К. В. Об унификации определения твердости и возможности перехода при ее измерении к размерным величинам / К. В. Гоголинский, В. Н. Решетов, А. С. Усеинов // Измерительная техника. – 2011. – № 7. – С. 28–34.
10. Сошников, А. И. Исследование и модифицирование полупроводниковых структур алмазными токопроводящими зондами / А. И. Сошников // Нанотехника. – 2008. – Т. 3, вып. 15. – С. 72–76.
11. ISO 14577:1–4 2002. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1, – Geneva: International organization for standardization, 2002.
12. Булычев, С. И. Метод кинетической твердости и микро-твердости в испытаниях вдавливанием индентором / С. И. Булычев, В. П. Алехин // Заводская лаборатория. – 1987. – № 11. – С. 76–79.
13. Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 6. – P. 1564–1583.
14. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 506 с.
15. Tonkov, E. Phase transformation of elements under high pressure / E. Tonkov, E. G. Ponyatovsky. – Boca-raton: CRC Press, 2005. – P. 385.
16. Rao, R. Patterning of silicon by indentation and chemical etching / R. Rao, J. E. Bradby, J. S. Williams // Appl. Phys. Lett. – 2007. – N 3. – P. 1–3.
17. Gogotsi, Y. G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations / Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel // Mater. Res. Innovations. – 1997. – N 1. – P. 3–9.
18. Kailer, A. Phase transformations of silicon caused by contact loading / A. Kailer, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel // J. Appl. Phys. – 1997. – № 7. – P. 3057–3063.
19. Mann, A. B. Contact resistance and transformations during nanoindentation of silicon / A. B. Mann, D. van Heerden, J. B. Pethica, P. Bowes, T. P. Weihs // Philosophical Mag. A. – 2002. – N 10. – P. 1921–1929.
20. Горелик, С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСиС, 2003. – 480 с.

Авторы выражают благодарность А. В. Кириченко (ФГБНУ ТИС-НУМ) за содействие при проведении измерений методом рамановской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.523.12.3003.

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61:535.3

ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛАНТАН–ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА

© 2012 г. О. А. Бузанов, И. С. Диденко*, Н. С. Козлова*,
А. П. Козлова*, Е. А. Скрылева*, Н. А. Симинел*
ОАО «Фомос–Материалс»,
* ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Исследовано влияние изотермического отжига на оптические параметры (спектры пропускания, диффузного отражения света, результаты оптической микроскопии) кристаллов лангата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$. Изучены образцы полярных срезов $\{10\bar{1}0\}$, изготовленные из кристаллов, выращенных в различной атмосфере: аргон (Ar), аргон с кислородом ($\text{Ar} + 0,5\% \text{O}_2$ и $\text{Ar} + 2\% \text{O}_2$). Образцы были отожжены на воздухе и в вакууме при температуре от 500 до 1000 °С. Дополнительные исследования проведены методами оптической и атомно-силовой микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: лангатат, изотермические отжики, оптическая спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия диффузного отражения света.

Введение

Кристаллы лантан–галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат) принадлежат к структурному типу кальций–галлиевого германата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с пространственной группой симметрии $P321$, точечная группа симметрии 32. Следовательно, на полярных срезах кристалла лангатата проявляются пьезоэлектрические свойства [1], благодаря которым его применяют как активный элемент в датчиках физических величин [2, 3]. Процесс изготовления подобных датчиков включает нанесение металлических токопроводящих покрытий на поверхности полярного среза кристалла [4, 5]. Однако при эксплуатации такого датчика наблюдается деградация токопроводящего покрытия и поверхностного слоя кристалла, особенно при повышенных температурах, что приводит к существенному уменьшению срока эксплуатации изделия и снижению максимальной температуры использования. В связи с этим изучение процессов, протекающих на границе кристалла с токопроводящим покрытием, остается актуальной задачей. Немаловажный

этап в понимании этих процессов — установление природы явлений, происходящих в приповерхностных слоях таких кристаллов при температурном воздействии до нанесения металлических покрытий.

Ниже приведены результаты комплексных исследований влияния изотермического отжига в атмосферах вакуума и воздуха на оптические характеристики и состояние поверхности этих кристаллов.

Кристаллы лангатата были выращены в компании ОАО «Фомос–Материалс» методом Чохральского в различных атмосферах: аргон, аргон с добавлением кислорода. Как известно [6, 7], окраска кристаллов при увеличении содержания кислорода в атмосфере выращивания меняется от бесцветной (при выращивании в атмосфере аргона) до ярко-оранжевой (в атмосфере аргона с содержанием кислорода порядка 2 %). Присутствие в структуре точечных дефектов и процессы перераспределения зарядов, приводящие к возникновению оптически активных локальных состояний, оказывают влияние на образование центров окраски. Дополнительная активация процессов перераспределения заря-

дов возможна благодаря послеростовой обработке, к которой относятся и отжиги. Установлено [6—11], что и атмосфера отжига влияет на окраску кристаллов. Таким образом, изучение процессов образования центров окраски до и после изотермических отжигов позволит описать процессы, происходящие в этих кристаллах при температурном воздействии.

Образцы и методы исследований

Образцы полярного среза $\{10\bar{1}0\}$, вырезанные из монокристаллического лангатата, выращенного методом Чохральского на установках «Кристалл-3М» в атмосфере (Ar), (Ar + 0,5 % O₂) и (Ar + 2 % O₂), подвергали изотермическому отжигу в течение 4 ч в атмосфере вакуума при температуре 1000 °С и в атмосфере воздуха в температурном интервале 500—1000 °С с шагом 100 °С. Скорость нагрева составляла 2,6 К/мин. Каждый образец был отожжен только при одной температуре. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные с двух сторон пластины полярного среза толщиной ~ 1 мм и размером ~ 5 × 10 мм².

Полярность поверхностей определяли по пьезоотклику. Исходные и отожженные образцы были исследованы методами оптической спектроскопии на спектрофотометре Cary-5000 UV-Vis-NIR в диапазоне длин волн от 200—3300 нм и спектроскопии диффузного отражения света с использованием приставки DRA-2500. Поверхность образцов с отрицательной и положительной сторон исследовали на микроскопе Axio Imager M1m с увеличением ×1000. Трехмерный рельеф поверхности был получен с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA. Изучение элементного состава поверхностей образцов с обеих сторон проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK_α-излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт.

Результаты и их обсуждение

Проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализ элементного

Соотношение концентраций элементов в образцах лангатата, полученных в атмосфере Ar и (Ar + 2 % O₂)

Исследованные образцы (атмосфера выращивания)	Соотношение концентраций элементов		
	Ga/La	Ga/Ta	La/Ta
ЛГТ (Ar)	r_1	r_2	r_3
ЛГТ (Ar + 2 % O ₂)	$0,95r_1$	$0,98r_2$	$1,02r_3$
Обозначения: r_n — соотношение концентраций катионов в кристалле, выращенном в атмосфере (Ar); индекс «n» — для каждого сочетания катионов соответствующих.			

состава кристаллов, выращенных в различной атмосфере, показал отличие в соотношении концентраций катионов уже в исходном состоянии (см. таблицу). Эти результаты свидетельствуют об уменьшении концентрации Ga в кристаллах, выращенных в кислородсодержащей атмосфере. При этом, изменения концентрации La практически не наблюдается.

На спектрах оптического пропускания образцов в исходном состоянии (рис. 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области $\lambda_{\max} \sim 290$ и ~ 360 нм, а для кристалла, выращенного в атмосфере (Ar + 2 % O₂), дополнительно наблюдается полоса поглощения в области $\lambda_{\max} \sim 480$ нм. В результате изотермического отжига на воздухе установлено усиление интенсивности окрашивания кристаллов, выращенных в кислородсодержащей атмосфере: образцы обретают более насыщенный оранжевый цвет; тогда как цвет кристалла, выращенного в аргоне, практически не изменился. На спектрах пропускания кристаллов (см. рис. 1, а, в и д), выращенных в атмосфере (Ar + 0,5 % O₂) и (Ar + 2 % O₂) и отожженных на воздухе, в диапазоне длин волн 225—650 нм обнаружено последовательное уменьшение коэффициента пропускания кристаллов, и образцы приобретают оранжевую окраску разной интенсивности. Кристаллы, выращенные в аргоне с добавлением ~ 2 % кислорода, окрашиваются наиболее интенсивно. Особенностью спектра пропускания этого кристалла является значительное уменьшение (на 30 %) коэффициента пропускания на длинах волн от 420 до 480 нм. На полосах поглощения на длинах волн 290 и 360 нм оптическое пропускание уменьшилось на 10 %.

При отжиге в вакууме обнаружен обратный эффект. Если оптическое пропускание кристаллов, выращенных в атмосфере аргона, незначительно изменилось после отжигов в вакууме и на воздухе (см. рис. 1, а и б), то изменение окраски и пропускания кристаллов, выращенных в кислородсодержащей атмосфере, существенно. Особенно это проявляется на кристаллах, выращенных в атмосфере Ar + 2 % O₂ (см. рис. 1, д и е): ярко-оранжевые кристаллы под воздействием отжига в вакууме становятся прозрачными, происходит осветление кристалла, на спектрах пропускания исчезает полоса поглощения в области 480 нм, что свидетельствует об изменении состояния точечных дефектов.

Таким образом, процессы, протекающие в кристаллах при отжиге на воздухе и в вакууме, приводят к различному их окрашиванию за счет активации или подавления образования центров окраски.

Методом оптической микроскопии было установлено, что в процессе отжига на воздухе кристаллов лангатата, особенно на положительной поверхности, наблюдаются значительные изменения. На рис. 2 приведены фотографии поверхностей образцов, выращенных в атмосфере Ar + 0,5 % O₂ в исходном состоянии и после изотермического отжига при 1000 °С.

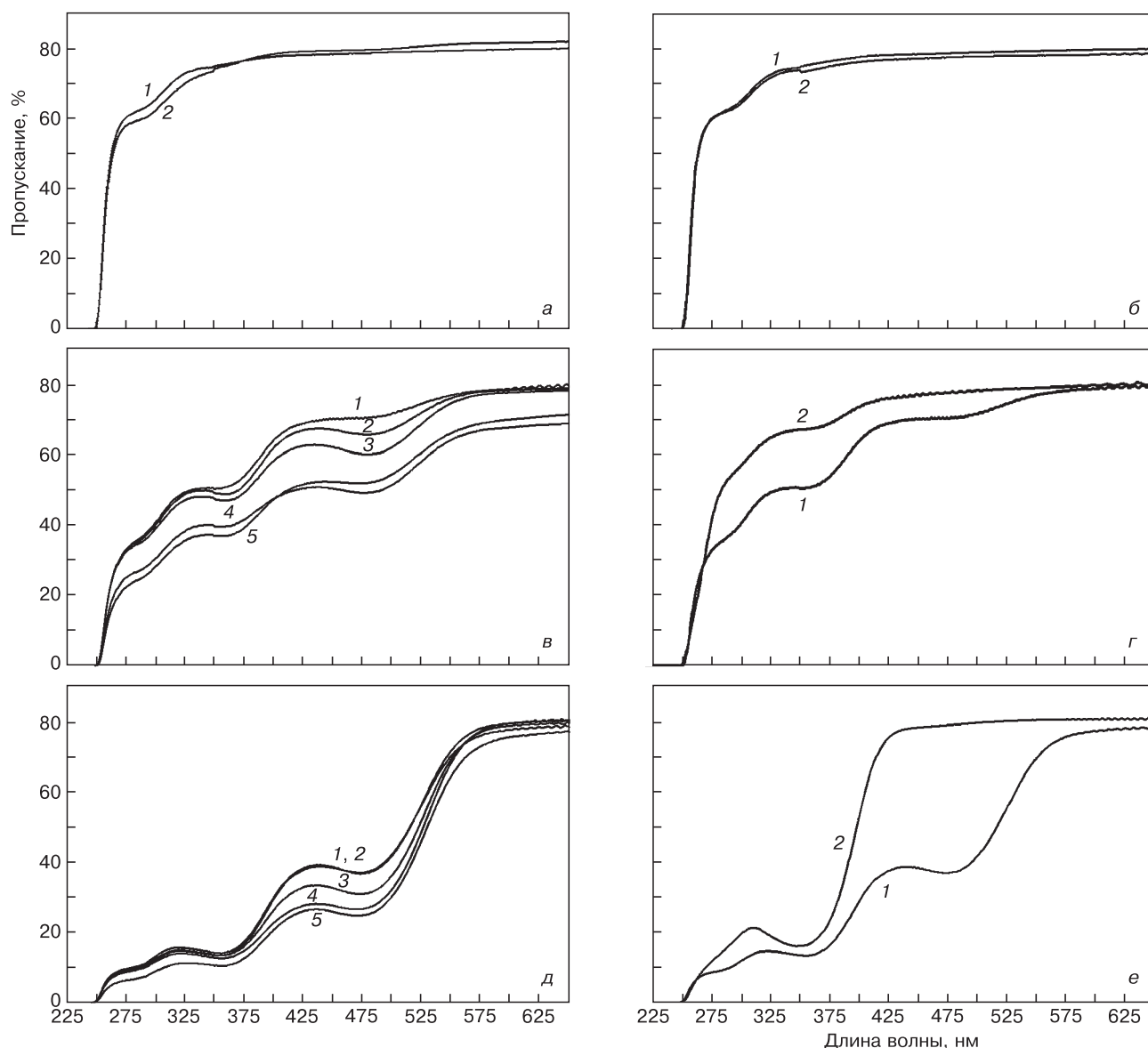


Рис. 1. Влияние отжига при различной температуре на воздухе (а, в, д) и в вакууме (б, г, е) на спектры пропускания кристалла лангата, выращенного в атмосфере Ar (а, б), Ar + 2 % O₂ (в, г) и Ar + 0,5 % O₂ (д, е): а, б, г, е: 1 — исходное состояние; 2 — T = 1000 °C; в, д: 1 — исходное состояние; 2 — T = 600 °C; 3 — 700; 4 — 800; 5 — 1000

На положительной поверхности образца, выращенного в атмосфере Ar + 0,5 % O₂, после отжига при 1000 °C отчетливо видны новые выделения.

Поверхности этих образцов исследовали также методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 3 приведены наиболее характерные результаты для положительной и отрицательных сторон кристаллов в исходном состоянии и после отжига при 1000 °C.

Полученные методом оптической микроскопии результаты свидетельствуют о разном состоянии поверхностей полярных срезов, в то время как оптические спектры пропускания дают интегральную характеристику пропускания и отражения. Поэтому было также проведено измерение спектральных зависимостей коэффициента диффузного отражения поверхностей исследуемых образцов (рис. 4, см. вторую стр. обложки). Измерения спектральных за-

висимостей коэффициентов диффузного отражения кристаллов лангата, выращенных в атмосфере Ar + 2 % O₂ и Ar + 0,5 % O₂, до и после отжига при 1000 °C продемонстрировали неодинаковое изменение этой характеристики для разных сторон образцов: с положительной стороны (рис. 4, кривые 1 и 3; см. вторую стр. обложки) — значительное изменение коэффициента диффузного отражения, спектр противоположной стороны (рис. 4, а, кривые 2 и 4; см. вторую стр. обложки) практически не меняется до 400 нм для кристалла, выращенного в атмосфере с 2 % кислорода. Изменения, наблюдаемые на отрицательной стороне кристалла, выращенного в атмосфере с 0,5 % кислорода, существенны, но менее значительные, чем на положительной стороне (рис. 4, б, кривые 2 и 4; см. вторую стр. обложки). При сопоставлении этих данных с результатами исследования методами оптической и атомно-силовой

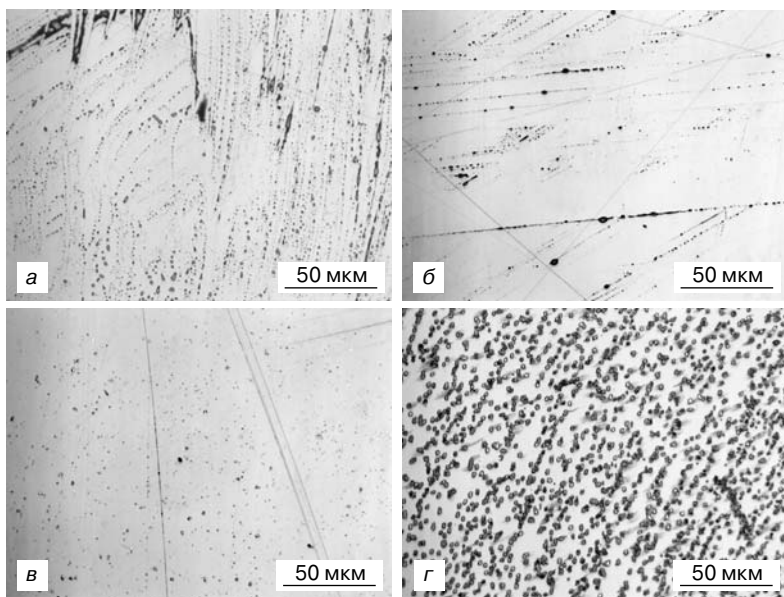


Рис. 2. Фотографии отрицательных (а, в) и положительных (б, г) поверхностей кристалла лангатата, выращенного в атмосфере $\text{Ar} + 0,5\% \text{O}_2$, полученные методом оптической микроскопии в исходном состоянии (а, б) и после отжига при 1000°C (в, г)

микроскопии можно сделать вывод, что различие в спектрах диффузного отражения связано с изменением структуры поверхностей полярных срезов кристалла.

После отжига на воздухе методом РФЭС был проведен повторный анализ элементного состава кристаллов, выращенных в различной атмосфере. В кристалле, выращенном в атмосфере $\text{Ar} + 0,5\% \text{O}_2$, наблюдали изменение отношения атомных концентраций Ga/La на положительной поверхности в результате отжига на воздухе; концентрация галлия относительно концентрации лантана уменьшилась в 1,5 раза. Было сделано предположение, что обнаруженные методом оптической микроскопии изменения состояния положительной поверхности образцов, отожженных при 1000°C , связаны с уменьшением концентрации галлия в кристалле в результате образования летучего соединения Ga_2O .

Заключение

Установлено, что процессы, протекающие в кристаллах $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$ при отжиге на воздухе и в вакууме, приводят к противоположным результатам:

- отжиг в вакууме — к обесцвечиванию образцов;
- отжиг на воздухе — к усилению интенсивности окрашивания.

Такие процессы могут происходить за счет подавления или активации образования центров окраски в зависимости от атмосферы отжига.

Методами оптической микроскопии, РФЭС и спектроскопии диффузного отражения обнаружено влияние изотермического отжига кристаллов лангатата как на его оптические свойства, так и на состояние поверхностей образцов в зависимости от полярности поверхности и атмосферы выращивания кристалла.

Обнаружено, что наиболее существенное изменение структуры поверхности кристалла зафиксировано после отжига при 1000°C . На положительной стороне полярного среза кристалла наблюдаются выделения.

Результаты РФЭС свидетельствуют об уменьшении концентрации галлия в большей степени на положительной стороне полярного среза.

Библиографический список

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. школа, 1976. – 391 с.
2. Shimamura, K. Growth and crystallization of lanthanum gallium silicate single crystals for piezoelectric application / K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno // J. Cryst. Growth. – 1996. – N 163. – P. 388–392.
3. Takeda, H. Effective substitution of aluminum for gallium in langasite-type crystals for a pressure sensor use at high temperature / H. Takeda, S. Tanaka, S. Izukawa, H. Shimizu, T. Nishida, T. Shio-saki // Proc. of the IEEE Ultrasonics Symp. – 2005. – V. 1, Iss. 18–21. – P. 560–563.
4. Фрайден, Дж. Современные датчики / Дж. Фрайден – М.: Техносфера, 2006. – 592 с.
5. Бузанов, О. А. Приэлектродные процессы в кристаллах лантан-галлиевого танталата / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 942–946.
6. Бузанов, О. А. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 716–721.
7. Доморошина, Е. Н. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита — $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
8. Dubovsky, A. Changes in defects under external influence in langasite crystals / A. Dubovsky, E. Domoroshina, G. Kuz'micheva, G. Semenovich // Proc. IEEE Internat. Frequency Control Symp. and Exhibition. – 2004. – P. 642–645.
9. Кузьмичева, Г. М. Точечные дефекты в кристаллах лангата / Г. М. Кузьмичева, О. Захарко, Е. А. Тюнина, В. Б. Рыбаков, И. А. Каурова, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 303–306.
10. Тюнина, Е. А. Влияние условий роста и послеростовой обработки на оптические свойства кристаллов лангасита / Е. А. Тюнина, О. Захарко, Г. М. Кузьмичева, А. Б. Дубовский // Вестн. МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 5. – С. 27–35.
11. Каурова, И. А. Состав, структурные параметры и цвет лангатата / И. А. Каурова, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, A. Cousson // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 9. – С. 1100–1105.

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

УДК 621.315.61:534.2

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В КРИСТАЛЛАХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 г. В. С. Гуревич¹, В. Е. Гапонов², В. И. Редкоречев³, Ю. Н. Захаров⁴¹ НПФ «Центр лазерных технологий», Казахстан² ООО «Криптон»,³ Институт прикладной физики, Узбекистан⁴ Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского

Разработана специализированная методика применения цифровой голографической интерферометрии для измерения параметров поверхностных акустических волн (ПАВ). При этом для обеспечения возможности регистрации двухэкспозиционных интерферограмм высокочастотных ПАВ в качестве источника излучения использовали пикосекундный импульсный лазер, а для повышения пространственного разрешения системы применяли увеличение изображения, поступающего на вход ПЗС-матрицы регистрирующей камеры. Достигнуты чувствительность и разрешающая способность, позволяющие проводить визуализацию и измерение параметров ПАВ, значения которых лежат далеко за пределами возможностей стандартных методов голографической интерферометрии.

Ключевые слова: поверхностные акустические волны, голографическая интерферометрия, цифровая голография.

Введение

Определение оптимальных условий формирования, распространения и отражения поверхностных акустических волн (ПАВ) позволяет существенно улучшить рабочие характеристики современных электронных устройств, работающих на данном физическом явлении. В большинстве работ, посвященных исследованию параметров ПАВ, применяют методы, основанные на регистрации косвенных параметров волны точечными детекторами в отдельных точках с последующим расчетным определением амплитудных, частотных и фазовых характеристик [1—3].

В то же время известно, что метод голографической интерферометрии (ГИ) обладает уникальными достоинствами именно с точки зрения визуализации и измерений поверхностных микродеформаций и в принципе позволяет визуализировать ПАВ одновременно на всей исследуемой поверхности, а также проводить прямые измерения параметров волны (длины волны, амплитуды, характера колебаний). Однако существующие голографические измерительные системы не обеспечивают временной и пространственной разрешающей способности, необходимой для визуализации и измерения параметров высокочастотных колебаний сверхмалой амплитуды, возникающих в ПАВ [4].

Ниже рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке специализированной голографиче-

ской аппаратуры и методики для измерения параметров ПАВ в твердых средах.

Теоретическое обоснование голографической методики измерений

Предельная продольная пространственная разрешающая способность метода (чувствительность интерферометра к перемещениям). Важнейшим фактором, ограничивающим возможность применения ГИ для измерения нанометровых перемещений поверхности, является чувствительность голографического интерферометра, оценка которой приведена ниже.

Принцип действия цифрового голографического интерферометра состоит в следующем. Излучение лазера делится на объектный пучок, освещающий объект, и опорный пучок, непосредственно поступающий на приемный сенсор цифровой видеокамеры. Объектный пучок освещает объект в направлении $\mathbf{k}_i$. Часть света, отраженная объектом в направлении $\mathbf{k}_v$, называемом «направление наблюдения», проходит через оптическую фокусирующую систему и формирует на приемном сенсоре камеры изображение объекта. Голограмма сфокусированного изображения формируется на ПЗС-матрице (ПЗС — приборы с зарядовой связью) цифровой камеры как результат интерференции между опорным и объектным пучками.

Пусть $R(x, y)$ — плоская опорная волна, а $U(x, y)$ — волна, исходящая

от объекта. Тогда интенсивность, зарегистрированная на ПЗС-матрице, может быть описана выражением [4]

$$I_H(x, y) = |R_H(x, y)|^2 + |U_H(x, y)|^2 + R_H(x, y)U_H^*(x, y) + R_H^*(x, y)U_H(x, y), \quad (1)$$

где «H» — индекс, обозначающий плоскость голограммы; «*» — индекс, обозначающий комплексное сопряжение. Интенсивность, описываемая уравнением (1), регистрируется на двухмерное электронное устройство, состоящее из рядов чувствительных ячеек-пикселей ($M \times N$ ячеек), имеющих размеры $\Delta x \times \Delta y$, что позволяет записать значение интенсивности в виде функции $I_H(m\Delta x, n\Delta y)$, где m и n — целые числа. Последние два члена уравнения (1) содержат информацию об амплитуде и фазе объектной волны. Эта информация может быть выделена с помощью пространственной фильтрации с использованием метода преобразования Фурье [2]. Путем применения преобразования Фурье к зарегистрированному массиву можно выделить и отфильтровать один из двух последних членов уравнения (1). Оба этих члена разделяются в Фурье-плоскости в результате небольшого наклона опорного пучка по отношению к объектному. После фильтрации и обратного преобразования Фурье получаем комплексную амплитуду объектного волнового фронта. Из полученной в цифровом виде комплексной амплитуды $U_H(m\Delta x, n\Delta y)$ может быть рассчитана фаза волнового фронта объектной волны:

$$\varphi_H(m\Delta x, n\Delta y) = \arctg \frac{\text{Im}[U_H(m\Delta x, n\Delta y)]}{\text{Re}[U_H(m\Delta x, n\Delta y)]}, \quad (2)$$

где Re и Im — действительная и мнимая часть комплексного числа соответственно.

Путем вычитания значений фаз объектного поля, рассчитанных для двух состояний объекта, можно получить значение разности фаз, которая позволяет рассчитать смещение точек объекта $\mathbf{u}$ в направлении $\mathbf{s}$, возникшее в результате приложения нагрузки, по формуле

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}, \quad (3)$$

где λ — длина волны излучения лазера; $\mathbf{s}$ — вектор чувствительности интерферометра, определяемый выражением $\mathbf{s} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_v$; $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_v$ — единичные векторы направления освещения и наблюдения соответственно.

Из выражения (3) следует, что максимальная чувствительность системы к перемещениям в направлении нормали к поверхности (которые имеют место в ПАВ), достигается при освещении и наблюдении по нормали ($|\mathbf{s}| = 2$). При этом каждая полоса на интерферограмме имеет цену $\lambda/2$ (где λ — длина

волны излучения лазера), чем и определяется базовая чувствительность интерферометра (для оптического диапазона — 350—200 нм на одну полосу). В случае, если перемещения поверхности не превышают значения $\lambda/2$, полосы на интерферограмме не образуются, но, несмотря на это, распределение фаз в объектных волнах для двух голограмм и их разность могут быть рассчитаны по информации, содержащейся в отдельных пикселях ПЗС-матрицы. Предельная чувствительность в рассматриваемом случае определяется минимальным смещением поверхности в направлении вектора чувствительности интерферометра, которая приводит к реакции измерительной системы.

Как следует из выражения (3) чувствительность собственно голографического метода обратно пропорциональна длине волны лазерного излучения, используемого для записи голограмм, которая известна с большой точностью (до ширины спектра, составляющей для голографических лазеров величину порядка десятков фм). Однако знание этого факта само по себе не позволяет судить о минимальном значении измеряемых перемещений.

При конкретной технической реализации голографической измерительной системы основным фактором, определяющим предельную чувствительность, является разрешающая способность измерительной системы, в которую входят ряд компонентов: регистрирующая ПЗС-матрица, платы компьютерной электроники и программное обеспечение. При использовании для регистрации и обработки голограмм цифровых устройств и программ 8-битового формата измерительная система в конечном итоге обеспечивает разбиение максимального значения смещений поверхности $W_{\max}$, рассчитанного из интерферограммы, на 256 градаций, и, таким образом, цена каждой градации составляет

$$\Delta W = \frac{W_{\max}}{256}. \quad (4)$$

Далее, исходная измерительная информация (поле перемещений) представляется в виде дискретно заданной функции двух переменных $W = F(m\Delta x, n\Delta y)$, где $\Delta x, \Delta y$ — размеры пикселя на изображении; m и n — порядковый номер пикселя в направлении соответствующих осей. При этом значение функции W неизменно в пределах площади каждого пикселя и кратно по величине ΔW . Из формулы (4) следует, что при уменьшении суммарного смещения объекта цена градации ΔW также уменьшается и достигает своего минимума в случае, когда на интерферограмме образуется одна полоса. Как было показано выше, при использовании оптической схемы интерферометра с нормальными направлениями освещения и наблюдения цена одной интерференционной полосы составляет $\lambda/2$. Исходя из этого цена градации или значение минимального смещения поверхности, которое приводит к реакции

системы (переход на соседнюю градацию), для этого случая может быть рассчитана по формуле

$$\Delta W_{\min} = \frac{0,5\lambda}{256}. \quad (5)$$

В связи с особенностями работы системы оцифровки данных, используемой в большинстве экспериментальных установок, при дальнейшем уменьшении суммарной величины смещений на интерферограмме (доли полосы) цена градации, рассчитанная из выражения (5), остается неизменной. Таким образом, смещения, которые по величине меньше данных расчетных значений, ни при каких условиях не приводят к реакции измерительной системы. Поэтому указанные величины могут рассматриваться в качестве максимальной предельной чувствительности измерительной системы для данной длины волны излучения лазера. Из формулы (5) следует, что теоретически предельная чувствительность метода при использовании для регистрации голограмм излучения ультрафиолетового диапазона составляет менее 1 нм. Однако выражение (1) не учитывает наличие спекл-шума, возникающего при отражении когерентного света от поверхности диффузноотражающих объектов. На практике предельная чувствительность может быть достигнута только при измерениях смещений объектов, имеющих зеркальную поверхность, при отражении от которой в объектной волне не образуется высокочастотная спекл-структура.

Временная разрешающая способность метода.

Другим важнейшим фактором, ограничивающим применение ГИ для исследования динамических процессов, является частота колебаний поверхности исследуемого объекта. В литературе приведены данные о применении цифровой ГИ для измерения колебаний на частотах до 100 кГц [5]. Сведения об использовании голографических методов для визуализации и измерения колебаний на более высоких частотах отсутствуют.

При получении интерферограммы вибрирующего объекта двухэкспозиционным методом осуществляется запись и интерферометрическое сравнение двух голограмм, одна из которых зарегистрирована в состоянии покоя, а вторая — после возбуждения колебаний в образце. При этом важнейшим параметром, определяющим контраст полос и саму возможность проведения измерений, является скважность k , определяемая как

$$k = \frac{T}{t}, \quad (6)$$

где T — период колебаний поверхности объекта; t — длительность экспозиции (продолжительность записи голограммы).

Известно, что для обеспечения возможности получения такой двухэкспозиционной интерферограммы колеблющейся поверхности при амплитудах колебаний на уровне длины волны лазерного излучения (и меньше) скважность должна иметь

значение не менее 10. При этом в случае стоячей волны экспозиция должна быть синхронизирована с моментом амплитудного отклонения вибрирующей поверхности [6].

В типовых голографических интерферометрах с лазером непрерывного излучения длительность экспонирования ПЗС-матрицы устанавливается программным способом и лежит в диапазоне 1/15—1/20000 с, т. е. $k = 10$ может быть обеспечена для частот колебаний, не превышающих 2 кГц. При использовании такой системы при частотах колебаний поверхности объекта, имеющих место в ПАВ (до 1 ГГц), скважность будет иметь значения много меньше единицы.

При $k \ll 1$ происходит усреднение интенсивности объектной волны за время экспонирования вибрирующего объекта. Сравнение такой голограммы с голограммой, зарегистрированной в состоянии покоя, приводит к образованию так называемой квазиби-нарной интерферограммы [7], по которой невозможно проводить визуализацию и измерение параметров колебаний с амплитудой меньше $\lambda/2$, так как на интерферограмме не образуется соответствующего градиента интенсивности.

Таким образом, из теоретических представлений можно сделать вывод, что типовой голографический интерферометр не позволяет проводить визуализацию и измерение параметров колебаний на частотах мегагерцового диапазона вследствие значительной длительности экспозиции. Для обеспечения необходимых значений скважности при частотах колебаний до 1 ГГц (период колебаний 1 нс) длительность экспозиции не должна превышать 100 пс.

Поперечная пространственная разрешающая способность. Исходя из того, что перемещения (деформации) поверхности объекта, вызванные ПАВ, приводят к образованию малых флуктуаций фазы отраженной световой волны в одном направлении, можно предположить, что интерферограмма колебаний поверхности образца будет представлять собой систему параллельных полос низкого контраста, перпендикулярных к направлению распространения ПАВ. В случае использования для записи голограмм оптической схемы с коэффициентом увеличения $1\times$, период градиента фазы на интерферограмме (шаг полос) будет равен длине волны ПАВ.

Поскольку голограммы регистрируют на ПЗС-матрицу, то единичным элементом разрешения в этом случае является пиксел ПЗС-матрицы, размер которого для типовых камер высокого разрешения составляет не менее 5 мкм.

Известно, что для обеспечения принципиальной возможности записи подобной структуры на ПЗС-матрицу интервал дискретизации (размер пиксела) должен быть как минимум в 2 раза меньше шага полос на интерферограмме [4].

Легко подсчитать, что при скорости звука в кристалле ниобата лития 4000 м/с это условие соблюдается вплоть до частоты ПАВ 400 МГц, при

которой на длину волны приходится 2 пиксела. При более высоких частотах условие Найквиста не выполняется. Кроме того, слишком малое количество пикселей, приходящееся на длину волны для частот ПАВ в области 10—400 МГц, очевидно, также недостаточно для получения гладкой огибающей поля виброперемещений, что является определяющим для измерений параметров волны (длины и амплитуды). Поэтому для измерения параметров высокочастотных ПАВ необходимо использовать увеличение изображения на входе ПЗС-матрицы.

Необходимо также отметить, что задача измерения поля вибропремещений в ПАВ является по своей сути противоречивой. Так, если для визуализации ПАВ на всей поверхности образца необходимо обеспечить максимально возможную зону обзора (минимальный коэффициент увеличения изображения), то для получения наибольшей точности измерения параметров ПАВ необходимо применять максимальное увеличение, что ведет к сужению области поверхности объекта, регистрируемого за одну экспозицию.

Для преодоления указанного противоречия и обеспечения максимальной универсальности измерительной установки может быть использована комбинированная двухступенчатая система увеличения изображения.

1. Оптическое увеличение изображения при записи голограмм на входе ПЗС-матрицы с регулируемым коэффициентом увеличения в диапазоне $2\times$ — $10\times$. Это позволит обеспечить, с одной стороны, визуализацию ПАВ на максимально возможном участке поверхности, а с другой — подготовить достаточно подробный массив информации для последующих измерений параметров ПАВ.

2. Компьютерное увеличение масштаба изображения с коэффициентом до 20 $\times$, позволяющее оператору после визуализации ПАВ выделить, увеличить и обработать интересующий фрагмент интерферограммы с получением максимально точных значений параметров (длины волны и амплитуды ПАВ) в интересующей области поверхности образца.

Методика проведения эксперимента

В качестве объекта исследований использовали макетный образец, представляющий собой пластину из ниобата лития размером $50 \times 50 \times 3$ мм³. Полировка поверхности — односторонняя. Возбуждение ПАВ в образце и контроль отклика осуществляли с помощью встречно-штырьевых преобразователей (**ВШП**) D1—D8, нанесенных на поверхность образца методом литографии. Эскиз образца представлен на рис. 1.

В качестве источника излучения в экспериментальной установке (рис. 2) использовали пикосекундный импульсный лазер с пассивной синхронизацией мод на алюмоиттриевом гранате. Резонатор задающего генератора 2 лазера выполнен по схеме вывода одиночного импульса длительностью 50 пс. Длина волны излучения основной гармоники — 1,063 мкм,

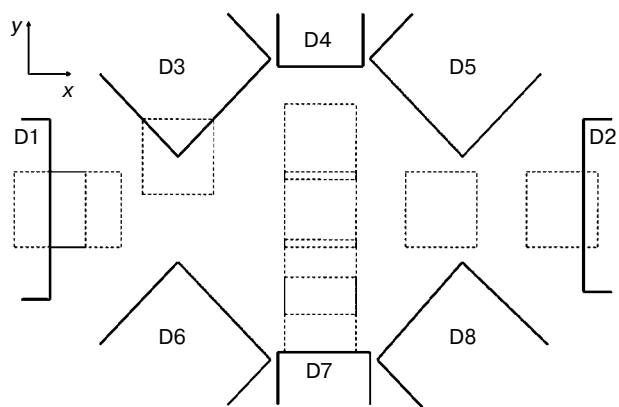


Рис. 1. Эскиз объекта измерений с указанием положения ВШП D1—D8.
Пунктиром обозначены зоны проведения измерений

диаметр пучка — 1,5 мм. Излучение задающего генератора усиливается в двухпроходном оптическом усилителе 3. На выходе усилителя энергия излучения в импульсе составляла 2—3 мДж. Диаметр пучка — 2 мм, длина когерентности — 3—5 м. Излучение с выхода усилителя 3 направляется на нелинейный кристалл калий титанил фосфата (**КТР**) 4 толщиной 2 мм, в котором излучение на длине волны 1,063 мкм с эффективностью 30 % преобразуется во вторую гармонику (0,532 мкм). Далее для получения третьей гармоники с длинной волны 0,354 мкм излучение подается на кристалл дигидрофосфата калия (**КДР**) 5 и светофильтр УФС 6, который отсекает

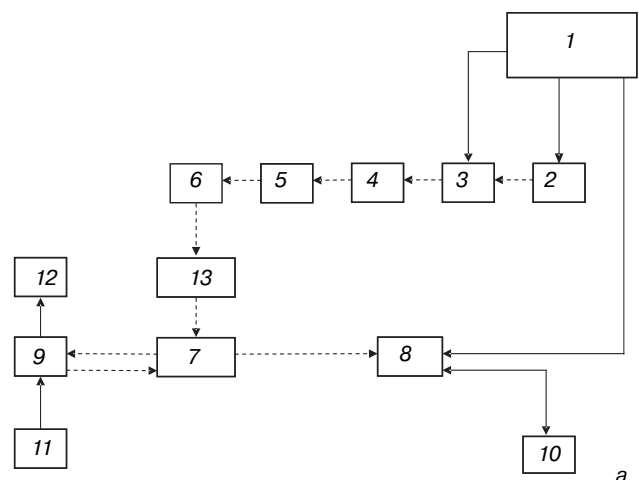


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки (а) и общий вид цифрового голографического интерферометра (б)

излучение на длинах волн 1,063 и 0,532 мкм. Затем излучение на длине волны 0,354 мкм с помощью коллиматора 13 преобразуется в параллельный пучок с регулируемым диаметром и подается в голографический интерферометр 7 и далее на исследуемый образец 9 и ПЗС-камеру 8. Синхронизация работы ПЗС-камеры с моментами излучения импульсов лазера осуществляется по сигналу, который приходит от блока накачки лазера 1 в момент начала поджига ламп накачки и запускает камеру в ждущем режиме. После экспонирования кадр запоминается на установленное время. Работа ПЗС-камеры контролируется управляющим компьютером 10, который снабжен специальным программным обеспечением для записи голограмм, расчета и расшифровки цифровых голографических интерферограмм. Возбуждение ПАВ в образце осуществляли с помощью генератора 11, контроль наличия ПАВ и выбор резонансной частоты — с помощью осциллографа 12. Сплошными стрелками на рис. 2 обозначены электрические связи, пунктирными — оптические.

Измерения проводили в следующей последовательности.

1. **Сборка и настройка измерительной установки.** Параметры оптической схемы подбирали экспериментально до достижения оптимальных условий записи голограмм. Возбуждение ПАВ осуществляли путем подачи электрического сигнала от высокочастотного генератора на ВШП D1. Настройку на резонанс проводили по максимальному значению сигнала на экране осциллографа, подключенного к ВШП D2. Измеренное значение резонансной частоты составило $f_0 = 17$ МГц. Измерения проводили с использованием стандартных приборов (осциллограф Tektronix TDS 303 2B, генератор ГЗ-19А и Г-102А).

2. **Запись голограмм образца.** В состоянии покоя (без нагрузки) запись голограмм осуществляли с использованием импульсного лазера с длительностью импульса 50 пс на длине волны излучения $\lambda_3 = 0,354$ мкм. Последующую запись серии голограмм в состоянии возбуждения на резонансной частоте выполняли с интервалом между экспозициями 5—30 с. Голограммы образца в нагруженном состоянии для каждой зоны измерений (см. рис. 1) записывали при возбуждении на резонансной частоте при напряжении 10—15 В в двух режимах:

- контакты ВШП D2—D8 замкнуты накоротко (режим КЗ);
- согласующая нагрузка на ВШП D2—D8 — 50 Ом.

С целью получения интерферограмм во всех зонах измерений, указанных на рис. 1, образец после записи каждой серии голограмм для выбранной зоны последовательно смещался в своей плоскости с помощью прецизионной двухкоординатной подвижки, после чего осуществляли запись голограмм следующей зоны.

3. **Получение и количественная расшифровка (анализ) цифровых двухэкспозиционных голографиче-**

ских интерферограмм. Интерферограммы получали посредством специализированной компьютерной программы обработки голограмм, осуществляющей интерферометрическое «сравнение» двух голограмм с последующим расчетом полей перемещений. При этом из двух голограмм сравнения одна — голограмма объекта в состоянии покоя, другая — в состоянии возбуждения.

4. **Наложение интерферограмм на соответствующие зоны поверхности образца** (рис. 3) с целью анализа общей картины распространения ПАВ по поверхности образца.

Экспериментальные результаты

На рис. 3 показан конечный результат визуализации ПАВ, полученный путем обработки серии интерферограмм при увеличении системы $2,7\times$ (размер зоны записи $3,25 \times 3,25$ мм²) и позволяющий судить о характере распространения ПАВ по всей поверхности образца. Из анализа представленных результатов можно сделать следующие выводы:

- ПАВ распространяются в ограниченной зоне, представляющей участок поверхности образца в виде полосы протяженностью от ВШП D1 до ВШП D2, ширина которой примерно равна ширине расстояния («горла») между крайними точками ВШП D3—D6;
- волновой фронт ПАВ является плоским и остается параллельным выходной кромке возбуждающего ВШП D1 на всем протяжении, вплоть до входной кромки ВШП D2;
- методика сканирования поверхности образца, при которой перемещение образца от зоны к зоне осуществляется с помощью двухкоординатной подвижки, обеспечивает принципиальную возможность визуализации и измерения параметров ПАВ по всей поверхности изделия путем «стыковки» интерферограмм.

С целью проверки возможности увеличения зоны обзора за один цикл регистрации и, как следствие, снижения количества циклов записи, необходимых для визуализации всей поверхности образца, была проведена экспериментальная съемка центральной части образца в масштабе 1,5 : 1. При этом раз-

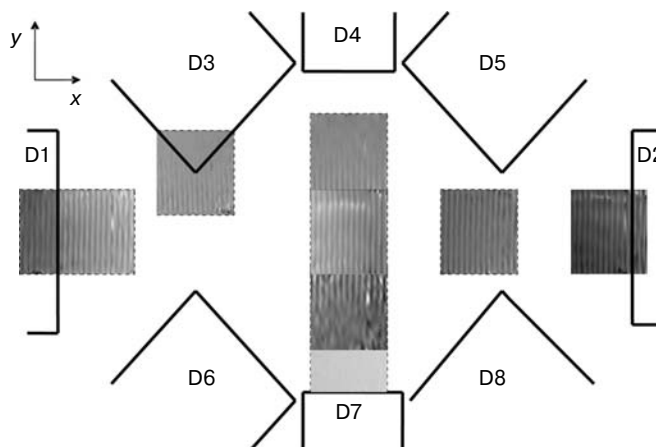


Рис. 3. Визуализация ПАВ на поверхности образца

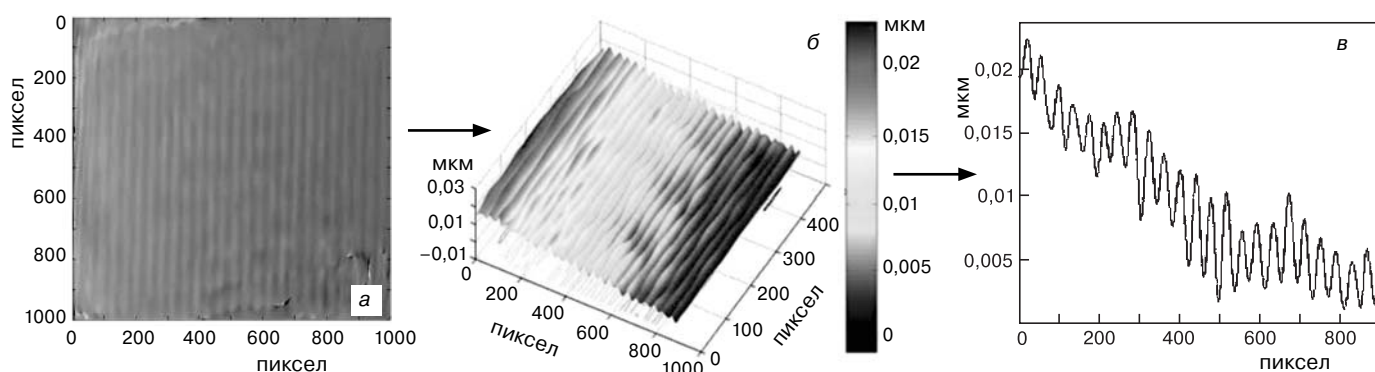


Рис. 4. Визуализация ПАВ в центральной зоне на фоне термических деформаций:

a — интерферограмма; *б* — восстановленное поле перемещений; *в* — вертикальное сечение поля перемещений в плоскости волнового вектора (*a*, *б* — увеличение $1,5\times$ (1000×1000 пикселей по горизонтальным осям соответствуют $6\times 6\text{ мм}^2$); *б*, *в* — по вертикальной оси смещение поверхности в мкм)

мер одновременно регистрируемой сцены составил $6\times 6\text{ мм}^2$. Полученные интерферограммы показали, что пространственное разрешение ПЗС-матрицы обеспечивает четкую визуализацию ПАВ при этом увеличении на заданной частоте колебаний. Для проверки качества записи была также выполнена количественная расшифровка интерферограмм, в ходе которой выявлено наличие наклона поверхности как целого вследствие термического расширения образца (рис. 4) и измерены основные параметры ПАВ. Измеренные значения хорошо согласуются с расчетными (рис. 5).

Для определения характера ПАВ («стоячая» — «бегущая») выполнено сравнение функций перемещений одного и того же участка поверхности образца, рассчитанных по интерферограммам, зарегистриро-

ванным в различные произвольные моменты времени. При этом в случае стоячей волны расположение пучностей (максимумов функции перемещений) на поверхности образца должно оставаться неизменным во времени. Результат такого сравнения для возбуждения в режиме КЗ свидетельствует о наличии стоячей волны (рис. 6). На графиках рис. 6 видно, что в моменты регистрации смещения поверхности, вызванные ПАВ, находятся в противофазе, но местоположение пучностей остается неизменным, что свидетельствует о наличии стоячей волны.

Заключение

С помощью экспериментов по визуализации и измерению параметров высокочастотных акустиче-

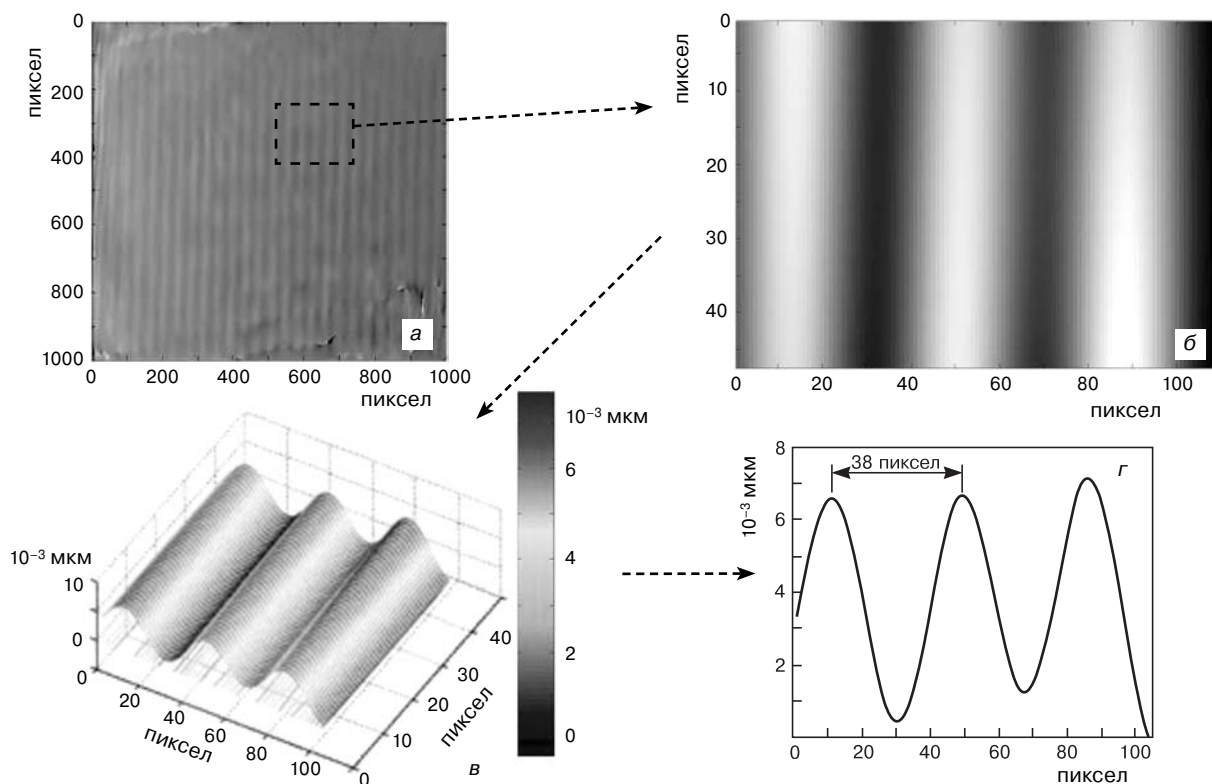


Рис. 5. Результаты измерения параметров ПАВ в центральной зоне при возбуждении от ВШП D1 на частоте 17 МГц в режиме КЗ: *a* — интерферограмма; *б* — цифровое увеличение выделенной на интерферограмме (*a*) области; *в* — восстановленное поле перемещений; *г* — вертикальное сечение поля перемещений в направлении волнового вектора.

Увеличение — $1,5\times$ (цена пиксела при составляет 6 мкм). Длина ПАВ — 38 пикселей $\times 6\text{ мкм} = 240\text{ мкм}$, амплитуда ПАВ 3 — 3,5 нм

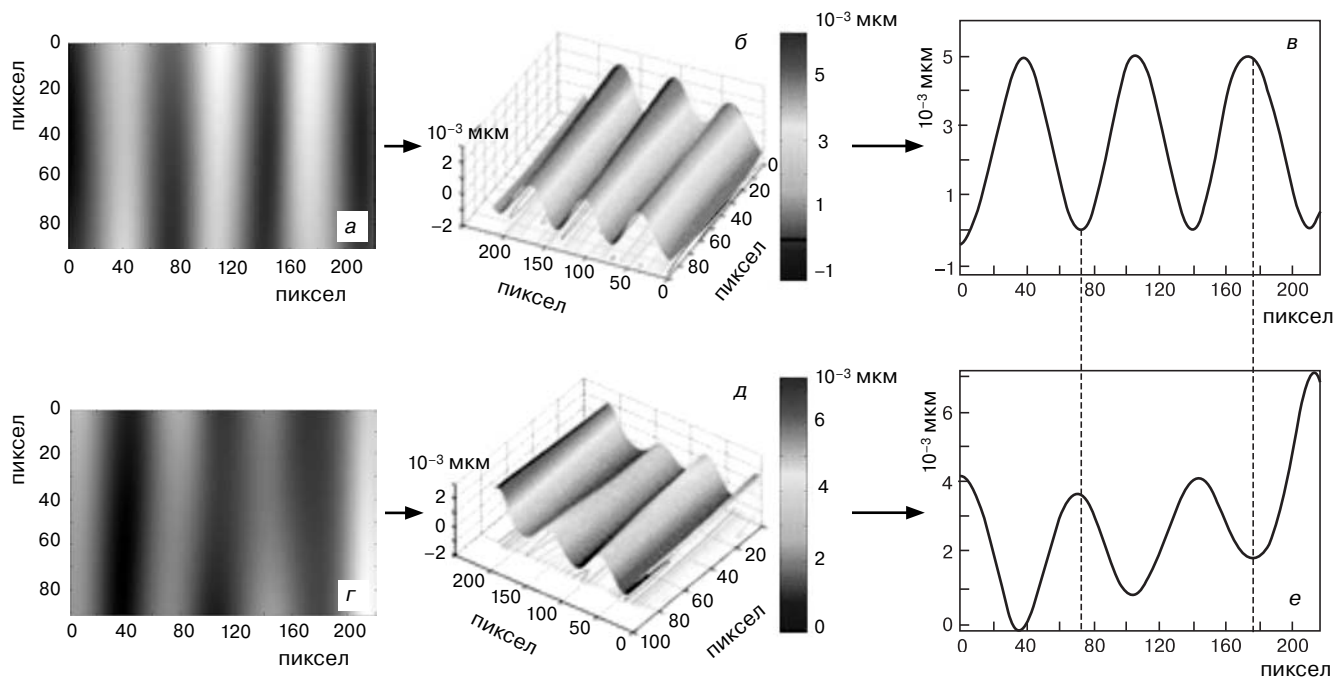


Рис. 6. Проверка характера ПАВ в режиме КЗ путем сравнения функции перемещений поверхности для одного и того же участка образца в различные произвольные моменты времени: а, г — интерферограммы; б, д — восстановленное поле перемещений; в, е — вертикальное сечение восстановленного поля перемещений. Момент регистрации, соответствующий верхнему ряду рисунков, отличается от момента регистрации нижнего ряда на случайную величину

ских волн в кристалле ниобата лития, выполненных методом цифровой ГИ показано, что при принятии специальных мер этот метод обеспечивает следующие показатели:

- чувствительность к перемещениям на уровне менее 1 нм;
- временную разрешающую способность, обеспечивающую измерение быстропотекающих деформаций на частотах как минимум до десятков МГц (потенциально до 5 ГГц);
- пространственную разрешающую способность, позволяющую проводить измерения на микроплощадках размером порядка десятков микрометров (в экспериментах — $50 \times 50 \text{ мкм}^2$).

Выявлено, что указанные значения предельных характеристик метода цифровой ГИ намного превосходят общепринятые в традиционной ГИ границы применимости метода.

Показано, что полученные экспериментально значения предельных характеристик чувствительности и разрешающей способности метода цифровой ГИ могут быть существенно улучшены путем принятия дополнительных мер. В частности, для улучшения предельной чувствительности за счет использования для регистрации цифровых голограмм лазеров УФ-диапазона; а также камер и программного обеспечения, позволяющих при оцифровке изображений получить большее число градаций. А для повышения временной разрешающей способности можно использовать импульсные лазеры фемтосекундного диапазона. С точки зрения улучшения пространственной разрешающей способности можно применять для записи голограмм ПЗС-матриц

с большим количеством и меньшими размерами пикселей.

На основании результатов исследования можно утверждать, что цифровая ГИ является перспективным когерентно-оптическим методом измерения параметров высокочастотных ПАВ. Полученные авторами результаты могут быть положены в основу создания промышленной технологии и ряда измерительных приборов, которые обеспечат уникальные возможности при решении широкого круга задач в области разработки электронных компонентов на ПАВ.

Библиографический список:

1. **Комоцкий, В. А.** Измерение отражений поверхностных акустических волн от периодической структуры методом лазерного зондирования / В. А. Комоцкий, С. М. Окоп // Вестник РУДН. Сер. Физика. – 2002. – Т. 10, № 1. – С. 144–147.
2. **Долбищенко, В. В.** Обобщенная структура аппаратных средств измерения параметров поверхностных акустических волн / В. В. Долбищенко, Е. В. Деркаченко, В. В. Данилов // Матер. Междунар. научно-практ. конф. «Современные информационные и электронные технологии». – Одесса, 2005. – С. 274.
3. **Бирюков, Д. Ю.** Применение лазерной интерферометрии для бесконтактного измерения скорости волн Рэлея в оптическом стекле / Д. Ю. Бирюков, А. П. Владимиров, П. С. Еремич, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортков, А. А. Митрохин // XVII Российская научно-технич. конф. «Неразрушающий контроль и диагностика» – Екатеринбург : Урал, 2005.
4. **Schnars, U.** Digital holography / U. Schnars, W. Jüpter – Springer, 2005. – 164 p.
5. **Deason, V. A.** Imaging of acoustic waves in sand / V. A. Deason, K. L. Telchow, S. Watson. – Idaho Falls (US), 2003. Preprint. INEEL/CON-03-00022, August, 2003. – P. 8.
6. **Островский, Ю. И.** Голографическая интерферометрия / Ю. И. Островский, М. М. Бутусов, Г. В. Островская. – М. : Наука, 1977.
7. **Borza, D.** Vibration amplitude field estimation based on high-resolution time-averaged interferograms / D. Borza // Proc. of SPIE. – 2006. – V. 6341. – P. 6341241-6.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592

МОНТЕ—КАРЛО—МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ В ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

© 2011 г. А. Н. Карпов, Е. А. Михантьев*, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц
Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
*Новосибирский государственный технический университет

Изучен процесс формирования нанокластеров кремния при отжиге одиночных слоев состава SiO и слоистых структур SiO_2 — SiO — SiO_2 и осаждении кремния на поверхность диоксида кремния. Предложена кинетическая Монте—Карло—модель формирования нанокластеров кремния при высокотемпературном отжиге слоев SiO_x нестехиометрического состава, учитывающая процессы образования и распада монооксида кремния. Установлено, что при отжиге слоистых структур SiO_2 — SiO — SiO_2 на размеры нанокластеров, помимо температуры и длительности отжига, влияла и толщина слоя SiO . С помощью моделирования показано, что важную роль в процессе формирования нанокластеров играет газообразный монооксид кремния, образующийся в системе Si — SiO_2 при высоких температурах. Монооксид определяет и особенности формирования 3D-островков кремния при осаждении кремния на поверхность диоксида кремния.

Ключевые слова: нанокластеры кремния, Si/SiO_2 , моделирование, метод Монте—Карло.

Введение

Интерес к нанокластерам кремния (**Si-нк**), покрытым оксидной оболочкой, обусловлен их применением в современной опто- и нанoeлектронике. К настоящему времени показано, что на их основе могут быть созданы светоизлучающие приборы для кремниевой фотоники [1] (например кремниевый лазер [2]), так как эти кластеры обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра [3], а Si-нк, внедренные в SiO_2 , могут быть использованы для замены монокристаллических затворов во флэш-памяти [4]. Обсуждалась и потенциальная возможность создания одноэлектронных и спинтронных приборов на основе Si-нк [5]. Для получения таких структур используют различные технологии: ионную имплантацию кремния в SiO_2 [6, 7], химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное плазмой [8], совместное плазменное распыление кремния и диоксида кремния из разных источников с последующим высокотемпературным отжигом [9, 10]. Высокотемпературный отжиг способствует разделению фаз в смеси SiO_x , при этом размер Si-кластеров определяется температурой и длительностью отжига, а также степе-

нью нестехиометрии (значением x) [9, 11]. При высокотемпературном отжиге слоев нестехиометрического состава наряду с процессом диффузии атомов кислорода и кремния происходит образование монооксида кремния [7, 12, 13]. Образование заметной концентрации газообразного монооксида кремния происходит, начиная только с некоторых температур. Процессы образования, распада и диффузии SiO могут играть важную роль и при формировании Si-нк, в процессе разделения фаз при высоких температурах [14]. Известно, что диффузионный перенос кремния не является единственным механизмом переноса кремния в Si — SiO_2 -структурах [12]. При высокотемпературном отжиге исходно аморфной пленки SiO_x происходит разделение фаз на Si-кластеры и матрицу SiO_2 . Эксперименты показали, что формирование Si-нк происходит только при определенной доле избыточного кремния в SiO_x -смеси [11]. Легче всего Si-нк формируются в смеси с $x = 1$. Для практического применения обычно требуются кластеры определенного диаметра с малым разбросом по размерам. Был предложен способ формирования массива Si-нк в матрице SiO_2 , позволяющий получать

кластеры заданного размера [15—17]. В работах [16, 17] Si-нк формировали в результате отжига структур, представляющих собой последовательность чередующихся слоев SiO и SiO₂. В таких структурах наблюдали высокую интенсивность люминесценции в видимой и ИК-областях спектра благодаря уменьшению дисперсии в распределении кластеров по размерам. Недавно был предложен новый метод получения Si-нк, обладающих заметной фотолюминесценцией, — непосредственное осаждение кремния на слой диоксида кремния [18, 19].

Для изучения электронной структуры Si-нк и атомарных процессов, приводящих к их формированию, обычно используют методы *ab initio* и молекулярной динамики [20—24]. Так, в работе [21] было показано что кластеры, состоящие из молекул SiO, могут преобразовываться, выделяя кремниевое ядро внутри оксидной оболочки. Это подтверждает возможность механизма собирания Si-нк, связанного с возникновением подвижных комплексов SiO в процессе высокотемпературных отжигов. Однако методы *ab initio* непригодны при изучении реальных технологических процессов, так как они рассматривают относительно небольшое число частиц и малое время. На этом фоне большим преимуществом обладают решеточные Монте—Карло-модели, так как размеры моделируемых объектов и рассматриваемое время процессов в решеточных моделях оказываются сопоставимы с экспериментальными. Ранее было предложено использовать решеточную модель Монте—Карло для изучения отжига тонких слоев диоксида кремния [25]. В работе [25] формирование Si-нк происходило только за счет диффузионного перемещения атомов кремния и кислорода. Однако при отжиге слоев SiO_x не удалось только за счет диффузионного переноса атомов кремния получить компактные Si-кластеры, имеющие сплошную границу с матрицей SiO₂. Экспериментально было показано, что Si-нк внутри имеют кремниевое ядро, а снаружи покрыты оболочкой субоксидов [26].

Ниже рассмотрены результаты исследования процесса формирования Si-нк при отжиге слоев SiO_x методом Монте—Карло с учетом дополнительного механизма переноса кремния в слоях диоксида кремния — за счет диффузии частиц SiO, существующих в слоях нестехиометрического состава при высоких температурах.

Монте—Карло-модель

Моделирование осуществляли с помощью вычислительного комплекса SilSim3D [27], разработанного для исследования атомарных процессов, происходящих в трехмерном поверхностном слое на кристаллической подложке с алмазоподобной структурой различного химического состава. В модели использован модернизированный алгоритм с планированием событий [27], позволяющий проводить расчеты в многокомпонентной системе, со-

держащей более 10⁷ частиц. В модельной системе задается состав, тип кристаллической структуры и ориентация подложки, морфология исходного слоя и возможные элементарные события. В роли элементарных событий могут выступать: адсорбции, десорбции, диффузии, химические реакции. Вероятность любого события определяется выражением $p = k \exp(-E_i/k_B T)$, где k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; E_i — энергия активации процесса; k — коэффициент, для диффузии был принят равным частоте Дебая, а для химических реакций являлся подгоночным параметром.

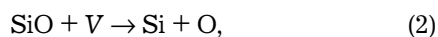
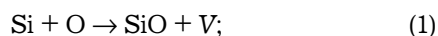
При моделировании системы Si—SiO₂ исходили из того, что основной элемент любой формы диоксида кремния — тетраэдр SiO₄ — вписывается в алмазоподобную решетку. Использование частично заполненной алмазоподобной сетки для моделирования аморфного слоя SiO₂ позволило организовать правильный ближний порядок, соответствующий матрице SiO₂. В диоксиде кремния каждый атом кремния находится в центре тетраэдра SiO₄, т. е. соседствует с четырьмя атомами кислорода. Соседние тетраэдры имеют общий угловой атом кислорода, ближайшие соседи которого — два атома кремния, т. е. кремний является четырехвалентным, а кислород — двухвалентным. На алмазной сетке любой атом может иметь четырех соседей, однако, в модели, благодаря специальному выбору энергетических параметров, кислород оказывается двухвалентным.

Наиболее частым событием в модели является диффузионный скачок атома на соседние свободные места в решетке в пределах трех координационных сфер. Вероятность диффузионного скачка определяется энергией активации диффузии E_{diff} , вычисляемой в зависимости от окружения атома как на исходном месте, так и на месте прибытия. Отрыв частицы от поверхности и ее переход в газовую фазу представляет собой частный случай диффузионного шага, когда в первой координационной сфере узла, в который встраивается атом, нет ни одного атома. Дополнительный энергетический барьер, который необходимо преодолеть атому для отрыва, E_{sub_i} , где i — индекс сорта атома. Энергия десорбции частицы i -го сорта $E_{des_i} = E_{sub_i} + \sum E_{ik}$. В модели введены реакции образования (Si + O → SiO) и распада (SiO → Si + O) монооксида кремния. Предусмотрена возможность задавать различные энергии активации в зависимости от окружения атомов, вступающих в реакцию. Были заданы энергии связи между различными сортами атомов E_{ij} , энергии сублимации каждого материала E_{sub_i} и энергии активации химических реакций. Каждая i -я химическая реакция в модели характеризуется константой скорости реакции $k_i = k_{0_i} \exp(-E_{r_i}/kT)$, которая, в свою очередь, определяется энергией активации E_{r_i} .

Энергетические параметры определяют физико-химическую природу моделируемой системы.

От выбора энергетических параметров зависит не только состав моделируемой системы, но и время расчетов и скорость преобразований, происходящих в модельном слое. При моделировании отжига слоев SiO_x использовали трехкомпонентную систему: Si, O, SiO. Опираясь на литературные данные [28, 29], были выбраны следующие значения энергии одиночных связей: $E_{\text{Si-Si}} = 1,1$ эВ, $E_{\text{Si-O}} = 2,5$ эВ, $E_{\text{O-O}} = 0,6$ эВ. Энергия связи SiO составляла 1,4 эВ при любом числе соседей, что при энергии сублимации $E_{\text{sub},3} = 0,2$ эВ соответствовало энергии десорбции SiO, равной 1,6 эВ. Двухвалентность атомов кислорода обеспечивалась ослаблением эффективной энергии связи кислорода в конфигурации с неправильной координацией. Разницы между трех- и четырехкоординированными конфигурациями кислорода не делалось: их эффективные энергии связей составляли 1,5 эВ. Кроме того, выражение для вычисления энергии активации диффузионного скачка $E_{\text{diff}}(a \rightarrow b)$ для атома сорта k , покидающего место «а» и переходящего на место «b», помимо обычной суммы энергии связей E_{ik} атома сорта k на месте «а» с ближайшими соседями различных сортов, содержало энергетические добавки ΔE_{ik} . Значения параметров ΔE_{ik} подбирали так, что атом стремился находиться на решеточном месте с «правильным» окружением, а блуждающий атом либо не стремился попадать в «неправильные» места, либо быстро их покидал. Численные значения ΔE_{ik} составляли доли эВ.

В существующих на настоящий момент экспериментальных работах не содержится полного набора необходимых для моделирования энергетических параметров. Особенные трудности представляет выбор параметров химических реакций:



где V — пустое соседнее решеточное место (вакансия). Соотношения между энергиями активации об-

разования и распада SiO выбирали на основании результатов термодинамических расчетов температурной зависимости давлений газообразного монооксида кремния при высокотемпературных нагревах смеси твердых фаз кремния и диоксида кремния в соотношении 1 : 1 и 1 : 2 [30]. При выборе значений энергии активации химических реакций учитывали также результаты экспериментальных работ по осаждению кремния на поверхность кислородом [31].

Представленные в данной работе результаты моделирования соответствовали значениям энергий активации химических реакций: $E_{r1} = 3,7 \div 8,2$ эВ (реакции образования SiO) и $E_{r2} = 2,0 \div 3,2$ эВ (реакции распада SiO) в зависимости от окружения атомов, вступающих в реакцию.

Результаты моделирования

Отжиг слоев SiO. Моделируемая система представляла собой смесь атомов кремния и кислорода в соотношении 1 : 1, случайным образом расположенных в узлах алмазоподобной кристаллической решетки, при этом 30 % атомных мест оставались свободными. Вдоль двух латеральных направлений (x, y) ставились циклические граничные условия. По третьему «вертикальному» направлению (z) систему ограничивали с обеих сторон отражающими стенками. Такие стенки необходимы для определения равновесного давления монооксида кремния, образующегося при высокотемпературном отжиге. При каждой температуре длительность отжига соответствовала времени, необходимому для установления равновесного давления SiO в системе. Давление газообразных молекул монооксида определяли через температуру и число ударов частиц SiO о стенки в единицу времени на единицу площади. Для расчета оказываемого давления (в Па) использовали форму-

лу $P = \alpha \frac{N\sqrt{T}}{St}$, где N — число ударов молекул SiO за

время t о поверхность крышек площадью S ; α — численный коэффициент.

На рис. 1 представлена температурная зависимость давления SiO при отжиге смеси для состава SiO. Наклон кривой $P_{\text{SiO}}(1/T)$ соответствует некоторой энергии активации E_{act} . В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны. Отсюда следует, что при заданной температуре относительная концентрация SiO в слое определяется только разницей между энергиями активации реакций и отношением предэкспоненциальных множителей для прямой и обратной реакций. Давление же определяется лишь теми частицами, которым удалось, преодолев барьер на десорбцию, перейти из слоя SiO в газообразное состояние и достичь отражающих стенок, т. е. энергия активации на рис. 1 зависит от разности энергии активации образования и распада SiO и энергии десорбции:

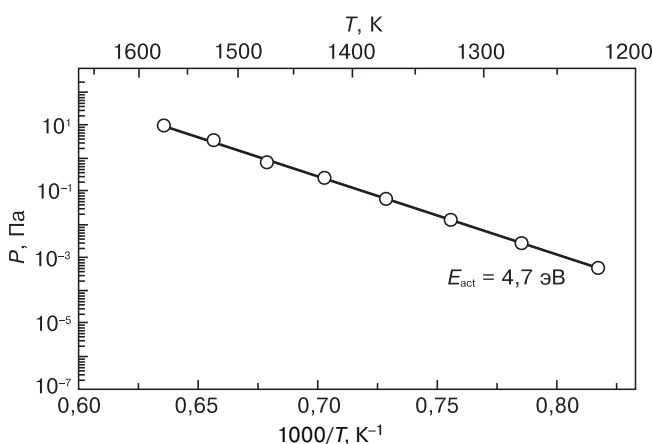


Рис. 1. Зависимость равновесного давления SiO от температуры при отжиге смеси атомов кремния и кислорода в соотношении 1 : 1



Рис. 2. Сечение исходной модельной системы до отжига (а) и фрагменты сечения модельной системы после 12 с отжига при $T = 1373$ К (б, в): а — слой размером $60 \times 60 \times 70$ атомных мест в камере с отражающими стенками; б — вид сбоку; в — вид сверху. Черным цветом отмечены атомы кремния, серым — кислорода

$$E_{\text{act}} \approx E_{\text{r,обп}}(\text{SiO}) - E_{\text{r,расп}}(\text{SiO}) + E_{\text{des}}(\text{SiO}),$$

где $E_{\text{des}}(\text{SiO}) = E_{\text{diff}}(\text{SiO}) + E_{\text{sub}}(\text{SiO})$. Наклон кривой $P_{\text{SiO}}(1/T)$ при отжиге смеси состава SiO оказался гораздо больше, чем наклон для температурной зависимости равновесного давления SiO, полученный в термодинамических расчетах (3,53 эВ [30]) и определенный в экспериментах по переходу твердой фазы SiO в газообразную (3,56 эВ [32]). Энергия активации, определенная из рис. 1, оказалась равной 4,7 эВ. Полученный результат можно объяснить тем, что к моменту, когда устанавливается равновесное давление в системе, происходит разделение фаз, и слой состава SiO представляет собой не случайную смесь частиц SiO₂ и Si, а отдельные кластеры кремния в матрице SiO₂. В этом случае наклон зависимости $P_{\text{SiO}}(1/T)$ должен быть ближе к зависимости давления SiO при отжиге смеси состава SiO₂. Термодинамические расчеты температурной зависимости давления монооксида кремния при отжиге смеси состава SiO₂ дают наклон, соответствующий 5,9 эВ [30], несколько больший, чем на кривой на рис. 1. Вычислительный эксперимент по отжигу слоев со смесью атомов Si в O в соотношении 1 : 2 (состав SiO₂) дал значение $E_{\text{act}} = 5$ эВ. При отжиге слоев SiO давление монооксида кремния в начальный момент времени заметно превышает равновесное значение, так как начальное состояние системы представляет собой случайную смесь атомов кремния и кислорода, и на начальном этапе отжига происходит активное образование молекул SiO. Со временем избыточный монооксид кремния распадается в устойчивые конфигурации, и его концентрация снижается. В процессе отжига абсолютное значение давления SiO продолжает слегка уменьшаться, даже после разделения фаз, так как концентрация SiO пропорциональна суммарной площади контакта кластеров кремния с диоксидом кремния, а кластеры продолжают укрупняться со временем отжига. Разделение фаз контролировали по доле кремния, находящегося в составе тетраэдров SiO₄ (γ_{Si}) или Si-нк (β_{Si}), и доле кислорода, имеющего двух соседей кремния (γ_{O}). Типичные значения этих параметров после разделения фаз составляют: $\gamma_{\text{Si}} = 0,4$, $\beta_{\text{Si}} = 0,4$, $\gamma_{\text{O}} = 0,8$.

На рис. 2 показаны сечения модельной системы до отжига и после установления равновесного давления SiO. Из рис. 2 видно, что кластеры кремния частично покрыты оксидной оболочкой и имеют заметный разброс по размерам. Были получены зависимости среднего размера кластеров от температуры и длительности отжига (рис. 3). Рассматривали два случая:

– отсутствие химических реакций в модельной системе, т. е. собирание кремния в кластеры происходило только за счет диффузионного переноса кремния;

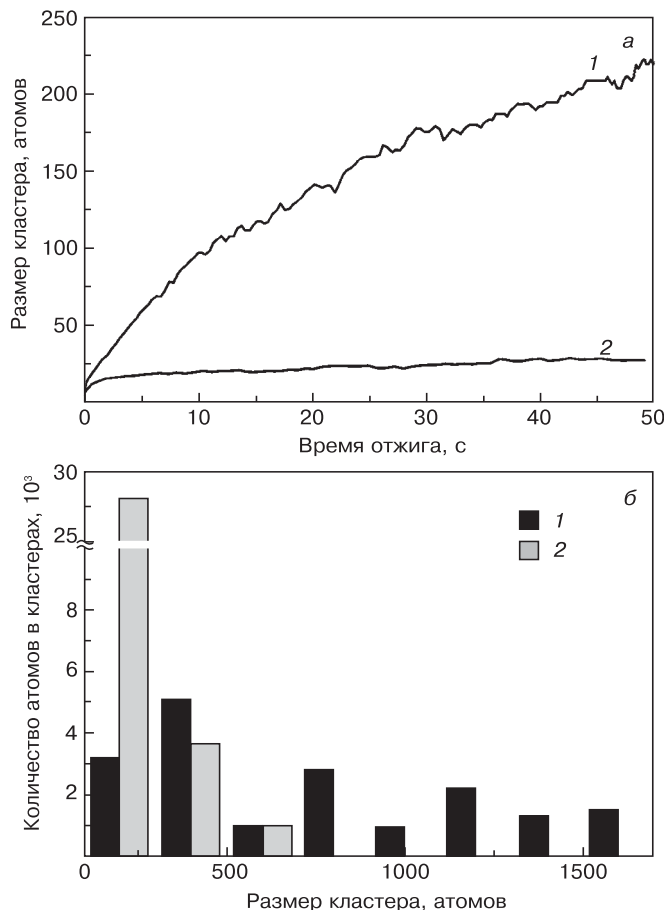


Рис. 3. Зависимость среднего размера кластера от времени отжига при $T = 1173$ К (а) и гистограмма распределения кластеров по размерам после отжига при $T = 1173$ К в течение 50 с (б): 1 — с учетом образования SiO; 2 — без учета образования SiO

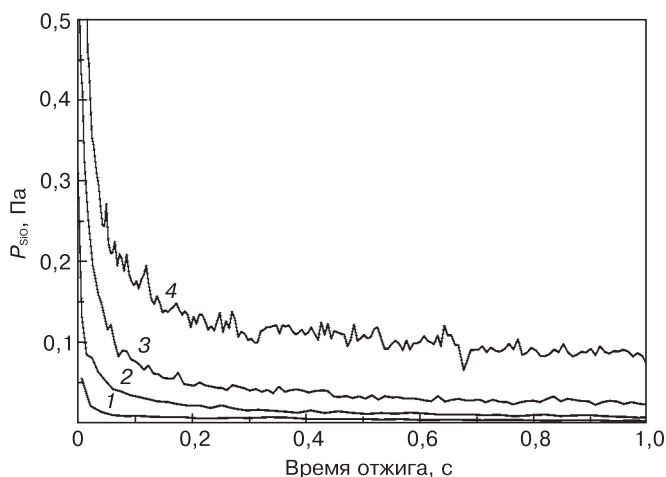


Рис. 4. Зависимость равновесного давления SiO от времени отжига при разных температурах T , K:
1 — 1223; 2 — 1273; 3 — 1323; 4 — 1373

— наличие реакций образования и распада монооксида кремния, когда дополнительный перенос кремния в кластеры происходил с помощью диффузии SiO.

Во втором случае средний размер кластеров больше (см. рис. 3), так как кластеры малых размеров почти отсутствуют, а сам процесс собирания кремния в кластеры ускоряется. Однако присутствие подвижных частиц SiO при высоких температурах заметно замедляет время счета. На рис. 4 показана зависимость давления, образуемого газообразным монооксидом кремния на стенки камеры, для четы-

рех различных температур. На одинаковый момент времени с повышением температуры давление также увеличивается (см. рис. 4).

Отжиг структур $\text{SiO}_2\text{—SiO—SiO}_2$. Исследовали отжиг структур, представляющих собой чередующиеся слои составов SiO_2 и SiO. Моделируемая структура — это два слоя идеального диоксида кремния, между которыми был заключен слой состава SiO. В процессе отжига происходило собирание кремния в кластеры. Однако максимальные размеры кластеров определялись уже не только температурой и временем отжига, но и толщиной слоев SiO. Образовавшиеся кластеры находились в области, соответствующей слою SiO до отжига, и имели размеры, не превосходящие толщину этого слоя (рис. 5). При низких температурах и больших толщинах слоев SiO размер кластера ограничен главным образом температурой отжига, а при высоких температурах и малых толщинах слоев нестехиометрического состава — их толщиной.

Осаждение кремния на поверхность диоксида кремния. Ниже представлены результаты моделирования осаждения кремния на поверхность диоксида кремния при разных температурах и потоках кремния. На рис. 6 показаны фрагменты сечения структуры, отвечающие травлению SiO_2 и росту кремниевой пленки в зависимости от соотношения температуры подложки T и скорости осаждения кремния V . Из рис. 6 видно, что рост пленки Si на поверхности SiO_2 идет не послойно, а за счет разрас-

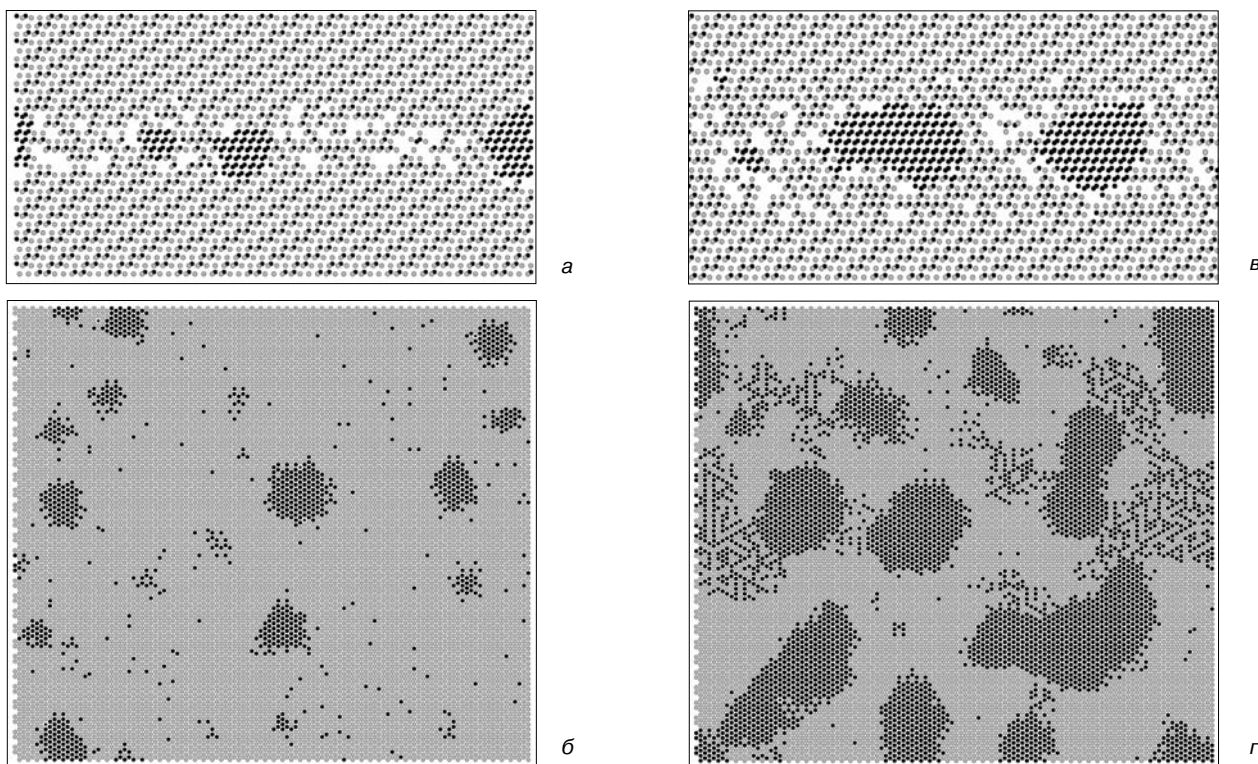


Рис. 5. Фрагменты сечений модельной системы $\text{SiO}_2\text{—SiO—SiO}_2$ после отжига в течение 1 с при $T = 1373$ K для слоя SiO толщиной 1,6 нм (а, б) и 4,6 нм (в, г):

а, в — вид сбоку; б, г — вид сверху.

Черным цветом отмечены атомы кремния, серым — кислорода

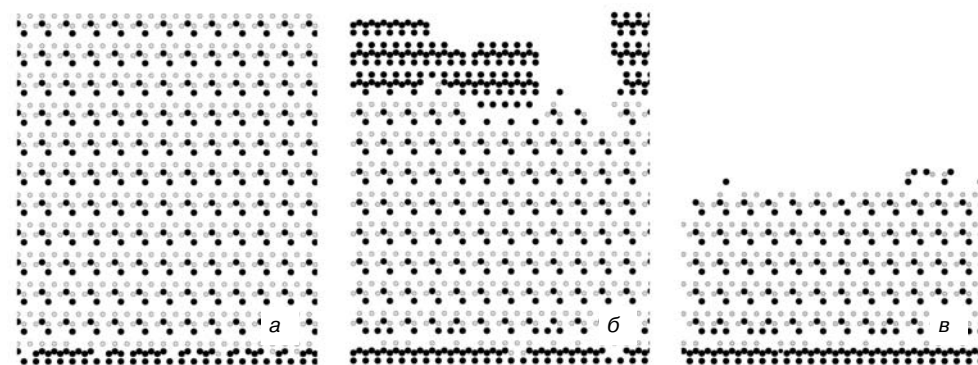


Рис. 6. Фрагменты сечений модельной структуры при $T = 1250$ K, соответствующие росту слоя Si и травлению подложки при осаждении кремния на поверхность диоксида кремния: а — исходная подложка SiO_2 ; б — после осаждения Si в течение 5 с при $V = 2$ MC/c; в — в течение 10 с при $V = 0,7$ MC/c. Черным цветом отмечены атомы кремния, серым — кислорода

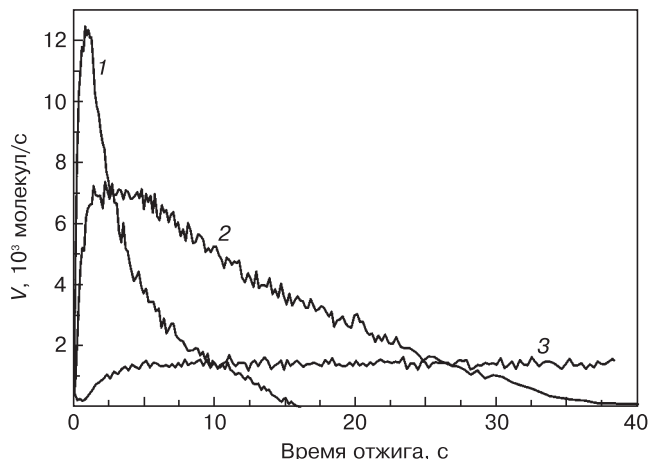


Рис. 7. Скорость десорбции SiO в зависимости от времени отжига при $T = 1250$ K и разных скоростях осаждения V , MC/c: 1 — 2; 2 — 1; 3 — 0,7

тания трехмерных островков кремния. Результаты моделирования качественно соответствуют экспериментальной V — T -кривой в работе [27], отделяющей область травления подложки от области роста пленки. Следует отметить, что при зарождении островков Si происходит образование монооксида кремния, и рост пленки сопровождается десорбцией SiO (рис. 7).

Особенно интенсивная десорбция монооксида кремния характерна для параметров осаждения, отвечающих переходной области от травления подложки к росту пленки. В таких условиях формирование и разрастание островков Si сопровождается заметным уменьшением толщины подложки SiO_2 (рис. 8). Данные моделирования качественно согласуются с экспериментами по формированию 3D-Si-нк на поверхности кремния, покрытого пленкой диоксида кремния [18].

Заключение

Предложена кинетическая Монте—Карло-модель формирования Si-нк при высокотемпературном отжиге слоев SiO_x нестехиометрического состава, учитывающая наряду с диффузионными перемещениями процессы образования и распада монооксида кремния. Изучен процесс формирования Si-нк при отжиге одиночных слоев состава SiO и слоистых структур SiO_2 —SiO— SiO_2 . Получены распределения нанокластеров по размерам в зависимости от температуры и длительности отжига, толщины слоев SiO. Оценен средний размер нанокластеров в зависимости от условий отжига. Моделирование по-

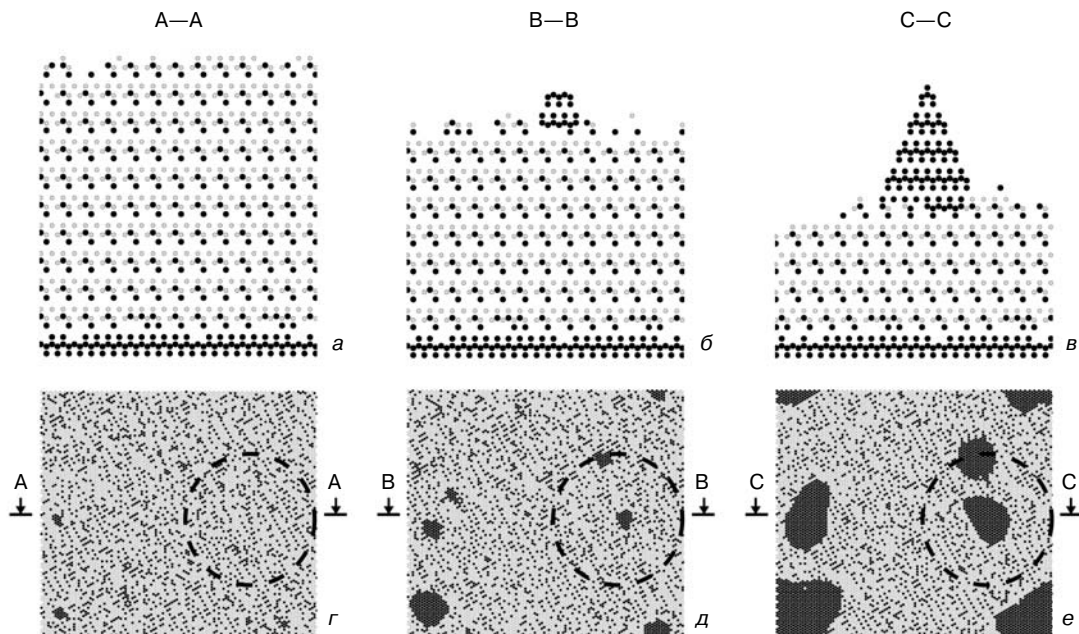


Рис. 8. Фрагменты сечений модельной структуры после осаждения Si при $T = 1250$ K и $V = 1$ MC/c в течение 3 (а, г), 7 (б, д) и 15 (в, е) с. Черным цветом отмечены атомы кремния, серым — кислорода. Штриховые окружности — области фрагментов сечений

казало, что важную роль в процессе формирования нанокластеров играет газообразный монооксид кремния, образующийся в системе SiO—SiO₂ при высоких температурах. Появление монооксида кремния при высоких температурах приводит к ускорению собирания избыточного кремния в нанокластеры при отжиге SiO_x. Монооксид определяет и особенности формирования слоев кремния при осаждении кремния на поверхность SiO₂. В зависимости от скорости осаждения кремния и температуры подложки будет происходить либо травление SiO₂ за счет испарения SiO, либо формирование 3D-островков Si или рост слоя поликристаллического кремния.

Библиографический список

1. **Khriachtchev, L.** Optical gain in Si/SiO₂ lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses / L. Khriachtchev, M. Rasanen, S. Novikov, J. Sinkkonen // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, N 9. – P. 1249–51.
2. **Pavesi, L.** Optical gain in silicon nanocrystals / L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo // *Nature*. – 2000. – V. 408. – P. 440–444.
3. **Torchynskaa, T. V.** Photoluminescence and structure investigations of Si nanocrystals in amorphous silicon matrix / T. V. Torchynskaa, A. Vivas Hernandez, Ya. Matsumoto, L. Khomenko, L. Shcherbina // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352. – P. 1188–1191.
4. **Ng, C. Y.** Influence of silicon–nanocrystal distribution in SiO₂ matrix on charge injection and charge decay / C. Y. Ng, T. P. Chen, M. S. Tse, V. S. W. Lim, S. Fung, A. A. Tseng // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, N 15. – P. 152110 (1–3).
5. **Das Sarma, S.** Spin quantum computation in silicon nanostructures / S. Das Sarma, R. de Sousa, X. Hu, B. Koiller // *Solid State Commun.* – 2005. – V. 133, N 11. – P. 737–746.
6. **Kachurin, G. A.** Visible and near-infrared luminescence from silicon nanostructures formed by ion implantation and pulse annealing / G. A. Kachurin, I. E. Tysenko, K. S. Zhuravlev, N. A. Pazdnikov, V. A. Volodin, A. K. Gutakovskiy, A. F. Leier, W. Skorupa, R. A. Yankov // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*. – 1997. – V. 122, N 3. – P. 571–574.
7. **Beyer, V.** Dissociation of Si⁺ ion implanted and as-grown thin SiO₂ layers during annealing in ultra-pure neutral ambient by emanation of SiO / V. Beyer, J. von Borany, K.-H. Heinig // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101, N 5. – P. 053516 (1–6).
8. **Tong, S.** Study of photoluminescence in nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayers / S. Tong, X.-N. Liu, X.-M. Bao // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66, N 4. – P. 469 (1–3).
9. **Dovrat, M.** Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy / M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69, N 15. – P. 155311 (1–8).
10. **Карпов, А. Н.** Формирование SiO_x-слоев при плазменном распылении Si- и SiO₂-мишеней / А. Н. Карпов, Д. В. Марин, В. А. Володин, J. Jedrzejewski, Г. А. Качурин, Е. Savir, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая, I. Balberg, Y. Goldstein // *Физика и техника полупроводников*. – 2008. – Т. 42, № 6. – С. 753–758.
11. **Comedi, D.** X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides / D. Comedi, O. H. Y. Zalloum, E. A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M. J. Flynn, P. Mascher // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Т. 99, № 2. – P. 023518 (1–8).
12. **Tsoukalas, D.** Diffusivity measurements of silicon in silicon dioxide layers using isotopically pure material / D. Tsoukalas, C. Tsamis, P. Normand // *Ibid.* – 2001. – V. 89, N 12. – P. 7809–7813.
13. **Fukatsu, S.** Effect of the Si/SiO₂ interface on self-diffusion of Si in semiconductor-grade SiO₂ / S. Fukatsu, T. Takahashi, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, U. Gösele // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83, N 19. – P. 3897–3899.
14. **Furukawa, K.** Observation of Si cluster formation in SiO₂ films through annealing process using X-ray photoelectron spectroscopy and infrared techniques / K. Furukawa, Y. Liu, H. Nakashima, D. Gao, K. Uchino, K. Muraoka, H. Tsuzuki // *Ibid.* – 1998. – V. 72, N 6. – P. 725–727.
15. **Vinciguerra, V.** Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices / V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, N 11. – P. 8165 (1–9).
16. **Zacharias, M.** Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO—SiO₂ superlattice approach / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80, N 4. – P. 661 (1–3).
17. **Jambois, O.** Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO₂ multilayers / O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, M. Vergnat // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100, N 12. – P. 123504 (1–6).
18. **Shklyayev, A. A.** Three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces / A. A. Shklyayev, M. Ichikawa // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 65, N 4. – P. 045307 (1–6).
19. **Shklyayev, A. A.** Photoluminescence of Si layers grown on oxidized Si surfaces / A. A. Shklyayev, Y. Nakamura, M. Ichikawa // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101, N 3. – P. 033532 (1–5).
20. **Guerra, R.** Size, oxidation, and strain in small Si/SiO₂ nanocrystals / R. Guerra, E. Degoli, S. Ossicini // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80, N 15. – P. 155332 (1–5).
21. **Zhang, R. Q.** Silicon monoxide clusters: the favorable precursors for forming silicon nanostructures / R. Q. Zhang, M. W. Zhao, S. T. Lee // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, N 9. – P. 095503 (1–4).
22. **Kirichenko, T. A.** Silicon interstitials at Si/SiO₂ interfaces: Density functional calculations / T. A. Kirichenko, D. Yu, S. K. Banerjee, G. S. Hwang // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72, N 3. – P. 035345 (1–6).
23. **Boero, M.** Free energy molecular dynamics simulations of pulsed laser irradiated SiO₂: Si—Si— bond formation in a matrix of SiO₂ / M. Boero, A. Oshiyama, P. L. Silvestrelli, K. Murakami // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, N 20. – P. 201910 (1–3).
24. **Chu, T. S.** Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters / T. S. Chu, R. Q. Zhang, H. F. Cheung // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105, N 9. – P. 1705–1709.
25. **Зверев, А. В.** Решеточная Монте—Карло—модель SiO_x-слоев / А. В. Зверев, И. Г. Неизвестный, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3, № 5–6. – С. 175–185.
26. **Zimina, A.** Electronic structure and chemical environment of silicon nanoclusters embedded in a silicon dioxide matrix / A. Zimina, S. Eisebitt, W. Eberhardt, J. Heitmann, M. Zacharias // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, N 16. – P. 163103 (1–3).
27. **Зверев, А. В.** Монте—Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени / А. В. Зверев, К. Ю. Зинченко, Н. Л. Шварц, З. Ш. Яновицкая // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 3–4. – С. 85–93.
28. **Бабин, В. М.** Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабин, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер // *Київ: Інтерпрес ЛТД*, 1997. – 240 с.
29. **Красников, Г. Я.** Математическое моделирование кинетики высокотемпературного окисления кремния и структуры пограничного слоя в системе Si—SiO₂ / Г. Я. Красников, Н. А. Зайцев, И. В. Матюшкин // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37, № 1. – С. 44–49.
30. **Bahloul-Hourlier, D.** Thermodynamics of the Au—Si—O system: Application to the synthesis and growth of silicon—silicon dioxide nanowires / D. Bahloul-Hourlier, P. Perrot // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. – 2007. – V. 28, N 2. – P. 150–157.
31. **Streit, D. C.** Thermal and Si-beam assisted desorption of SiO₂ from silicon in ultrahigh vacuum / D. C. Streit, F. G. Allen // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 61, N 8. – P. 2894–2897.
32. **Ferguson, F. T.** Vapor pressure of silicon monoxide / F. T. Ferguson, J. A. Nuth III // *J. Chem. and Eng. Data*. – 2008. – V. 53, N 12. – P. 2824–2832.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-02-00045) и в рамках проекта «Механизмы роста и характеристики Si и Si/Ge-нановискеров» по программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 21.30.

УДК 548.4:53.072

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ДИСЛОКАЦИОННОГО ИСТОЧНИКА ФРАНКА—РИДА

© 2011 г. В. В. Благовещенский, И. Г. Панин
Костромской государственный технологический университет

Представлены вычислительные эксперименты, проведенные на динамической модели дислокационного источника Франка—Рида. Модель основана на численном решении уравнения в частных производных параболического типа. Построены зависимости числа образующихся дислокационных петель от значений основания источника и приложенного усилия. Получены графики изменения скорости движения дислокационной петли во время развития источников с разными основаниями и при разных напряжениях. Для каждого графика изменения скорости движения показаны характерные формы, принимаемые дислокационной петлей источника.

Ключевые слова: дислокация, источник, основание, эволюция, напряжение, модель, уравнение, частные производные, численное решение.

Введение

Моделирование дислокационных источников началось и интенсивно развивалось во второй половине прошлого века, но практически все модели были квазистатическими [1—6]. При таком подходе можно получить некоторые статические характеристики материалов, как, например, предел текучести, но невозможно исследовать весь процесс деформации, развивающийся во времени. Ниже рассмотрена динамическая модель эволюции дислокационного источника Франка—Рида (ФР), начало которой было положено в работе [7]. Уравнение движения модели учитывает дислокационную вязкость материала, поскольку в нем присутствует слагаемое, зависящее от времени. Уравнение было решено конечно-разностным методом и использовано в модели движения дислокационной линии, состоящей из отдельных сегментов, через систему точечных дефектов [8, 9]. Также ниже представлены исследования некоторых характеристик работы источника ФР, которые ранее не были опубликованы.

Модель

В динамической модели (с учетом дислокационной вязкости) для малых перемещений U при переходе из одной конфигурации 1 в соседнюю с ней 2 (рис. 1) в континуальном приближении используем уравнение

$$c \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} = P - \frac{1}{R(\lambda, t)}; \quad (1)$$

$$U(0, t) = U(L, t) = 0 \quad \forall t.$$

В начальный момент времени принимаем, что

$$U(\lambda, 0) = 0 \quad \forall \lambda, \quad (2)$$

а в остальные моменты для исходного положения дислокационной кривой выбираем ее положение, полученное на предыдущем шаге. Здесь $c = B/(Gb)^2$; $P = (\sigma/Gb)$; t — время; G — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргерса; B — коэффициент динамической вязкости; $R(\lambda, t)$ — радиус кривизны дислокационного сегмента (ДС); σ — значение внешнего напряжения; λ — криволинейная координата вдоль ДС; L — длина сегмента в криволинейных координатах. Постоянные величины G , b , B , L характеризуют изучаемый материал и вместе с σ являются параметрами модели. Среда считается неограниченной, однородной и изотропной, силы инерции не учитываются. Уравнения (1) и (2) справедливы для таких смещений сегмента U , что $U \ll L$ для каждого временного шага. При этом суммарное перемещение точек ДС за конечный интервал времени может быть значительным. Уравнение (1) не содержит слагаемого, учитывающего влияние отрезков, закрепляющих дислокацию («возжей»), поскольку, согласно предварительным расчетам, их влияние в данной области значений l несущественно.

Уравнение (1) является уравнением в частных производных параболического типа. Оно допускает решение в виде ряда Фурье, при этом Фурье-образ сил, стоящих в правой части уравнения, выражается через интегралы, которые могут быть вычислены только численно, поскольку

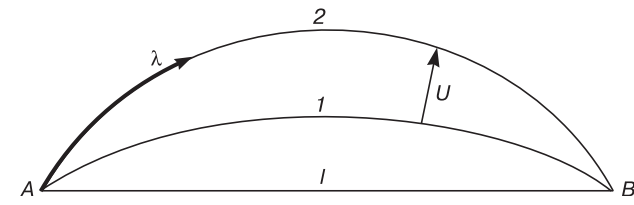


Рис. 1. Последовательные конфигурации ДС

ку численно задается функция $R(\lambda, \tau)$. В работе [10] такое решение использовали для построения математической модели эволюции сегмента. Однако при реализации этой модели стало значимым явление Гиббса [11], которое даже при использовании сглаживающих множителей не позволило выполнить расчеты для всей области значений физических постоянных.

Ниже рассмотрено численное решение уравнений (1) и (2) в виде конечных разностей [8], при котором на каждом шаге осуществляется переход из положения 1 кривой AB в соседнее положение 2 (см. рис. 1). Решение строится в криволинейной системе координат, где одна ось совпадает с кривой AB, а вторая ось — перпендикулярна к первой оси, точка A — начало координат. Рассматриваемый непрерывный сегмент AB заменяется ломаной прямой с N точками, которые на первоначальном этапе расположены на прямой линии на равном расстоянии друг от друга.

Вычислительные эксперименты и их обсуждение

Используя принятую выше модель, рассмотрим изменение поведения источника ФР при изменении некоторых параметров модели, а именно: скорости образования дислокационных петель (число образующихся дислокационных петель за определенное время) в зависимости от размера основания источника и приложенной нагрузки; минимального усилия, при котором происходит образование дислокационной петли в зависимости от размера основания источника.

Зависимость числа образующихся дислокационных петель от длины основания источника. По результатам экспериментов, проведенных с источником ФР при различной длине его основания, построены зависимости числа образовавшихся петель в единицу времени при различных приложенных к образцу усилиях (рис. 2). По одной оси будем откладывать длину источника, по другой — количество образующихся петель за 1 с. Из рис. 2 видно, что характер построенных кривых при любом усилии одинаков. Начальной точкой типичной кривой будет точка, соответствующая минимальной длине основания, при которой возможно образование дислокационных петель при заданном напряжении (для $\sigma = 2,88$ МПа, $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м), т. е. при таком соотношении приложенного усилия и длины основания источника,

ДС преодолевает критическое положение и развивается до момента самопересечения. Критическая конфигурация эволюции источника ФР с этой длиной основания и этим усилием нагружения представляет собой положение ДС, при достижении которого скорость движения ДС значительно уменьшается, а после его прохождения — увеличивается. С точностью до масштаба (далее в работе рис. 3, 4, 6, 8 и 10 приведены без учета масштаба) критическое положение ДС выглядит, как показано на рис. 3, а.

При дальнейшем развитии ДС принимает конечное положение (положение самопересечения), показанное на рис. 3, б. Вообще говоря, ДС развивается и дальше: в точке самопересечения происходит аннигиляция, и сегмент разбивается на две части. Одна из них, внутренняя, через несколько шагов переходит в начальное положение, а другая, внешняя, образует замкнутую петлю, которая отрывается от точек закрепления и продолжает увеличиваться до выхода

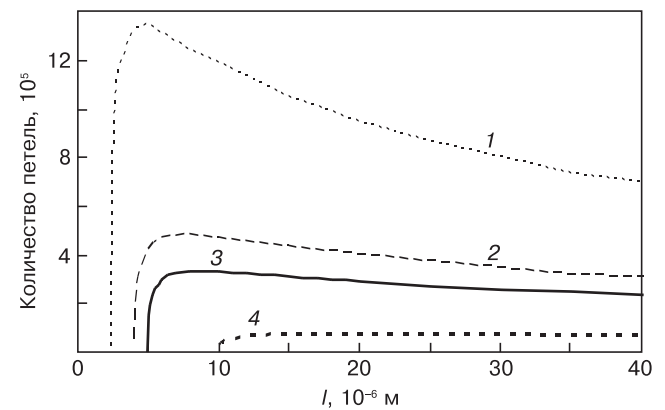


Рис. 2. Зависимость числа образующихся за 1 с дислокационных петель от длины основания источника при различных приложенных к образцу усилиях: 1 — 5,8 МПа; 2 — 3,5; 3 — 2,9; 4 — 1,5

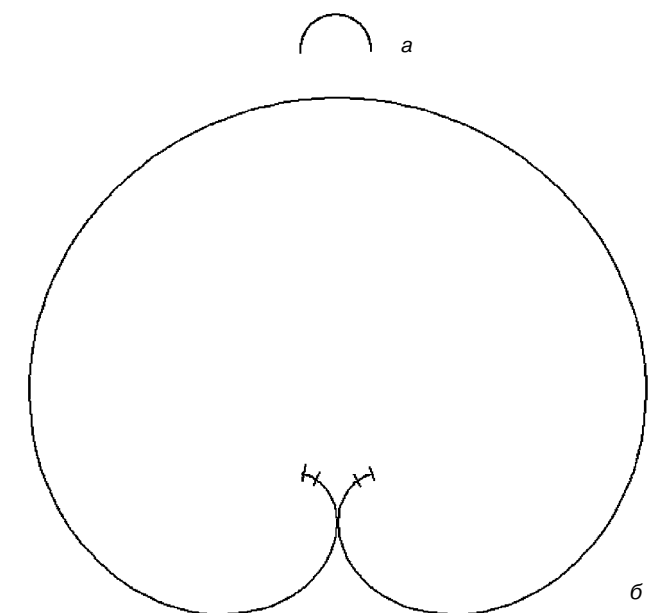


Рис. 3. Развитие ДС при минимальном усилии ($\sigma = 2,88$ МПа, $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м): а — критическое положение; б — конечное положение

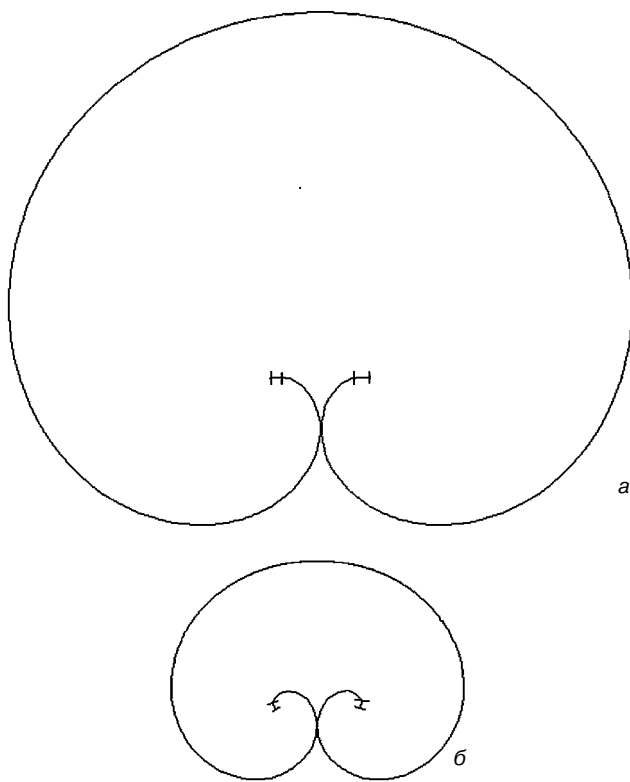


Рис. 4. Конфигурация самопересечения ДС при различных длинах основания:
а — $\sigma = 2,88$ МПа, $l = 8,1 \cdot 10^{-6}$ м; б — $\sigma = 2,88$ МПа, $l = 30 \cdot 10^{-6}$ м

на границу образца. Но в рассматриваемом случае нас интересует эволюция ДС только до момента самопересечения («отшнуровывания»). Из рис. 3, б видно, что крайние отрезки (первый и последний) ДС не доходят до горизонтального положения, оставаясь ниже уровня точек закрепления. В конечном положении значение общей «заметенной» ДС площади будет составлять $6,57 \cdot 10^{-10}$ м², а максимальный диаметр — $4,41 \cdot 10^{-5}$ м.

При увеличении длины основания число образовавшихся петель увеличивается до максимального значения для данного усилия, при этом ДС принимает конечную конфигурацию, где крайние отрезки сегмента занимают практически горизонтальное положение (рис. 4, а), совпадая с линией, проведенной через точки закрепления. В конечном положении общая заметенная ДС площадь при $\sigma = 2,88$ МПа и $l = 8,1 \cdot 10^{-6}$ м будет составлять $8,92 \cdot 10^{-10}$ м², а максимальный диаметр — $5,31 \cdot 10^{-5}$ м.

При дальнейшем увеличении длины основания число образовавшихся петель начинает уменьшаться, а крайние отрезки ДС начинают подниматься над горизонтальным уровнем, т. е. сегмент закручивается в двойную спираль (рис. 4, б). В конечном положении общая заметенная ДС площадь при $\sigma = 2,88$ МПа и $l = 30 \cdot 10^{-6}$ м будет составлять $2,29 \cdot 10^{-9}$ м², а максимальный диаметр — $1,04 \cdot 10^{-4}$ м.

Аналогичная картина развития ДС источника ФР наблюдается и при других значениях напряжения σ .

Таким образом, для любого усилия, приложенного к источнику ФР, существует определенная длина основания источника, при которой скорость образования дислокационной петли будет максимальной. Общая заматаемая ДС площадь и максимальный диаметр ДС увеличиваются с ростом длины основания источника, и эта зависимость близка к линейной.

Изменение скорости движения дислокационной петли в процессе эволюции источника Франка—Рида.

Скорость движения ДС будем измерять как площадь, заматаемую сегментом в единицу времени, исходя из чего построим ряд зависимостей для источника с постоянной длиной основания ($l = 5 \cdot 10^{-6}$ м) при различных прикладываемых к нему усилиях. Первая кривая построена при постоянном напряжении $\sigma = 2,88$ МПа от момента начала приложения нагрузки до момента самопересечения ДС (рис. 5). Такая кривая характерна для напряжения, минимально необходимого для преодоления критического положения ДС, и на ней можно выделить несколько точек. Точка I соответствует моменту времени $t = 1,1 \times 10^{-7}$ с и конфигурации ДС, изображенной на рис. 6, а. После этого ДС начинает развиваться очень медленно до момента времени $t = 1,05 \cdot 10^{-4}$ с, переходя в критическую конфигурацию (см. рис. 6, б), которой на рис. 5 соответствует точка II. Заматаемая на этом участке площадь практически не увеличивается, скорость движения мала. В момент времени, соответствующий точке II, дислокационная петля теряет устойчивость и за небольшой промежуток времени переходит в точку III, принимая конфигурацию, изображенную на рис. 6, в. Заматаемая площадь и скорость движения ДС существенно увеличиваются. Точка III на рис. 5 соответствует моменту времени $t = 1,07 \cdot 10^{-4}$ с, в который крайние отрезки ДС пересекают вертикальное положение (см. рис. 6, в), после чего скорость движения ДС уменьшается. Развитие сегмента замедляется, поскольку вблизи точек закрепления участки ДС приобретают большую кривизну. В конечном положении общая заметенная ДС площадь будет составлять $6,57 \cdot 10^{-10}$ м², а максимальный диаметр — $4,41 \cdot 10^{-5}$ м.

Увеличивая напряжение до $\sigma = 3,5$ МПа, что соответствует усилию, немногим больше минималь-

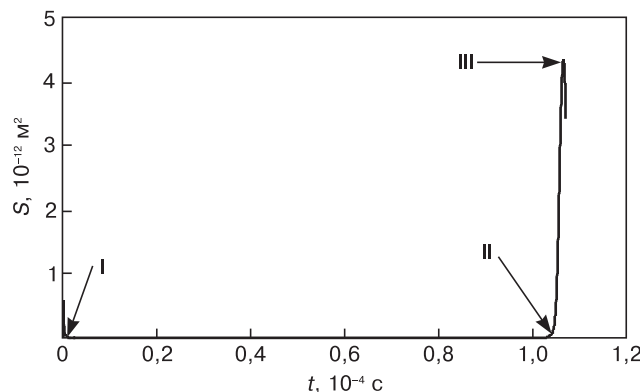


Рис. 5. Изменение скорости движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 2,88$ МПа

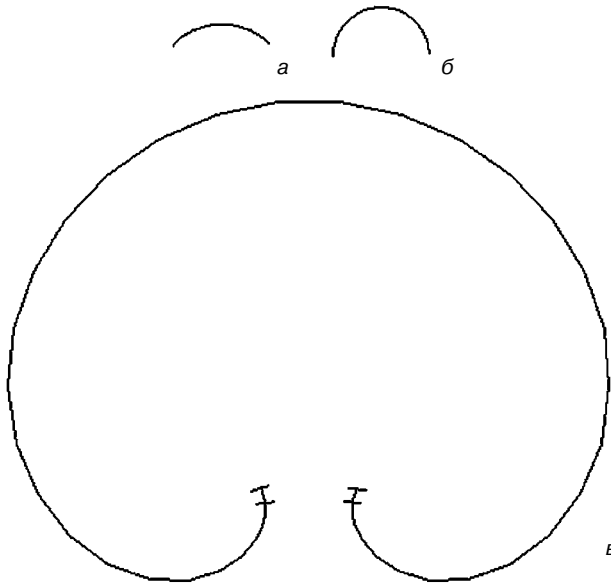


Рис. 6. Последовательные конфигурации движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 2,88$ МПа:
а—в — точки I—III (а — $t = 1,1 \cdot 10^{-7}$ с; б — $1,05 \cdot 10^{-4}$; в — $1,07 \cdot 10^{-4}$)

ного, получаем другую типичную кривую изменения скорости движения ДС (рис. 7), отличающуюся от первой. На ней также можно выделить три точки, соответствующие моментам времени $t = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $7,2 \cdot 10^{-7}$, $1,94 \cdot 10^{-6}$ с соответственно, и конфигурациям, изображенным на рис. 8. На рис. 8, б изображено критическое положение ДС при данном соотношении длины основания источника и прикладываемого усилия. Конфигурация, представленная на рис. 8, в, после которой происходит снижение скорости движения ДС, также имеет крайние отрезки ДС, расположенные почти параллельно вертикальной прямой. В конечном положении общая замеченная ДС площадь будет равна $5,11 \cdot 10^{-10}$ м², а максимальный диаметр — $3,95 \cdot 10^{-5}$ м.

При значительном увеличении прикладываемого напряжения ($\sigma = 12$ МПа) получаем следующую типичную кривую изменения скорости движения ДС (рис. 9), на которой можно выделить две характерные точки (первая и вторая точки, рассмотренные в двух предыдущих случаях, на данной кривой практиче-

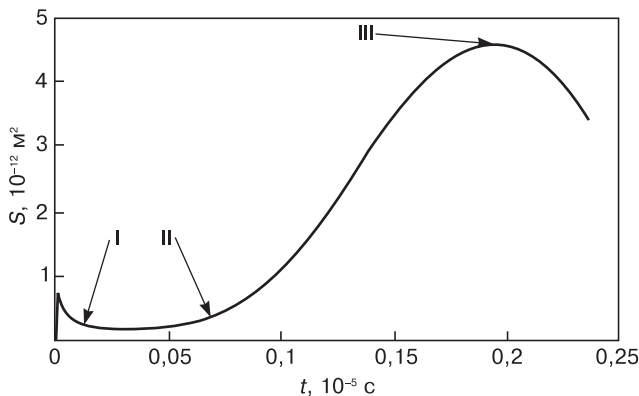


Рис. 7. Изменение скорости движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 3,5$ МПа

ски сливаются друг с другом). Этим точкам соответствуют моменты времени $t = 5 \cdot 10^{-9}$ и $3,3 \cdot 10^{-8}$ с, и конфигурации ДС, изображенные на рис. 10, а и б, которые становятся заметно вытянутыми вдоль оси источника. На рис. 10, а изображено критическое положение ДС для данного соотношения длины основания источника и прикладываемого усилия. Но и в этом случае рост скорости движения ДС происходит до того момента, когда крайние отрезки ДС займут положение, близкое к вертикальному (см. рис. 10, б), после чего скорость уменьшается до момента самопересечения (рис. 10, в). В конечном положении общая замеченная ДС площадь будет составлять $4,44 \times 10^{-11}$ м², а максимальный диаметр — $1,57 \cdot 10^{-5}$ м.

Таким образом, на всех представленных кривых изменения скорости движения ДС для любого усилия, прикладываемого к источнику с постоянной длиной основания, существуют две характерные точки, первая из которых соответствует критическому положению ДС для данного соотношения длины основания источника и прикладываемого усилия, а вторая — максимальной скорости развития ДС.

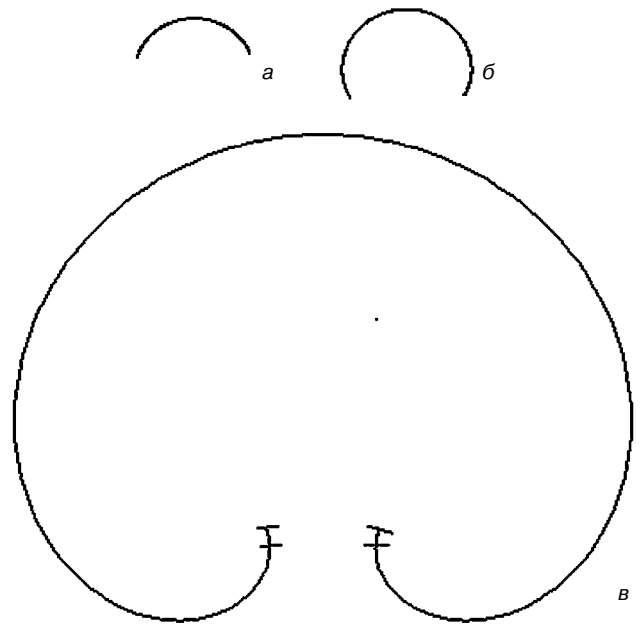


Рис. 8. Последовательные конфигурации движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 3,5$ МПа:
а—в — точки I—III (а — $t = 1,7 \cdot 10^{-7}$ с; б — $7,2 \cdot 10^{-7}$; в — $1,94 \cdot 10^{-6}$)

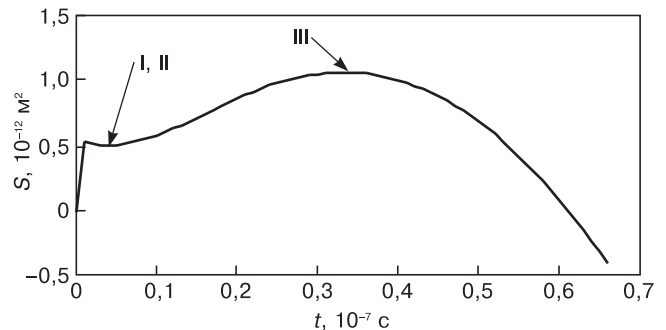


Рис. 9. Изменение скорости движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 12$ МПа

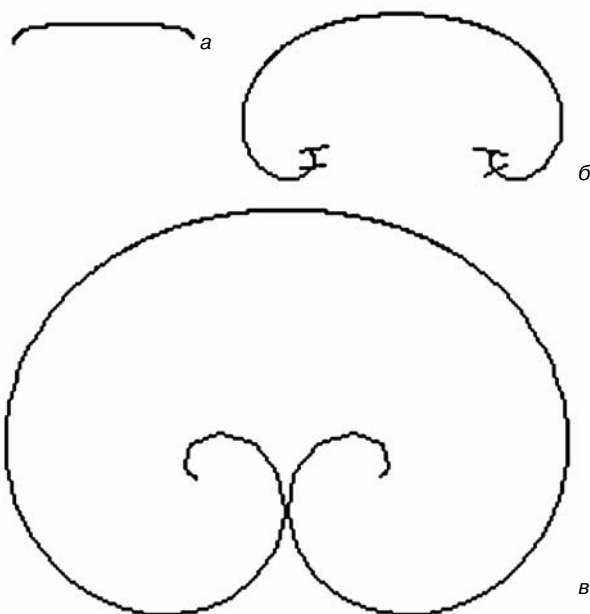


Рис. 10. Последовательные конфигурации движения ДС при $l = 5 \cdot 10^{-6}$ м и $\sigma = 12$ МПа

Конфигурации, принимаемые ДС в обеих точках, зависят от прикладываемого усилия. При этом с увеличением напряжения ДС вытягивается вдоль линии точек закрепления источника, общая замеченная площадь, а также максимальный диаметр ДС уменьшаются.

Зависимость числа образующихся дислокационных петель от значения приложенного усилия. Подобная зависимость строится при постоянной длине основания источника ФР (рис. 11). По одной оси будем откладывать напряжение, а по другой — количество образующихся петель за 1 с. Построим четыре кривые для разных длин источников. Из рис. 11 видно, что любая из четырех кривых является монотонно возрастающей, начинающейся от критического, т. е. минимального для данной длины источника напряжения. При своем развитии ДЛ приходится преодолевать сопротивление двух типов. Первый тип — это линейное натяжение дислокации, которое преобладает при нагрузках, прикладываемых к образцу, меньших некоторого значения. Например, для кривой с длиной основания $l = 2,5 \cdot 10^{-6}$ м (см. рис. 11, кривая 1) напряжение будет составлять $\sim 7,5$ МПа. Второй тип — вязкое сопротивление материала. На участке, где напряжение больше некоторого значения (7,5 МПа для кривой 1), линейное натяжение уже не оказывает существенного влияния, и на первое место по значимости выходит вязкость. Этот участок кривых на рис. 11 близок к линейной функции. Из рис. 11 также видно, что все построенные кривые пересекаются друг с другом. Это означает, что из двух источников с разной длиной основания до определенного напряжения генерируется большее количество петель на том из них, длина основания которого больше. Например, для кривой 4 ($l = 1,5 \cdot 10^{-5}$ м) по сравнению с кривой 1 ($l = 2,5 \cdot 10^{-6}$ м) до напряжения $\sigma \approx 6,5$ МПа.

При превышении этого напряжения большее количество петель генерируется на источнике с меньшей длиной основания.

Таким образом, при построении кривых зависимости количества образующихся петель от приложенного усилия имеет место инверсия, которая показывает, что при малых напряжениях источники с большей длиной основания генерируют большее число дислокационных петель в единицу времени, а для больших напряжений — наоборот, источники с меньшей длиной основания генерируют большее число петель.

Зависимость минимального напряжения образования дислокационной петли от длины основания источника. Как уже было показано выше, источники с разной длиной основания начинают свою работу только при определенном напряжении, характерном для данного источника. Построим сводную кривую, которая дает представление о минимальных напряжениях, необходимых для продавливания критического положения источника при различной его длине (рис. 12). По одной оси будем откладывать длину источника, а по другой — напряжение продавливания. Полученная кривая гиперболического типа (см. рис. 12, кривая 1) свидетельствует о том, что чем больше длина основания источника, тем меньше усилия необходимо для его продавливания. По точкам

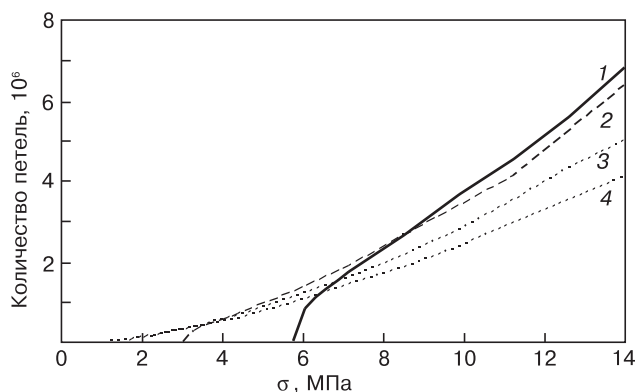


Рис. 11. Зависимость числа образующихся за 1 с дислокационных петель от приложенного усилия при разных длинах основания источника l , м: 1 — $2,5 \cdot 10^{-6}$; 2 — $5 \cdot 10^{-6}$; 3 — $1 \cdot 10^{-5}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-5}$

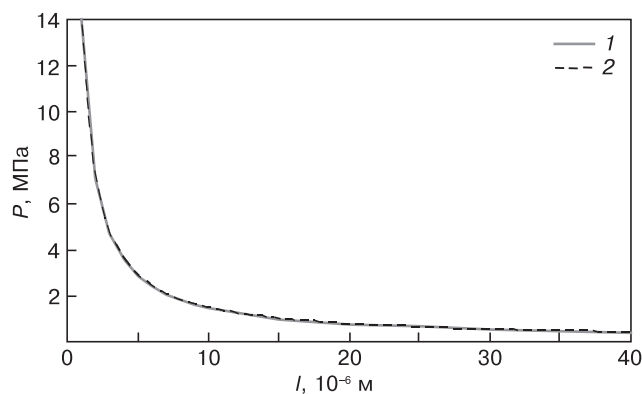


Рис. 12. Зависимости минимального усилия продавливания от длины основания источника: 1 — эксперимент; 2 — расчет

построенной кривой строим аппроксимирующую зависимость (см. рис. 12, кривая 2), которая с хорошим приближением описывает исходную кривую: $y = 14,4/x$. Полученная зависимость практически совпадает с известной теоретической зависимостью $\sigma = Gb/l$.

Заключение

Представлена математическая модель эволюции дислокационного источника ФР, с ее помощью проведены вычислительные эксперименты по исследованию некоторых характеристик источника. Показано, что для любого усилия, прикладываемого к источнику, существует длина основания, при которой количество генерируемых источником петель за единицу времени будет максимально. Установлено, что при работе любого источника ДС проходит некоторое критическое положение, форма которого и момент прохождения зависят от соотношения длины основания источника и приложенной нагрузки. Конечная форма источника в момент «отшнуровывания» также зависит от длины его основания и нагрузки. Количество генерируемых источником петель в единицу времени обусловлено соотношением длины его основания и приложенного напряжения, причем в полученной зависимости наблюдается инверсия. Установлено, что зависимость минимального напряжения продавливания от длины основания источника — гиперболическая. Все приведенные свойства источника могли быть получены только при использовании динамического уравнения развития

источника ФР, учитывающего дислокационную вязкость материала.

Библиографический список

1. **Формен, А.** Актуальные вопросы теории дислокаций. Движение дислокаций сквозь хаотические сетки препятствий / А. Формен, М. Мейкин. — М.: Мир, 1968. — С. 200—215.
2. **Дубнова, Г. Н.** О прогибании дислокационного сегмента и источника Франка—Рида / Г. Н. Дубнова, В. Л. Инденбом, А. А. Штольберг // Физика твердого тела. — 1968. — Т. 10. — С. 1760—1768.
3. **Стратан, Н. В.** Моделирование процесса движения дислокаций в дислокационном ансамбле / Н. В. Стратан, А. А. Предводителев // Там же. — 1970. — Т. 12. — С. 1729—1733.
4. **Попов, Л. Е.** Пластическая деформация сплавов / Л. Е. Попов, Т. А. Кобытев, В. С. Ковалевская. — М.: Металлургия, 1984. — 182 с.
5. **Белан, В. И.** Безактивационное проникновение дислокаций в хаотическую сетку точечных препятствий / В. И. Белан, А. И. Ландау // Металлофизика. — 1986. — Т. 8, № 2. — С. 103—108.
6. **Слободской, М. И.** Исследование явления скольжения в кристаллах методами имитационного моделирования / М. И. Слободской, Л. Е. Попов. — Томск: Изд-во ТГАСУ, 2004. — 450 с.
7. **Нацик, В. Д.** Динамика и звуковое излучение дислокационного источника Франка—Рида / В. Д. Нацик, К. А. Чишко // Физика твердого тела. — 1975. — Т. 17, № 1. — С. 342—345.
8. **Благовещенский, В. В.** Увеличение скорости пластической деформации под действием ультразвука / В. В. Благовещенский, И. Г. Панин // Физика металлов и материаловедение. — 2007. — Т. 103, № 4. — С. 445—448.
9. **Благовещенский, В. В.** Построение и исследование динамической модели преодоления дислокацией дефектов в кристалле / В. В. Благовещенский, И. Г. Панин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2007. — № 2. — С. 51—53.
10. **Благовещенский, В. В.** Эволюция дислокационной структуры под действием ультразвука и неупругость кристаллов: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук / В. В. Благовещенский — Кострома: Костромской гос. технолог. ун-т, 2001. — 237 с.
11. **Хемминг, Р. В.** Численные методы / Р. В. Хемминг. — М.: Наука, 1968. — 400 с.

УДК 544–971.62:544.353.3:53.091:53.043:53.044

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВИБРАЦИОННОЙ АКТИВАЦИИ РАСПЛАВОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2011 г. И. Х. Аветисов, А. П. Садовский, А. В. Хомяков, С. Д. Белов
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Экспериментально установлено, что теплота кристаллизации расплава сложного неорганического соединения увеличивается при активации расплава низкочастотными вибрациями. Анализ фазовых равновесий в приближении модели квазиидеальных растворов показал, что подобное увеличение при кристаллизации полупроводниковых соединений может быть связано с разрушением кластеров в расплаве.

Ключевые слова: кристаллизация неорганического расплава, активация расплава, ассоциаты в расплаве, кластеры в расплаве, низкочастотные вибрации.

Введение

Эффективное управление тепломассопереносом при выращивании кристаллов из расплава посредством низкоэнергетических воздействий, в частности низкочастотными вибрациями, было продемонстрировано как для конфигурации метода Бриджмена [1—4], так и метода Чохральского [5, 6].

Использование различных вариантов вибрационных воздействий на расплав при выращивании

кристаллов позволяет улучшить структурное качество, снизить плотность дислокаций, увеличить скорость роста при сохранении качества кристаллов, выровнять концентрацию легирующих примесей, собственных точечных дефектов по длине и диаметру кристаллов [7, 9]. Математическое моделирование тепломассопереноса в методах вращения тигля с ускорением (ACRT) [7, 8] и аксиальных низкочастотных вибраций (AVC) [9] позволило описать наблюдаемое в ростовых экспери-

ментах изменение формы фронта кристаллизации, но резкое улучшение качества кристаллов в рамках предложенных моделей объяснить не удалось. Была высказана гипотеза о том, что улучшение качества выращиваемых кристаллов происходит за счет уменьшения размеров кластеров в расплаве, активированном низкочастотными вибрациями [10], что приводит к смене механизма роста кристаллов.

Цель работы — анализ состояния расплава неорганического химического соединения и экспериментальное исследование процесса его кристаллизации при организации в расплаве контролируемых конвективных потоков, формируемых за счет низкочастотных осцилляций погруженного в него химически инертного тела.

Моделирование фазовых равновесий в системах Pb—Te и Cd—Te

В условиях термодинамического равновесия «твердое—жидкость» состояние жидкой фазы при отсутствии внешних полей определяется уравнением Гиббса—Дюгема [11]:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0, \quad (1)$$

где S — энтропия фазы; V — объем фазы; T — температура; P — статическое давление; n_i — число молей компонента i ; μ_i — химический потенциал компонента i , при k -ом множестве компонентов.

Приложение какого-либо внешнего поля или энергетического воздействия к термодинамической системе приводит к нарушению равновесия (1) и формированию нового равновесия. Уравнение, описывающее состояние фазы в этом случае, принимает следующий вид:

$$S'dT - V'dP + \sum_{i=1}^m n'_i d\mu'_i + Qd\phi = 0, \quad (2)$$

где ϕ — соответствующий интенсивный параметр; Q — экстенсивный параметр внешнего воздействия. При этом в самой фазе могут происходить как изменения экстенсивных параметров (S , V), так и качественное изменение компонентного состава — изменение множества компонентов с k на m при соответствующем изменении химических потенциалов.

При выращивании кристаллов в конфигурации Бриджмена или Чохральского [2—9] организация в расплаве контролируемых конвективных потоков за счет низкочастотных осцилляций погруженного инертного тела, помимо подавления термогравитационных потоков, является способом введения дополнительной энергии в расплав. То есть в уравнении (2) в качестве дополнительных параметров Q и ϕ могут выступать, например, масса расплава и вибрационное ускорение. При неизменной температуре, объеме расплава и статическом давлении введение вибра-

ционной энергии может приводить к изменению энтропии и компонентного состава жидкой фазы, в том числе вследствие разрушения кластеров в расплаве. Подобное явление наблюдали в коллоидных системах [12] и процессах варки стекол [13].

При анализе поведения жидкости сложного химического состава в рамках теории жидких сред [14] возможен расчет многих параметров, в том числе функции плотности состояния на границе «жидкость—твердое». Однако из-за больших значений энтропий, характерных для жидкости, расчет сложноконфигурированных молекул различного состава, находящихся в динамическом равновесии друг с другом, требует больших вычислительных ресурсов и в настоящее время реализован только на модельных системах с одним—двумя компонентами.

Методы химической термодинамики для описания фазовых равновесий с участием конденсированных фаз используют модельные представления о компонентном составе фаз. Для описания систем с химическими соединениями хорошо зарекомендовала себя модель идеальных ассоциированных (квазиидеальных) растворов [15], которая является стандартом де-факто и используется консорциумом SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) при составлении базы данных по диаграммам фазовых равновесий систем с химическими соединениями [16]. В этой модели отклонения от идеальности учитывают за счет протекания между компонентами раствора простых химических реакций. Другие виды взаимодействий не рассматривают.

Подбор модели компонентного состава при расчете системы Pb—Te [17] показал, что при следующем наборе квазикомпонентов в расплаве: Pb, Te, PbTe, PbTe₂ удалось адекватно описать ликвидус на T — x -проекции (x — состав в мольных долях) и линию моновариантных равновесий $S_{PbTe}LV$ (твердое—жидкое—газ) на p_{Pb} — T - и p_{Te2} — T -проекциях (p — давление компонентов). Однако адекватное описание термодинамических характеристик расплава получено только при допущении о наличии в расплаве компонента (PbTe)₂ вместо PbTe. Зависимость расчетной энтальпии плавления (ΔH_m) теллурида свинца от степени ассоциации r молекул (PbTe) _{r} в расплаве представлена ниже. Экспериментальное значение $\Delta H_{ТВ \rightarrow Ж} = 40,8 \pm 1,4$ кДж/моль [18].

r	$\Delta H_{ТВ \rightarrow Ж}$, кДж/моль
1	58,84
2	41,83
3	34,43
4	29,52

Расчет фазовых равновесий в системе Cd—Te, выполненный ниже, показал, что при наборе компонентов в расплаве Cd _{m} , Te _{n} , (CdTe) _{r} , Cd _{$k \neq m$} изменение степени ассоциации компонентов слабо влияет на положение линии ликвидуса T — x -проекции (рис. 1)

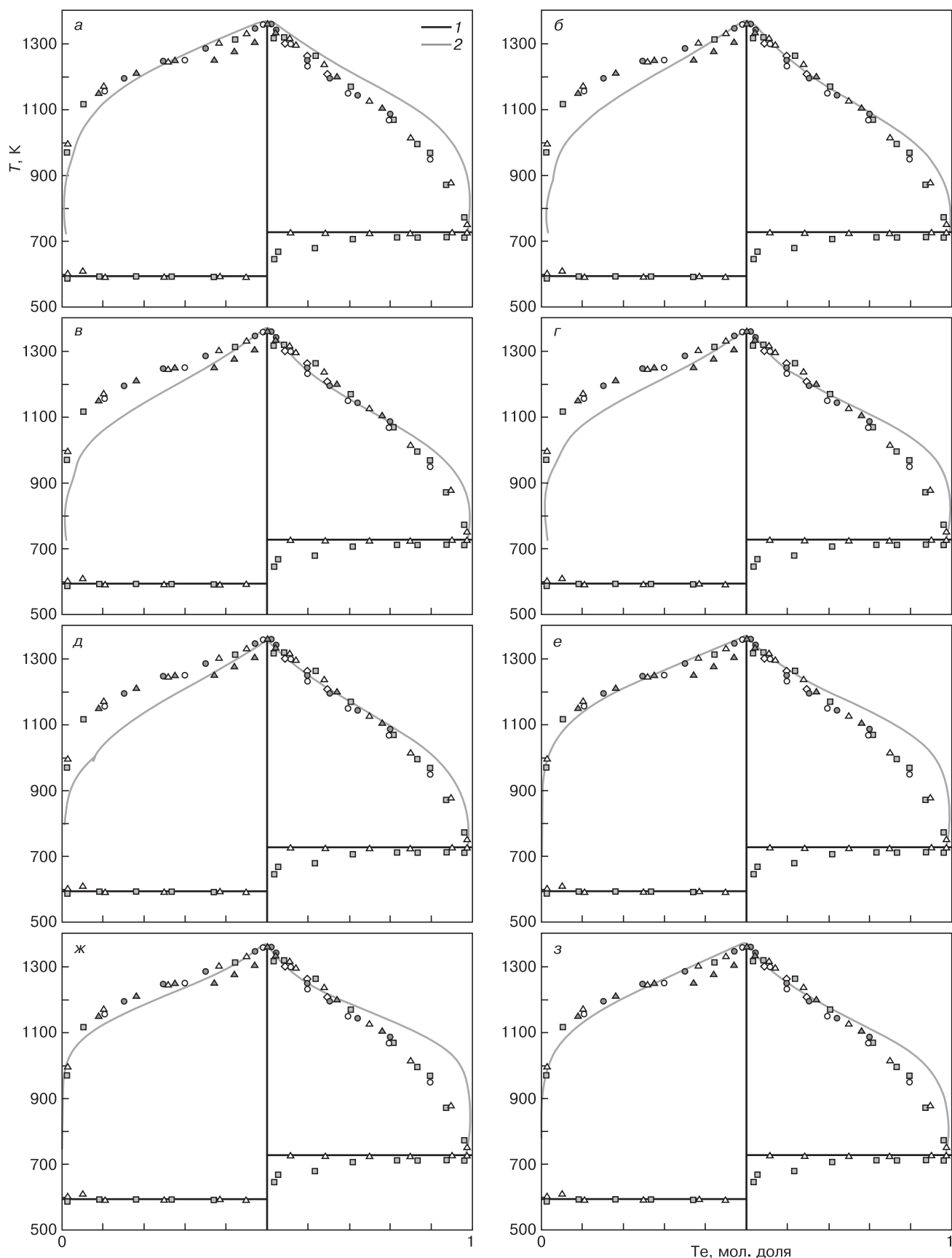


Рис. 1. T — x —проекция системы Cd—Te, рассчитанные в приближении квазиидеальных растворов при различных наборах компонентов в расплаве Cd_m , Te_n , $(\text{CdTe})_r$, Cd_k :
 а — $m=2$, $n=1$, $r=2$, $k=1$; б — $m=2$, $n=1$, $r=3$, $k=1$; в — $m=2$, $n=1$, $r=4$, $k=1$; г — $m=2$, $n=1$, $r=5$, $k=1$;
 д — $m=3$, $n=2$, $r=4$, $k=1$; е — $m=5$, $n=2$, $r=6$, $k=1$; ж — $m=2$, $n=1$, $r=7$, $k=1$; з — $m=3$, $n=1$, $r=4$, $k=1$.
 Точки — экспериментальные данные, обобщенные в работе [31]; 1 — аппроксимация экспериментальных данных; 2 — расчет

Таблица 1

Расчетные значения энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж}}$) теллурида кадмия при различном компонентом составе расплава $\text{Cd}_m, \text{Te}_n, (\text{CdTe})_r, \text{Cd}_k$

m	n	r	k	$\Delta H_{\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж}}, \text{кДж/моль}$
2	1	2	1	75,23
2	1	3	1	64,68
2	1	4	1	60,87
2	1	5	1	60,26
2	1	7	1	59,01
3	1	4	1	62,97
3	2	4	1	58,38
5	2	6	1	56,03
2	2	10	1	51,89

Примечание. Экспериментальное значение $\Delta H_{\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж}} = 54,52$ [20] и 57 [21] кДж/моль.

и линии моновариантного равновесия $\text{S}_{\text{CdTe}}\text{LV}$ на $p_{\text{Cd}}\text{—}T$ - и $p_{\text{Te2}}\text{—}T$ -проекциях. При этом термодинамические характеристики системы существенно менялись при изменении степени ассоциации компонентов расплава (табл. 1). Как и в случае с системой Pb—Te , уменьшение в расплаве степени ассоциации компонентов, состав которых отвечал валовому составу кристаллизующегося химического соединения (PbTe и CdTe соответственно), приводило к возрастанию расчетного значения энтальпии плавления.

Этот результат позволил высказать предположение, что в случае изменения степени ассоциации компонентов в расплаве химического соединения, при активации расплава НЧ-вибрациями, экспериментально будет наблюдаться изменение в энтальпии кристаллизации при переходе от неактивированного к активированному расплаву. В отсутствие вибраций энтальпии кристаллизации и плавления номинально равны $\Delta H_{\text{Ж} \rightarrow \text{ТВ}} = -\Delta H_{\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж}}$.

Экспериментальное исследование процесса кристаллизации расплава нитрата натрия

В качестве модельного вещества в экспериментах по выращиванию кристаллов с применением НЧ-вибраций использовали нитрат натрия из-за низкой температуры плавления (579,2 К [22]), прозрачности расплава и кристалла, что давало возможность проводить визуальные наблюдения при проведении ростовых экспериментов. Исследования по выращиванию кристаллов в конфигурациях Бриджмена [23] и Чохральского [9] показали значительное улучшение структурных характеристик кристаллов NaNO_3 при использовании техники AVC. Поэтому в настоящей работе для проверки высказанного предположения об изменении термодинамических характеристик

расплава при приложении НЧ-вибраций исследовали кристаллизацию расплава NaNO_3 .

Экспериментальные измерения теплоты процесса кристаллизации расплава NaNO_3 , активированного НЧ-вибрациями, проводили в конфигурации дифференциального термического анализа (ДТА) на нескольких установках, которые отличались взаимным расположением тиглей с образцом и эталоном. Схемы двух таких установок приведены на рис. 2. Характеристические размеры вибрационной ячейки с образцом были выбраны на основании ранее проведенных исследований [6, 9].

Расплав в количестве 0,5 моля находился в изотермических условиях в алюминиевом тигле со стенкой толщиной 1 см при внутреннем диаметре 28 мм. В расплав был погружен алюминиевый диск диаметром 17 мм на штоке диаметром 4 мм. Чтобы снизить теплоотвод от поверхности расплава, тигель закрывали крышкой с отверстием 4,1 мм. В качестве эталона использовали прокаленный в вакууме Al_2O_3 , который в исследуемом интервале температур не претерпевал фазовых превращений. На поверхность крышки укладывали слой теплоизолирующего материала — кварцевой ваты толщиной 10 см. Кварцевая вата не мешала свободному перемещению штока в процессе его вертикальных осцилляций с помощью вибрационного механизма, в основе которого лежал акустический динамик мощностью 5 Вт с удаленным диффузором.

Тепловой эффект оценивали, измеряя площадь экзотермического эффекта кристаллизации на кривых охлаждения. Интегральную площадь пика на кривых ДТА (рис. 3) рассчитывали с помощью программного пакета OriginPro 8 (OriginLab Corporation). Кривые ДТА снимали при различных

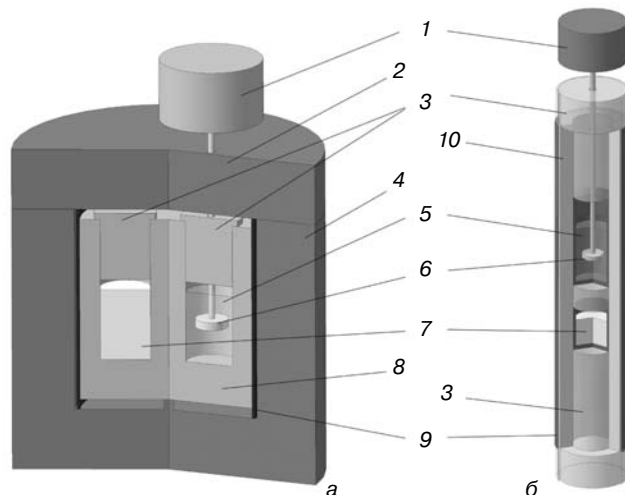


Рис. 2. Схемы установок для измерения теплоты кристаллизации нитрата натрия при активации расплава низкочастотными вибрациями: 1 — вибрационный механизм; 2 — крышка теплоизолирующего блока; 3 — крышка алюминиевой изотермической ячейки; 4 — теплоизолирующий блок; 5 — расплав NaNO_3 ; 6 — вибрирующий диск на штоке; 7 — вещество-свидетель Al_2O_3 ; 8 — алюминиевая изотермическая ячейка; 9 — резистивный нагреватель; 10 — стальная толстостенная труба

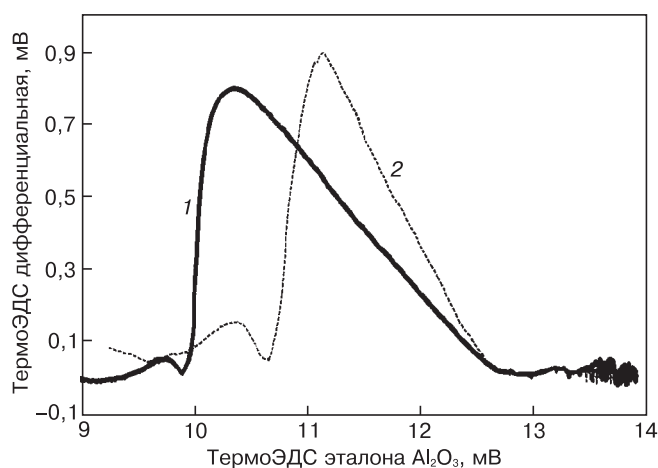


Рис. 3. Дифференциальная кривая процесса кристаллизации нитрата натрия из расплава, активированного осцилляциями погруженного инертного диска с частотой $f = 25$ Гц и амплитудой $A = 0,2$ мм, (1) и из нормального расплава (2)

Таблица 2

Результаты обработки дифференциальных кривых кристаллизации расплава нитрата натрия

Условия кристаллизации	Номер эксперимента	Площадь пика, мВ ²	Средняя площадь, мВ ²	Дисперсия
Без вибраций	1	0,443	0,421889	0,000255
	2	0,407		
	3	0,412		
	4	0,430		
	5	0,442		
	6	0,411		
	7	0,401		
	8	0,410		
	9	0,441		
С вибрациями: $A = 0,2$ мм, $f = 25$ Гц, $d_{\text{диска}} = 20$ мм, $D_{\text{тигла}} = 28$ мм	1	0,526	0,553111	0,000364
	2	0,561		
	3	0,549		
	4	0,533		
	5	0,572		
	6	0,576		
	7	0,564		
	8	0,526		
	9	0,571		

скоростях охлаждения (от 20 до 400 К/ч). Оптимальной с точки зрения погрешности измерения площади оказалась скорость охлаждения 80 К/ч. Эксперименты без осцилляций штока показали (табл. 2), что воспроизводимость определения теплового эффекта кристаллизации при этой скорости была не хуже 5 % (отн.).

Включение осцилляций штока с диском, погруженным в расплав, проводили при температуре на 10 К выше температуры кристаллизации. Эксперименты выполняли при фиксированной амплитуде

осцилляций диска $A = 0,20 \pm 0,01$ мм и частоте $f = 25,00 \pm 0,05$ Гц. После выдержки в течение 10 мин систему начинали охлаждать. Кристаллизация НЧ-активированного расплава начиналась при той же температуре (± 1 К), что и в отсутствие вибраций. Это косвенно свидетельствовало о хорошей изотермичности расплава в тигле и об отсутствии теплоотвода вследствие увеличения эффективной поверхности из-за ее возмущений в результате НЧ-активации расплава.

По данным разных авторов [21, 24, 25], энтальпия плавления NaNO_3 составляет $\Delta H_{\text{ТВ} \rightarrow \text{Ж}} = 15,73$ [22], 15,09 [24], 15,4 [25] кДж/моль. В ДТА-экспериментах площадь под кривой охлаждения прямо пропорциональна тепловому эффекту кристаллизации. Пересчет измеренных площадей в энтальпию кристаллизации показал, что $\Delta H_{\text{Ж} \rightarrow \text{ТВ}} = -15,73 \pm 0,78$ кДж/моль в случае неактивированного расплава и $\Delta H_{\text{АНВ-Ж} \rightarrow \text{ТВ}} = -20,61 \pm 1,01$ кДж/моль в случае расплава, активированного НЧ-вибрациями.

Отметим, что наблюдаемое увеличение теплового эффекта процесса кристаллизации (уменьшение энтальпии) не связано с теплопереносом через вибрирующий шток, так как в процессе вибраций в изотермическом расплаве теплоотвод через шток, имеющий пониженную температуру в области крепления к вибрационному механизму, должен был бы возрасти, а фиксируемый тепловой эффект — уменьшиться.

Обсуждение результатов

Экспериментально зафиксированное увеличение теплового эффекта кристаллизации при активации расплава НЧ-вибрациями согласуется с теоретическими расчетами, согласно которым такое увеличение происходит за счет диссоциации компонентов в расплаве. Именно этим обстоятельством можно объяснить эффективность применения вибрационных методов при выращивании кристаллов, отмеченную рядом исследователей [1, 7, 23, 26].

В работе [27] с использованием методов молекулярной динамики было доказано, что структуры жидкостей имеют политетраэдрический характер, который можно описать дисклинационной сеткой (рис. 4). В политетраэдрической модели жидкость заполняет пространство тетраэдрами с атомами в вершинах тетраэдров. 13-атомный экосаэдрический кластер — пример конечной полиэдрической структуры, состоящей из 20 тетраэдров. Политетраэдрический характер жидкости не похож на плотнейшую упаковку твердых веществ. Его следует рассматривать как некое состояние, являющееся переходным при плавлении.

Число способов организации дисклинаций в политетраэдрических упаковках или введения дисклинаций в многогранник {3,3,5} огромно [28]. Следовательно, большая конфигурационная энтропия

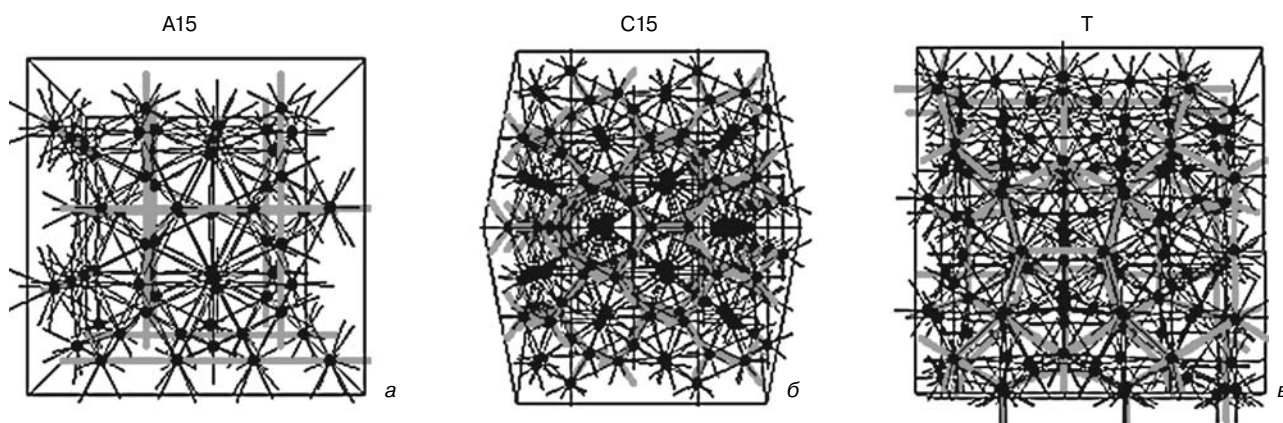


Рис. 4. Примеры упорядоченных массивов дисклинационных сеток в фазах Франка—Каспера: A15 — β -W (а); C15 — MgCu_2 (б) и T — $\text{Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$ (в). Дисклинации с углом поворота 72° обозначены серыми толстыми линиями. Химические связи без вращательной компоненты — тонкими черными линиями [28]

жидкости связана с множеством всех политетраэдрических состояний. Тем не менее рассматриваемые политетраэдры довольно плотные и могут находиться в низком энергетическом состоянии. Введение внешних возмущений (перемешивания, встряхивания, сдавливания и т. п.) приводит к частичному или полному разрушению полиэдров. При этом энергия, которая необходима для их трансформации, по оценке авторов работы [29], составляет порядка 200—600 Дж/моль, что заметно меньше теплоты плавления (рис. 5).

Оценка энергии, которую можно было ввести в 0,5 моля расплава NaNO_3 за 1 ч с помощью 5 Вт акустического динамика, составила 18 кДж. То есть за время охлаждения от 588 до температуры кристаллизации (579 ± 1 К), при скорости охлаждения 80 К/ч с учетом 10-минутной предварительной экспозиции в расплав, можно было ввести до $E_{\text{вибр}} = 6$ кДж. Следовательно, вводимой энергии вполне было достаточно для осуществления процесса диссоциации расплава. При этом эффективность трансформации электрической энергии в химическую через НЧ-механические осцилляции составляет

$$\frac{|\Delta H_{\text{АНВ-ж} \rightarrow \text{ТВ}} - \Delta H_{\text{ж} \rightarrow \text{ТВ}}| m_{\text{NaNO}_3}}{E_{\text{вибр}}} \cdot 100\% \approx 40\%.$$

В более общем случае может оказаться, что эффект увеличения теплоты кристаллизации, кото-

рый, по-видимому, обусловлен изменением степени ассоциации компонентов в расплаве под воздействием вибрационных потоков, может проявляться при инициировании не только вибрационных, но и иных вынужденных потоков в расплаве. При этом изменяется энтропия расплава, что может приводить к смене механизмов роста кристаллов [30].

Следует особо подчеркнуть, что рассматриваемый эффект в полной мере будет проявляться только в том случае, когда расплав является ассоциированным. В случае неорганических химических соединений указанием на высокую степень ассоциации расплава служит ярко выраженный сингулярный характер ликвидуса в дистектической точке [31]. Такое поведение характерно для соединений $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и твердых растворов на их основе, а также большинства оксидных соединений. И наоборот, наличие малого радиуса кривизны ликвидуса в точке максимального плавления химического соединения указывает на практически полную диссоциацию компонентов в расплаве, что наблюдается в случае систем типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Для данных систем введение вибраций или иных низкоэнергетических воздействий в расплав не будет приводить к сколь-нибудь заметной его активации, путем аккумуляции энергии и повышения энтропии расплава. При этом организация вынужденных потоков в расплаве может улучшать гидродинамическую и теплофизиче-

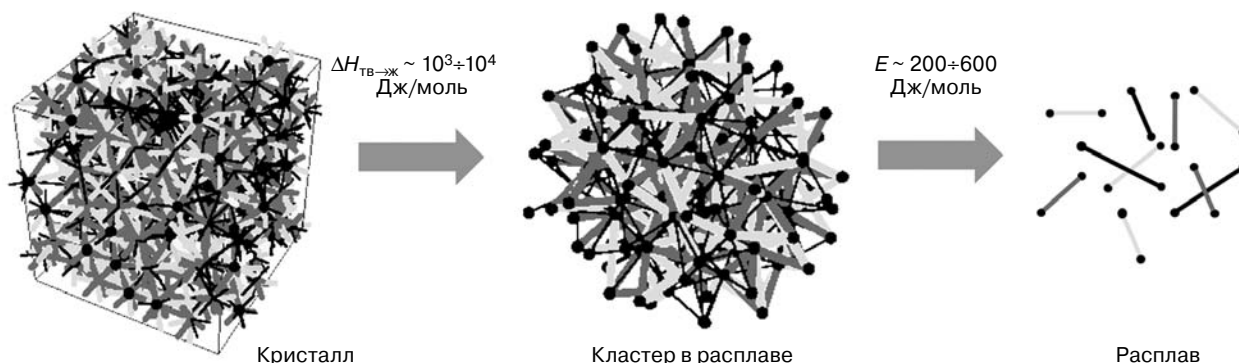


Рис. 5. Схема трансформации упорядоченных структур с дисклинационными сетками при плавлении и разрушении кластеров [29]

скую обстановку в ростовой системе и способствовать улучшению качества выращиваемых кристаллов.

Заключение

Теоретически показано, что уменьшение степени ассоциации кластеров на основе химических неорганических соединений в расплаве приводит к увеличению энтальпии плавления. С помощью экспериментальных исследований процесса кристаллизации расплава нитрата натрия методом ДТА установлено, что при активации расплава путем организации в нем конвективных потоков за счет осцилляции погруженного в расплав химически инертного тела, теплота процесса кристаллизации увеличивается. При осцилляции инертного тела с амплитудой 0,2 мм и частотой 25 Гц увеличение теплоты процесса кристаллизации достигает 31 % (отн.). Полученные данные подтверждают гипотезу о том, что введение НЧ-вибраций в расплав на основе неорганического химического соединения может изменять структуру расплава. Это позволяет объяснить высокую энергоэффективность применения НЧ-вибраций при активации расплава в ходе выращивания кристаллов методами направленной кристаллизации.

Библиографический список

1. Zhang, Y. Vertical Bridgman growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal with axial vibration / Y. Zhang, Y. Liu, W. Jiang, X. H. Pan, W. Q. Jin, F. Ai // *J. Cryst. Growth*. – 2008. – V. 310, N 24. – P. 5432–5436.
2. Avetisov, I. Ch. Simulation and crystal growth of CdTe by axial vibration control technique in Bridgman configuration / I. Ch. Avetisov, E. A. Sukhanova, A. V. Khomyakov, A. Yu. Zinovjev, V. A. Kostikov, E. V. Zharikov // *Ibid.* – 2011. – V. 318, N 1. – P. 528–532.
3. Liu, W. S. Low frequency vibrational stirring: a new method for rapidly mixing solutions and melts during growth / W. S. Liu, M. F. Wolf, D. Elwell, R. S. Feigelson // *Ibid.* – 1987. – V. 82, N 1. – P. 589–597.
4. Scheel, H. J. Accelerated crucible rotation: A novel stirring technique in high-temperature solution growth / Scheel H. J. // *Ibid.* – 1972. – V. 13–14, N 1. – P. 560–565.
5. Zharikov, E. V. Fluid flow formation resulting from forced vibration of a growing crystal / E. V. Zharikov, L. V. Prihod'ko, N. R. Storozhev // *Ibid.* – 1990. – V. 99, N 1. – P. 910–914.
6. Avetisov, I. Ch. Czochralski crystal growth assisted by axial vibrational control technique / I. Ch. Avetisov, A. P. Sadovskii, E. A. Sukhanova, E. V. Zharikov, A. I. Belogorokhov, B. N. Levonovich // *Ibid.* – 2010. – V. 312, N 8. – P. 1104–1108.
7. Avetisov, I. Ch. Axial vibrational control: the novel method for crystal growth from liquid phase / I. Ch. Avetisov, A. Yu. Zinovjev, M. V. Romanenkov, L. V. Romanenkova, E. V. Zharikov // *II France–Russia Seminar «New achievements in materials science»: Book of Abstracts*. – M. (Russia), 2005. – P. 48–51.
8. Yeckel, A. Buoyancy and rotation in small-scale vertical Bridgman growth of cadmium zinc telluride using accelerated crucible rotation / A. Yeckel, J. J. Derby // *J. Cryst. Growth* – 2001. – V. 233, N 3. – P. 599–608.
9. Avetisov, I. Ch. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt / I. Ch. Avetisov, E. A. Sukhanova, A. P. Sadovskii, V. A. Kostikov, E. V. Zharikov // *Ibid.* – 2010. – V. 312, N 8. – P. 1429–1433.
10. Avetisov, I. Ch. Visualization of vibrational effects at Bridgman crystal growth / I. Ch. Avetisov, E. V. Zharikov, K. T. Zawilski, R. S. Feigelson // *XIII Internat. Conf. on Cryst. Growth. Abstr.* – Kyoto (Japan), 2001. – P. 31v–M11–07. – P. 122.
11. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дэфей. – Новосибирск : Наука СО, 1966. – 502 с.
12. Shishido, M. Application of liquid crystal theory to the estimation of mesophase pitch phase-transition behavior / M. Shishido, H. Inomata, K. Arai, S. Saito // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – Iss. 6. – P. 797–799.
13. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М. : Высшая школа, 1988. – 402 с.
14. Gray, C. G. Theory of molecular fluids / C. G. Gray. – N. Y. : Oxford University Press, 1986. – V. 1. – 637 p.
15. Хари́ф, Я. Л. Расчет диаграмм состояния с применением модели квазиидеальных растворов / Я. Л. Хари́ф, П. В. Ковтуненко, А. А. Майер. – М. : Металлургия, 1988. – 86 с.
16. <http://www.sgte.org/>
17. Хари́ф, Я. Л. Взаимно согласованные данные о термодинамических свойствах фаз и условиях их равновесий в системе Pb–Te / Я. Л. Хари́ф, И. Х. Аветисов // *ЖФХ*. – 1984. – Т. 46, № 9. – С. 2732–2735.
18. Blanchik, R. Die mischungs enthalpien in system Pb–Te / R. Blanchik, B. Gather // *J. Less.–Common. Metals* – 1983. – V. 92, N 2. – P. 207–213.
19. Yamaguchi, K. Measurement and assessment of the thermodynamic properties and the phase diagram of the Cd–Te system / K. Yamaguchi, K. Hongo, K. Hack, I. Hurtado, D. Neuschütz // *Mater. Trans. JIM* – 2000. – V. 41. – P. 790–798.
20. Springer handbook of electronic and photonic material / Ed. by Kasap, Safa; Capper, Peter – Springer, 2007. – Pt B. XXXII. – P. 325–342.
21. CRC Handbook of Chemistry and Physics; 71sted. – Boca Raton (US) : CRC Press, 1990. – P. 4–104.
22. Barmin, I. V. Low-energy methods of mass transfer control at crystal growth / I. V. Barmin, A. S. Senchenkov, I. Ch. Avetisov, E. V. Zharikov // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – V. 275, N. 1–2. – P. e1487–e1493. (Proc. 14th Internat. Conf. on cryst. growth and the 12th Internat. Conf. on vapor growth and epitaxy).
23. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, ... окислов и кислот) / М. Е. Позин. – Л. : Химия, 1974. – Ч. 2. – 792 с.
24. Ahtee, M. Correction for preferred orientation in rietveld refinement. / M. Ahtee, M. Nurmela, P. Suortti, M. Jaervien // *J. Appl. Cryst.* – 1989. – V. 22. – P. 261–268.
25. Lan, C. W. Effects of axial vibration on vertical zone-melting processing / C. W. Lan // *Internat. J. Heat and Mass Transfer*. – 2000. – N 43. – P. 1987–1997.
26. Nelson, D. R. Polytetrahedral order in condensed matter / D. R. Nelson, F. Spaepen // *Solid state Phys.* – 1989. – V. 42. – P. 1–90.
27. Sadoc, J. F. Hierarchy and disorder in non-crystalline structures / J. F. Sadoc, N. Rivier // *Phil. Mag. B*. – 1987. – V. 55, N 5. – P. 537–573.
28. Doye, J. P. K. The structure, thermodynamics and dynamics of atomic clusters: diss. Ph. D. (chemistry) Univ. of Cambridge; Gonville & Caius College. – Cambridge, 1996. – 254 p.
29. Чернов, А. А. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. Н. Демьянец, А. Н. Лобачев. – М. : Наука, 1980. – 408 с.
30. Хари́ф, Я. Л. О причине сингулярности ликвидуса в точке конгруэнтного плавления химического соединения / Я. Л. Хари́ф, П. В. Ковтуненко, А. А. Майер // *ЖФХ*. – 1984. – Т. 48. – С. 1282–1286.
31. Курбакова, Н. К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия: дисс. ... канд. хим. наук / Н. К. Курбакова. – М., 1992. – 145 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.740.11.0139).

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СВЕТОДИОДОВ

© 2011 г. А. А. Антипов¹, И. С. Бараш¹, В. Т. Бублик², С. Ю. Курин^{1,3},
Ю. Н. Макаров¹, Е. Н. Мохов¹, С. С. Нагалюк¹, А. Д. Роенков¹,
Т. Ю. Чемякова¹, К. Д. Щербачев², Х. Хелава¹

¹ООО «Нитридные кристаллы»,

²ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,

³Академический университет Российской академии наук

Представлены результаты по созданию ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур GaN/AlGaIn, выращенных на подложках AlN методом хлоридно-гидридной эпитаксии. Пиковые длины волн находятся в диапазоне 360—365 нм, ширина спектральной кривой составляет 10—13 нм, выходная оптическая мощность чипов светодиодов — 50 мВт при токе 350 мА.

Ключевые слова: ультрафиолетовый светодиод, нитрид алюминия, хлоридно-гидридная эпитаксия, гетероструктура, чип.

Введение

Ультрафиолетовое (УФ) излучение широко используют в ряде отраслей промышленности, медицине, измерительной аппаратуре. В диапазоне 320—390 нм (ближний УФ) особенно актуально применение УФ-излучения для фотополимеризации и фотокаталитической очистки воды и воздуха. В настоящее время в качестве источника УФ-излучения в основном используют ртутные лампы. Замена ртутных ламп на УФ-светодиоды позволит в десятки раз увеличить срок службы УФ-приборов, значительно снизит их энергопотребление, уменьшит загрязнение окружающей среды ртутью.

Основными проблемами создания УФ-светодиодов с высокими техническими характеристиками (низкой потребляемой мощностью, низким рабочим напряжением, длительным сроком службы и высоким КПД) в настоящее время являются низкое качество эпитаксиальных гетероструктур, которые имеют высокую плотность структурных дефектов, а также высокая себестоимость

их выращивания традиционными эпитаксиальными методами. Для решения этих проблем ниже будут рассмотрены новые технологические направления.

Одним из таких направлений является использование подложек нитрида алюминия (AlN) для эпитаксии гетероструктур светодиодов. Преимуществом таких подложек перед традиционными сапфировыми подложками (Al₂O₃), широко используемыми в гетероэпитаксии нитридов, является гораздо лучшее согласование параметров решетки и коэффициентов термического расширения (КТР) с соответствующими параметрами эпитаксиальных слоев, а также более высокая теплопроводность, что чрезвычайно важно для оптимизации работы мощных приборов и улучшения их характеристик благодаря более низкой плотности дислокаций и других протяженных дефектов [1, 2].

Другое технологическое направление основано на применении метода хлоридно-гидридной эпитаксии (ХГЭ) для выращивания эпитаксиальных гетероструктур УФ-светодиодов. Этот метод имеет ряд

технологических преимуществ перед традиционной технологией газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ), а также позволяет добиться значительного снижения себестоимости производства УФ–светодиодов.

Технология изготовления подложек AlN

Нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом для создания приборов мощной, высокочастотной и биосенсорной электроники. В настоящее время большинство нитридных структур изготавливают путем эпитаксиального осаждения на инородные подложки (в первую очередь на Al_2O_3). Как известно, параметры решеток кристаллов AlN и нитрида галлия (GaN) различаются примерно на 3 %, в то время как кристаллов Al_2O_3 и GaN — на 16 %. Значения КТР GaN и AlN достаточно близки ($3,2 \cdot 10^{-6}$ и $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для GaN и AlN соответственно), в то время как КТР Al_2O_3 в 1,5—2 раза выше (в зависимости от кристаллографического направления). Теплопроводность AlN почти в 10 раз выше теплопроводности Al_2O_3 . Другой подложкой, близкой по параметру решетки и КТР к AlN и GaN, является карбид кремния политаипа 6H (6H–SiC), но использование этого материала для получения УФ–светодиодов приводит к проблемам с выводом излучения из–за более узкой запрещенной зоны 6H–SiC ($E_g = 3,2 \text{ эВ}$) по сравнению с GaN ($E_g = 3,4 \text{ эВ}$) и AlN ($E_g = 6,2 \text{ эВ}$) [3]. Поэтому AlN является наиболее эффективным подложечным материалом для производства УФ–светодиодов как с точки зрения близости параметров решетки и КТР к соответствующим параметрам эпитаксиальных слоев (что приводит к значительному снижению плотности дислокаций в активных областях гетероструктур светодиодов), так и с точки зрения эффективности вывода света из гетероструктуры.

Для получения подложек AlN применяли сублимационный метод [2, 4, 5]. Процесс роста объемных кристаллов AlN состоял из двух стадий. На первой стадии проводили рост на затравке 6H–SiC. После выращивания кристалла AlN длиной 2 мм процесс останавливали, AlN отрезали от SiC и использовали в качестве подложки для роста на второй стадии. Ростовой процесс позволяет получать монокристаллические подложки AlN диаметром 2 дюйма (1 дюйм = 2,54 см).

Высокое качество обработки поверхности подложки играет важную роль для создания эпитаксиальных гетероструктур оптоэлектронных приборов. При росте эпитаксиальных слоев на шероховатой подложке, отполированной с недостаточной степенью совершенства, слоевой механизм роста сменяется на столбчатый. В этом случае образуется дефектная структура с широкими межслойными границами, нарушается локализация носителей, что в конечном счете приводит к значительному ухудшению рабо-

чих характеристик оптоэлектронных приборов. Для подготовки поверхности эпитаксиального качества использовали процесс химико–механической полировки (ХМП), который применяли для прецизионного выравнивания поверхности полупроводниковой подложки. В определенной степени ХМП улучшает структуру подложки с помощью подавления инверсионных доменов в AlN [1].

Технология изготовления гетероструктур ультрафиолетовых светодиодов

В отличие от светодиодов видимого диапазона на основе нитридов металлов III группы, УФ–светодиоды, выполненные из тех же материалов, обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при оптимизации технологического процесса роста гетероструктур УФ–светодиодов.

Для изготовления гетероструктур УФ–светодиодов с длиной волны 360—365 нм применяют специальную технологию. Активные слои УФ–светодиодов с длиной волны менее 365 нм можно изготовить из материалов, не содержащих индия (In). В этом случае рассогласование постоянных решеток полупроводниковых материалов, составляющих гетероструктуру, оказывается сравнительно малым, что позволяет выращивать толстые активные области без релаксации напряжений, протекающей с образованием дислокаций [6].

Выбор одиночного слоя толщиной более 100 нм в качестве активной области продиктован следующими соображениями. Во–первых, при использовании указанной активной области максимум внутренней квантовой эффективности (ВКЭ) достигается при высоких плотностях тока (более 100 А/см^2). Во–вторых, использование структур с множественными квантовыми ямами (МКЯ) в качестве активных областей гетероструктур УФ–светодиодов является нецелесообразным для работы при высоких плотностях тока, так как в подобных структурах не до конца решены проблемы с неоднородностью инжекции электронов и дырок в различные ямы, а также наблюдается падение ВКЭ уже при небольших плотностях тока вследствие разогрева активной области, утечки носителей и Оже–рекомбинации [7].

Оптимальным для роста толстых слоев переходной структуры и тонкой активной области является метод ХГЭ, который, в отличие от традиционного метода МОГФЭ, обеспечивает возможность управления скоростью роста в широких пределах: от долей микрометра до десятков и сотен микрометров в час. Благодаря этому в рамках одного процесса можно вырастить как толстые (толщиной несколько микрометров) буферные слои (переходную структуру — ПС), так и тонкие (единицы—десятки нанометров) слои активной области. В МОС–гидридной эпитаксии скорости роста низкие (как правило, до 3—4 мкм/ч), поэтому получение толстых буферных слоев ста-

новится довольно сложной задачей. И во многих случаях для роста гетероструктур используют заранее приготовленные темплейты (гетероструктуры $\text{AlGaIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с толщиной эпитаксиального слоя AlGaIn , как правило, несколько микрометров), которые выполняют роль буфера. В этом случае процесс роста гетероструктуры светодиода разбивается на два этапа:

- изготовление темплейта (например, методом ХГЭ);
- непосредственно рост гетероструктуры на темплейте методом МОС–гидридной эпитаксии.

Кроме того, метод ХГЭ позволяет получать эпитаксиальные слои высокого кристаллического качества с высоким уровнем легирования, ограниченным для магния только инвертированием типа проводимости: в настоящее время продемонстрированы слои нитрида галлия (GaIn) p -типа проводимости с концентрацией магния $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [8]. В дополнение к этому себестоимость технологического процесса ХГЭ гораздо ниже, чем МОГФЭ.

Эпитаксиальные процессы роста гетероструктур светодиодов проведены на одноподложечном реакторе ХГЭ, позволяющем осаждать на подложках диаметром 2 дюйма слои нитридов металлов III группы, включая GaIn , AlIn и их твердые растворы. Реактор оборудован шестизонным резистивным нагревателем, обеспечивающим необходимый температурный диапазон в реакционной зоне.

Для эпитаксиальных процессов роста гетероструктур УФ–светодиодов использовали подложки AlIn и Al_2O_3 ориентации (0001). Эпитаксиальные процессы проводили при давлении, близком к атмосферному. Аммиак (NH_3), хлорид галлия (GaCl) и трихлорид алюминия (AlCl_3) использовали в качестве соединений–источников; кремний (Si) и магний (Mg) — в качестве легирующих примесей; аргон — в качестве несущего газа. После нитридации поверхности подложки для уменьшения плотности проникающих дислокаций были выращены слои ПС. Далее происходил рост инжекционного слоя (дырочно–блокирующего слоя — ДБС) AlGaIn n -типа проводимости. Затем осаждали активный слой (АС) AlGaIn , а после него — электронно–блокирующий слой (ЭБС) AlGaIn p -типа. Далее выращивали контактный слой (КС) GaIn p -типа. Состав ЭБС должен быть выбран таким образом, чтобы, с одной стороны, подавить утечку электронов в p -область, а с другой — сохранить необходимый уровень инжекции дырок в активную область. При этом необходимо принимать во внимание существенный рост энергии ионизации акцепторов при увеличении содержания Al в твердом растворе AlGaIn . Ниже предложено использовать ЭБС с линейным убыванием концентрации Al при удалении от активной области от 15 до 6 %. В работе [9] показано, что применение градиентного ЭБС с линейным убыванием концентрации Al позволяет увеличить эффективность, по крайней мере в 2 раза.

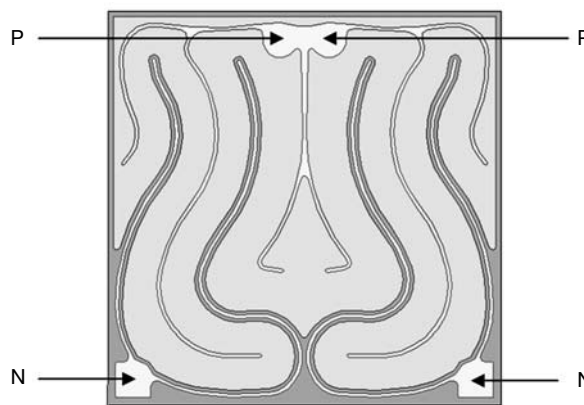


Рис. 1. Шаблон процессирования чипа светодиода.
P, N — контакты p - и n -типа соответственно

Снижение концентрации Al ($< 13\text{—}15\%$) вблизи границы ЭБС и АС сопровождается увеличением тока утечки электронов и создает предпосылки для нежелательной диффузии Mg в активный слой. С другой стороны, повышение концентрации Al в ЭБС ($> 15\text{—}17\%$) приводит к увеличению сопротивления без дополнительного улучшения электронного ограничения. ДБС также имеет переменный состав (концентрация Al изменяется от 5 до 10 %). Однако следует отметить, что негативные эффекты, связанные с утечкой носителей, проявляются здесь в гораздо меньшей степени, чем в ЭБС, так как подвижность дырок более чем на порядок ниже подвижности электронов (ток утечки дырок значительно ниже тока утечки электронов).

После получения гетероструктур были изготовлены планарные чипы УФ–светодиодов размером $1 \times 1 \text{ мм}^2$ по шаблону процессирования, приведенному на рис. 1. Шаблон процессирования представляет собой полимерную пленку со сформированным на ее поверхности рисунком элементов (контакты p - и n -типа проводимости, пассиватор), которую применяют для изготовления чипа светодиода.

Результаты и их обсуждение

При анализе совершенства подложек AlIn установлено, что они имеют блочную структуру с характерным размером блока от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. В настоящее время плотность дислокаций, измеренная как плотность дислокационных ямок травления, составляет 10^8 см^{-2} в доменных границах, но очень низка ($10^2\text{—}10^4 \text{ см}^{-2}$) в самих блоках.

Разработанный процесс ХМП подложек позволяет получать полированную поверхность с шероховатостью не более $0,2\text{—}0,3 \text{ нм}$, что соответствует качеству поверхности подложек «для эпитаксиального наращивания» (epi-ready). Морфология обработанной поверхности диагностирована с помощью атомно–силовой микроскопии (АСМ) высокого разрешения (рис. 2).

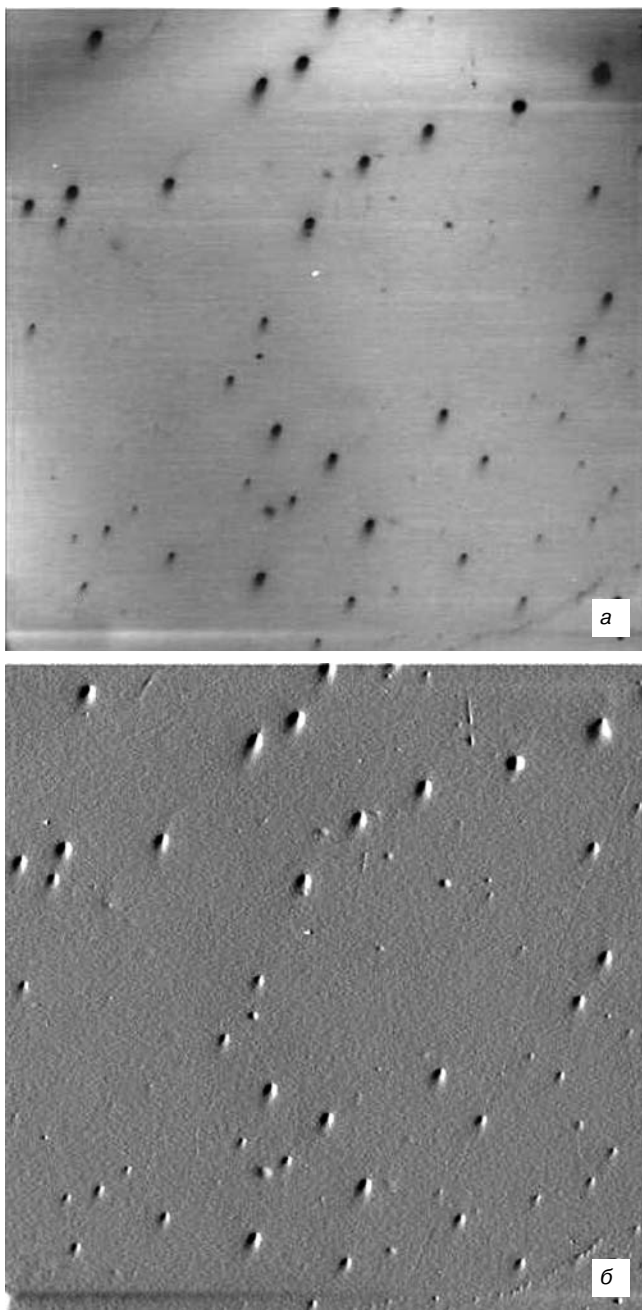


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности подложки AlN после финишной ХМП (область сканирования — 20×20 мкм², шероховатость — 0,294 нм): а, б — до и после обработки средствами программного модуля обработки изображений соответственно

Полученные на подложках AlN гетероструктуры УФ-светодиодов исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (РД), вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), АСМ, локальной электролюминесценции (ЭЛ). На рис. 3 приведен спектр ЭЛ. Пиковая длина волны гетероструктур УФ-светодиодов находится в диапазоне 360—365 нм, полуширина спектра излучения — 10—13 нм. Профили концентраций легирующих примесей, полученные с помощью ВИМС, приведены на рис. 4. Полуширина пика рентгеновской дифракции в симметричном отражении (0002) составляет менее $400''$, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве

эпитаксиальных слоев гетероструктуры. Плотность дислокаций в лучших образцах находится в диапазоне от $9 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^7$ см⁻², что значительно ниже плотности дислокаций в гетероструктурах, выращенных на Al₂O₃ ($\sim 10^8$ — 10^9 см⁻²).

Выходная оптическая мощность чипов, изготовленных из гетероструктур, выращенных на подложках AlN, составила 50 мВт при рабочем токе 350 мА (плотности тока 35 А/см²). Рабочее напряжение чипов — 5,8 В, что несколько выше ожидаемого значения 4 В. Это объясняется тем, что при изготовлении чипа применяли планарную технологию (подложку AlN не отделяли от гетероструктуры). Для уменьшения рабочего напряжения требуется создать вертикальный чип путем лазерного отделения подложки AlN. Плотность тока 35 А/см² превышает типичные значения для структур с МКЯ (~ 10 А/см²), но все еще ниже значения, рассчитанного в работе [7], при котором достигается максимум ВКЭ. Ожидаемый срок службы (время падения оптической мощности на 30 %) определяли для чипов, изготовленных из гетероструктур, выращенных на подложках Al₂O₃.

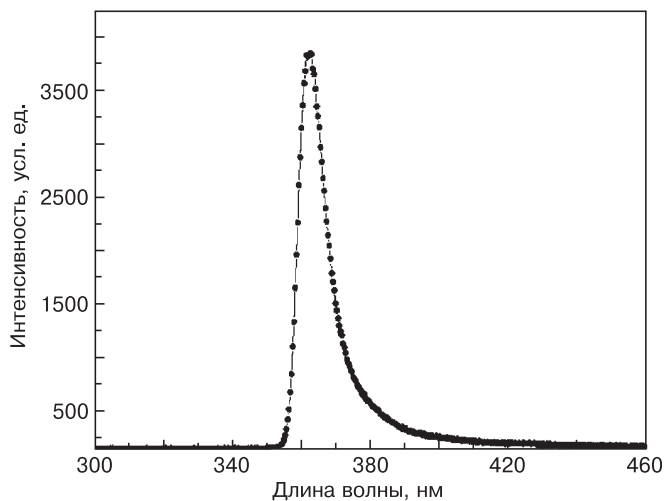


Рис. 3. Спектр ЭЛ гетероструктуры УФ-светодиода с пиковой длиной волны $\lambda = 362$ нм

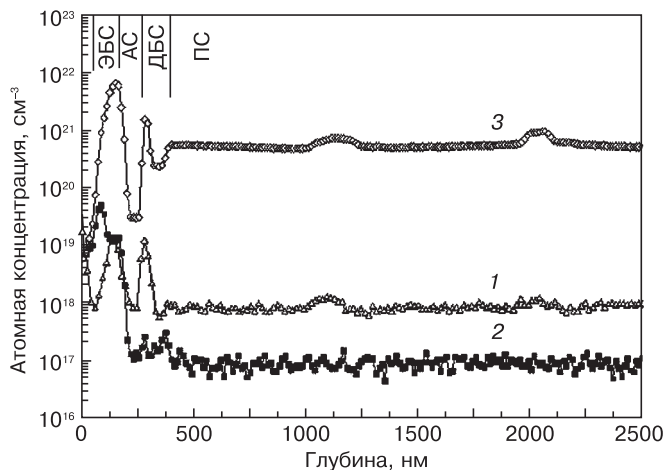


Рис. 4. Профили концентраций легирующих примесей Si (1) и Mg (2) для гетероструктуры УФ-светодиода с пиковой длиной волны $\lambda = 362$ нм; профиль Al (3) показывает местоположение слоев гетероструктуры

Ресурсные и технологические факторы, влияющие на снижение цены и повышение качества УФ-светодиодов

Факторы	Технологические направления	Выводы
Эпитаксиальный метод	ХГЭ или МОГФЭ	Эпитаксиальный метод ХГЭ позволяет в несколько раз снизить себестоимость производства УФ-светодиодов за счет: – десятикратного (по сравнению с МОГФЭ) снижения потребления основного сырья — аммиака — в процессе создания УФ-светодиода; – использования относительно дешевых металлических источников взамен дорогой металлоорганики, применяемой в МОГФЭ; – отсутствия дорогостоящей системы поддержания пониженного давления (все процессы проводятся при атмосферном давлении)
Материал подложки	AlN или Al ₂ O ₃	Использование подложки AlN вместо подложек Al ₂ O ₃ позволяет увеличить КПД УФ-светодиодов и их срок службы за счет снижения плотности дислокаций в активной области гетероструктуры УФ-светодиода

Он составил 1850 ч при токе 500 мА, а в пересчете (с использованием линейного приближения) на рабочий ток 350 мА — более 2500 ч.

В таблице приведено сопоставление основных ресурсных и технологических факторов, влияющих на снижение цены и повышение качества УФ-светодиодов.

Заключение

Показано, что технология ХГЭ позволяет получать гетероструктуры GaN/AlGaIn субмикронной толщины, а на их основе — УФ-светодиоды, которые показали свою работоспособность при плотностях тока до 50 А/см².

Установлено, что использование подложки AlN вместо Al₂O₃ значительно снижает плотность дислокаций в гетероструктурах светодиодов (до уровня 10⁷ см⁻²), что способствует подавлению паразитных каналов рекомбинации, а следовательно, приводит к увеличению ВКЭ.

Дизайн гетероструктур УФ-светодиодов разработан с учетом требования по достижению максимума ВКЭ при высоких плотностях тока. Для выполнения данного требования в качестве активной области предложено использовать одиночный слой толщиной более 100 нм. Показано, что применение инжекционных слоев переменного состава позволяет уменьшить утечку носителей, что приводит к увеличению ВКЭ.

Дальнейшее развитие технологии производства высокоэффективных УФ-светодиодов может быть направлено на создание вертикального чипа путем лазерного отделения подложки AlN с целью уменьшения рабочего напряжения УФ-светодиода, а следовательно, его энергопотребления. Кроме того, лазерное отделение позволит многократно использовать подложку AlN в процессах эпитаксиального

роста гетероструктур УФ-светодиодов, что обеспечит дополнительное снижение себестоимости производства УФ-светодиодов.

Библиографический список

1. Макаров, Ю. Н. Подложка нитрида алюминия диаметром 2 дюйма для приборов оптоэлектроники / Ю. Н. Макаров // VIII Всеросс. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы». — СПб: ФТИ им. Иоффе, 2011. — С. 59—62.
2. Поляков, А. Я. Структурные и электрические свойства подложек AlN, используемых для выращивания светодиодных гетероструктур / А. Я. Поляков, Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков, И. А. Белогорохов, К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, О. А. Авдеев, Т. Ю. Чемякова, Е. Н. Мохов, С. С. Нагалюк, Х. Хелава, Ю. Н. Макаров // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2010. — № 2. — С. 58—62.
3. New semiconductor materials. Characteristics and properties: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/rintroduction.html>
4. Chemekova, T. Yu. Sublimation growth of 2-inch diameter bulk AlN crystals / T. Yu. Chemekova, O. V. Avdeev, I. S. Barash, E. N. Mokhov, S. S. Nagalyuk, A. D. Roenkov, A. S. Segal, Yu. N. Makarov, M. G. Ramm, G. Davis, G. Huminic, H. Helava // Phys. status solidi (c). — 2008. — V. 5, Iss. 6. — P. 1612—1614.
5. Makarov, Yu. N. Experimental and theoretical analysis of sublimation growth of AlN bulk crystals / Yu. N. Makarov, O. V. Avdeev, I. S. Barash, D. S. Bazarevskiy, T. Yu. Chemekova, E. N. Mokhov, S. S. Nagalyuk, A. D. Roenkov, A. S. Segal, Yu. A. Voldakov, M. G. Ramm, S. Davis, G. Huminic, H. Helava // J. Cryst. Growth. — 2008. — V. 310, N 5. — P. 881—886.
6. Курин, С. Ю. Получение AlGaIn/GaN гетероструктур ультрафиолетовых светодиодов с длиной волны 360—365 нм методом хлоридно-гидридной эпитаксии / С. Ю. Курин, И. С. Бараш, А. Д. Роевков, М. Г. Агапов, А. А. Антипов, Т. Ю. Чемякова, Х. Хелава, Ю. Н. Макаров // VIII Всеросс. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы». — СПб: ФТИ им. Иоффе, 2011. — С. 180—181.
7. Bulashevich, K. A. Assessment of various LED structure designs for high-current operation / K. A. Bulashevich, M. S. Ramm, S. Yu. Karpov // Phys. status solidi (c). — 2009. — V. 6, Iss. 2. — P. S804—S806.
8. Usikov, A. Electrical and optical properties of thick highly doped p-type GaN layers grown by HVPE / A. Usikov, O. Kovalenkov, V. Soukhovoev, V. Ivantsov, A. Syrkina, V. Dmitriev, A. Yu. Nikiforov, S. G. Sundaresan, S. J. Jelliazkov, A. V. Davydov // Ibid. — 2008. — V. 5, Iss. 6. — P. 1829—1831.
9. Булашевич, К. А. Моделирование оптоэлектронных приборов на основе нитридов III группы / К. А. Булашевич, С. Ю. Карпов, В. Ф. Мырзин // VI Межд. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». — Кисловодск; Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. — С. 510.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (государственный контракт от 16 ноября 2009 г. № 02.523.12.3028).

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

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА В ОБРАЗЦАХ НАНОКОМПОЗИТА por-Si/SnO_x , ПОДВЕРЖЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКОМУ ОКИСЛЕНИЮ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 г. В. В. Болотов, С. Н. Несов, П. М. Корусенко, С. Н. Поворознюк
Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН

Приведены результаты исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии образцов нанокompозита por-Si/SnO_x с различными режимами термической обработки. Показано, что температурные обработки обуславливают увеличение глубины проникновения олова, а также повышение коэффициента стехиометрии x в соединении SnO_x . Отжиг при температуре 600 °С приводит к сильному прокислению пористой матрицы и, как следствие, к закупорке каналов для диффузии олова. Применение оптимальных режимов термообработок позволяет получать слои нанокompозитов por-Si/SnO_x с достаточной толщиной для их применения в газовых микросенсорах.

Ключевые слова: пористый кремний, наноструктуры, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, электронная Оже-спектроскопия

Введение

Создание нанокompозитных структур на основе пористого кремния (por-Si) представляется перспективным направлением для микро- и наносенсорики в связи с чрезвычайно развитой поверхностью этого материала, а также с высокой сорбционной способностью и чувствительностью по отношению к молекулам летучих веществ [1–3]. Использование в подобных системах широко применяемых в сенсорных элементах [3, 4] оксидов металлов (SnO_x , $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$ и др.) может позволить снизить негативное влияние процессов постепенного окисления стенок пор и добиться высокой чувствительности при уменьшении размеров этих элементов.

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния температуры отжига на особенности формирования структурно-фазового состояния слоев гетерофазных нанокompозитов.

Образцы и методы исследования

С целью приготовления пористого кремния использовали анодное травление пластин монокристал-

лического кремния p -типа проводимости $KДБ-0.005$ (111) толщиной 300 мкм [5, 6]. Для получения слоев пористого кремния толщиной ~1,5 мкм время травления составляло 40 с. Пористость таких слоев — 40 % при размере пор 10–20 нм. Размеры элементов скелетона пористого кремния, по данным комбинационного рассеяния света [7], составляют 8–10 нм.

При создании композита por-Si/SnO_x использовали магнетронное напыление олова в вакууме [6]. С целью дополнительного окисления олова и возможного увеличения глубины его проникновения в слои пористого кремния, полученные структуры были подвергнуты отжигу в течение 30 мин на воздухе при температуре: 310, 410, 500 и 600 °С. Это позволило формировать нанокompозитные слои por-Si/SnO_x [6].

Для исследования элементного и фазового состава образцов пористого кремния применяли методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) в условиях сверхвысокого вакуума. При РФЭС-исследованиях использовали AlK_α -излучение и двухкаскадный

анализатор типа «цилиндрическое зеркало» ЕА-150, при ЭОС-исследованиях — спектрометр ОРС 200; оба прибора входят в состав аналитического комплекса фирмы Riber. Калибровку РФЭС-спектрометра проводили по пику углерода $C1s$ (284,6 эВ). Для исследования изменения состава по глубине методом ЭОС применяли распыление поверхности ионами аргона с энергией 3 кэВ. При этом экспериментально установленное оценочное значение средней скорости ионного травления составило $v = 2$ нм/мин. Для количественного анализа использовали известный метод расчета [8, 9], учитывающий элементную чувствительность и позволяющий определить концентрацию элемента относительно общего количества элементов на заданной глубине.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ обзорных спектров фотоэлектронов для всех образцов в широком диапазоне энергий связи E_b установил наличие в образце кремния, олова, кис-

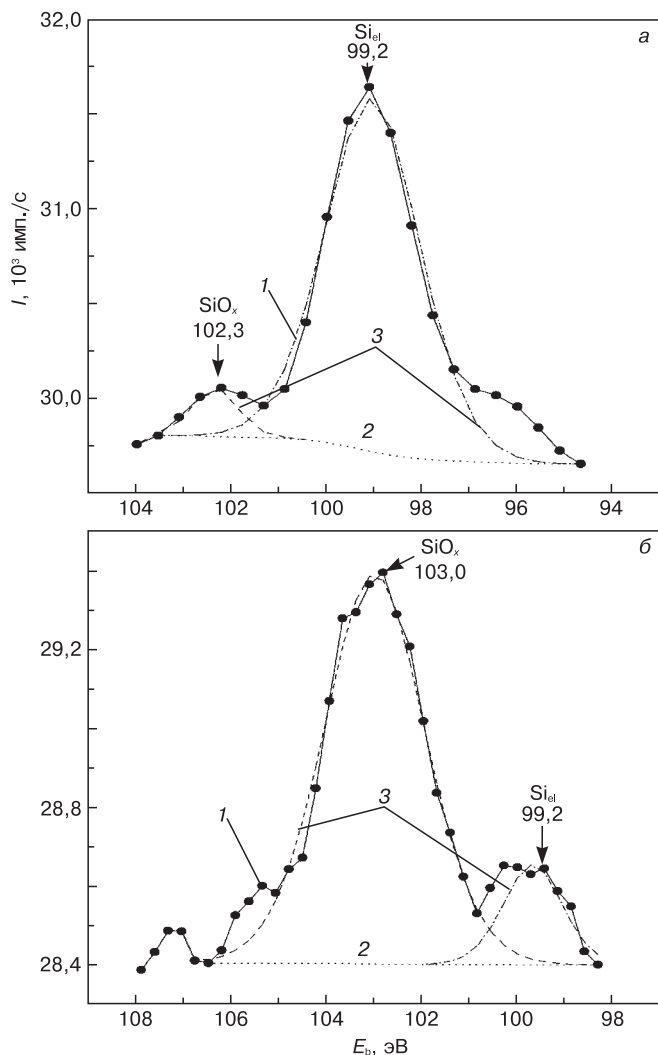


Рис. 1. РФЭС-спектр $Sn3d$ для $por-Si/SnO_x$, полученного с использованием магнетронного напыления без отжига (а) и с отжигом (б) при 500 °С: 1 — экспериментальная кривая; 2 — фоновый сигнал; 3 — теоретическая кривая

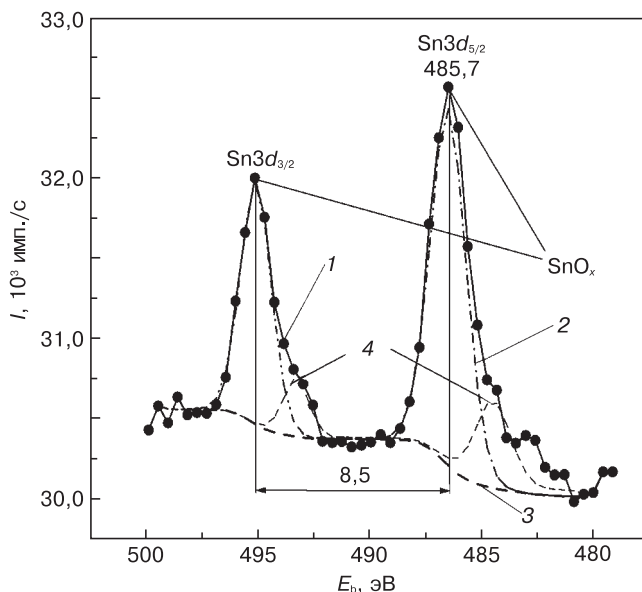


Рис. 2. РФЭС-спектр $Sn3d$ для $por-Si/SnO_x$, полученного с использованием магнетронного напыления (без отжига): 1 — экспериментальная кривая; 2—4 — результат разложения кривой (1) (2 — олово в SnO_x ; 3 — фоновый сигнал; 4 — металлическое олово)

лорода и углерода. Деконволюция РФЭС-спектра неотожженного образца показала (рис. 1, а), что менее 10 % кремния находится в фазе SiO_x [9]. Энергия основного пика олова $Sn3d_{5/2}$ составляет 486,4 эВ, а разность энергий связи между линиями дублета для $Sn3d_{5/2}$ и $Sn3d_{3/2}$ — $\Delta = 8,5$ эВ, что соответствует фазе SnO_x [9]. Поскольку энергия $3d$ -фотоэлектронов для фаз SnO и SnO_2 [9, 10] практически одинакова (в пределах разброса значений, приведенных в различных источниках), нельзя однозначно определить значение x только из данных РФЭС. Некоторая часть олова (до ~25 %) находится в несвязанном состоянии, что видно из разложения спектра для $Sn3d_{5/2}$ (рис. 2).

На Оже-спектрах, полученных от поверхностей всех исследуемых образцов, зафиксированы линии кремния $Si(LMM)$, олова $Sn(MNN)$, кислорода $O(KLL)$ и углерода $C(KLL)$ (рис. 3). При этом на поверхности

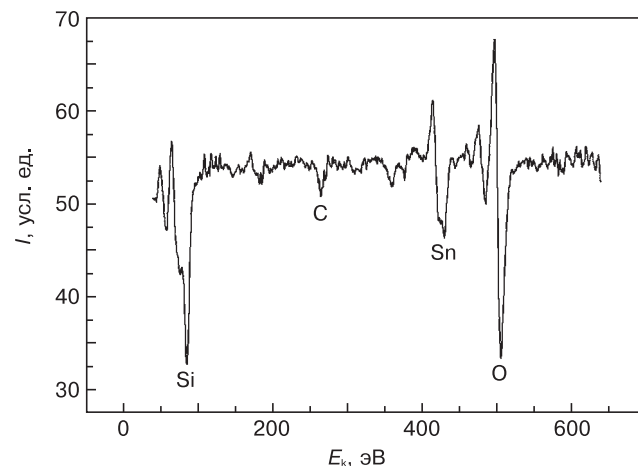


Рис. 3. Обзорный ЭОС-спектр с глубины 240 нм от поверхности образца $por-Si/SnO_x$, полученного с использованием магнетронного напыления (отжиг при 310 °С)

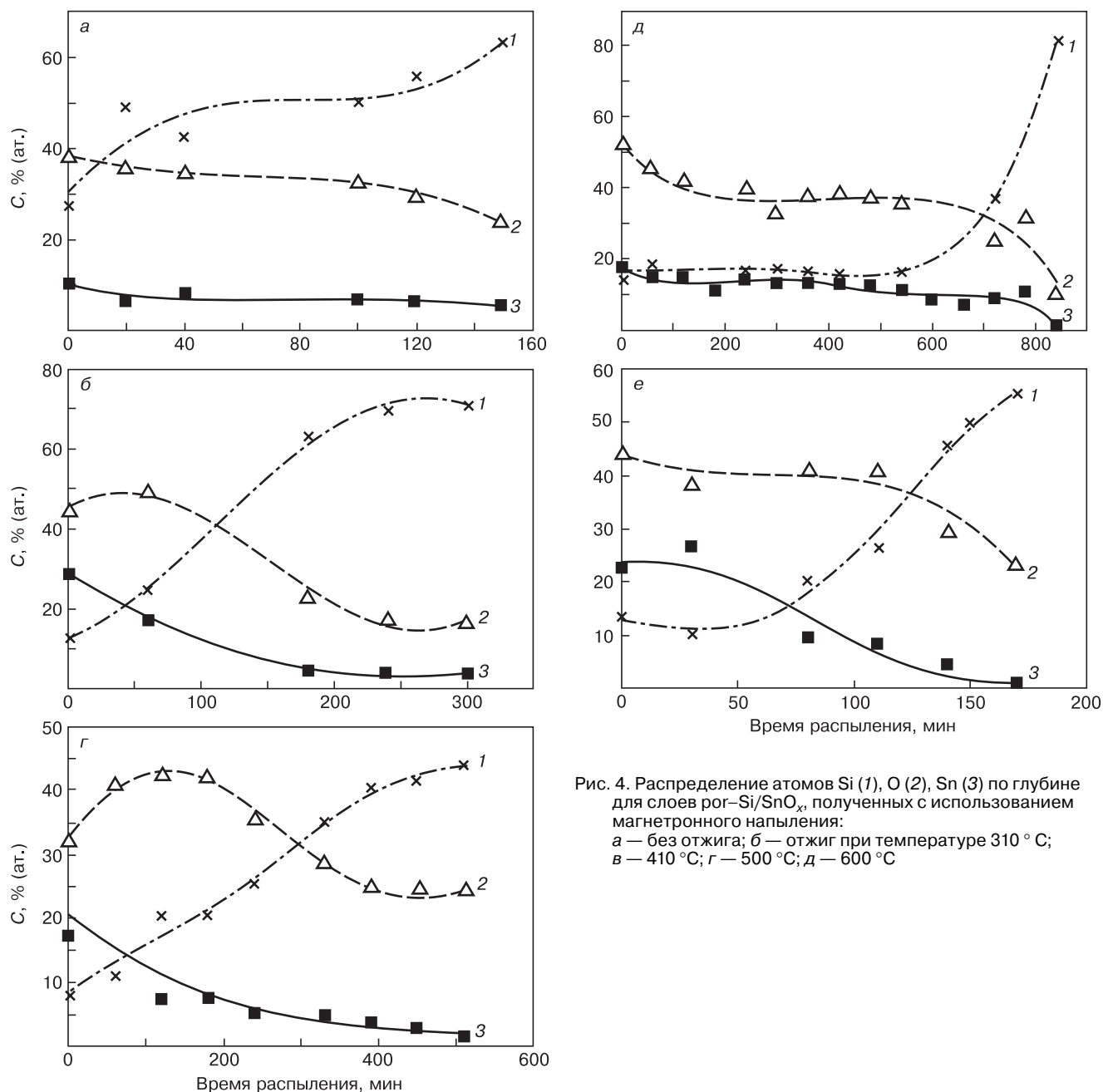


Рис. 4. Распределение атомов Si (1), O (2), Sn (3) по глубине для слоев ror-Si/SnO_x , полученных с использованием магнетронного напыления: а — без отжига; б — отжиг при температуре 310 °C; в — 410 °C; г — 500 °C; д — 600 °C

неотожженного образца кремний находится как в окисленном состоянии (76 эВ), так и в чистом виде (92 эВ). По проведенным оценкам скорости ионного травления, интенсивность пика чистого кремния, начиная с глубины более 100 нм, в 2—2,5 раза превышает интенсивность линии окисленного кремния. Значения энергий для линий дублетного перехода $\text{Sn}(MNN)$ составляют 429 и 436 эВ, что может указывать на суперпозицию в спектрах линий оксидов SnO_x и атомов олова в свободном состоянии [8, 11]. Это предположение также подтверждается слабым разрешением дублетного Оже-перехода $\text{Sn}(MNN)$ [11]. Оже-пик олова $\text{Sn}(MNN)$ наблюдается на спектрах до глубины 300 нм (рис. 4, а).

РФЭС-спектр от образца с температурой термообработки 310 °C показал смещение пика $\text{Sn}3d$ на 0,4 эВ в сторону больших энергий, относительно

аналогичного значения для неотожженного образца, что говорит о доокислении олова. Разложение на составляющие пика олова $\text{Sn}3d$ позволило определить процентное содержание фаз. Как и в предыдущем образце, преобладающей фазой является SnO_x : 85 % SnO_x и 15 % металлическое олово. Пик кислорода $\text{O}1s$ имеет явную несимметричную форму со смещенным центром в сторону больших энергий относительно значения для чистого кислорода [9], что подтверждает существование кислорода в различных состояниях. Разложение спектральной линии кислорода $\text{O}1s$ показывает, что она может быть представлена в виде суммы трех компонент с максимумами 531,4, 532,2 и 530,4 эВ, соответствующими SiO_x , SnO_x и адсорбированному кислороду [9] соответственно.

Из данных Оже-спектроскопии следует, что после отжига при температуре 310 °C на глубине

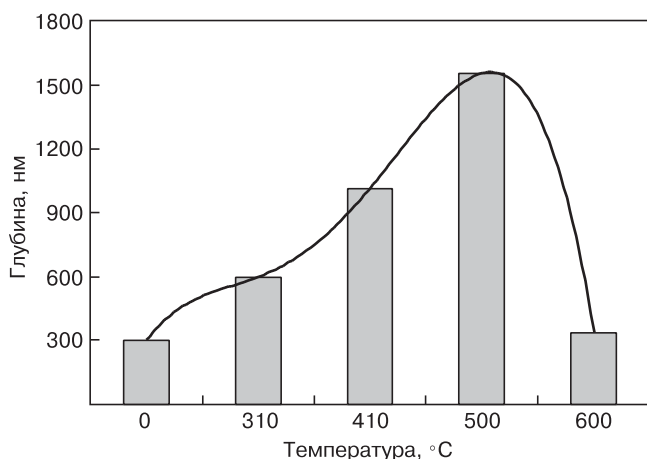


Рис. 5. Глубина проникновения Sn в пористый слой в зависимости от температуры отжига

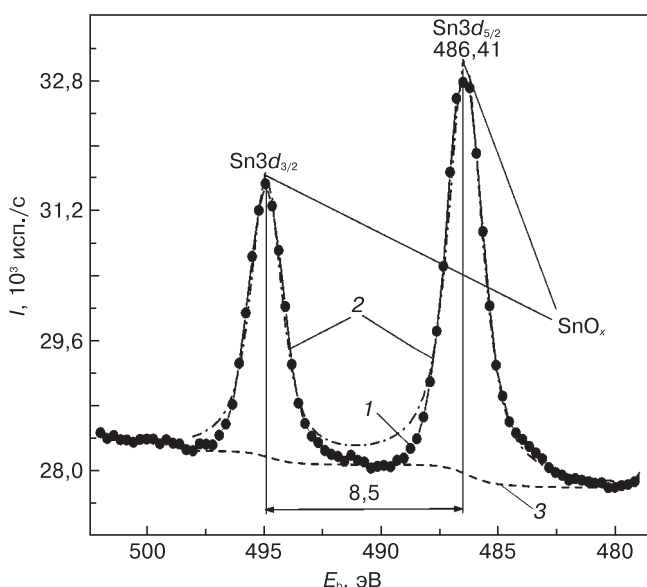


Рис. 6. РФЭС-спектр Sn3d для por-Si/SnO_x, полученного с использованием магнетронного напыления (отжиг при 500 °C): 1 — экспериментальная кривая; 2 и 3 — результат разложения кривой (1) (2 — олово в SnO_x; 3 — фоновый сигнал)

до 100 нм существует только окисленный кремний. При увеличении глубины концентрация окисленного кремния и кислорода (рис. 4, б) падает, а концентрация неокисленного кремния, Оже-пики которого смещены относительно окисленного, увеличивается. При достижении глубины 300 нм на спектрах присутствует только пик неокисленного кремния. Наличие значительного смещения пика кислорода (смещение ~ 7 эВ), а также особенности Оже-пиков олова (см. рис. 3) говорят о формировании фазы SnO_x [8, 11]. С увеличением глубины проникновения олова (~300—500 нм) наблюдается корреляция в изменении концентрации олова и кислорода (см. рис. 4, б). Это может свидетельствовать о том, что практически все атомы олова находятся в соединении SnO_x, причем значение x постоянное (~1,8).

Для образца, отожженного при 410 °C, из результатов ЭОС следует, что от поверхности и вплоть до глубины ~120 нм существует только окисленный

кремний. С увеличением глубины ионного травления на спектрах появляется пик от неокисленного кремния, который присутствует наряду с пиком окисленного кремния в диапазоне 120—480 нм. На больших глубинах присутствует лишь неокисленный кремний, концентрация которого постоянно растет. Особенности Оже-спектров так же, как и после отжига при 310 °C, позволяют предположить формирование фазы SnO_x. Максимальная глубина проникновения олова для данного варианта термообработки составляет ~1000 нм (см. рис. 4, в), в то время как в предыдущем случае — ~600 нм (см. рис. 4, б). Из рис. 4, б следует, что на малых глубинах (до 120 нм) соотношение концентрации атомов кислорода и олова составляет 1,46—1,61 и затем резко растет, вследствие значительного уменьшения концентрации олова. Так как значительная часть кислорода у поверхности связана с кремнием, то, следовательно, как и в предыдущем случае, у поверхности определенная часть олова, по-видимому, находится в металлическом состоянии. Термическая диффузия в данном образце привела к достаточно равномерному распределению атомов олова на глубине от 240 до 800 нм.

Из результатов ЭОС следует, что для образца, отожженного при температуре 500 °C (рис. 4, г и 5), глубина термодиффузионного проникновения олова достигает ~1,5 мкм, что говорит о высокой интенсивности диффузии при данной температуре, а хорошая корреляция концентрационных профилей атомов кислорода и олова (см. рис. 4, г) свидетельствует об образовании соединения олова с кислородом. При этом наблюдается относительно высокая концентрация олова и достаточно равномерное его распределение по глубине. От поверхности и вплоть до глубины 1080 нм существует только окисленный кремний, переходящий в чистый лишь на глубине 1100 нм.

По данным РФЭС, кремний при температуре отжига 500 °C (см. рис. 1, б) большей частью находится в соединении SiO_x, где $x < 2$. Обработанные данные РФЭС (рис. 6) показали, что олово находится в соединении SnO_x, где $x \sim 2$, и практически отсутствует в металлическом состоянии.

Аномально большая глубина проникновения атомов олова, очевидно, вызвана диффузией по поверхностям кристаллитов в структуре пористого кремния. Оценка диффузии ($D_{\text{eff}} \approx L^2/t$) показала, что $D_{\text{eff}} \approx 1 \cdot 10^{-14}$ см²/с. Это на два порядка больше, чем D_{eff} в монокристаллическом кремнии при 1000 °C [6].

Из рис. 4, д и 5 видно, что повышение температуры отжига до 600 °C приводит к резкому уменьшению глубины проникновения атомов олова, которые проникают лишь на глубину до 350 нм, что меньше, чем для всех остальных режимов термообработки. Это может быть вызвано интенсивным окислением пористого кремния, что приводит к уменьшению объема пор, закупорке «каналов», необходимых для поверхностной диффузии. Вследствие того, что

диффузия по поверхности скелетона из пористого кремния больше не играет существенной роли, глубина диффузионного проникновения атомов олова становится значительно меньше. Кроме того, при температуре отжига 600 °С все атомы олова уже на начальной стадии процесса термической обработки могут оказаться связанными и в оксидной фазе, что затрудняет диффузию.

Заключение

На основании результатов исследования элементного и фазового состава композитов por-Si/SnO_x методами ЭОС и РФЭС показано, что окисление на воздухе при температуре до 500 °С приводит к увеличению глубины проникновения атомов олова, степени окисления SnO_x , а также глубины окисления кремния. Наиболее заметны эти изменения для отжига при 500 °С, когда наблюдается аномально большая глубина проникновения атомов олова (1500 нм). Последнее, по-видимому, связано с диффузией по поверхностям кристаллитов пористого кремния. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к резкому снижению глубины проникновения атомов олова, что может быть связано с частичной или полной закупоркой каналов для диффузии вследствие окисления пористого кремния, а также с полным связыванием в процессе окисления олова вблизи поверхности.

Таким образом, окисление на воздухе при температуре 500 °С является наиболее эффективным режимом термообработки, позволяющим за счет диффузии сформировать нанокompозитный слой до 1,5 мкм с достаточно равномерным распределением

по глубине SnO_x , который представляется перспективным для целей нано- и микросенсорики [6].

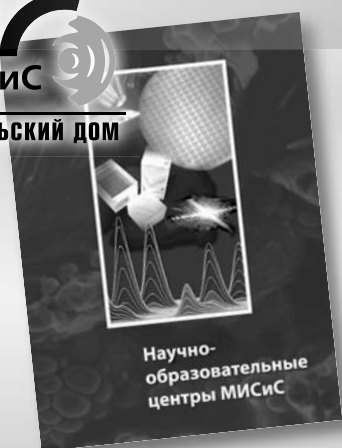
Библиографический список

1. Amato, G. On the apparently anomalous response of porous silicon to nitrogen dioxide / G. Amato, L. Boarino, F. Bellotti // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 4409–4411.
2. Gaburro, Z. Opposite effects of NO_2 on electrical injection in porous silicon gas sensors / Z. Gaburro, C. Oton, L. Pavesi, L. Pancheri // Ibid. – 2004. – V. 84. – P. 4388–4390.
3. Meixner, H. Metal oxide sensors / H. Meixner, U. Lampe // Sensors and Actuators B. – 1996. – V. 33. – P. 198–202.
4. Kalantar-zadeh, K. Nanotechnology – Enabled sensors / K. Kalantar-zadeh, B. Fry – N. V. : Springer Science+ Business Media, 2008. – 490 p.
5. Болотов, В. В. Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния / В. В. Болотов, Ю. А. Стенькин, В. Е. Росликов, В. Е. Кан, И. В. Пономарева, С. Н. Несов // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 7. – С. 957–961.
6. Болотов, В. В. Получение слоев нанокompозита por-Si/SnO_x для газовых микро- и наносенсоров / В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк, В. Е. Росляков, Е. А. Курдюкова, Ю. А. Стенькин, Р. В. Шелягин, Е. В. Князев, В. Е. Кан, И. В. Пономарева // Там же. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 702–707.
7. Болотов, В. В. Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния / В. В. Болотов, Ю. А. Стенькин, Н. А. Давлеткильдеев, О. В. Кривокубов, И. В. Пономарева // 2009. – Т. 43, № 1. – С. 100–104.
8. Davis, L. E. Handbook of auger electron spectroscopy / L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber – Minnesota: Physical Electronics Industries, 1986. – P. 142.
9. Wagner, C. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, S. F. Moulder, G. E. Muilenberg – Eden Prairie (MN): Perkin-Elmer Corp., 1979. – P. 145.
10. Домашевская, Э. П. XPS- и XANES-исследования нанослоев SnO_x / Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, С. Ю. Турищев, В. М. Кашкаров, Ю. А. Юраков, О. А. Чувенкова, А. В. Щукарев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 98–108.
11. Buono-Core, G. E. Photochemical deposition of Pd-loaded and Pt-loaded tin oxide thin films / G. E. Buono-Core, G. A. Cabello, H. Espinoza // J. Chilean Chemical Society. – 2006. – V. 51, N 3. – P. 950–956.

Авторы выражают благодарность В. Е. Росликову и Ю. А. Стенькину за предоставление образцов для исследований и проведение термообработок.



МИСиС
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ



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

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 535.323

ДЕМОНСТРАЦИЯ БРЭГГОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ СВЕТА НА 2D–ФОТОННОЙ СТРУКТУРЕ

© 2011 г. Е. К. Наими

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Приведено описание экспериментальной установки для демонстрации брэгговской дифракции света на 2D–фотонной структуре (двухмерном фотонном кристалле). Рассмотрены условия формирования оптической лауэграммы при отражении света от поверхности фотонного кристалла. Описана методика определения периода решетки фотонного кристалла по его оптической лауэграмме. Получены данные о значении периода решетки фотонного кристалла с гексагональной плотноупакованной структурой.

Ключевые слова: фотонный кристалл, дифракция света, оптическая лауэграмма.

Введение

Практический интерес для оптоэлектроники представляют среды, показатель преломления которых характеризуется периодическим изменением в пространстве. Если пространственный период изменения показателя преломления сопоставим с длиной световой волны, то такую среду называют фотонным кристаллом (ФК) [1]. Из этого определения следует, в частности, что ФК позволяют наблюдать брэгговскую дифракцию света. С общей точки зрения ФК является сверхрешеткой — структурой, в которой создано дополнительное поле с периодом, на порядки превышающим период основной решетки. Для фотонов такое поле получают периодическим изменением показателя преломления среды в одном, двух или трех измерениях (1D–, 2D– или 3D–фотонные структуры). Благодаря периодическому изменению показателя преломления в структуре ФК появляются разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов, аналогичные тем, которые имеют место для энергий носителей заряда в полупроводниковых материалах [2]. Практически это означает, что если на ФК падает фотон, обладающий

энергией, соответствующей запрещенной зоне данного ФК, то он не может распространяться в кристалле и отражается обратно. И наоборот, если на ФК падает фотон, обладающий энергией, соответствующей разрешенной зоне, то он распространяется в данном ФК. Другими словами, ФК выполняет функцию оптического фильтра. В зависимости от ширины запрещенных и разрешенных зон ФК можно разделить на следующие виды кристаллов:

- проводники — вещества, способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями;
- диэлектрики — практически идеальные зеркала;
- полупроводники — вещества, способные выборочно отражать фотоны определенной длины волны;
- сверхпроводники — материалы, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться практически на неограниченные расстояния.

Создание динамических неоднородностей в структуре ФК позволяет добавить еще одно измерение — время. Получаемый таким образом кристалл можно считать четырехмерной (4D) фотонной структурой, где четвертым измерением является время. Благодаря взаимному

влиянию пространственных и временных процессов, оптические свойства таких структур потенциально разнообразнее свойств трехмерных кристаллов [3].

ФК представляют большой интерес для создания лазеров нового типа, оптических компьютеров, устройств для хранения и передачи информации; открывают путь к созданию спектральных дисперсионных приборов на принципиально новой основе, элементов управляющих устройств адаптивной оптики (например, фасеточных телескопов с практически неограниченным диаметром главного зеркала).

Одна из интересных возможностей применения ФК — создание ловушек для фотонов и, следовательно, устройств хранения и обработки информации на их основе. Такая ловушка представляет собой область в кристалле, выход излучения из которой запрещен в силу отсутствия в окружающем ловушку материале фотонной зоны проводимости. Здесь ситуация формально сходна с остановкой света, носителем которого являются фотоны. Но если в свободных условиях остановка фотона означает его исчезновение, то в данном случае речь идет не о свободных фотонах, а о квазичастицах — «массивных фотонах», образованных когерентным взаимодействием света с кристаллом. Захват излучения ФК является принципиально новым явлением, так как происходит без процессов многократного поглощения и испускания фотонов.

Массивные фотоны планируется использовать также для создания нового типа оптических транзисторов и логических элементов, в основе работы которых лежат эффекты нелинейного взаимодействия света с веществом. В случае массивных фотонов, чью групповую скорость можно понизить до необычайно малой величины, нелинейные процессы идут с большей эффективностью, и для реализации нелинейного режима требуется гораздо меньшая плотность мощности излучения. Таким образом, ФК, «скорость света» в которых можно варьировать в весьма широких пределах, обеспечивают беспрецедентную возможность наблюдения явлений, в основе которых лежат локальные «нарушения» причинно-следственных отношений. Примеры такого рода явлений — отрицательная рефракция, обращенный эффект Вавилова—Черенкова и ряд других.

Наконец, отметим, что в ФК, являющихся по существу нелинейными оптическими средами, способны возникать процессы самоорганизации структурных неоднородностей, обычно описываемые в рамках теории диссипативных систем и динамического хаоса. Наличие этих процессов означает принципиальную возможность функциональной самоорганизации ФК как устройства.

Цель работы — демонстрация метода получения брэгговской дифракции света на 2D-фотонной структуре и определение периода решетки гексагонального ФК по его оптической лауэграмме.

Теория метода

Ниже рассмотрим случай брэгговской дифракции света на 2D-фотонной структуре. Используемый для этой цели ФК (см. раздел «Описание экспериментальной установки») представляет собой оптически неоднородную среду, действующую как двумерная отражательная дифракционная решетка. Как известно (например, работа [4]), в общем случае при дифракции света на пространственно неоднородной структуре выполняются соотношения

$$\begin{aligned} d_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= m_1\lambda; \quad m_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots; \\ d_2(\cos\beta - \cos\beta_0) &= m_2\lambda; \quad m_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots; \\ d_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= m_3\lambda; \quad m_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

где d_1, d_2, d_3 — периоды пространственной ортогональной дифракционной решетки; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ — углы, которые составляет падающий луч с осями координат X, Y, Z соответственно; α, β, γ — углы между дифрагированным лучом и координатными осями X, Y, Z соответственно; λ — длина световой волны.

Условия (1) определяют положения дифракционных максимумов в спектре данного порядка, характеризуемого тройкой чисел m_1, m_2, m_3 . Каждому направлению (α, β, γ) дифрагированных лучей соответствует своя тройка чисел (m_1, m_2, m_3) . Следует отметить, что условия (1) выполняются не для любых длин волн, а только для некоторых, строго определенных. Вызвано это тем, что входящие в соотношение (1) направляющие косинусы, связаны между собой еще тригонометрическими тождествами:

$$\begin{aligned} \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma &= 1; \\ \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0 &= 1. \end{aligned} \quad (2)$$

Впервые условия (1) были получены немецким физиком-теоретиком Максом Лауэ в 1912 г. при обосновании им возможности дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, и носят название «уравнения Лауэ». Поскольку уравнения Лауэ применимы к дифракции любых видов электромагнитных волн, сохраним это название, в том числе и для световых волн. Получаемую при этом дифракционную картину будем называть оптической лауэграммой ФК.

Можно строго доказать [4], что из уравнений Лауэ (1) следует условие Вульфа—Брэгга, играющее важную роль в рентгеноструктурном анализе. Это условие имеет вид

$$2d\sin\theta = m\lambda; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \quad (3)$$

где d — расстояние между любой парой соседних атомных плоскостей кристалла, от которых происходит отражение рентгеновских лучей; θ — угол скольжения, дополнительный к углу падения.

Каков бы ни был угол скольжения θ и порядок отражения (рефлекса) m , всегда найдутся такие длины волн λ , которые удовлетворяют соотношению (3). Только такие волны могут отражаться от рассматриваемых плоскостей. Применительно к ФК условие Вульфа—Брэгга остается в силе с той только разницей, что под λ следует понимать длину световой волны.

Рассмотрим лауэграмму, полученную при дифракции света на плоской 2D-фотонной структуре — двумерной ортогональной дифракционной решетке. В этом случае три уравнения Лауэ (1) сводятся к двум. Если плоскость решетки принять за плоскость XY , то останутся только первых два уравнения:

$$\begin{aligned} d_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= m_1\lambda; \quad m_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots; \\ d_2(\cos\beta - \cos\beta_0) &= m_2\lambda; \quad m_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \end{aligned} \quad (4)$$

В отличие от трехмерного случая, система уравнений (4) совместна для любых длин волн, поскольку в рассматриваемом случае не требуется выполнения еще одного условия для дифракционных максимумов (по координате Z) и нет необходимости, в связи с этим, добавления соотношений (2), ограничивающих набор допустимых длин волн.

На рис. 1 приведена схема получения оптической лауэграммы, примененная ниже. От источника монохроматического света (лазера) световой луч падает на поверхность ФК, на котором испытывает брэгговскую дифракцию. Падающий луч лежит в плоскости XZ и составляет с осями координат X, Y, Z углы $\alpha_0 = 45^\circ, \beta_0 = 90^\circ, \gamma_0 = 45^\circ$ соответственно. Отраженные

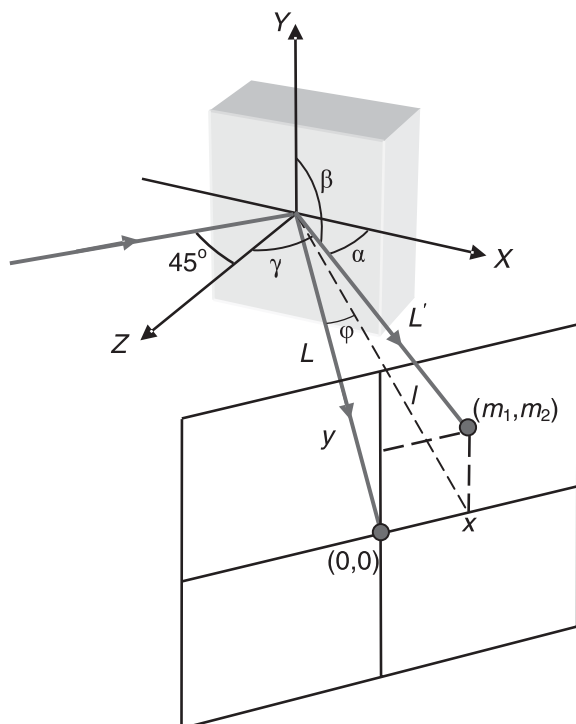


Рис. 1. Схема получения и расчет оптической лауэграммы фотонного кристалла

от поверхности кристалла дифрагированные лучи попадают на экран и создают на нем систему симметрично расположенных светлых пятен — рефлексов. Направляющие косинусы углов α, β, γ , отвечающие дифракционному максимуму данного порядка (m_1, m_2), рассчитывают по измеренным значениям координат x и y соответствующего рефлекса и расстоянию L от кристалла до экрана.

Для нахождения направляющих косинусов введем вспомогательный угол φ (см. рис. 1) такой, что

$$\sin\varphi = \frac{x}{L}; \quad \cos\varphi = \frac{L}{L'}. \quad (5)$$

Тогда, как следует из рис. 1,

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{L}{L'} \cos(45^\circ - \varphi); \\ \cos\beta &= \frac{y}{L'}; \quad \cos\gamma = \frac{L}{L'} \cos(45^\circ + \varphi), \end{aligned} \quad (6)$$

где $L' = \sqrt{x^2 + y^2 + L^2}$ — длина дифрагированного луча.

После несложных преобразований выражений (5) и (6) находим:

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{L+x}{\sqrt{x^2 + y^2 + L^2}}; \\ \cos\beta &= \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + L^2}}; \\ \cos\gamma &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{L-x}{\sqrt{x^2 + y^2 + L^2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Прямой проверкой легко убедиться в том, что направляющие косинусы (7), как и направляющие косинусы углов $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, тождественно удовлетворяют соотношениям (2).

Подставив уравнение (7) в уравнения (4), получим расчетные формулы для определения периодов d_1 и d_2 двумерной ортогональной решетки:

$$\begin{aligned} d_1 &= \sqrt{2} \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + L^2}}{L + |x| - \sqrt{x^2 + y^2 + L^2}} |m_1| \lambda; \quad m_1 = \pm 1, \pm 2 \dots; \\ d_2 &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + L^2}}{y} m_2 \lambda; \quad m_2 = \pm 1, \pm 2 \dots \end{aligned} \quad (8)$$

Если решетка не ортогональная, а например, гексагональная (как в рассматриваемой работе), то в формулах (4) под d_1 и d_2 нужно понимать некоторые эффективные периоды d_1^* и d_2^* соответствующей ортогональной решетки, которые, очевидно, зависят от угла разворота исходных решеток.

Гексагональную решетку (рис. 2, а) можно представить как суперпозицию двух одномерных решеток, имеющих одинаковый период d и повернутых одна относительно другой на угол 60° (см. сплошные линии на рис. 2, а). Соответствующая ортогональная

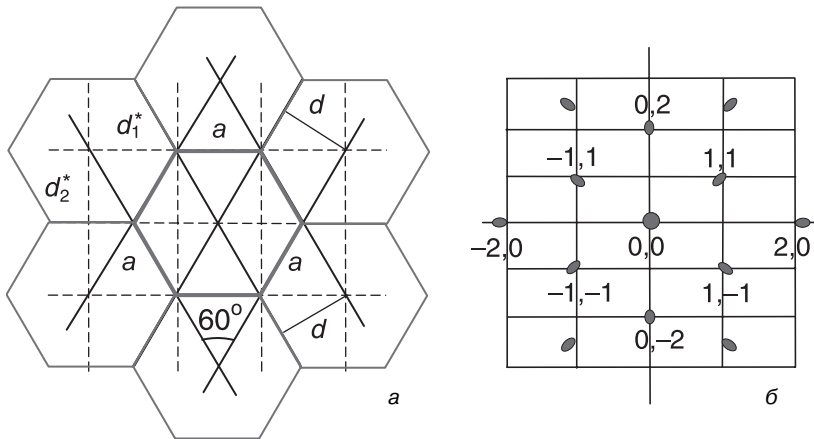


Рис. 2. Гексагональная решетка фотонного кристалла: а — схема построения; б — порядок индексации рефлексов на полученной оптической лауэграмме

решетка показана на рис. 2, а штриховыми линиями. Как следует из рис. 2, а, эффективные периоды d_1^* и d_2^* ортогональной решетки связаны с периодом a гексагональной решетки соотношениями

$$d_1^* = a; d_2^* = d = a \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a. \quad (9)$$

Примерный вид полученной оптической лауэграммы приведен на рис. 2, б, на котором указан также порядок индексации рефлексов.

Описание экспериментальной установки

Общий вид экспериментальной установки для получения брэгговской дифракции света представлен на рис. 3. Источником света служит гелий-неоновый лазер 1 с длиной волны излучения $\lambda = 632,8$ нм. От лазера световой луч направляется под углом 45° на плоскую поверхность ФК 2, где испытывает брэгговскую дифракцию. Далее дифра-

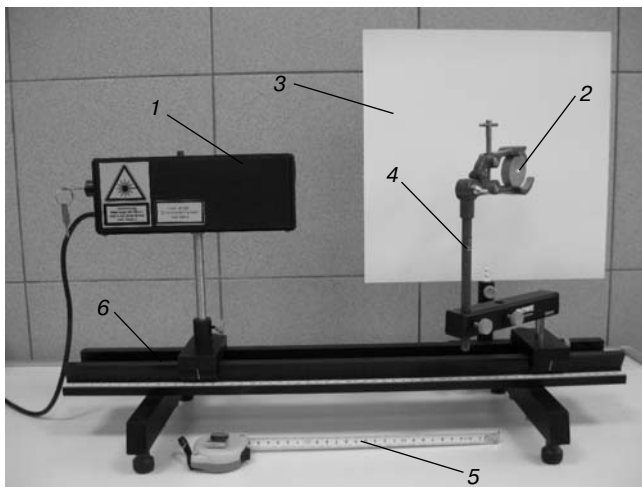


Рис. 3. Общий вид экспериментальной установки: 1 — гелий-неоновый лазер; 2 — фотонный кристалл; 3 — экран с координатной сеткой; 4 — держатель; 5 — измерительная линейка (рулетка); 6 — оптическая скамья

гированные лучи попадают на экран 3, на котором отображается полученная оптическая лауэграмма — система светлых точек (рефлексов). Для определения координат рефлексов на экран нанесена масштабная сетка с миллиметровыми делениями*. ФК закреплен в держателе 4, позволяющем изменять угол падения светового луча на кристалл. Линейка 5 служит для измерения расстояния от кристалла до экрана. Лазер и держатель с ФК неподвижно закреплены на оптической скамье 6. Все комплектующие (кроме ФК) — производства фирмы RHYWE (Германия).

Использовали ФК заводского изготовления, представляющий собой стеклянный цилиндр диаметром 36 мм и высотой 10 мм, полученный по специальной технологии из оптоволоконных нитей диаметром 8,5 мкм, ориентированных параллельно оси цилиндра. Среднее расстояние между нитями составляло 10 мкм. Показатель преломления оптического волокна $n_1 = 1,6269$, наполнителя $n_2 = 1,5138$. Приготовленный ФК имеет гексагональную структуру с пространственно модулированным показателем преломления и односторонней проводимостью света в направлении оси симметрии шестого порядка (оси цилиндра). Основания цилиндра плоскопараллельны, подвергнуты оптической полировке. Каждое основание выполняет роль двумерной отражательной дифракционной решетки, период которой равен периоду решетки рассматриваемого ФК.

Результаты и их обсуждение

Пример полученных результатов измерений приведен в таблице.

Результаты измерений

Параметр	Результаты измерений							
L , мм	125							
(m_1, m_2)	1, 1	-1, 1	1, -1	-1, -1	0, 2	0, -2	2, 0	-2, 0
x , мм	12,0	-12,0	11,5	-12,5	0	0	24,0	-24,0
y , мм	9,0	9,0	-8,5	-9,5	18,5	-18,5	0	0
d_1^* , мкм	10,2	10,2	10,5	9,8	—	—	10,5	10,5
d_2^* , мкм	8,8	8,8	9,4	8,4	8,6	8,6	—	—

Средние значения эффективных периодов ортогональной решетки $\langle d_1^* \rangle$ и $\langle d_2^* \rangle$ составляют $\langle d_1^* \rangle = (10,3 \pm 0,1)$ мкм и $\langle d_2^* \rangle = (8,8 \pm 0,2)$ мкм. По найденным средним значениям $\langle d_1^* \rangle$ и $\langle d_2^* \rangle$ были определены, согласно формулам (9), отвечающие каждому из них значения периода гексагональной решетки:

*Предусмотрен также вариант установки, в котором вместо экрана с делениями используют фотоматрицу (ПЗС-камеру), сигнал с которой поступает на персональный компьютер, где он обрабатывается по специальной программе.

$$a_1 = \langle d_1^* \rangle = (10,3 \pm 0,1) \text{ мкм};$$

$$a_2 = \frac{2}{\sqrt{3}} \langle d_2^* \rangle = (10,2 \pm 0,2) \text{ мкм}.$$

Средний период решетки ФК определяется по формуле

$$\langle a \rangle = \frac{a_1 + a_2}{2} = (10,2 \pm 0,2) \text{ мкм}.$$

Видим, что в пределах погрешности измерений среднее значение периода решетки ФК $\langle a \rangle$ совпадает, как и следовало ожидать, с расстоянием между оптоволоконными нитями (10 мкм), из которых изготовлен данный ФК.

Заключение

Разработана экспериментальная установка для получения брэгговской дифракции света на 2D-фотонной структуре и предложена методика

расчета периода решетки двумерного ФК по его оптической лауэграмме, с помощью которых можно определить структурные параметры ФК. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе для демонстрации основных свойств ФК и их применения в различных областях науки и техники.

Библиографический список

1. Inoue, K. Photonic crystals: physics, fabrication and applications / K. Inoue, K. Ohtaka – Berlin: Springer, 2004.
2. Yablonovitch, E. Photonic band structure / E. Yablonovitch // In: Photonic band gaps and localization – N.-Y.: Plenum Press; 1993. – P. 207–234.
3. Наими, Е. К. Фотонные кристаллы с показателем преломления, модулируемым ультразвуком / Е. К. Наими, Ю. Х. Векилов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 1. – С. 21–24.
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Оптика / Д. В. Сивухин – М.: Наука, 1980. – С. 384–393.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ (грант РПН.2.1./1552).

УДК 621.315.592

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ ТЕНЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР КРЕМНИЙ–НА–САПФИРЕ

© 2011 г. А. А. Устинов, Ю. С. Нагорнов*, А. И. Козлов
ЗАО МИДАУС,
*ГОУ ВПО «Ульяновский государственный университет»

Рассмотрены сравнительные характеристики полупроводниковых тензорезисторных преобразователей давления на основе структур кремний–на–сапфире. Исследованы два вида конструкции тензорезисторных преобразователей: с однослойным упругим элементом на керамическом основании и с двухслойным упругим элементом из сапфира и металла. Показано, что однослойные тензорезисторные преобразователи обладают лучшими характеристиками, чем двухслойные, но они имеют ограниченное применение по диапазонам измеряемого давления.

Ключевые слова: датчик давления, тензопреобразователь давления, структура кремний–на–сапфире.

Полупроводниковые тензорезисторные преобразователи (ТП) давления широко используют в измерительных системах. При этом с каждым годом к метрологическим характеристикам датчиков предъявляют все более жесткие требования, в том числе к точности и температурной погрешности. Наряду с характеристиками, которые определяют точность ТП, существуют характеристики качества. В их число входят следующие:

- температурный дрейф (ТД) выходного сигнала;
- гистерезис первого нагружения (ГПН), т. е. изменение начального выходного сигнала после первого обдавливания номинальным давлением;

– температурный невозврат начального выходного сигнала — изменение выходного сигнала после воздействия температуры и временная стабильность выходного сигнала в диапазоне рабочих температур.

В России получили широкое распространение (разработка и производство) интегральные ТП с полупроводниковыми чувствительными элементами (ПЧЭ) на основе структур кремний–на–сапфире (КНС). В ТП давления используют мостовую схему из кремниевых тензорезисторов (ТР). За счет соответствующего расположения на мембране радиальные ТР обладают одним знаком тензочувствительности, а тангенциальные ТР — противоположным. Существуют два основных

Характеристики однослойных и двухслойных тензорезисторных преобразователей

Вид ТП	ТД, $\frac{\%}{10^\circ\text{C}}$	ГПН, %	Температурный невожат, %	Стабильность, %
С однослойным упругим элементом из сапфира	0,02—0,06	0,002—0,003	0,011—0,012	0,01—0,03
С двухслойным упругим элементом из сапфира и металла	0,11—0,14	0,08—0,25	0,03—0,17	0,02—0,05

Обозначения: ТП — тензорезисторный преобразователь; ТД — температурный дрейф; ГПН — гистерезис первого нагружения.

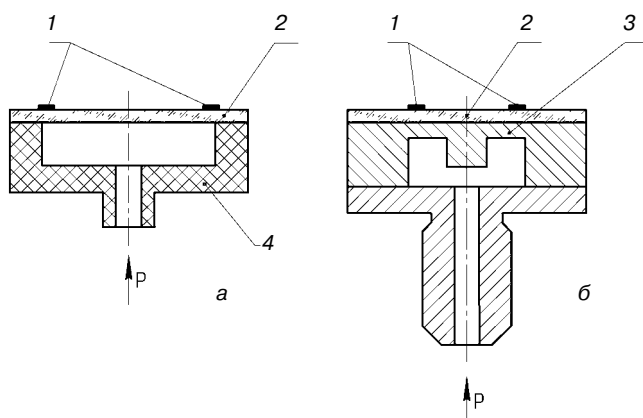


Рис. 1. Схематическое изображение конструкций ТП давления с однослойным упругим элементом из сапфира (а) и двухслойным упругим элементом из сапфира и металла (б): 1 — ТР; 2 — ПЧЭ; 3 — металлическая упругая мембрана; 4 — керамическое основание

вида конструкции ТП, использующих ПЧЭ на основе структуры КНС¹:

– с однослойным упругим элементом из сапфира (рис. 1, а);

– с двухслойным упругим элементом из сапфира и металла (рис. 1, б).

Наиболее широко применяют двухслойные ТП. Из-за существенного различия коэффициентов температурного расширения (**КТР**) сапфира и титана такие ТП имеют сильную температурную зависимость выходного сигнала. В характеристики двухслойных ТП значительный вклад дают свойства металла и соединительного слоя. ТП с однослойным упругим элементом представляет собой ПЧЭ, напаянный на керамическое основание. В качестве припоя исполь-

зуют стеклопорошок. Точностные параметры такого ТП сравнимы с серийно выпускаемыми двухслойными ТП. Из-за лучшего согласования КТР мембраны (сапфир) и основания (керамика) однослойные ТП обладают меньшими температурными погрешностями²; недостатком таких ТП являются ограничения по диапазонам измеряемого давления.

Ниже приведены результаты измерения перечисленных выше характеристик однослойных и двухслойных ТП:

– ТД начального выходного сигнала в диапазоне температур $-40—160^\circ\text{C}$;

– ГПН при температурах $-40, 30$ и 80°C ;

– температурный невожат начального выходного сигнала на -40°C после воздействия 80°C для однослойных ТП и на 30°C после воздействия 150°C для двухслойных ТП;

– стабильность выходного сигнала при выдержке на температуре 160°C в течение 10 сут. Измеренные данные в процентах от диапазона изменения выходного сигнала представлены в таблице.

Как видно из таблицы, однослойные ТП обладают лучшими характеристиками, чем двухслойные. Этого можно было ожидать, учитывая монокристаллическую структуру сапфировой мембраны. Керамические ТП более стабильны. Это, по-видимому, связано с тем, что в их конструкции нет металла, в котором присутствует пластическая деформация. Используемое в качестве припоя стекло ограничивает рабочий диапазон температур однослойных ТП. Такие ТП можно рекомендовать для создания высокоточных и сравнительно недорогих барометров с электрическим выходом.

¹ Стучебников, В. М. Структуры КНС как материал для тензопреобразователей механических величин / В. М. Стучебников // Радиотехника и электроника. – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 678—696.

² Стучебников, В. М. Исследование температурного дрейфа и нелинейностей тензопреобразователей давления на основе керамики / В. М. Стучебников, А. А. Устинов, Ю. С. Нагорнов // Изв. вузов. Поволжский регион. Техн. науки. – 2010. – № 2 (14). – С. 62—69.

ПАМЯТИ Л. С. СМЕРНОВА (1932–2011 гг.)

17 января 2012 г. исполнилось бы 80 лет доктору физико–математических наук, профессору, лауреату Государственной премии СССР, заслуженному деятелю науки и техники РСФСР Леониду Степановичу Смирнову. Он не дожид до своего юбилея 2 месяца.

Леонид Степанович родился 17 января 1932 г. в старинном уральском селе Хомутино Челябинской области. В 1949 г. Л. С. Смирнов поступает в Ленинградский государственный университет, после окончания которого в сентябре 1954 г. он был принят на работу в ФИАН в лабораторию полупроводников. В 1956 г. Леонид Степанович был уже младшим научным сотрудником, а в 1961 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Действие быстрых электронов на электрофизические свойства германия».

В конце 50–х годов XX в. появились идеи управления свойствами кристаллов путем облучения быстрыми частицами. В 1962 г. Л. С. Смирнов принимает предложение А. В. Ржанова о переезде в Новосибирск, где планировалась организация нового института в Академгородке. В новом институте (тогда он назывался «Институт физики твердого тела и полупроводниковой электроники», а с 1964 г. — «Институт физики полупроводников») Леонид Степанович организовал и возглавил лабораторию радиационной физики, успешно проработавшую под его руководством в течение 30 лет.

На протяжении всей своей научной деятельности Л. С. Смирнов развивал представления о реакциях неравновесных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов, вводимых облучением быстрыми частицами) между собой и с другими несовершенствами структуры. Гипотеза о высокой подвижности (миграции) элементарных точечных дефектов при комнатной температуре, а также при температурах, используемых при технологических обработках в полупроводниковой электронике, являлась основой постановки многих исследований в радиационной физике полупроводников.

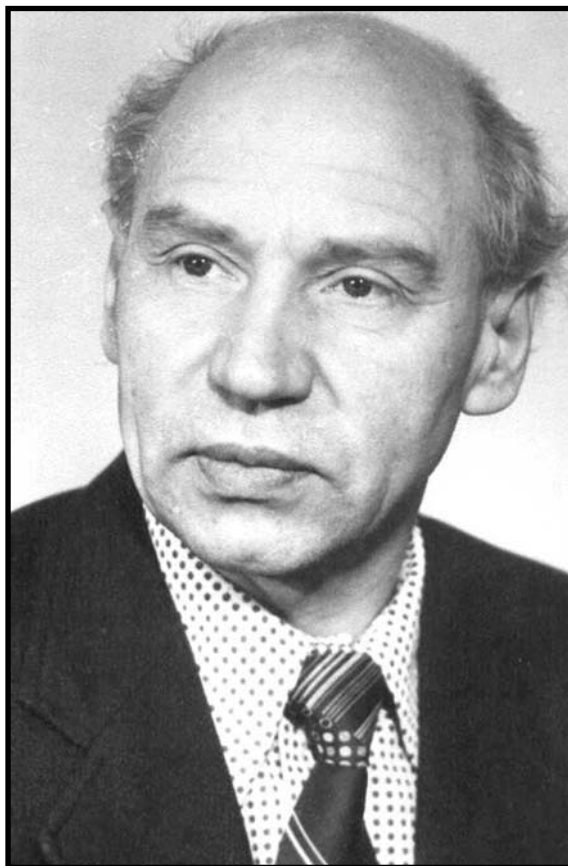
Уже в 1966 г. в лаборатории радиационной физики был закончен цикл исследований процессов ионизации при облучении полупроводников быстрыми частицами, начатый еще в ФИАН. Были определены энергии образования неравновесных электронно–дырочных пар. Также было показано, что температурные зависимости энергий ионизации незначительны. Эти данные легли в основу построения теории ионизационных потерь в кристаллах и разработки детекторов частиц. В 1969 г. Л. С. Смирнов защитил докторскую диссертацию на тему «Радиационные эффекты в некоторых полупроводниках».

В то время актуальной также была проблема определения пороговой энергии смещения атомов из

узлов при облучении материалов быстрыми частицами — энергии образования пары Френкеля (вакансии и межузельного атома). Очевидно, что эта величина являлась ключевой в расчетах любых радиационных воздействий на материалы. Экспериментальные результаты многочисленных работ того времени давали существенный разброс значений пороговой энергии, которые, в свою очередь, не совпадали с экспериментальными данными по определению энергии активации образования равновесных точечных дефектов.

Постановка достаточно изящных экспериментов по слежению за введением доминирующего комплекса, включающего вакансию (А–центр в кремнии — комплекс вакансия–кислород), позволила решить эту одну из самых дискуссионных проблем по значению пороговой энергии. Оказалось, что пороговые энергии имеют заметную температурную зависимость и слабо зависят от кристаллографической ориентации.

В начале 60–х годов XX в. во всем мире активно начинались работы по реализации красивой идеи, предложенной за 10 лет до этого, и заключающейся в использовании ускорительной техники для введения тех или иных элементов в полупроводники. Очевидная привлекательность такого метода заключалась в осуществлении легирования полупроводников на не-



обходимую глубину любыми элементами из таблицы Д. И. Менделеева с прецизионным контролем уровня вводимой концентрации элементов. Лаборатория радиационной физики включилась в исследования по ионной имплантации, начав с конструирования и изготовления простых имплантеров. Однако реализация идеи встретила серьезные проблемы, связанные прежде всего с большим количеством дефектов, приходящихся на каждый внедренный элемент. Эти проблемы вызывали обоснованный скептицизм в возможности реализации многих предсказываемых достоинств ионной имплантации, особенно у представителей предприятий полупроводниковой электроники. Исходя из практических результатов ионной имплантации, они считали, что ионная имплантация может служить только как метод создания чистых источников легирующих элементов для последующей диффузионной разгонки в монокристаллический полупроводник из дефектного слоя, нарушенного ионным облучением. Что касается самого дефектного слоя, то его наличие оценивалось как серьезный недостаток метода. Очевидно, что такой подход значительно сужал возможности применения ионной имплантации, в первую очередь в создании легированных слоев с толщиной нанометрового масштаба.

Проведенные в лаборатории Л. С. Смирнова исследования привели к обнаружению эффектов захвата примесных атомов, адсорбированных на поверхности; описанию особенностей диффузии примесей из слоев, насыщенных радиационными дефектами; доказательству, что вторичные эффекты (реакции в дефектно-примесной подсистеме) доминируют в формировании профилей распределения внедренных примесей по глубине легируемого слоя. Были обнаружены и объяснены эффекты аморфизации и рекристаллизации, эффекты больших доз и импульсной ориентированной кристаллизации. Разработаны основы создания уникальных структур, синтезируемых из ионных пучков, таких как, например, «кремний-на-изоляторе».

В 1988 г. Л. С. Смирнову в составе авторов была присуждена Государственная премия СССР за исследование и разработку импульсного (лазерного) отжига разупорядоченных ионной имплантацией слоев, приведших к открытию эффекта импульсной ориентированной кристаллизации. В настоящее время технология ионной имплантации является главной и фактически единственной в процессах легирования полупроводников при производстве изделий электронной техники в мире. Импульсный (лазерный) отжиг стал также базовой технологией в ведущих мировых фирмах — производителях различных схем и приборов, в частности большеформатных матриц полевых транзисторов, используемых

для управления жидкокристаллическими дисплеями при массовом производстве мониторов.

Результатом работы Леонида Степановича и его учеников является направление, родившееся на стыке физики твердого тела, физики и химии полупроводников и атомной физики. Это направление основано на фундаментальных явлениях и базе данных по взаимодействию быстрых частиц с твердым телом. На основе обнаруженных явлений были разработаны методы радиационной модификации и создания метастабильных систем. Практическими приложениями являются ионная имплантация, в том числе при создании сверхмелких $p-n$ -переходов; ядерное (трансмутационное) легирование материалов; импульсная обработка (перекристаллизация) материалов; ионный синтез; введение активных центров; создание разупорядоченных систем; радиационно-ускоренная диффузия; повышение стабильности материалов и приборов.

Начиная с 1972 г. по инициативе и под руководством Л. С. Смирнова проводились ежегодные Всесоюзные семинары по радиационной физике полупроводников. Семинар стал смотром достижений за год, проверкой новых идей, обменом планами, знакомством с научной молодежью, форумом подготовки диссертаций. Активными участниками этих семинаров были специалисты Академии наук и вузов из Москвы, Ленинграда, Гатчины, Киева, Обнинска, Тбилиси, Ташкента, Риги, Вильнюса, Красноярска, Томска и, что особенно важно, специалисты отраслевых министерств.

Почти 40 лет Леонид Степанович был членом специализированного совета по защитах кандидатских и докторских диссертаций Института физики полупроводников, много лет он руководил работой институтского семинара. Под его руководством защищено 36 кандидатских диссертаций, 9 его учеников стали докторами наук.

Леонид Степанович — автор почти 200 научных статей и 4 монографий. Его книги переведены на разные языки мира и являются настольными в ведущих мировых лабораториях по данной тематике. Особой его гордостью было издание монографии «Легирование полупроводников методом ядерных реакций» на китайском языке.

Леонид Степанович был человеком принципиальным. Он мог поступиться чем-то второстепенным, но для него всегда существовал нравственный барьер, за который он никогда не переходил. Леонид Степанович был очень живым, активным и увлеченным человеком.

Память о Леониде Степановиче Смирнове навсегда сохранится в сердцах знавших его людей.

Коллеги, друзья, ученики

Алфавитный список авторов статей

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

Антипов Андрей Алексеевич — инженер, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: andrey@spb.strcg.ru

Бараш Иосиф Соломонович — ведущий инженер-технолог, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5.

Белов Станислав Дмитриевич — студент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Благовещенский Владимир Валерьевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики, Костромской государственной технологической университет.

Болотов Валерий Викторович — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН, 644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, д. 29, e-mail: bolotov@obisp.oscsbras.ru

Бублик Владимир Тимофеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Бузанов Олег Алексеевич — кандидат техн. наук, главный технолог, ОАО «Фомос-Материалс», 119049, г. Москва; ул. Буженинова, д. 16.

Гапонов Владимир Егорович — директор, ООО «Криптон», Челябинск, ул. Кыштымская, д. 19, e-mail: gap@mail.vega-int.ru

Гуревич Вадим Семенович — кандидат физ.-мат. наук, технический директор, НПП «Центр лазерных технологий», Республика Казахстан, 050062, г. Алматы, ул. Утеген Батыра, д. 112, e-mail: vgurev@nursat.kz

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

Захаров Юрий Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, e-mail: yz-ua3@list.ru

Карпов Александр Николаевич — инженер, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630092, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, д. 20, e-mail: ank@isp.nsc.ru

Козлов Александр Ипатьевич — инженер, ЗАО МИДАУС, 432012, г. Ульяновск, e-mail: sasha@midaus.com

Козлова Анна Петровна — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: anna_kozlova_2009@mail.ru

Козлова Нина Семеновна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Корусенко Петр Михайлович — аспирант, Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН, 644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, д. 29, e-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Курин Сергей Юрьевич — аспирант Академического университета РАН, инженер, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: skaphos@rambler.ru

Макаров Юрий Николаевич — кандидат физ.-мат. наук, генеральный директор, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: makarov@semicrys.fir.ru

Максимов Кирилл Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, Национальный исследовательский университет МИЭТ, 124498, г. Москва, Зеленоград, пр-д 4806, д. 5.

Максимов Сергей Кириллович — доктор физ.-мат. наук, профессор, Национальный исследовательский университет МИЭТ, 124498, г. Москва, Зеленоград, пр-д 4806, д. 5.

Михантьев Евгений Анатольевич — магистрант, Новосибирский государственный технический университет, 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, д. 13, e-mail: mikhantiev@gmail.com

Мохов Евгений Николаевич — доктор физ.-мат. наук, ведущий инженер-технолог, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5.

Нагалюк Сергей Степанович — аспирант, Физико-технический институт им. Иоффе, инженер-технолог, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5.

Нагорнов Юрий Сергеевич — кандидат физ.-мат. наук, доцент, начальник лаборатории, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ульяновский государственный университет», 432970, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, д. 42, e-mail: nagornovys@ulsu.ru

Наими Евгений Кадырович — доктор физ.-мат. наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный

исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: e.naimi@mail.ru

Несов Сергей Николаевич — младший научный сотрудник, Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН, 644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, д. 29, e-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

Панин Игорь Григорьевич — кандидат техн. наук, доцент, Костромской государственный технологический университет, e-mail: igpanin@list.ru

Поворозюк Сергей Николаевич — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН, 644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, д. 29, e-mail: povorozn@obisp.oscsbras.ru

Прокудин Сергей Владимирович — стажер-исследователь, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ), 142190, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а.

Редкоречев Вячеслав Иванович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт прикладной физики, г. Ташкент, Чиланзарский р-н, e-mail: vliv@tps.uz

Росенков Александр Дмитриевич — ведущий инженер-технолог, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5.

Садовский Андрей Павлович — аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: sapruss@gmail.com

Симинел Никита Анатольевич — студент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Скрылева Елена Александровна — ведущий инженер, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Усеинов Алексей Серверович — канд. физ.-мат. наук, заведующий отделом, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ), 142190, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а.

Усенков Станислав Валерьевич — аспирант, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630092, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, д. 20, e-mail: simsonic@isp.nsc.ru

Устинов Алексей Андреевич — инженер, ЗАО МИДАУС, 432012, г. Ульяновск, e-mail: ahsel@bk.ru

Хелава Хейкки Илмари — Ph.D., главный конструктор, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5.

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

Чемекова Татьяна Юрьевна — кандидат хим. наук, ведущий инженер-технолог, ООО «Нитридные кристаллы», 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27, корп. 5, e-mail: chemekova@n-crystals.fir.ru

Шварц Наталия Львовна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630092, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, д. 20, e-mail: nataly.shwartz@gmail.com

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

CONTENTS AND ABSTRACTS

K. S. Maksimov and S. K. Maksimov,
National Research University MIET

STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL CONTROL OF NANOPARTICLES AND ITS PROBLEMS 4

Application of nanotechnology products requires identification of their structure and habit. In this work we report the distinctive features of diffraction patterns that can cause difficulties in the identification of the atomic structure of particles with defect structures containing twins and antiphase boundaries. We describe SEM techniques of particle morphology determination based on the use of illuminating electron beams with different convergent angles and demonstrate obstacles inherent to these techniques.

Keywords: nanotechnologies, nanoparticles, nanos-
tructuring, identification of structure and habit, twins,

antiphase domain boundaries, diffraction patterns,
convergent electron beams.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

S. V. Prokudin and A. S. Useinov, *Technological Insti-
tute of Superhard and New Carbon Materials*

OBSERVATION OF PHASE TRANSITIONS FEATURES IN SILICON AT HIGH LOCAL PRES- SURE UNDER INDENTATION 17

Instrumented indentation is a very promising technique for studying structural phase transitions in crystalline materials such as silicon.

In the present work silicon samples with different crystallographic orientations and doping rates were

investigated using indentation with a pyramid indenter of Berkovich type. For studying the electrical properties the indenter was made of semiconductor boron-doped single crystalline diamond. For verification of structural transitions in silicon Raman spectroscopy technique was applied.

Electrical current through the contact area under the indenter was measured simultaneously with recording the mechanical response of the material during the indentation process. It is shown that variation in current value gives additional information about the conditions of contact between the indenter and the sample surface. The influence of variations in resistivity and contact area on the measured electrical current value is discussed.

Keywords: phase transition, silicon, nanoindentation, mechanical properties, electrical properties

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

O. A. Buzanov, I. S. Didenko*, N. S. Kozlova*, A. P. Kozlova*, E. A. Skrylyova* and N. A. Siminel*, *OA O Fomos Materials, *National University of Science and Technology MISiS*

EFFECT OF ISOTHERMAL ANNEALING ON THE OPTICAL PARAMETERS OF LANTHANUM–GALLIUM TANTALATE CRYSTALS 22

The influence of isothermal annealing on the optical parameters (transmission and diffused reflection spectra,) of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (langatate, LGT) crystals was studied. The experiment required using the polar cut $\{10\bar{1}0\}$ samples made from crystals grown in atmospheres of argon (Ar), argon with oxygen ($\text{Ar} + 0,5 \% \text{O}_2$) and ($\text{Ar} + 2 \% \text{O}_2$). The samples were annealed in vacuum and in air at temperatures from 500 to 1000 °C. Additional investigations were conducted using methods of optical microscopy, atomic force microscopy and diffused reflection spectroscopy.

Keywords: langatate, isothermal annealing, optic spectroscopy, atomic force microscopy, diffused reflection spectroscopy.

V. S. Gurevich¹, V. E. Gaponov², V. I. Redkorechev³ and Y. N. Zakharov⁴, *¹Laser Technology Center, Kazakhstan, ²JSC "Crompton", ³Applied Physics Institute, Uzbekistan, ⁴N. I. Lobachevsky State University, Nizhny Novgorod*

HOLOGRAPHIC MEASUREMENT OF SURFACE ACOUSTIC WAVE CHARACTERISTICS IN CRYSTALS 26

Holographic interferometry allows visualizing SAW on the entire specimen surface simultaneously and measuring wave characteristics directly. A special method of SAW characteristics measurements by digital holographic interferometry was developed. The use of a picosecond laser allowed registering high frequency SAW two-exposure interferograms, and optical magnification of the CCD input image was used to increase spatial resolution.

As a result we reach a sensitivity and resolution of visualization and SAW characteristics measurements that significantly exceeded the commonly known limitations of standard holographic methods.

Keywords: surface acoustic waves, holographic interferometry, digital holography.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

A. N. Karpov, E.A. Mikhantiev*, S. V. Usenkov and N. L. Schwartz, *A.V. Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, *Novosibirsk State Technical University*

MONTE CARLO SIMULATION OF SILICON NANO-CLUSTER FORMATION IN SILICON DIOXIDE 33

The process of silicon nanocluster formation during annealing of single SiO layers and multilayer $\text{SiO}_2\text{—SiO—SiO}_2$ structures or after Si deposition on silicon dioxide substrate was studied. A kinetic Monte Carlo model of silicon nanocluster formation taking into account silicon monoxide formation and dissociation was suggested. Not only temperature and annealing time but also SiO layer thickness determined the nanocluster sizes when $\text{SiO}_2\text{—SiO—SiO}_2$ structures were annealed. Simulation demonstrated that silicon monoxide forming in the Si—SiO_2 system at high temperatures plays an important role in the process of nanocluster formation. Silicon monoxide also accounts for some specific features of 3D silicon islands formation during silicon deposition on silicon dioxide surface.

Keywords: silicon nanoclusters, Si/SiO_2 , modeling, Monte Carlo.

V. V. Blagoveschensky and I. G. Panin, *Kostroma State Technical University*

STUDY OF FRANK–READ DISLOCATION SOURCE MODEL 40

The paper presents computational experiments performed for the dynamic model of the Frank–Read dislocation source. The model is based on numerical solution of parabolic type partial differential equations. The number of forming dislocation loops has been plotted as a function of source base value and applied force magnitude. Dislocation loop velocity graphs during the development of sources with different bases and different stresses have been obtained. Characteristic forms taken by the dislocation loop source are shown for each velocity graph.

Keywords: dislocation, source, base, evolution, stress, model, equation, partial derivatives, numerical solution.

I. Kh. Avetissov, A. P. Sadovskiy, A. V. Khomykov and S. D. Belov, *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

THERMODYNAMIC PECULIARITY OF VIBRATIONAL ACTIVATION OF CHEMICAL COMPOUND MELTS 45