http://met.misis.ru

ISSN 1609–3577 (print)
ISSN 2413–6387 (online)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 19

3′16

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

МИСиС

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

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3(75).

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

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

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e–mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.
тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 21.11.2016.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 6334. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.

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

Редактор М. И. Воронова
Корректор А. В. Щемерова
Набор А. В. Щемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор
ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,
д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)

Заместители главного редактора
ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.–мат. наук, доц.,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д–р физ.–мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции
Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д–р техн. наук, проф. *(МИТХТ, Москва, Россия*)
Асеев А. Л., акад. РАН *(ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия*)
Бублик В. Т., д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Вуль А. Я., д–р физ.–мат. наук, проф. *(ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт–Петербург, Россия*)
Гуляев Ю. В., акад. РАН *(ИРЭ РАН, Москва, Россия*)
Двуреченский А. В., проф., член–корр. РАН *(ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия*)
Казанский А. Г., д–р физ.–мат. наук *(МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*)
Калошкин С. Д., д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Кобелева С. П., канд. физ.–мат. наук, доц. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Ковалев А. Н., д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Кожитов Л. В., д–р техн. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Козлова Н. С., канд. физ.–мат. наук *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Литовченко В. Г., акад. УК АН *(ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина*)
Маняхин Ф. И., д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Мордкович В. Н., д–р физ.–мат. наук, проф. *(ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия*)
Наими Е. К., д–р физ.–мат. наук, проф. *(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*)
Новоторцев В. М., акад. РАН *(ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*)
Сафаралиев Г. К., проф., член–корр. РАН *(ДГУ, Махачкала, Россия*)
Соболев Н. А., проф. *(Университет Авейро, Авейро, Португалия)*
Тодуа П. А., д–р физ.–мат. наук, проф. (*ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия*)
Федотов А. К., проф. *(БГУ, Минск, Беларусь*)
Чаплыгин Ю. А., проф., член–корр. РАН *(МИЭТ, Москва, Россия*)
Хернандо Б., проф. *(Университет Овьедо, Овьедо, Испания)*
Маппс Д. Дж., проф. *(Университет Плимута, Плимут, Великобритания)*
Пенг Х. Х., проф. *(Университет Бристоля, Бристоль, Великобритания)*
Васкес Л., проф., докт. физики *(Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)*

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

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2016
© НИТУ«МИСиС», 2016

ISSN 1609–3577 (print)
ISSN 2413–6387 (online)

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

MATERIALY ELEKTRONNOI TEKHNIKI

Vol. 19

3'16

MIS&S

Founders:
National University of Science and Technology «MISiS»

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2016, vol. 19, no. 2

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

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

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

Editor M. I. Voronova
Corrector K. S. Charchyan
Typesetting A. V. Shchemerova

Editor–in–Chief
Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC,
Head of Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Deputy Editor–in–Chief
Yuri V. Osipov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

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

Assistant Editor
Arina A. Kosmynina

EDITORIAL BOARD

R. Kh. Akchurin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., *Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia*
V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,*National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia*
A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*
S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences in Ukraine, Kiev, Ukraine*
F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Russia*
E. K. Naimi, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia*
V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*
G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof., *Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia*
N. A. Sobolev, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
A. K. Fedotov, Prof., *Belarusian State University, Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*
B. Hernando, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
D. J. Mapps, Prof., *University of Plymouth, Plymouth, United Kingdom*
H.–X. Peng, Prof., *University of Bristol, Bristol Centre for Nanoscience and Quantum Information Bristol, United Kingdom*
L. Vazquez, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain*

In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation, the Magazine is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».

© «Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki», 2016
© National University of Science and Technology «MISiS», 2016

ISSN 1609–3577 (print), ISSN 2413–6387 (online)
Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники. 2016, том 19, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

М. В. Ярмолич, Н. А. Каланда, И. А. Свито, А. Л. Желудкевич, Н. А. Соболев
Магниторезистивный эффект в наноразмерном ферромолибдате стронция с диэлектрическими прослойками 149

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Е. П. Маянов, С. Н. Князев, А. В. Наумов
Рынок монокристаллов GaAs — тенденции развития 156

А. А. Иванов, В. Б. Освенский, А. И. Сорокин, В. П. Панченко, Л. П. Булат, Р. Х. Акчурин
Получение материала на основе селенида меди методами порошковой металлургии 163

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

М. А. Борик, В. Р. Боричевский, В. Т. Бублик, Т. В. Волкова, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, С. В. Серяков, Н. Ю. Табачкова
Анизотропия механических свойств и механизмы упрочнения в кристаллах твердых растворов ZrO_2—Y_2O_3 170

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

В. В. Крапухин, В. Г. Косушкин, Л. В. Кожитов, В. Г. Костишин, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова
Эволюция системы моделей и алгоритмов для расчетов параметров технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники 179

В. А. Харченко
Буферные слои в гетероструктурах 189

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько, Мьо Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков
Наноразмерная характеризация металлических магнетронных нанопленочных мультислоев из Cr, Cu, Al, Ni на ситалле 195

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова
О сенсорной активности углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной, аминной и нитрогруппами, в отношении щелочных металлов 204

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, А. В. Пыльнев, И. В. Щемеров, Д. С. Егоров, С. Ю. Юрчук
К вопросу об определении объемного времени жизни по спаду фотопроводимости на непассивированных образцах монокристаллического кремния 210

«Гиредмету» — 85 лет ..... 2 и 4 стр. обложки

Фото на обложке — структуры поверхности скола образцов материала на основе Cu_2Se, полученные методом искрового плазменного спекания (предоставлено авторами статьи «Получение материала на основе селенида меди методами порошковой металлургии» А. А. Ивановым, В. Б. Освенским, А. И. Сорокиным, В. П. Панченко, Л. П. Булатом, Р. Х. Акчуриным, см. С. 163—169).

***ISSN 1609–3577** (print), **ISSN 2413–6387** (online)*
Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics Engineering. 2016, vol. 19, no. 3.

CONTENTS

M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, I. A. Svito, A. L. Zhaludkevich, N. A. Sobolev
Magnetoresistance in nanosize strontium ferromolybdate with dielectric interlayers .....149—155

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

E. P. Majanov, S. N. Kniazev, A. V. Naumov
GaAs single crystals market: development trends .....156—162

A. A. Ivanov, V. B. Osvenskii, A. I. Sorokin, V. P. Panchenko, L. P. Bulat, R. Kh. Akchurin
Obtaining a copper selenide base material by powder metallurgy methods .....163—169

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

M. A. Borik, V. R. Borichevskij, V. T. Bublik, T. V. Volkova, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, S. V. Seryakov, N. Yu. Tabachkova
Anisotropic mechanical properties and hardening mechanisms in ZrO_2–Y_2O_3 solid solution crystals .....170—178

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

V. V. Krapukhin, V. G. Kosushkin, L. V. Kozhitov, V. G. Kostishin, D. G. Muratov, A. V. Popkova
Evolution of models and algorithms for parameter calculation in micro– and nanoelectronics materials technology .....179—188

V. A. Kharchenko
Heterostructure buffer layers .....189—194

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

A. P. Kuzmenko, Naw Dint, A. E. Kuzko, Myo Min Than, Thant Sin Win, A. I. Kolpakov
Nanoscale characterization of Cr, Cu, Al and Ni metallic magnetron nanofilm multilayers on sitall .....195—203

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

N. P. Boroznina, I. V. Zaporotskova
Comparison of sensor activity in carbon nanotubes modified with functional groups .....204—209

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

I. M. Anfimov, S. P. Kobeleva, A. V. Pylnev, I. V. Schemerov, D. S. Egorov, S. Yu. Yurchuk
Free carrier recombination lifetime calculation from photoconductivity decay measurement in non–passivated silicon .....210—216

85th Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry «Giredmet» ..... Cover

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 149—155.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-149-155

УДК 621.315.592

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В НАНОРАЗМЕРНОМ ФЕРРОМОЛИБДАТЕ СТРОНЦИЯ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПРОСЛОЙКАМИ

© *2016 г.* **М. В. Ярмолич[1], Н. А. Каланда[1], И. А. Свито[2], А. Л. Желудкевич[1], Н. А. Соболев[3]**

[1]Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь

[2]Белорусский государственный университет, пл. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь

[3]Departamento de Física and I3N, Universidade de Aveiro, Aveiro 3810–193, Portugal

Однофазный наноразмерный порошок ферромолибдата стронция со структурой двойного перовскита синтезирован цитрат–гель–методом при pH = 4 со значением степени сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена 88 %. Спрессованные порошки исследовали методом рентгеновской дифракции $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, подвергнутые изотермическому воздействию при температуре 700 K и давлении $p(O_2)$ = 10 Па. Установлено образование в этих порошках на межзеренных границах фазы $SrMoO_4$. Температурная зависимость электросопротивления в температурном диапазоне 4,2—300 K имеет металлический тип в однофазном $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и полупроводниковый в структуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$—$SrMoO_4$—$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с диэлектрической оболочкой. Обнаружено, что в последнем случае наблюдается прыжковый механизм переноса заряда. При приложении магнитного поля температурная зависимость качественно не изменяется. При этом с увеличением индукции поля значение электросопротивления уменьшается, т. е. проявляется отрицательный магниторезистивный эффект, достигающий 41 % при индукции магнитного поля B = 8 Тл и T = 10 K. Внешнее магнитное поле формирует коллинеарную магнитную структуру, тем самым увеличивая спин–поляризованный ток через энергетические барьеры в гранулированной гетероструктуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$—$SrMoO_4$—$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, ферромагнетик, золь–гель–метод, диэлектрические прослойки, электрическое сопротивление, туннельное магнитосопротивление

Введение

Магнитные и магниторезистивные свойства магнитных полуметаллов со структурой двойного перовскита продолжают привлекать внимание исследователей как перспективные материалы для микроэлектронной промышленности. Эти объекты представляют практический интерес, так как они имеют высокие температуры Кюри (T_C = 400÷600 К), большие значения отрицательного магнитосопротивления (MR) ~30—100 % при 4,2 К и практически 100%–ную спиновую поляризацию электронов проводимости [1—5]. Недавно было открыто семейство ферромагнитных оксидов переходных металлов на базе соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ **(SFMO)**, обладающее большими значениями T_C ~ 400—500 К, с высокой чувствительностью к магнитным полям и достаточной температурной стабильностью для использования в качестве различного типа сенсоров магнитного поля.

Выше температуры Кюри SFMO находится в парамагнитном состоянии с кубической структурой ($Fm3m$, Z = 2) и удвоенной элементарной ячейкой $c \approx 2a_0$, где $a_0 \approx 0{,}39$ нм — параметр элементарной ячейки. При $T < T_C$ образуется магнитное упорядочение в тетрагональной ($I4/m$, $Z = 2$) структуре с пространственной группой $\left(\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}a_0\right)$, в которой октаэдры $[FeO_6]$ и $[MoO_6]$ вращаются вокруг кристаллографической оси c. В этом случае ферримагнитная структура формируется путем упорядочения спинов электронов Fe и Mo в ферромагнитных плоскостях Fe/Mo, пересекающихся под углом 120°. При отсутствии точечных дефектов идеальная структура имеет длинные цепочки —Fe^{3+}—O^{2-}—Mo^{5+}—, способствующие сверхструктурному упорядочению катионов Fe и Mo. Повышение степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo путем уменьшения антиструктурных дефектов типа $[Fe]_{Mo}$ и $[Mo]_{Fe}$ увеличивает плотность состояний на уровне Ферми (E_F), усиливая выраженность ферримагнитных и металлических свойств двойного перовскита [6—8]. Это обусловлено тем, что при нахождении катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в высокоспиновом состоянии с электронными конфигу-

Марта Викторовна Ярмолич[1] — младший научный сотрудник, e–mail: jarmolich@physics.by; **Николай Александрович Каланда[1]** — канд. физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник; **Иван Антонович Свито[2]** — научный сотрудник, e–mail: ivansvito184@gmail.com; **Александр Ларионович Желудкевич[1]** — научный сотрудник, e–mail: zheludkevich27@gmail.com; **Николай Андреевич Соболев[3]** — профессор, e–mail: sobolev@ua.pt.

рациями: ($3d^5$, $t_{\uparrow\uparrow\uparrow}e_{\uparrow\uparrow}$, $S = 5/2$) и ($4d^1$, $t\downarrow$, $S = 1/2$) соответственно, их гибридизированные орбитали формируют зонную структуру, у которой имеется щель на уровне Ферми. В результате спин–поляризованная энергетическая зона расщепляется на две подзоны: одна из них имеет полупроводниковый характер проводимости, а другая — металлический [8, 9].

Наблюдаемые высокие значения магнитосопротивления в SFMO обусловлены наличием прежде всего межзеренных границ, которые являются потенциальными барьерами при туннелировании электронов. Кроме того, значение *MR* зависит от степеней спиновой поляризации и сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена в ферромолибдате стронция, находящемся в ферримагнитном состоянии. Изменяя высоту и ширину потенциальных барьеров межзеренных границ магнитного полупроводника путем варьирования условий синтеза керамики, а также использования высокого гидростатического давления (~1—5 ГПа) при формовании поликристаллических таблеток, можно управлять значением магнитосопротивления [10—14]. Дополнительный отжиг соединения SFMO за счет увеличения кислородной нестехиометрии может привести к смене механизма проводимости при кардинальном изменении как значений, так и вида температурных зависимостей электросопротивления. Такая ситуация может быть реализована при термическом окислении SFMO, когда на начальной стадии окисления поверхность зерен ферромолибдата стронция обогащается катионами Sr и Mo с последующим формированием соединения $SrMoO_4$, являющегося диэлектриком.

Цель работы — изучение режимов термообработки, приводящих к изменению состояния межзеренных границ ферромолибдата стронция за счет формирования потенциальных барьеров протеканию электрического тока. Кроме того, рассмотрена возможность проявления повышенного магнитосопротивления в гранулированной гетероструктуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ — $SrMoO_4$ — $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

Образцы и методы исследования

При синтезе наноразмерных порошков соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ цитрат–гель–методом в качестве исходных реагентов использовали реагенты марки «ОСЧ»: $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7H_2O$. Для получения коллоидного золя проводили смешивание водных растворов нитратов стронция $Sr(NO_3)_2$ и железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в мольном отношении катионов (2Sr)/(Fe). Лимонную кислоту добавляли в раствор в мольном отношении 6,5 : 1 (лимонная кислота)/(Fe). После этого готовую водную смесь $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ добавляли в раствор нитратов стронция и железа в мольном отношении (Mo)/(Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки IKA C–MAG HS7 добавляли этилендиамин до тех пор, пока значение pH раствора не достигало 4. После этого проводили выпаривание вещества при температуре 353 К. Полученный осадок помещали в печь при температуре 373 К с последующим нагревом со скоростью 0,4 К/мин до температуры 473 К и выдержкой в течение 18 ч, а затем охлаждали в режиме выключенной термоустановки. На данном этапе была получена твердая пена, которую размельчали и после этого подвергали термообработке при 773 К в атмосфере кислорода под давлением $p(O_2) = 0{,}21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 ч. Окончательный отжиг, позволивший синтезировать однофазное соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со средним диаметром зерен 75 нм, осуществляли в восстановительной среде смеси газов 5 % H_2/Ar в несколько этапов при окончательном отжиге при T = 1223 К в течение 4 ч.

Наноразмерные однофазные порошки $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ прессовали в таблетки диаметром 10 мм при различном давлении (p = 1÷4 гПа) и температуре (T = 300÷1100 К).

Степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена P рассчитывали методом Ритвельда с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН–3 (CuK_α–излучение) при комнатной температуре со скоростью съемки 60°/ч.

Магнитные и магниторезистивные характеристики образцов изучали на универсальной установке Cryogenic Ltd.. Температурные зависимости намагниченности измеряли в двух режимах: с предварительным охлаждением от 600 до 4,2 К в магнитном поле (*FC, field cooling*) или без него (*ZFC, zero–field cooling*) с последующим нагревом до 600 К в магнитном поле 0,86 Тл.

Изучение электрофизических свойств SFMO проводили на образцах прямоугольной формы размером $10 \times 3 \times 3$ мм^3. Измерения электросопротивления и коэффициента *MR* выполняли стандартным четырехзондовым методом в температурном диапазоне 4,2—300 К в стационарном поперечном магнитном поле до 8 Тл. Для исключения вкладов паразитной термо–ЭДС проводили коммутацию направлений тока и магнитного поля. Значение *MR* определяли как ($R(0) - R(H)$)/$R(0)$, где $R(H)$ и $R(0)$ — электросопротивление в поле и без него соответственно.

Результаты и их обсуждение

Наименьшее удельное электросопротивление получено на образце после отжига при давлении p = = 4 ГПа и температуре T = 800 К (образец SFMO–1). Во всем исследуемом интервале температур 4,2—300 К этот образец имеет металлический тип проводимости (рис. 1).

По данным рентгеноструктурного анализа, спрессованные образцы SFMO–1 являются однофазными и имеют тетрагональную ($I4/m$, Z = 2) структуру со сверхструктурным упорядочением ка-

тионов Fe^{3+} и Mo^{5+} (рис. 2, *а*). Это следует из наличия рентгеновских рефлексов (101) и (103). Используя программу FullProf, были рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = b = 0{,}556(2)$ нм, $c = 0{,}789(3)$ нм и $V = 0{,}244(2)$ нм^3. При этом степень сверхструктурного упорядочения составила $P = 88$ % [15, 16].

После дополнительного отжига в атмосфере кислорода при $T = 700$ К и $p(O_2) = 10$ Па в течение 5 ч (образец SFMO–2) было обнаружено появление рефлексов фазы $SrMoO_4$. Согласно данным расчета, ее содержание не превышало 5,5 % (см. рис. 2, *б*), в то время как кристаллоструктурные параметры *a*, *b*, *c* и *P* образцов $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ не изменились.

Показано, что образцы SFMO–1, 2 до и после отжига имеют практически одинаковую намагниченность при $T = 4{,}2 \div 600$) К и являются ферримагнетиками с температурой Кюри $T_C \approx 424$ К (рис. 3). Исходя из того, что низкотемпературный отжиг существенно не повлиял на магнитные свойства и параметры кристаллической решетки, можно утверждать, что в объеме зерна $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ для SFMO–2 никаких изменений не произошло.

Для установления влияния диэлектрических прослоек между зернами $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ на механизм переноса электрического заряда рассматривали температурную зависимость удельного электросопротивления. Образец SFMO–2 имеет хорошо выраженный полупроводниковый тип проводимости с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($d\rho/dT < 0$), что указывает на присутствие непрерывной диэлектрической прослойки (рис. 4).

При приложении магнитного поля в образце SFMO–2 наблюдали уменьшение электросопротивления, особенно в области низких температур 4,2—120 К. Параметры решетки *a*, *b*, *c* и зависимости $M_{ZFC}(T)$, $M_{FC}(T)$ для обоих типов образцов одинаковы. Поэтому можно уверенно предположить, что основная роль в смене типа проводимости с металлического для SFMO–1 на полупроводниковый для SFMO–2 принадлежит межзеренным границам. В нулевом поле энергетический барьер, образованный прослойкой $SrMoO_4$ между гранулами $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, достаточно велик, что приводит к прыжковому механизму переноса заряда. С увеличением магнитного поля возрастает вероятность туннелирования электронов через диэлектрическую прослойку (см. рис. 4).

На наличие туннельного барьера указывают данные зависимости нормализованного сопротивления (ρ/ρ_0) от температуры. Зависимости строили в координатах $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1/2})$, линейная зависимость наблюдается в интервале 130—200 К, и $\ln(\rho/\rho_0) = f(T^{-1/4})$, линейная зависимость наблюдается в интервале 250—300 К, где ρ/ρ_0 — нормирован-

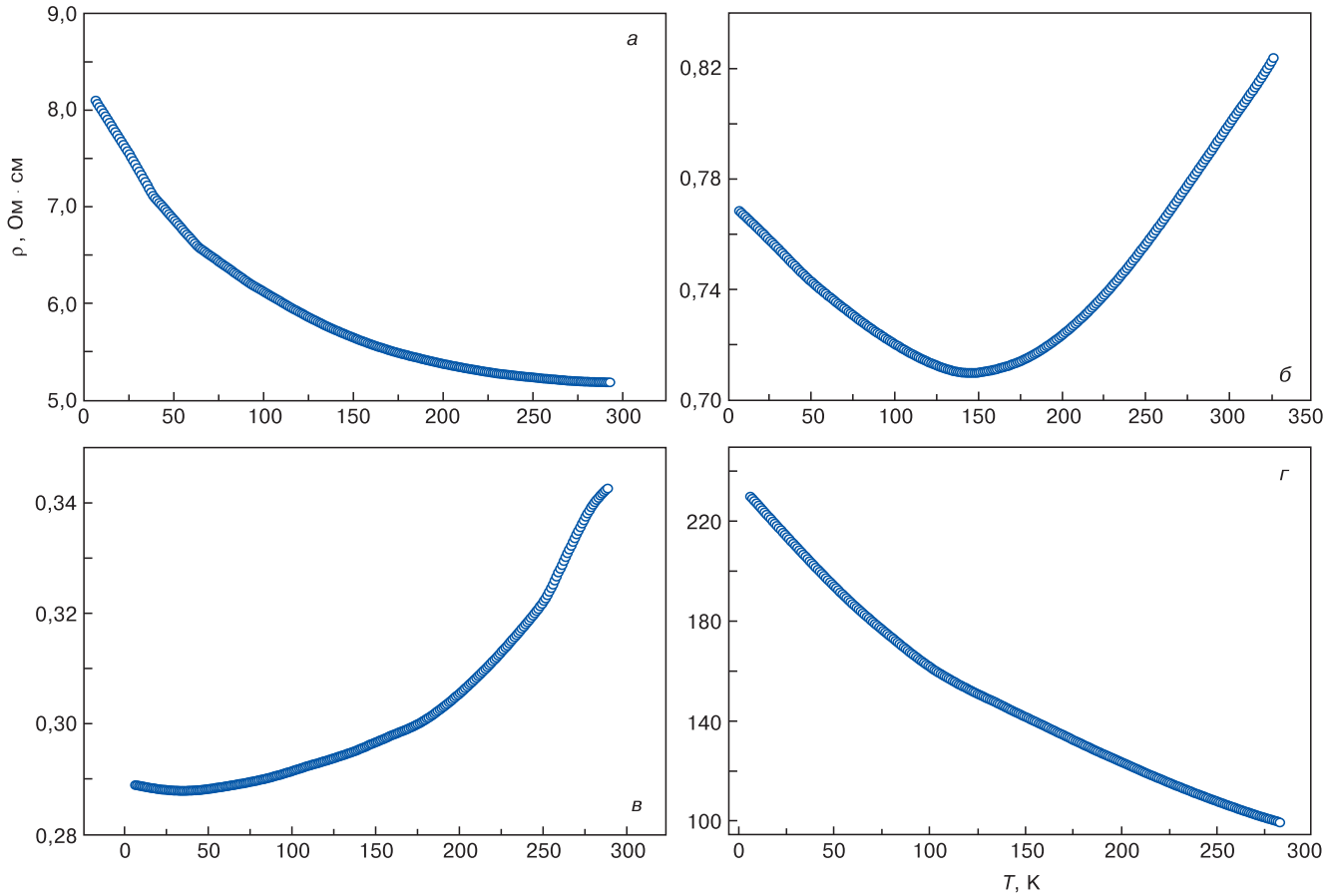


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления порошков $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, спрессованных под различным давлением: *а* — $p = 1$ ГПа, $T = 300$ К; *б* — $p = 3$ ГПа, $T = 300$ К; *в* — $p = 4$ ГПа, $T = 800$ К; *г* — $p = 4$ ГПа, $T = 1100$ К

Fig. 1. Temperature dependence of the electrical resistance of $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ powders pressed under the following conditions: (*a*) $p = 1$ GPa/cm^2 at $T = 300$ K, (*б*) $p = 3$ GPa/cm^2 at $T = 300$ K, (*в*) $p = 4$ GPa/cm^2 at $T = 800$ K and (*г*) $p = 4$ GPa/cm^2 at $T = 1100$ K

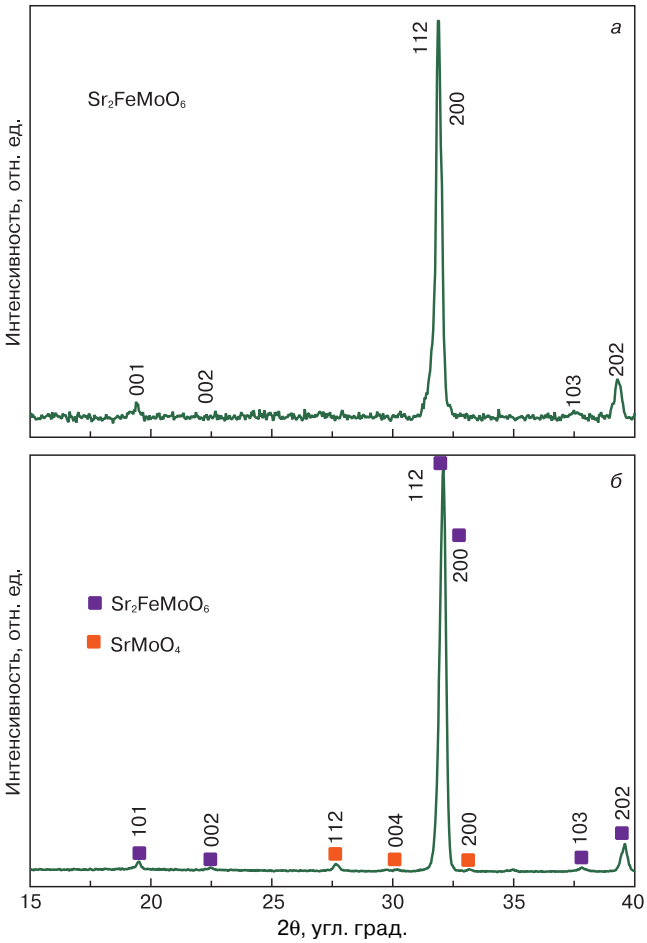


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спрессованных порошков $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (*а*) и дополнительно отожженных при T = 700 К и $p(O_2)$ = 10 Па в течение 5 ч (*б*)

Fig. 2. *X*–Ray diffraction patterns of (*a*) pressed $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ pellets and (*б*) additionally annealed pellets at T = 700 K and $p(O_2)$ = 10 Pa for 5 h

ное удельное электросопротивление; ρ_0 — удельное электросопротивление при T_0 = 300 К. Степенной закон $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/4}$ характерен для прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка

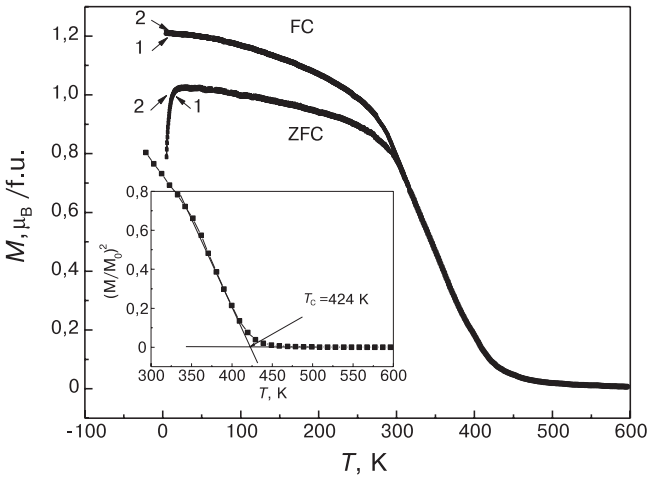


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности образцов SFMO–1 (*1*) и SFMO–2 (*2*), измеренные при B = 0,86 Тл

Fig. 3. Temperature dependences of magnetisation of the SFMO–1 (*1*) and SFMO–2 (*2*) samples as measured at B = 0.86 T

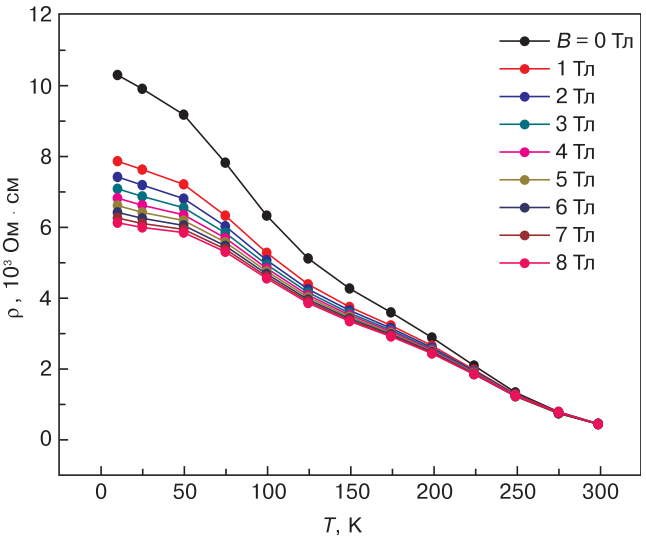


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления образца SFMO–2, измеренные при различных значениях индукции магнитного поля

Fig. 4. Temperature dependences of resistivity of the SFMO–2 sample measured at various applied magnetic field magnitudes

по локализованным состояниям (механизм Мотта) в прослойках $SrMoO_4$ (рис. 5, *а*) [17, 18].

Наличие локализованных состояний в диэлектрической прослойке оказывает влияние на характер проводимости также в интервале температур T = 130÷200 К, где выполняется закон $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/2}$ (см. рис. 5, *б*) [19—21]. Следовательно, наблюдается переход от механизма Мотта к механизму Эфроса—Шкловского [22]. Таким образом, перенос заряда осуществляется путем прыжковой проводимости сквозь энергетический барьер (оксидную прослойку) между различными состояниями в зернах SFMO различного диаметра. В рамках данной модели удельное сопротивление может быть выражено через параметры барьера как

$$\rho \propto \exp\left[2\left(\frac{2\pi}{h}\right)(2m\varphi)^{1/2}s\right],$$

где h — постоянная Планка; m — эффективная масса электронов; φ — эффективная высота барьера; s — ширина барьера, равная минимальной длине прыжка [17].

В этом случае при прыжке нарушается электронейтральность, и прыгающему электрону приходится преодолевать кулоновский барьер E_C. Принимая во внимание комбинацию этих двух процессов, а именно: туннелирования электрона и необходимости для него приобрести некую энергию $E > E_C$, можем записать аналитическое выражение для удельного электросопротивления:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(2\sqrt{\frac{E_a}{k_B T}}\right),$$

где $E_a = (2\pi/h)(2m\varphi)^{1/2}sE_C$ — высота туннельного барьера [23]. Это выражение в итоге дает степенной закон $\ln(\rho/\rho_0) = 2[(E_a/(k_B T)]^{1/2}$.

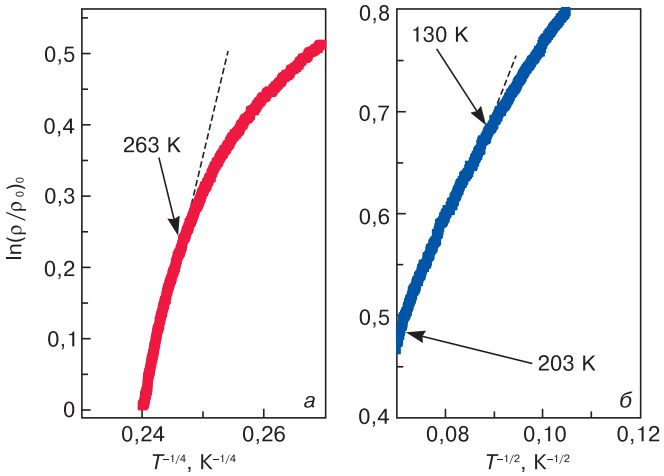


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного электросопротивления образца SFMO–2: *а* — в координатах $\ln(\rho/\rho_0) - T^{-1/4}$; *б* — в координатах $\ln(\rho/\rho_0) - T^{-1/2}$

Fig. 5. Temperature dependences of normalized electrical resistivity in the SFMO–2 sample: (*a*) in the $\ln(\rho/\rho_0)$ vs. $T^{-1/4}$ coordinates; (*б*) in the $\ln(\rho/\rho_0)$ vs. $T^{-1/2}$ coordinates

При изучении магнитосопротивления гранулированных образцов с диэлектрическими прослойками обнаружено, что с увеличением индукции магнитного поля, направленной вдоль протекания тока, значение электрического сопротивления, измеренное при токе $I_{изм} = 1$ мкА, уменьшается, т. е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление (рис. 6).

Максимальное изменение значения магнитосопротивления ΔMR наблюдается при магнитных полях $B \leq 0{,}2$ Тл, а при дальнейшем увеличении индукции магнитного поля MR выходит на насыщение. Как следует из модели Слончевского, при протекании спин–поляризованного тока вероятность туннелирования электронов, термически активированных выше энергетического барьера, между зернами $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ зависит от взаимной ориентации их магнитных моментов [24, 25]. Так, при $B = 0$ магнитные моменты зерен ориентированы случайным образом. Тогда, согласно модели Слончевского, туннельный ток, пропорциональный относительному углу между векторами намагниченности зерен, минимален, т. е. $R - R_s \propto 1 - \cos\Theta_{12}$, где Θ — угол между векторами намагниченности, являющийся функцией магнитного поля, а R_s — электросопротивление при $\Theta_{12} = 0$. В этом случае реализуется состояние с высоким электросопротивлением. При $B \neq 0$ внешнее магнитное поле формирует коллинеарную магнитную структуру, увеличивая спин–поляризованный ток через энергетические барьеры в гранулированной гетероструктуре $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$—$SrMoO_4$—$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$.

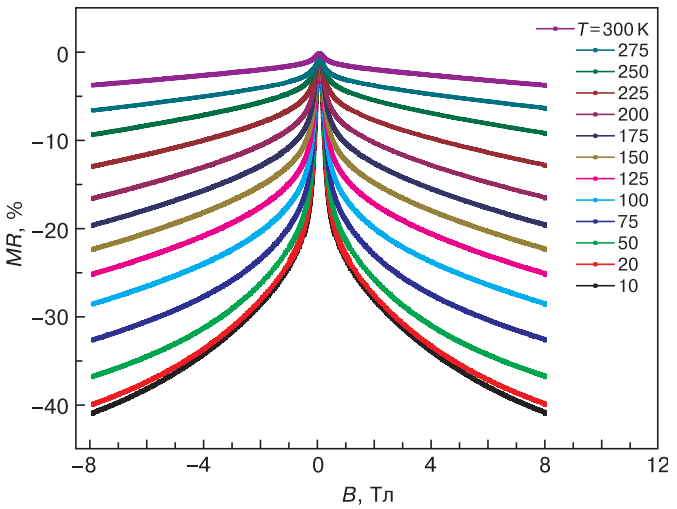


Рис. 6. Полевая зависимость магнитосопротивления образца SFMO–2, измеренная в магнитном поле с вектором индукции, направленным вдоль межфазной границы ($I = 0{,}1$ мА)

Fig. 6. Field dependence of magnetoresistance of the SFMO–2 sample measured in magnetic fields with the induction vector aligned parallel to the electrical current

Заключение

Показано, что отжиг в течение 5 ч при $T = 700$ К и $p(O_2) = 10$ Па нанопорошков $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, спрессованных при $p = 4$ ГПа и $T = 800$ К, способствует формированию на межзеренных границах диэлектрических прослоек из $SrMoO_4$. Зависимости $\rho(T)_{B=const}$ для полученной структуры имеют ярко выраженный полупроводниковый характер с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ($dR/dT < 0$) в диапазоне магнитных полей 0—8 Тл и температур 4,2—300 К. Полученные структуры обнаруживают существование туннельного барьера во всем исследованном температурном диапазоне. При этом в интервале температур 250—300 К в прослойках $SrMoO_4$ доминирует прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям (механизм Мотта), обеспечивающий перенос заряда между различными состояниями в зернах SFMO. В температурном интервале $T = 130 \div 200$ К наблюдается переход от механизма Мотта к механизму Эфроса—Шкловского При воздействии внешнего магнитного поля электросопротивление структуры $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ — $SrMoO_4$ — $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ уменьшается во всем исследуемом интервале температур, не меняя полупроводниковый тип проводимости. Максимальное изменение значений магнитосопротивления наблюдается при магнитных полях $B \leq 0{,}2$ Тл, а при дальнейшем увеличении индукции магнитного поля MR выходит на насыщение, достигая 41 % при $T = 10$ К и $B = 8$ Тл.

Библиографический список

1. **Serrate, D.** Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra // J. Phys.: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – P. 1—86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201

2. **Topwal, D.** Structural and magnetic properties of $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$ / D. Topwal, D. D. Sarma, H. Kato, Y. Tokura, M. Avignon // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 0944191—0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419

3. **Ferreira, N. M.** Effects of transition metal additives on redox stability and high–temperature electrical conductivity of

(Fe,Mg)$_3$O$_4$ spinels / N. M. Ferreira, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, K. V. Zakharchuk, F. M. Costa, J. R. Frade // J. European Ceram. Society. – 2014. – V. 34, N 10. – P. 2339—2350. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.016

4. **Chana, T. S.** Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr_2FeMO_6 (M = Mo, W) / T. S. Chana, R. S. Liua, S. F. Hub, J. G. Linc // Mater. Chem. Phys. – 2005. – V. 93, N 2–3. – P. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060

5. **Markov, A. A.** Structural features, nonstoichiometry and high–temperature transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ / A. A. Markov, O. A. Savinskaya, M. V. Patrakeev, A. P. Nemudry, I. A. Leonidov, Yu. T. Pavlyukhin, A. V. Ishchenko, V. L. Kozhevnikov // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182, N 4. – P. 799—806. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.026

6. **Klencsár, Z.** The effect of cation disorder on the structure of Sr_2FeMoO_6 double perovskite / Z. Klencsár, Z. Németh, A. Vértes, I. Kotsis, M. Nagy, Á. Cziráki, C. Ulhaq–Bouillet, V. Pierron–Bohnes, K. Vad, S. Mészáros, J. Hakl // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 281. – P. 115—123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.04.097

7. **Rager, J.** Oxygen stoichiometry in Sr_2FeMoO_6, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of SrO–Fe_3O_4–MoO_3 / J. Rager, M. Zipperle, A. Sharma, J. L. MacManus–Driscoll // J. American Ceram. Society. – 2004. – V. 87. – P. 1330—1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x

8. **Sarma, D. D.** Electronic Structure of Sr_2FeMoO_6 / D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Ray, A. Kumar // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85, N 12. – P. 2549–2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

9. **Menéndez, N.** Charge transfer and disorder in double perovskites / N. Menéndez, M. García–Hernández, D. Sánchez, J. D. Tornero, J. L. Martínez, J. A. Alonso // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – P. 3565—3572. DOI: 10.1021/cm049305t

10. **Kalanda, N. A.** Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskite / N. A. Kalanda, L. V. Kovalev, J. C. Waerenborgh, M. R. Soares, M. L. Zheludkevich, M. V. Yarmolich, N. A. Sobolev // Sci. Adv. Mater. – 2015. – V. 7. – P. 446—454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134

11. **Fix, T.** Absence of tunnel magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6–based magnetic tunnel junctions / T. Fix, A. Barla, C. Ulhaq–Bouillet, S. Colis, J. P. Kappler, A. Dinia // Chem. Phys. Lett. – 2007. – V. 434. – P. 276—279. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.12.020

12. **Zhou, J. P.** Enhancement of room temperature magnetoresistance in double perovskite ferrimagnets / J. P. Zhou, R. Dass, H. Q. Yin, J.–S. Zhou, L. Rabenberg, J. B. Goodenough // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 5037—5039. DOI: 10.1063/1.373240

13. **Huang, Y. H.** Large low–field magnetoresistance effect in Sr_2FeMoO_6 homocomposites / Y. H. Huang, J. Lindén, H. Yamauchi, M. Karppinen // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 87. – P. 0725101—07251013. DOI: 10.1063/1.1864241

14. **Harnagea, L.** Low–field magnetoresistance up to 400 K in double perovskite Sr_2FeMoO_6 synthesized by a citrate route / L. Harnagea, B. Jurca, P. Berthet // J. Solid State Chem. – 2014. – V. 211. – P. 219—226. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.001

15. **Yarmolich, M.** Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ nanopowders formed by citrate–gel method / M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M. Silibin, G. Gorokh // Beilstein J. Nanotechnology. – 2016. – V. 7. – P. 1202—1207. DOI: 10.3762/bjnano.7.111

16. **Yarmolich, M. V.** Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ / M. V. Yarmolich, N. A. Kalanda, A. A. Yaremchenko, S. A. Gavrilov, A. A. Dronov, M. V. Silibin // Inorg. Mater. – 2017. – V. 53, N 1. – P. 70—76. DOI: 10.1134/S0020168517010186

17. **Гантмахер, В. Ф.** Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. – М.: Физматлит, 2013. – 288 с.

18. **Gantmakher, V. F.** Electrons and disorder in solids / V. F. Gantmakher. – Oxford ; New York : Oxford University Press, 2005. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198567561.001.0001

19. **Mitani, S.** Spin–dependent tunneling phenomena in insulating granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 165. – P. 141—148. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00490-8

20. **Fujimori, H.** Tunnel–type GMR in metal–nonmetal granular alloy thin films / H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma // Materials Science and Engineering: B. – 1995. – V. 31, N 1–2. – P. 219—223. DOI: 10.1016/0921-5107(94)08032-1

21. **Mitani, S.** Tunnel MR and spin electronics in metal–nonmetal granular systems / S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V. 198–199. – P. 179—184. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)01041-5

22. **Шкловский, Б. И.** Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М. : Наука, 1979. – 416 с.

23. **Efros, A. L.** Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal–non–metal transition threshold / A. L. Efros, B. I. Shklovski // Phys. status solidi (b). – 1976. – V. 76, N 2. – P. 475—485. DOI: 10.1002/pssb.2220760205

24. **Slonczewski, J.** Current–driven excitation of magnetic multilayers / J. Slonczewski // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – V. 159, N 1–2. – P. L1—L7. DOI: 10.1016/0304-8853(96)00062-5

25. **Slonczevski, J. C.** Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier / J. C. Slonczevski // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39, N 10. – P. 6995—7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995

Авторы благодарят Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований за поддержку в рамках проекта № Ф16КОР–002, а также Комитет по науке и технологиям Португалии за поддержку в рамках проекта I3N/FSCOSD (Ref. FCTUID/CTM/50025/2013).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 149—155.

Magnetoresistance in nanosize strontium ferromolybdate with dielectric interlayers

M. V. Yarmolich[1], N. A. Kalanda[1], I. A. Svito[2], A. L. Zhaludkevich[1], N. A. Sobolev[3]

[1]***Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,*** *19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

[2]***Belarusian State University,*** *4 Nezavisimosti Avenue, Minsk 220030, Belarus*

[3]***Departamento de Física and I3N, Universidade de Aveiro,*** *Aveiro 3810-193, Portugal*

Abstract. Single phase strontium ferromolybdate nanopowder with a double perovskite structure has been synthesized using the citrate gel technique at pH = 4. A superstructural ordering degree of the iron and molybdenum cations of 88% has been obtained. X–ray diffraction of pressed $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ pellets subjected to annealing at T = 700 K and $p(O_2)$ = 10 Pa has revealed the formation of the $SrMoO_4$ phase at grain boundaries. The temperature dependence of the electrical resistivity in the 4.2 to 300 K range changes from a metal type one in the single phase $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ to a semiconductor type one in the $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ – $SrMoO_4$ – $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ structure containing dielectric interlayers, indicating variable charge hopping in the latter structure. In the applied magnetic fields the temperature dependence does not change qualitatively; however, the resistivity decreases with increasing field, i.e., a negative magnetoresistance of up to 41% at T = 10 K and B = 8 T is observed. The external field forms a collinear spin structure,

Marta V. Yarmolich[1] — Junior Researcher (jarmolich@physics.by); **Nikolay A. Kalanda[1]** — Leading Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.); **Ivan A. Svito[2]** — Researcher (ivansvito184@gmail.com); **Aliaksandr L. Zhaludkevich[1]** — Researcher (zheludkevich27@gmail.com); **Nikolai A. Sobolev[3]** — Prof., Dr. Rer. Nat. (sobolev@ua.pt)

thus increasing the spin–polarized current through the barriers in the granular $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ – $SrMoO_4$ – $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ heterostructure.

Keywords: strontium ferromolybdate, ferrimagnetic,sol–gel synthesis, dielectric interlayers, electrical resistivity, magnetoresistance

References

1. Serrate D., De Teresa J. M., Ibarra M. R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *J. Phys.: Condensed Matter.* 2007, vol. 19, pp. 1—86. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201

2. Topwal D., Sarma D. D., Kato H., Tokura Y., Avignon M. Structural and magnetic properties of $Sr_2Fe_{1+x}Mo_{1-x}O_6$. *Phys. Rev. B.* 2006, vol. 73, pp. 0944191—0944195. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094419

3. Ferreira N. M., Kovalevsky A. V., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Zakharchuk K. V., Costa F. M., Frade J. R. Effects of transition metal additives on redox stability and high–temperature electrical conductivity of $(Fe,Mg)_3O_4$ spinels. *J. European Ceram. Society.* 2014, vol. 34, no. 10, pp. 2339—2350. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.016

4. Chana T. S., Liua R. S., Hub S. F., Linc J. G. Structure and physical properties of double perovskite compounds Sr_2FeMO_6 (M = Mo, W). *Mater. Chem. Phys.* 2005, vol. 93, no. 2–3, pp. 314—319. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.03.060

5. Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeev M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. Structural features, nonstoichiometry and high–temperature transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2009. vol. 182, no. 4, pp. 799—806. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.12.026

6. Klencsár Z., Németh Z., Vértes A., Kotsis I., Nagy M., Cziráki Á., Ulhaq–Bouillet C., Pierron–Bohnes V., Vad K., Mészáros S., Hakl J. The effect of cation disorder on the structure of Sr_2FeMoO_6 double perovskite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, vol. 281, pp. 115—123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.04.097

7. Rager J., Zipperle M., Sharma A., MacManus–Driscoll J. L. Oxygen stoichiometry in Sr_2FeMoO_6, the determination of Fe and Mo valence states, and the chemical phase diagram of $SrO–Fe_3O_4–MoO_3$. *J. American Ceram. Society.* 2004, vol. 87, pp. 1330—1335. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07730.x

8. Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S., Kumar A. Electronic Structure of Sr_2FeMoO_6. *Phys. Rev. Lett.* 2000, vol. 85, no. 12, pp. 2549—2552. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2549

9. Menéndez N., García–Hernández M., Sánchez D., Tornero J. D., Martínez J. L., Alonso J. A. Charge transfer and disorder in double perovskites. *Chemistry of Materials.* 2004, vol. 16, pp. 3565—3572. DOI: 10.1021/cm049305t

10. Kalanda N. A., Kovalev L. V., Waerenborgh J. C., Soares M. R., Zheludkevich M. L., Yarmolich M. V., Sobolev N. A. Interplay of superstructural ordering and magnetic properties of the $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ double perovskite. *Sci. Adv. Mater.* 2015, vol. 7, pp. 446—454. DOI: 10.1166/sam.2015.2134

11. Fix T., Barla A., Ulhaq–Bouillet C., Colis S., Kappler J. P., Dinia A. Absence of tunnel magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6–based magnetic tunnel junctions. *Chem. Phys. Lett.* 2007, vol. 434, pp. 276—279. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.12.020

12. Zhou J. P., Dass R., Yin H. Q., Zhou J.–S., Rabenberg L., Goodenough J. B. Enhancement of room temperature magnetoresistance in double perovskite ferrimagnets. *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 87, pp. 5037—5039. DOI: 10.1063/1.373240

13. Huang Y. H., Lindén J., Yamauchi H., Karppinen M. Large low–field magnetoresistance effect in Sr_2FeMoO_6 homocomposites. *J. Appl. Phys.* 2005, vol. 87, pp. 0725101—07251013. DOI: 10.1063/1.1864241

14. Harnagea L., Jurca B., Berthet P. Low–field magnetoresistance up to 400 K in double perovskite Sr_2FeMoO_6 synthesized by a citrate route. *J. Solid State Chem.* 2014, vol. 211, pp. 219—226. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.01.001

15. Yarmolich M., Kalanda N., Demyanov S., Terryn H., Ustarroz J., Silibin M., Gorokh G. Influence of synthesis conditions on microstructure and phase transformations of annealed $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ nanopowders formed by citrate–gel method. *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 2016, vol. 7, pp. 1202—1207. DOI: 10.3762/bjnano.7.111

16. Yarmolich M. V., Kalanda N. A., Yaremchenko A. A., Gavrilov S. A., Dronov A. A., Silibin M. V. Sequence of phase transformations and inhomogeneous magnetic state in nanosized $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. *Inorg. Mater.* 2017, vol. 53, no. 1, pp. 70—76. DOI: 10.1134/S0020168517010186

17. Gantmakher V. F. *Elektrony v neuporyadochennykh sredakh* [Electrons in disordered media]. Moscow, Fizmatlit, 2013. 288 p. (In Russ.).

18. Gantmakher V. F. Electrons and disorder in solids. Oxford; New York: Oxford University Press, 2005. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198567561.001.0001

19. Shklovski B. I., Efros A. L. *Elektronnye svoistva legirovannykh poluprovodnikov* [Electronic properties of doped semiconductors]. Moscow: Nauka, 1979. 416 p. (In Russ.).

20. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. Spin–dependent tunneling phenomena in insulating granular systems. *J. Magn. Magn. Mater.* 1997, vol. 165, pp. 141—148. DOI: 10.1016/S0304-8853(96)00490-8

21. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel–type GMR in metal–nonmetal granular alloy thin films. *Materials Science and Engineering: B.* 1995, vol. 31, no. 1–2, pp. 219—223. DOI: 10.1016/0921-5107(94)08032-1

22. Mitani S., Fujimori H., Takanashi K. Tunnel MR and spin electronics in metal–nonmetal granular systems. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, vol. 198—199, pp. 179–184. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)01041-5

23. Efros A. L., Shklovski B. I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal–non–metal transition threshold. *Phys. status solidi (b).* 1976, vol. 76, no. 2, pp. 475—485. DOI: 10.1002/pssb.2220760205

24. Slonczewski J. Current–driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 1996, vol. 159, no. 1–2, pp. L1—L7. DOI: 10.1016/0304-8853(96)00062-5

25. Slonczevski J. C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B.* 1989, vol. 39, no. 10, pp. 6995—7002. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6995

Acknowledgements. *The authors acknowledge the support by the Belarusian Republican Basic Research Foundation through project No. Ф16КОР-002 and by the Fundação para a Ciência e a Tecnnologia de Portugal through project ID I3N/FSCOSD (Ref. FCTUID/CTM/50025/2013).*

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 156—162.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-156-162

УДК 621.315.592

РЫНОК МОНОКРИСТАЛЛОВ GaAs — ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

© *2016 г.* **Е. П. Маянов, С. Н. Князев, А. В. Наумов**

АО «Гиредмет»,
Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, Москва, 119017, Россия

Приведен обзор современного состояния рынка монокристаллов и пластин GaAs, а также состояние и перспективы российского рынка. Дан краткий анализ современного состояния приборов на его основе. Приведена динамика мирового производства и цен за последние годы. Описаны способы получения монокристаллов GaAs и тенденции развития технологий выращивания. Рынок подложек GaAs к 2017 г., как ожидается, составит 3,6 млн кв. дюймов и 650 млн долл. При высоких финансовых показателях рынка арсенида галлия в физических показателях мировой рынок монокристаллического GaAs останется достаточно малым по мировым меркам: ~800 тн/год и ≥800 млн. долл./год к 2020 г. На данный момент мировой рынок монокристаллов и пластин GaAs характеризуется сравнительно небольшим объемом, высокой концентрацией производственных мощностей в Китае, наличием крупных игроков, способных пережить неблагоприятную конъюнктуру. Российский рынок специальных полупроводниковых материалов (GaAs и др.) имеет небольшой по мировым меркам объем. Однако существует понимание, что для выполнения программ импортозамещения и создания современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производство особо чистых соединений и исходных компонентов. С 2015 г. появляются проекты под эгидой Росэлектроники по производству пластин GaAs.

Ключевые слова: галлий, мышьяк, рынок, цены, спрос, потребление, сырьевые резервы, особочистый галлий и мышьяк, арсенид галлия.

Роль GaAs в современной микроэлектронике

В начале 60–х годов XX в. появились первые оптоэлектронные приборы на основе GaAs — светодиоды **(СД)** со световой отдачей 1—2 Лм/Вт для использования, например, в дисплеях кварцевых часов. В середине 60–х годов под эгидой *US Department of defense* **(DoD)** начались исследования свойств GaAs для работы в интегральных схемах **(ИС)**, которые завершились созданием ИС высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и в суперкомпьютерах. В начале 90–х годов DoD финансировал программу разработки ИС типа **MIMIC** (*Microwave/Millimeter Wave Monolitic Integrated Circuits*), и в последующем — **MAFET**–схем (*Microwave Analog front End Technology*). Первой массовой гражданской сферой применения стало появление и широчайшее распространение мобильной телефонии, где и в базовых станциях, и в мобильных телефонах используются ИС на основе GaAs. Это дало мощной толчок развитию отрасли. Число приборов в мире на основе арсенида галлия непрерывно растет (рис. 1) [1, 2]. Предельные характеристики СВЧ ИС (выходная мощность $P_{вых}$ (в Вт) и рабочая частота f (в ГГц)) для различных материалов приведены на рис. 2 [1, 4, 5].

СВЧ–техника. Полевые транзисторы с однородным легированием на арсениде галлия (GaAst **MESFET**) в XX в. были наиболее массовыми приборами для широкополосных усилителей СВЧ–диапазона. Они отличаются высокой надежностью и высокой линейностью передаточной характеристики. Рабочие температуры кристалла — до 175 °С, удельная выходная мощность — 0,4—0,6 Вт/мм. В дальнейшем они были вытеснены GaAs–псевдоморфными гетероструктурными полевыми транзисторами (GaAs **pHEMT**), с лучшими характеристиками по

Маянов Евгений Павлович — генеральный директор, e–mail: pyn@giredmet.ru; **Князев Станислав Николаевич** — канд. тех. наук, старший научный сотрудник, руководитель лаборатории монокристаллов арсенида галлия, e–mail: sn.kniazev@yandex.ru; **Наумов Аркадий Валерьевич** — старший научный сотрудник, аналитик–исследователь, e–mail: naumov_arkadii@mail.ru

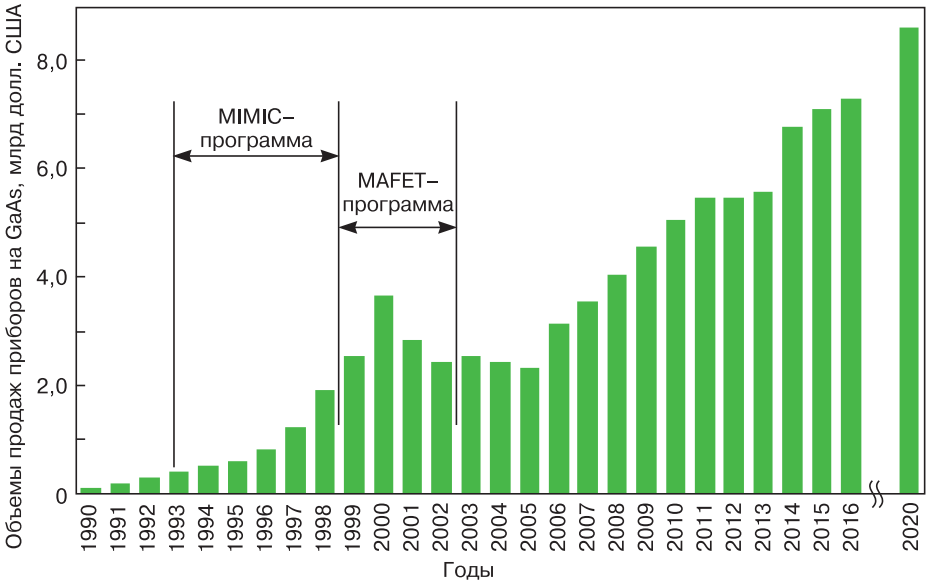


Рис. 1. Динамика развития рынка приборов на GaAs 1990—2016 гг. (млрд долл. США) и прогноз на 2020 г. [2, 3]

Fig. 1. GaAs device market development in 1990—2016 (bn. $) and 2020 predictions [2, 3]

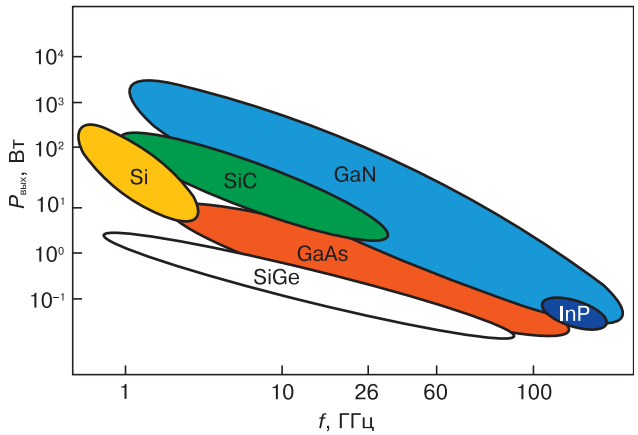


Рис. 2. Предельные характеристики СВЧ ИС (выходная мощность $P_{вых}$ и рабочая частота f) для различных материалов

Fig. 2. RF IC saturation parameters (output power P_{out} and working frequency f) for different materials

частотному диапазону, КПД и усилению. Мощные транзисторы и ИС по этой технологии выпускаются рядом российских производителей (ФГУП «НПП «Пульсар», ФГУП «НПП «Исток», АО «Октава»).

Технология GaAs гетероструктурных полевых транзисторов **(HFET)** обеспечивает высокие пробивные напряжения (22—25 В), высокий КПД (до 55 %) и хорошую линейность передаточной характеристики. Транзисторы этого типа, отличаясь высокой надежностью, применяются в высоколинейных усилителях.

В текущем десятилетии GaAs pHEMT стали самыми массовыми. С промышленным освоением процессов обработки пластин диаметром до 150 мм снизилась стоимость pHEMT–приборов с длиной затвора 0,1—0,25 мкм. Это обеспечило их распространение во все сектора применения — от мобильных телефонов и базовых станций до радаров, систем связи мм–диапазона. Технология pHEMT стала стандартной, ее применение позволило наладить серийный выпуск усилителей в диапазонах до 32 ГГц с мощностями до 4—7 Вт.

Основными производителями полупроводниковых изделий из GaAs являются компании RFMD и Skyworks, Avago Technologies, TriQuint, SEI (Sumitomo Electric Industries), Sony, Panasonic и Mitsubishi Electric, Win Semiconductor (Тайвань).

Спецификой российского рынка является низкая, по сравнению с мировой, доля гражданского рынка микроэлектроники. До недавнего времени основная потребность отечественных производителей радиоэлектронных и телекоммуникационных систем в СВЧ ИС покрывалась за счет зарубежных поставок. При этом отечественные производители занимали на рынке нишу продукции для военных устройств. На российских предприятиях чаще всего разработка, проектирование и промышленный выпуск ИС реализуются в рамках одной крупной компании. В России промышленно выпускаемые и разрабатываемые СВЧ ИС на частоты выше 6 ГГц базируются на полевых транзисторах MESFET. В настоящее время рядом российских предприятий ведется работа по разработке и организации выпуска ряда более современных СВЧ ИС, преимущественно для нужд оборонно–промышленного комплекса. Проекты находятся в различной стадии готовности [1, 2, 6, 7].

Светодиоды. На основе арсенида галлия также изготавливают СД, которые состоят из эпитаксиальных слоев GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на подложке GaAs. До 80–х годов XX в. низкая яркость, отсутствие СД синего и белого цветов, а также высокие затраты на их производство ограничивали их применение: СД использовали в наружных электронных табло, в системах регулирования дорожного движения, применяли в оптоволоконных системах передачи данных и медицинском оборудовании. Появление сверхъярких, а также синих (в середине 1990–х годов) и белых СД (в начале XXI в.) и постоянное снижение стоимости позволили использовать СД в качестве индикаторов режимов работы электронных устройств для жидкокристаллических экранов различных приборов. Светодиодная индустрия вошла в новый этап развития, что обусловлено выбором ярких и сверхъярких СД для создания систем общего освещения нового поколения, где они заменяют традиционные лампы накаливания и люминесцентные лампы [2, 8, 9].

Способы получения монокристаллов GaAs и тенденции развития

Основное применение нашли следующие материалы на основе GaAs.

1. Полуизолирующий **(ПИ)** GaAs с высоким удельным сопротивлением (10^7 Ом · см). Используется при изготовлении высокочастотных ИС и дискретных микроэлектронных приборов. Для ПИ–GaAs высокое удельное сопротивление обеспечивается тем, что уровень Ферми в середине запрещенной зоны закрепляется благодаря существованию глубокого донорного центра, известного как EL2 и связанного с собственными антиструктурными дефектами GaAs. Роль компенсирующих мелких акцепторов выполняют атомы фоновой примеси углерода и антиструктурные дефекты AsGa. Помимо высокого удельного сопротивления, монокристаллы ПИ–GaAs должны иметь высокие значения подвижности носителей заряда и высокую макро– и микроскопическую однородность распределения свойств как в поперечном сечении, так и по длине выращенных слитков.

2. Легированный кремнием полупроводниковый **(ПП)** GaAs n–типа проводимости с низкой плотностью дислокаций. Монокристаллы сильно легированного кремнием (10^{17}—10^{18} см$^{-3}$) GaAs, помимо высокой проводимости, должны обладать достаточно совершенной кристаллической структурой. Пригодными для производства СД считают монокристаллы с $N_D < 10^4$ см$^{-2}$, а для лазеров — с $N_D < 2 \cdot 10^3$ см$^{-2}$. Используется в оптоэлектронике для изготовления инжекционных лазеров, свето– и фотодиодов, фотокатодов, являются материалом для генераторов СВЧ–колебаний, применяются для изготовления туннельных диодов [10].

3. Монокристаллы арсенида галлия, легированные хромом, используют в инфракрасной оптике.

4. Монокристаллы GaAs, легированные цинком или теллуром, применяют в производстве оптоэлектронных приборов.

Основными производителями кристаллов и пластин GaAs являются Sumitomo Electric (Япония), Freiberger (Германия), Hitachi Cable (Япония), AXT (США), DOWA (Япония), China Crystal Technology, Tianjin Jingming Electronic, Yunnan Germanium, GRINM Electro–optic Materials, Kunshan Dingjing Gallium, Xinxiang Shenzhou Technology (Китай) [3, 11—13].

Исходный поликристаллический GaAs обычно получают посредством реагирования паров As с металлом Ga при высокой температуре в запаянных кварцевых ампулах. Как правило, емкость с As, помещенную у одного конца ампулы, нагревают до температуры 618 °C. В результате в ампуле образуется давление паров As в 1 атм, что необходимо для получения стехиометрического GaAs. Пары As взаимодействуют с Ga, который поддерживается при температуре 1238 °C и находится у другого конца ампулы в лодочке из кварца или пиролитического нитрида бора **(PBN)**. После того, как As полностью прореагирует, образуется поликристаллическая загрузка. GaAs также может быть синтезирован в камере выращивания монокристалла путем введения As в расплавленный Ga или сплавления As и Ga при высоком давлении.

В промышленном производстве монокристаллов GaAs используются три метода выращивания: метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем борного ангидрида (*Liquid Encapsulated Czochralski* — **LEC**); метод горизонтальной направленной кристаллизации в вариантах «по Бриджмену» (*Horizontal Bridgman* — **HB**) или «кристаллизации в движущемся градиенте температуры» (*Horizontal Gradient Freeze* — **HGF**) и метод вертикальной направленной кристаллизации в тех же двух вариантах (*Vertical Bridgman* — **VB** и *Vertical Gradient Freeze* — **VGF**).

Основным вариантом технологии LEC стал совмещенный процесс синтеза GaAs и выращивания монокристалла в установках высокого давления (60—70 атм. при синтезе и 20—30 атм. при выращивании). Для обеспечения необходимых электрофизических параметров используется галлий и мышьяк чистотой не менее 6N—7N, тигли из пиролитического нитрида бора и управление содержанием фонового углерода активными (контроль содержания CO в атмосфере) и пассивными (влажность борного ангидрида) методами. Важной особенностью метода является то, что выращивание осуществляется при достаточно больших осевых и радиальных градиентах температуры вблизи фронта кристаллизации, следствием этого является высокая плотность дислокаций (N_D от $1 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ см$^{-2}$) (рис. 3, см. третью стр. обложки).

Наблюдается постоянное увеличение диаметра пластин GaAs, диаметр пластины растет от 50 до 150 мм, так как это снижает затраты на производство, как минимум, на 20—25 % при каждом переходе на большой диаметр. Динамика развития метода в части роста величины загрузки и диаметра выращиваемого кристалла приведена на рис. 4. Промышленность сейчас преимущественно использует пластины диаметром 150 мм. Использование пластины диаметром 150 мм, как ожидается, продолжится до 2020 г. за счет значительных инвестиций, осуществленных такими крупными производителями, как WIN Semiconductor (Тайвань), в модернизацию и строительство новых фабрик для пластин диаметром 150 мм. Однако отрасль движется в сторону развития технологии пластин диаметром 200 мм (8 дюймов), и опытное производство, как ожидается, появится к концу 2018 г. Исследователи из Стэнфордского университета работают над созданием производственного процесса на 200–мм пластине GaAs [8, 10, 14—16].

Широко используются также методы горизонтальной (HB и HGF) и вертикальной (VB и VGF) на-

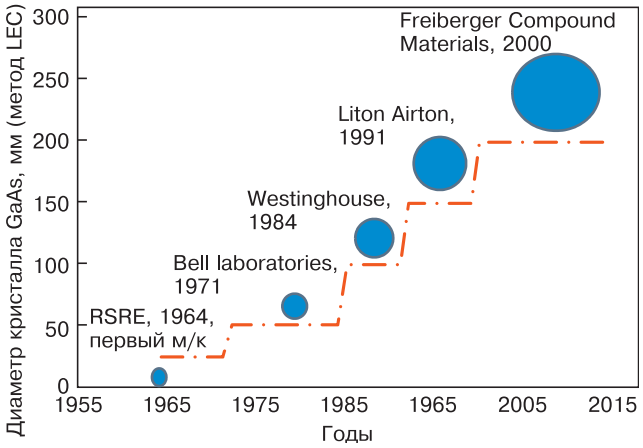


Рис. 4. Динамика развития выращивания GaAs методом Чохральского из–под слоя флюса (LE) — рост массы и диаметра слитка [8]

Fig. 4. Flux Cz GaAs market dynamics (LE): available ingot weight and diameter curve [8]

правленной кристаллизации. На рис. 5, *б* приведена тенденция последних лет в развитии метода VGF — переход к групповому полунепрерывному выращиванию.

LEC против VGF

Для производства ПИ GaAs обе технологии выращивания имеют свои плюсы и минусы. Материал, полученный методом вертикальной направленной кристаллизации **(ВНК)**, имеет более низкую плотность дислокаций, но материал LEC обладает более однородным распределением дислокаций по площади пластины. Что касается электрически активных комплексов EL2, то кристаллы, полученные LEC–методом, имеют более однородное распределение этих дефектов и, как следствие, более однородное распределение удельного сопротивления по площади пластины [9, 10, 13, 17—19]. Кроме того, монокристаллы, выращенные методом ВНК, имеют более высокую себестоимость, чем выращенные методом LEC. Это обусловлено в 4—5 раз меньшей скоростью кристаллизации и исключением операции повторного затравления. Именно поэтому современное развитие ВНК–метода идет в сторону применения группового выращивания для снижения удельной себестоимости выращенного кристалла. Сравнивая совокупность характеристик, присущих различным методам выращивания, можно полагать, что в ближайшие годы оба метода будут присутствовать на рынке [3, 8, 10—12, 20].

Методы горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации используются для получения монокристаллов GaAs с низкой плотностью дислокаций. Кристаллизация материала непосредственно в контейнере освобождает от необходимости поддерживать большие градиенты для формообразования кристалла. Главной тенденцией стало использование в промышленном производстве метода ВНК. Этим методом возможно получение как легированных монокристаллов GaAs(Si), так и получение нелегированного ПИ GaAs. Дополнительным следствием роста в условиях низких градиентов температуры (~1—10 °C) являются низкий уровень остаточных напряжений и большая механическая прочность кристаллов, что позволяет использовать более тонкие и дешевые пластины в производстве приборов [11, 15, 20, 21].

В производстве монокристаллов для оптоэлектроники альтернативы технологии ВНК уже не су-

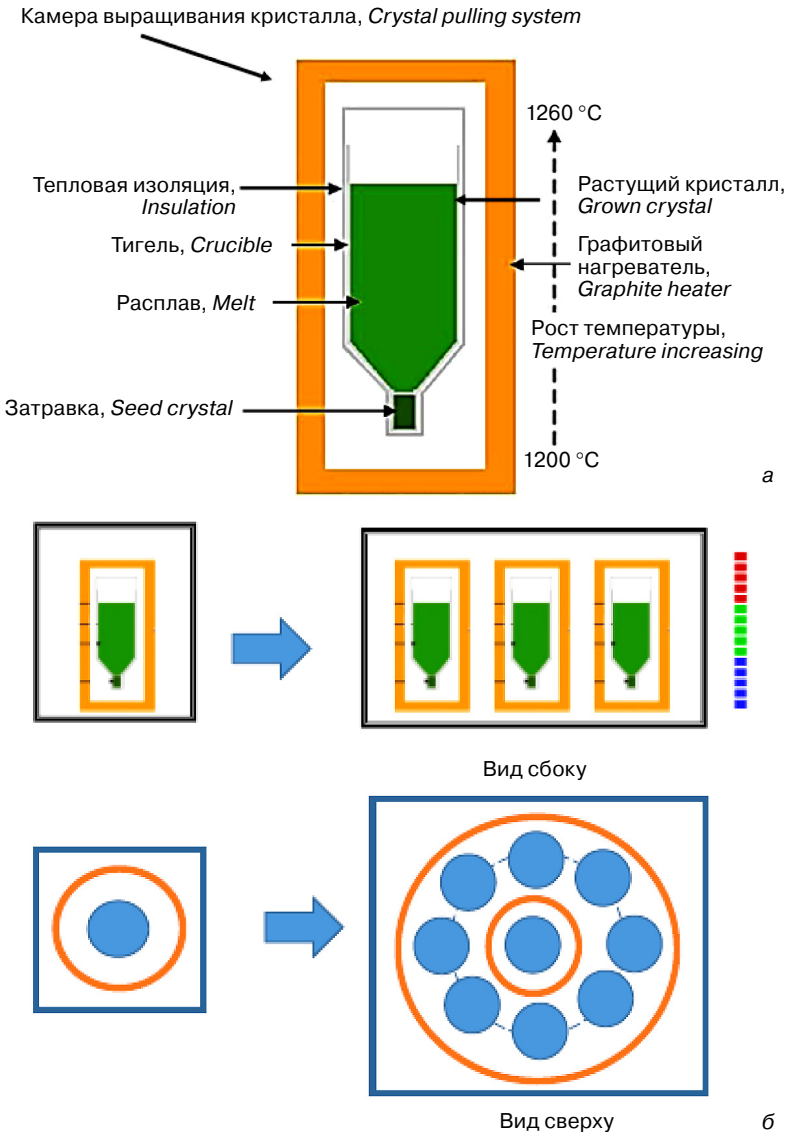


Рис. 5. Выращивание GaAs–методом VGF из–под флюса:
а — принципиальная схема метода; *б* — тенденция развития — переход к групповому полунепрерывному выращиванию

Fig. 5. Flux VGF GaAs technology:
(*a*) general schematic and (*б*) transition to group semi–continuous growth

Применимость различных технологий выращивания GaAs
[Application areas of different GaAs growth technologies]

Приборы	Тип прибора	Предпочтительная технология
Полевые транзисторы металл—полупроводник (MESFET)	Униполярный транзистор	LEC
СВЧ–транзисторы (HEMT)	Униполярный транзистор	LEC
Транзисторы с гетеропереходом (HBT)	Биполярный транзистор	ВНК или LEC
Лазерные диоды и светодиоды	Оптоэлектроника	ВНК

ществует. 90 % мирового производства ПП GaAs(Si) для оптоэлектроники производится методом ВНК (таблица).

Несмотря на высокие финансовые показатели мирового рынка арсенида галлия (рынок подложек GaAs в 2017 г., как ожидается, составит 650 млн долл. США и вырастет до ~800 млн долл. США к 2020 г.), в физических показателях мировой рынок монокристаллов арсенида галлия останется достаточно малым по мировым меркам (рис. 6). Его можно оценить в 800—900 т/год к 2020 г. [2, 20, 21].

Производство арсенида галлия в СССР и России

С конца 50–х годов прошлого века в Москве в Гиредмете (Государственный научно–исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, ныне — предприятие госкорпорации «Росатом») были развернуты исследования по разработке технологий получения монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$, призванных обеспечить развитие элементной базы современной оптоэлектроники и СВЧ–техники. Остро стоял вопрос о разработке в кратчайшие сроки технологии получения монокристаллов арсенида галлия и об организации их крупномасштабного промышленного производства. Для решения этой задачи в институте в 1963 г. была создана специализированная лаборатория. Потребовалось найти решение комплекса задач — от создания специализированного технологического оборудования, разработки методов контроля чистоты используемых материалов до контроля качества выращиваемых монокристаллов. Коллективом лаборатории был выполнен комплекс исследований физико–химических свойств GaAs, включающий изучение особенностей взаимодействия расплава с паровой фазой и различными контейнерными материалами; особенностей поведения легирующих примесей при выращивании монокристаллов, изучение фактов, определяющих устойчивый рост монокристаллов. Особое внимание было уделено изучению процессов дефектообразования, связанных с отклонением от стехиометрии, и условий выращивания однородных по свойствам монокристаллов. В результате к началу 70–х годов XX в. были разработаны высокоэффективные технологии синтеза арсенида галлия, выращивания монокристаллов методами горизонтальной направленной кристаллизации и Чохральского из–под слоя флюса, внедренные на Опытном химико–металлургическом заводе Гиредмета (ОХМЗ, г. Подольск, Московская область) и Заводе чистых металлов (ЗЧМ, г. Светловодск, Украина). В 1975 г. за разработку технологии и организацию промышленного производства монокристаллов арсенида галлия группа сотрудников Гиредмета, ЗЧМ и ОХМЗ была удостоена Государственной премии СССР. В последующие годы, в соответствии с общемировыми тенденциями, основное внимание было сосредоточено на совершенствовании технологии получения полуизолирующего GaAs и сильно легированных монокристаллов с низкой плотностью дислокаций для производства оптоэлектронных приборов, прежде всего светодиодов и лазеров. При этом одновременно решалась задача увеличения диаметра выращиваемых кристаллов GaAs. Была изучена роль фоновых примесей в достижении полуизолирующих свойств в монокристаллах GaAs выявлено существенное влияние плотности и характера распределения дислокаций на свойства в объеме выращиваемых кристаллов [6].

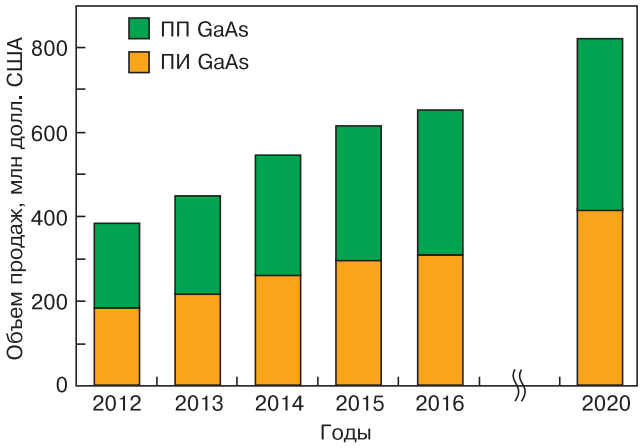


Рис. 6. Развитие рынка подложек GaAs и прогноз [3, 19]
Fig. 6. GaAs wafer market development and predictions [3, 19]

Одним из наиболее серьезных достижений начала 2000–х годов явилась разработка технологии и оборудования выращивания однородных и малодислокационных полуизолирующих и сильнолегированных монокристаллов диаметром до 75—80 мм методом вертикальной направленной кристаллизации. Разработанные в Гиредмете технологии обеспечивают получение монокристаллов арсенида галлия с качественными характеристиками, отвечающими всем требованиям отечественных производителей СВЧ– и оптоэлектронных приборов на GaAs.

Рис. 7. Установка выращивания GaAs LED–методом Чохральского (*а*) и станок полировки подложек GaAs (*б*)

Fig. 7. (*a*) Cz GaAs LED growth plant and (*б*) GaAs wafer polishing machine

Активную роль в решении проблемы GaAs сыграли М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский, А. В. Марков, В. В. Раков, И. Н. Шершакова, О. В. Пелевин, Л. П. Александрова, Б. И. Абаев и ряд других сотрудников института, а также сотрудники ЗЧМ во главе с директором ЗЧМ А. М. Тузовским.

В настоящее время АО «Гиредмет» продолжает разрабатывать технологии выращивания монокристаллов арсенида галлия больших диаметров, с последующей организацией промышленного производства. Создан участок механической обработки полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$ с целью получения пластин. Закуплено оборудование и отработана технология проволочной резки и шлифовки пластин (рис. 7).

Сегодня в России крайне необходимо организовать промышленное производство монокристаллов и пластин ПП– и ПИ–GaAs [19]. С 2015 г. появляется ряд проектов — создание Центра коллективного пользования «Материалы для электроники», совместные проекты МИЭТ, НИИ материаловедения, НИИ особо чистых материалов, Росэлектроники и другие проекты. Проекты находятся в различной стадии готовности [7, 22].

Заключение

На сегодня мировой рынок монокристаллов и пластин GaAs характеризуется сравнительно небольшим объемом, высокой концентрацией производственных мощностей в Китае, наличием крупных игроков, способных пережить неблагоприятную конъюнктуру. Российский рынок специальных полупроводниковых материалов (GaAs и др.) имеет небольшой по мировым меркам объем. С 2015 г. появляются проекты под эгидой Росэлектроники по производству пластин GaAs.

Однако существует понимание, что для выполнения программ импортозамещения и создания современной электронной компонентной базы в России необходимо развивать производства особо чистых соединений и исходных компонентов.

Библиографический список

1. **Викулов, И. Н.** GaN–технология — новый этап развития СВЧ–микросхем / И. Н. Викулов, Н. А. Кичаева // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 80—85.

2. **Гасанов, А. А.** Современное состояние мирового рынка мышьяка и его соединений / А. А. Гасанов, Е. Е. Гринберг, А. В. Наумов // Вестн. РАЕН. – 2016. – № 1. – С. 25—32. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-5-24-34

3. GaAs wafer market to exceed $650 m by 2017 // Seniconductor today. – 2012. – V. 7, iss. 3. – P. 100—101. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2012/APRIL/YOLE_170412.html (дата обращения: 21.04.2016)

4. **Кищинский, А. В**. Широкополосные транзисторные усилители СВЧ–диапазона: смена поколений / А. В. Кищинский // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2010. – № 2. – С. 5—10.

5. **Лаврентьев, М. А**. Новое поколение твердотельных усилителей мощности GaN HEMT в системах спутниковой связи и вещания / М. А. Лаврентьев, Д. Ю. Гелерман // Первая миля. – 2013. – № 2. – С. 18—21.

6. Гиредмет–85 лет, наша история / Под ред. Ю. Н. Пархоменко. – М., 2016. – 144 с.

7. Новые проекты Зеленоградского кластера. URL: http://www.russianelectronics.ru/developer-r/news/russianmarket/doc/73391/ (дата обращения: 21.09.2016)

8. **Наумов, А. В.** Обзор мирового рынка арсенида галлия / А. В. Наумов // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2005. – № 2. – С. 20—25.

9. LED suppliers to accelerate expansion into niche markets in 2017. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/dec/ledinside_221216.shtml (дата обращения: 21.09.2016)

10. **Марков, А. В**. Монокристаллы полупроводниковых соединений III—V: современное производство и перспективы его развития / А. В. Марков // Изв. вузов. Физика. – 2003.– № 6. – С. 5—11.

11. GaAs bulk substrate market revenue shrank 8% in 2013. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2014/JUL/STRATEGYANALYTICS_210714.shtml (дата обращения: 21.04.2016)

12. Compound semiconductor industry continues growth // Semiconductor Today. Compounds&Advanced Silicon. – 2011. – V. 6, iss. 5. – P. 114—117. URL: http://www.semiconductor-today.com/features/PDF/SemiconductorToday_JunJul_MANTECH.pdf (дата обращения: 21.04.2016)

13. The GaAs revolution. URL: http://www.compoundsemiconductor.net/article/97973-the-gaas-revolution.html (дата обращения: 21.10.2016)

14. **Наумов, А. В**. Современное состояние мирового рынка галлия / А. В. Наумов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2014. – Т. 55, № 3. – С. 59—64. DOI: 10.17073/0021-3438-2014-2-59-64

15. **Zhang, Jie.** Gallium arsenide industry development study current climate and future prospects for the gallium market / Jie Zhang // Electronic Metals Conf. – Guangzhou (China), 2012. URL: http://conferences.metal-pages.com/papers/electronic-metals-2012/ (дата обращения: 21.04.2016)

16 Military GaAs device market to grow at CAGR of 13% to over $0.5bn by 2018. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2014/OCT/STRATEGY-ANALYTICS_161014.shtml (дата обращения: 21.04.2016)

17. Market trends in GaAs RF ICs. URL: http://www.semiconductor-today.com/features/PDF/SemiconductorToday_AprMay2011_SAGaAs.pdf (дата обращения: 21.12.2015)

18. RF power semiconductor market growing at 9.8% CAGR from $1.5bn in 2016 to $2.5bn in 2022. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2017/jul/yole_110717.shtml (дата обращения: 01.08.17)

19. GaAs component market to grow at over 4% to $9.13bn in 2021. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2017/jan/technavio_130117.shtml (дата обращения: 01.08.17)

20. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2013/OCT/STRATEGY-ANALYTICS2_041013.shtml (дата обращения: 21.10.2016)

21. Gallium demand to grow at 6% annually to 420t in 2020. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/oct/merchantresearch_241016.shtml (дата обращения: 21.10.2016)

22. Ради российской электроники разовьют производство мышьяка. URL: http://www.business-vector.info/?p=28933#respond (дата обращения: 21.09.2016)

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 156—162.

GaAs single crystals market: development trends

E. P. Majanov[1], S. N. Kniazev[1], A. V. Naumov[1]

[1]Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry «Giredmet»,
5–1 B. Tolmachevsky Per., Moscow 119017, Russia

Abstract. A review of the current state of the GaAs market as well as the state and the prospects of the Russian market have been provided. A brief analysis of the current state of RF–devices has been given The dynamics of world GaAs production and prices for the recent years have been reported. Methods of single crystal GaAs growth and tendencies of growth technology development have been described. The market of GaAs substrates, as expected, will amount to 3.6 million sq. inches and $650 million by 2017. Despite the high financial performance of the gallium arsenide market, the physical indicators of the world single–crystal GaAs market will remain rather small compared to worldwide figures, i.e. ~ 800 t/year by 2020. At the moment, the world market of GaAs single crystals and wafers exhibits a comparatively small volume, high concentration of production capacities in China and the presence of major players capable to endure adverse conditions. Russian market of special semiconductor materials (GaAs, etc.) has a volume that is small compared to worldwide figures. However, there is an understanding that the implementation of import substitution programs and the development of advanced electronic component base in Russia require the fabrication facilities for high purity compounds and initial components.
Since 2015 GaAs plate production projects have emerged under the auspices of Roselektronika.

Keywords: gallium, arsenic, market, prices, demand, consumption, raw reserves, high purity gallium and arsenic, gallium arsenide

References

1. Vikulov I. N., Kichaeva N. A. GaN–technology — a new stage in the development of RF–IC. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes*, 2007, no. 4, pp. 80—85. (In Russ.)

2. Hasanov A. A., Grinberg E. E., Naumov A. V. Modern state of the world market of arsenic and it's compounds. *Vestnik RAEN*, 2016, no. 1, pp. 25—32. (In Russ.). DOI: 10.17073/0021-3438-2016-5-24-34

3. GaAs wafer market to exceed $650 m by 2017. Seniconductor today. 2012, vol. 7, no. 3, pp. 100—101. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2012/APRIL/YOLE_170412.html (accessed: 21.04.2016)

4. Kishchinskii A. V. Broadband transistor amplifiers of the microwave range: the generation change. *Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes*, 2010, no. 2, pp. 5—10. (In Russ.)

5. Lavrent'ev M. A., Gelerman D. Yu. A new generation of solid–state GaN HEMT power amplifiers in satellite communications and broadcasting systems. *Pervaya milya.* 2013, no. 2, pp. 18—21. (In Russ.)

6. Giredmet–85 let, nasha istoriya [Giredmet–85 years old, our history]. Moscow, 2016. 144 p. (In Russ.)

7. New projects of Zelenograd cluster. URL: http://www.russianelectronics.ru/developer-r/news/russianmarket/doc/73391/ (accessed: 21.09.2016) (In Russ.)

8. Naumov A. V. The review of the world market of arsenide of gallium. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*, 2005, no. 2, pp. 20—25 (In Russ.)

9. LED suppliers to accelerate expansion into niche markets in 2017. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2016/dec/ledinside_221216.shtml (accessed: 21.09.2016)

10. Markov A. V. Single crystals of semiconductor compounds III–V: modern production and prospects for its development. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2003, no. 6, pp. 5—11. (In Russ.)

11. GaAs bulk substrate market revenue shrank 8% in 2013. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2014/JUL/STRATEGYANALYTICS_210714.shtml (accessed: 21.04.2016)

12. Compound semiconductor industry continues growth. Semiconductor Today. Compounds&Advanced Silicon. 2011, vol. 6, no. 5, pp. 114—117. URL: http://www.semiconductor-today.com/features/PDF/SemiconductorToday_JunJul_MANTECH.pdf (accessed: 21.04.2016)

13. The GaAs revolution. URL: http://www.compoundsemiconductor.net/article/97973-the-gaas-revolution.html (accessed: 21.10.2016)

14. Naumov A. V. On current state of world gallium market. *Izvestiya Vuzov Tsvetnaya Metallurgiya = Proceedings of Higher Schools Nonferrous Metallurgy.* 2014, vol. 55, no. 2, pp. 59—64. (In Russ.). DOI: 10.17073/0021-3438-2014-2-59-64

15. Zhang Jie. Gallium arsenide industry development study current climate and future prospects for the gallium market. *Electronic Metals Conf.* Guangzhou (China), 2012. URL: http://conferences.metal-pages.com/papers/electronic-metals-2012/ (accessed: 21.04.2016)

16. Military GaAs device market to grow at CAGR of 13% to over $0.5bn by 2018. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2014/OCT/STRATEGY-ANALYTICS_161014.shtml (accessed: 21.04.2016)

17. Market trends in GaAs RF ICs. URL: http://www.semiconductor–today.com/features/PDF/SemiconductorToday_AprMay2011_SAGaAs.pdf (accessed: 21.12.2015)

18. RF power semiconductor market growing at 9.8% CAGR from $1.5bn in 2016 to $2.5bn in 2022. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2017/jul/yole_110717.shtml (accessed: 01.08.17)

19. GaAs component market to grow at over 4% to $9.13bn in 2021. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2017/jan/technavio_130117.shtml (accessed: 01.08.17)

20. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: http://www.semiconductor-today.com/news_items/2013/OCT/STRATEGY-ANALYTICS2_041013.shtml (accessed: 21.10.2016)

21. Gallium demand to grow at 6% annually to 420t in 2020. URL: http://www.semi–conductortoday.com/news_items/2016/oct/merchantresearch_241016.shtml (accessed: 21.10.2016)

22. For the sake of Russian electronics will develop the production of arsenic. URL: http://www.business-vector.info/?p=28933#respond (accessed: 21.09.2016). (In Russ.)

Evgeny P. Majanov[1] — General Director (pyn@giredmet.ru); **Stanislav N. Kniazev[1]** — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Heard of the Department GaAs monocrystals (sn.kniazev@yandex.ru); **Arkady V. Naumov[1]** — Senior Researcher, Analyst-Researcher (naumov_arkadii@mail.ru)

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 163—169.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-163-169

УДК 621.315.592

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА МЕДИ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

© 2016 г. А. А. Иванов[1,2], В. Б. Освенский[2], А. И. Сорокин[2], В. П. Панченко[2,3], Л. П. Булат[4], Р. Х. Акчурин[1]

[1]Московский технологический университет «МИТХТ», просп. Вернадского, д. 78, 119454, Москва, Россия

[2]АО «Гиредмет», Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, 119017, Москва, Россия

[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, 119149, Москва, Россия

[4]Санкт–Петербургский национальный исследовательский университет «ИТМО», ул. Ломоносова, д. 9, 191002, Санкт–Петербург, Россия

Селенид меди — это перспективный материал для производства генераторов среднетемпературного диапазона 600—1000 K. Ряд особенностей системы Cu—Se, а именно: наличие фазового превращения в соединении Cu_2Se, высокая скорость диффузии ионов Cu, высокая упругость паров Se при повышенных температурах делают актуальным проведение комплекса экспериментальных исследований по разработке и оптимизации методологии получения объемного материала на основе селенида меди. Исследовано влияние режимов механохимического синтеза и способа последующего компактирования на термоэлектрические свойства и структуру селенида меди. Исходный материал получен методом механохимического синтеза, объемные образцы — методами горячего прессования и искрового плазменного спекания. Структура и фазовый состав исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что увеличение времени механосинтеза до 5 ч приводит к обеднению порошков медью и образованию нестехиометрической β–фазы $Cu_{1,83}Se$, которая сохраняется и после искрового плазменного спекания. Сравнение структуры и свойств материалов, полученных методом искрового плазменного спекания и горячим прессованием, показало, что материал, изготовленный методом горячего прессования, обладает большей степенью дефектности зерен. Наибольшей термоэлектрической эффективностью ZT = 1,8 при температуре 600 °C обладает материал, полученный искровым плазменным спеканием. Показано, что основным фактором, влияющим на значение термоэлектрической эффективности ZT исследуемых материалов, является низкая теплопроводность. Разница в значениях теплопроводности у материалов, полученных разными методами, связана с электронной составляющей теплопроводности.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, селенид меди, механохимический синтез, искровое плазменное спекание, горячее прессование, нанокомпозитные материалы, термоэлектрические свойства

Введение

Основной проблемой в решении задач термоэлектрической генерации электроэнергии, в том числе утилизации бросового тепла, а также термоэлектрического охлаждения, является поиск соответствующих материалов. Эти материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

– относительно высокая термоэлектрическая добротность;

– отсутствие токсичных веществ;

– технологичность и относительно низкая себестоимость для обеспечения массового производства генераторов и охладителей.

Поиск и получение новых материалов с повышенной термоэлектрической эффективностью ZT представляют ключевую проблему, поскольку значение ZT материала определяет функциональные возможности и эксплуатационные характеристики изготавливаемых на его основе термоэлектрических преобразователей энергии [1, 2]. Наилучшие результаты в этом направлении были достигнуты за счет уменьшения решеточной теплопроводности термоэлектрических материалов благодаря успешной реализации концепции нанокомпозитов [3—5]. Другая концепция связана с созданием термоэлектрических материалов со сложной кристаллической структурой. Согласно этой концепции, нарушение периодичности [6] или добавление точечных структурных дефектов уменьшают длину свободного пробега фононов. Если бы удалось не только обеспечить уменьшение длины свободного пробега фононов, но и полностью исключить некоторые колебательные моды решетки (как в жидкой фазе), то это привело бы

Иванов Алексей Александрович[1,2] — аспирант (1), младший научный сотрудник (2), e–mail: girlab22@mail.ru; **Освенский Владимир Борисович**[2] — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник; **Сорокин Александр Игоревич**[2] — канд. физ.–мат. наук, зав. лабораторией; **Панченко Виктория Петровна**[2] — младший научный сотрудник; **Булат Лев Петрович**[4] — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Электротехники и электроники», e–mail: bulat@irbt–itmo.ru; **Акчурин Рауф Хамзинович**[1] — доктор тех. наук, профессор кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур», e–mail: rakchur@mail.ru

к дальнейшему уменьшению теплопроводности до значений, меньших, чем в аморфном материале. Для случая жидкостей это можно объяснить модификацией фононного спектра по сравнению с твердой фазой, приводящей к исчезновению поперечных фононных мод в области низких частот. Это, в свою очередь, приводит к снижению решеточной теплоемкости и теплопроводности материала. Одним из наиболее перспективных материалов с такой структурой является селенид меди Cu_2Se [7, 8]. В суперионной β–фазе селенида меди атомы меди обладают достаточно высокой подвижностью, практически, как в жидкой фазе. С одной стороны, это приводит к диффузии ионов меди и появлению вкладов в потоки частиц, заряда и тепла, а с другой — влияет на изменение решеточной теплоемкости и теплопроводности за счет модификации фононного спектра и рассеяния фононов [9, 10]. Селенид меди рассматривают как перспективный генераторный материал для среднетемпературного диапазона 600—1000 К. Так, в работах [11—15] сообщается о получении Cu_2Se с добротностью ZT от 1,2 до 1,8 при температурах от 900 до 1000 К соответственно.

В настоящее время наиболее перспективным методом синтеза селенида меди является механохимический синтез с использованием высокоэнергетических шаровых мельниц [16]. Этот метод широко используют в термоэлектричестве, так как он позволяет получить порошки необходимого материала с определенным размером частиц при комнатной температуре после относительно малого времени обработки. Для компактирования синтезированного порошка обычно применяют методы горячего прессования **(ГП)** или искрового плазменного спекания **(ИПС)** [9, 10]. Первый метод отличается более высокой производительностью, простотой и относительно низкими энергетическими затратами. К минусам стоит отнести неизбежный рост зерен в процессе горячего прессования вследствие рекристаллизации [17]. Это в большинстве случаев негативно сказывается на термоэлектрических свойствах материала.

В свою очередь, использование метода ИПС для получения термоэлектрических материалов обусловлено стремлением сохранить тонкую нанокристаллическую структуру [18]. Под небольшим давлением через образец пропускаются импульсы постоянного тока, и на местах контакта зерен возникает искровой плазменный разряд. Таким образом, благодаря локализованному на границах зерен нагреву общая температура образца оказывается на сотни градусов ниже, чем температура, достигаемая в искровом промежутке. В результате процесс можно проводить гораздо быстрее и при температурах на 200—500 К ниже, чем при обычном спекании. Это позволяет эффективно подавить процесс рекристаллизации зерен. Недостатком этого метода является высокая стоимость и энергопотребление оборудования, которое требуется для производства материала в промышленных объемах.

Ряд особенностей системы Cu—Se (наличие фазового превращения в соединении $Cu_{2-x}Se$, высокая скорость диффузии ионов Cu, высокая упругость паров Se при повышенных температурах и др.) делают необходимым проведение комплекса экспериментальных исследований по разработке и оптимизации методологии получения объемного материала на основе селенида меди, в том числе наноструктурированного. Цель работы — исследование влияния режимов механохимического синтеза и способа последующего компактирования на термоэлектрические свойства и структуру селенида меди.

Образцы и методы исследования

Механохимический синтез селенида меди проводили с использованием планетарной шаровой мельницы PM400 (Retsch, Германия). Все операции с порошками исходных компонентов и синтезированного материала осуществляли в перчаточном боксе с регулируемой атмосферой. Порошки Cu (99,9 %) и Se (99,999 %) в стехиометрическом соотношении помещали в герметичный стальной стакан со стальными шарами. Соотношение шаров и навески составляло 10 : 1. Механоактивационную обработку проводили при комнатной температуре со скоростью вращения водила мельницы 300 об/мин.

Компактирование материала с помощью ИПС выполняли в установке SPS–511S (SPS Syntex Inc, Япония) при следующих условиях: температура 550 °С, время выдержки 10 мин, давление 50 МПа, в вакууме, с использованием графитовой оснастки. Для горячего прессования использовали пресс ИП–2500, оборудованный нагревателем. Процесс протекал в стальной оснастке на воздухе при давлении 600 МПа, температуре 450 °С и времени выдержки 10 мин. Компактированные образцы представляли собой таблетки высотой 3—4 мм и диаметром 20 (ИПС) и 30 (ГП) мм.

Температурные зависимости электропроводности и термоЭДС измеряли в интервале температур 25—600 °С на установке ZEM 3 (Ulvac, Япония). Теплопроводность рассчитывали по формуле

$$\kappa = D_t C_p d,$$

где D_t — температуропроводность; C_p — удельная теплоемкость; d — плотность.

Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки на установках LFA 457 (Netzsch, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC–404C (Netzsch, Германия) соответственно. Плотность образцов измеряли методом Архимеда. Фазовый анализ и структурные исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии

на установке Bruker D8 (Германия). Структуру поверхности скола спеченных образцов изучали в растровом электронном микроскопе JSM–6480LV (JEOL, Япония).

Результаты и их обсуждение

Исследование фазового состава порошков Cu_2Se показало, что увеличение времени механосинтеза приводит к обеднению порошков медью и образованию после компактирования нестехиометрической β–фазы $Cu_{2-\delta}Se$. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы от порошковых образцов Cu_2Se после разного времени помола. В порошках присутствует только низкотемпературная моноклинная фаза α–Cu_2Se. Размеры областей когерентного рассеяния **(ОКР)** незначительно уменьшаются при увеличении времени помола. После помола в течение 2 ч средний размер ОКР составляет ~50 нм (см. рис. 1, *а*), после 5 ч — ~45 нм (см. рис. 1, *б*), после 10 ч помола — ~40 нм (см. рис. 1, *в*). В порошке после помола в течение 5 ч видна асимметрия отдельных дифракционных максимумов, которая может быть связана с изменением стехиометрического состава порошков из–за обеднения медью и с появлением кубической β–фазы. После 10 ч помола асимметрия увеличивается. Возможно, увеличивается количество β–фазы нестехиометрического состава. Компактирование полученных порошков и исследование фазового состава на спеченных образцах подтвердило предположение об изменении стехиометрического состава порошков после 5 и 10 ч помола.

На рис. 2 приведены дифрактограммы от образцов Cu_2Se, полученных методом ИПС из порошков после разного времени помола.

В образце, полученном из порошка после помола в течение 2 ч, присутствует только моноклинная α–фаза Cu_2Se. В образцах, спеченных из порошков после 5 и 10 ч помола, кроме α–фазы Cu_2Se, появляется еще и кубическая β–фаза с параметром решетки a = 0,5769 нм, отвечающим составу $Cu_{1,83}Se$. Количество кубической β–фазы в образце, полученном из порошка после 10 ч помола, увеличивается по

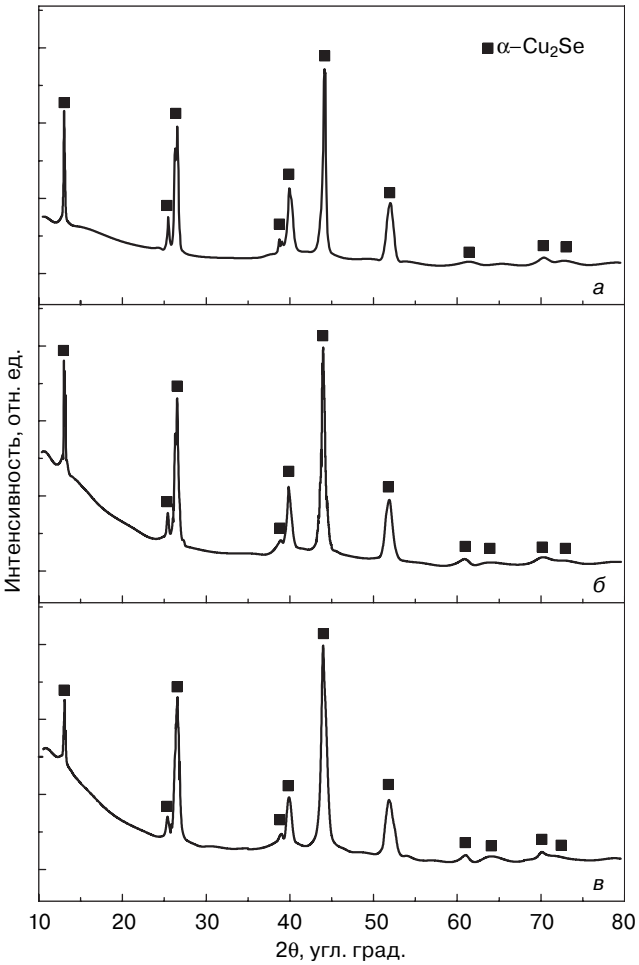


Рис. 1. Дифрактограммы порошковых образцов Cu_2Se после разного времени механосинтеза:
а — 2 ч; *б* — 5 ч; *в* — 10 ч

Fig. 1. *X*–ray diffraction patterns of Cu_2Se powder specimens after mechanochemical synthesis for different time:
(*а*) 2 h, (*б*) 5 h and (*в*) 10 h

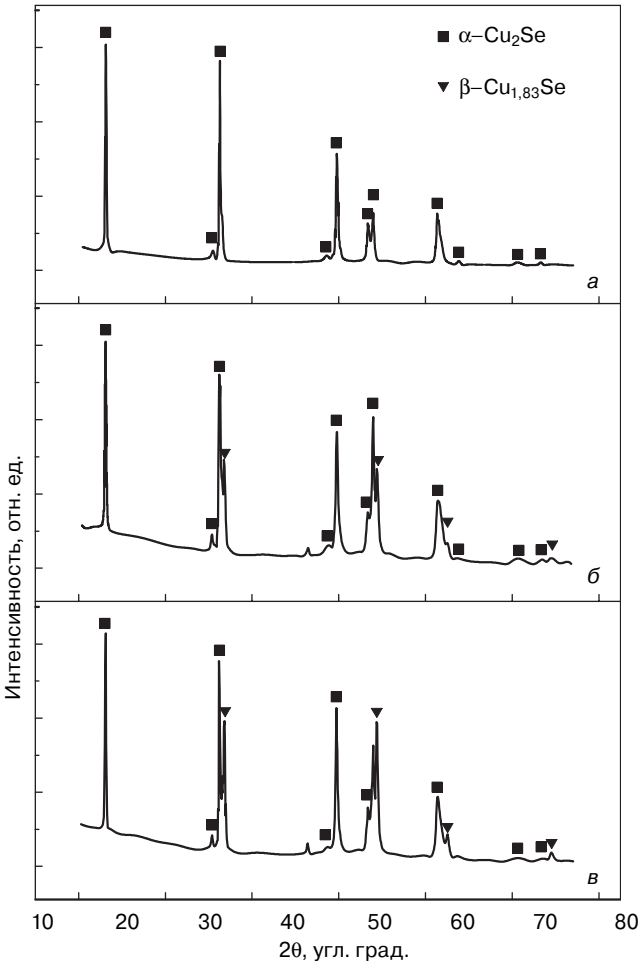


Рис. 2. Дифрактограммы образцов материала на основе Cu_2Se, полученных методом ИПС из порошков после разного времени механосинтеза:
а — 2 ч; *б* — 5 ч; *в* — 10 ч

Fig. 2. *X*–ray diffraction patterns of Cu_2Se base material specimens obtained by powder spark plasma sintering after mechanochemical synthesis for different time:
(*а*) 2 h, (*б*) 5 h and (*в*) 10 h

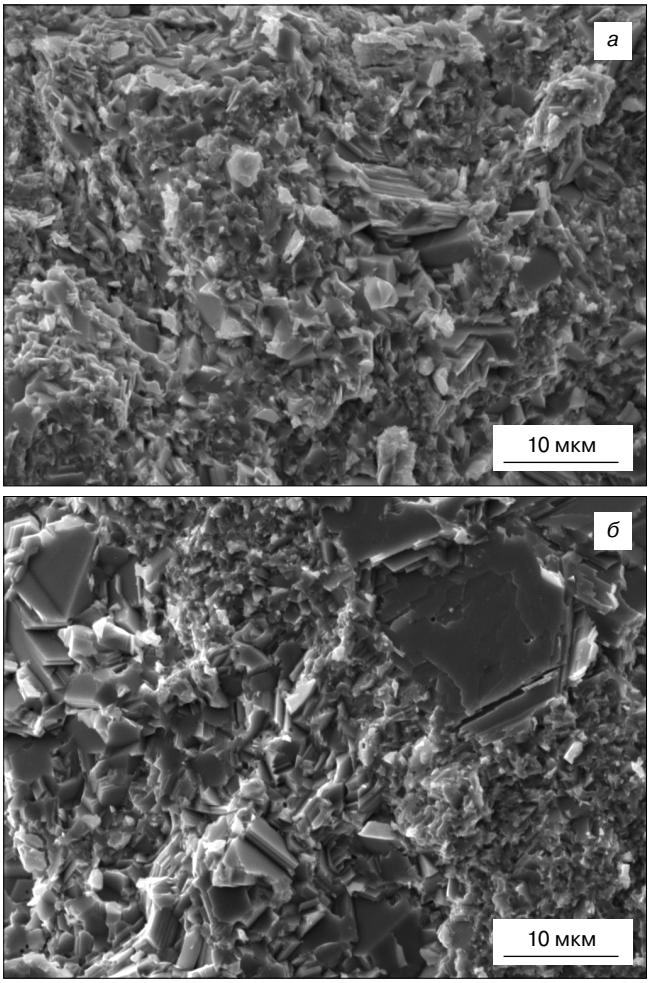


Рис. 3. Изображения структуры поверхности скола образцов материала на основе Cu_2Se, полученных методами ИПС (*а*) и ГП (*б*)

Fig. 3. Cleave surface images of Cu_2Se base material specimens obtained by (*a*) spark plasma sintering and (*б*) hot pressing

сравнению с образцом, спеченным из порошка после 5 ч помола. Но параметр решетки ее не изменяется и также соответствует составу $Cu_{1,83}Se$. Таким образом, образцы, полученные после 5 и 10 ч помола, представляют собой смесь кубической β–фазы с параметром $a = 0,5769$ нм, отвечающим составу $Cu_{1.83}Se$, и моноклинной α–фазы Cu_2Se.

Для исследования фазовых переходов в зависимости от температуры объемные образцы, полученные из порошков после 5 и 10 ч помола, нагревали в термокамере дифрактометра в диапазоне температур от 25 до 500 °С. Результаты фазового анализа показали, что при нагреве уже при температуре 100 °С дифракционные максимумы от фазы $Cu_{1,83}Se$ отсутствуют. Происходит гомогенизация фазового состава, остается только α–фаза Cu_2Se, но с измененным параметром решетки. При температуре 140 °С начинается переход α–фазы Cu_2Se в β–фазу Cu_2Se. Но он происходит не сразу во всем объеме. Еще при температуре 150 °С на дифрактограмме видны линии α–фазы. При охлаждении образца фазовый состав изменялся в обратной последовательности по отношению к нагреву. Но после охлаждения нестехиометрическая кубическая фаза $Cu_{1,83}Se$ не выпадала, образцы оставались однофазными.

Для сравнения структуры и свойств образов, полученных разными методами консолидации (ИПС– и ГП–образцы), для компактирования были выбраны однофазные порошки, полученные после помола в течение 2 ч. Фазовый состав после компактирования не изменился, объемные материалы, полученные и методом ИПС, и ГП, были однофазными. Оценка размеров ОКР и микродеформаций по уширению дифракционных линий показала, что размеры ОКР не вносят вклад в уширение линий, размеры структурных элементов объемных материалов достаточно крупные независимо от метода компактирования, а микродеформация была больше почти в 2 раза в ГП–образцах. Оценка тонкой структуры материалов, изготовленных разными методами, говорит о большей степени дефектности зерен в образцах после ГП, чем после ИПС.

На рис. 3 показаны изображения структуры поверхности сколов ИПС– и ГП–образцов. Средний размер структурных элементов составляет порядка 1—5 мкм. В образце, полученном методом ГП, встречаются отдельные крупные зерна размером ~10 мкм. Структура образца, изготовленного методом ИПС, более однородна. Но по изображениям поверхности скола хорошо видно, что подавить процесс рекристаллизации зерен при компактировании порошков Cu_2Se методом ИПС не удалось. Размеры структурных элементов в образах после ИПС сопоставимы с размерами зерен в образцах после ГП.

На рис. 4 приведены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов Cu_2Se, полученных методами ИПС и ГП. Перегиб на кривых выше 100 °С связан с фазовым превращением α–фазы Cu_2Se в β–фазу Cu_2Se. Из рис. 4 видно, что во всем интервале температур электропроводность ГП–образца выше, чем ИПС–образца. При температуре 600 °С электропроводность ГП–образцов составляет ~ 535 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а ИПС–образцов — порядка 320 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Данные рентгеноструктурного анализа показали более дефектную структуру зерен в образцах. Подвижность носителей заряда не может увеличиваться с ростом концентрации дефектов. Следовательно, увеличение электропроводности в ГП–образцах по сравнению с ИПС–образцами — следствие увеличения концентрации носителей заряда. Это позволяет сделать вывод, что рост электропроводности связан с образованием множества точечных дефектов в процессе горячего прессования, ввиду сильной деформации частиц порошка под действием высокого давления. В свою очередь, значение термоЭДС выше у ИПС–образца: при 600 °С оно составляет ~ 206 мкВ/К, а у ГП–образца — порядка 160 мкВ/К. Таким образом, значение фактора мощности ($\alpha^2\sigma$) при максимальной температуре у образцов, полученных разными методами компактирования, примерно

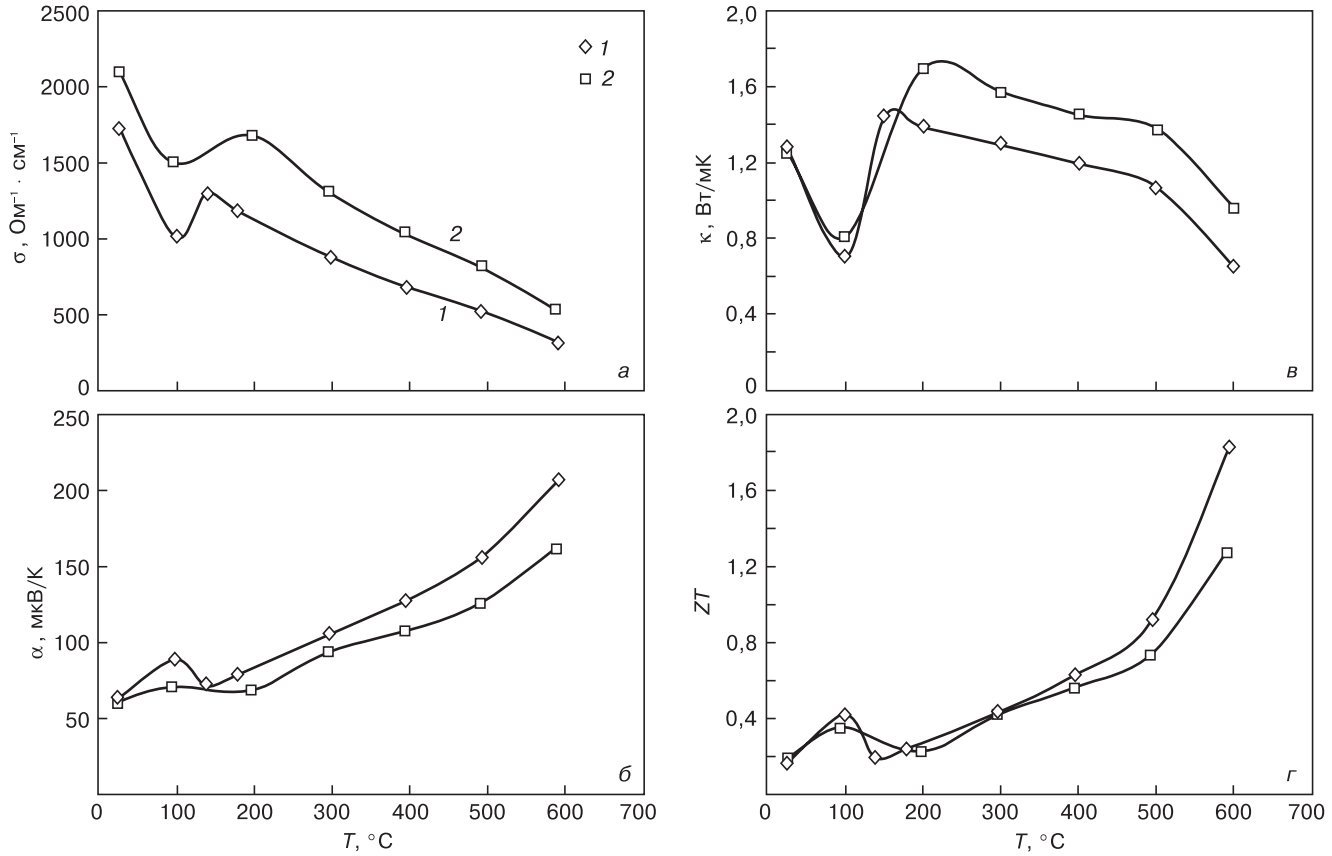


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов Cu_2Se, полученных методами ИПС (*1*) и ГП (*2*): *а* — электропроводность; *б* — термоЭДС; *в* — теплопроводность; *г* — термоэлектрическая эффективность

Fig. 4. Themperature functions of the thermoelectric properties of Cu_2Se specimens obtained by (*1*) spark plasma sintering and (*2*) hot pressing: (*a*) electrical conductivity, (*б*) thermo–emf, (*в*) heat conductivity and (*г*) thermoelectric efficiency

одинаково и составляет ~13,8 мкВт · К$^{-2}$ · см$^{-1}$. Следовательно, решающим фактором, влияющим на термоэлектрическую добротность *ZT* полученных материалов, является значение теплопроводности. Из рис. 4, *в* видно, что у образца при 600 °С

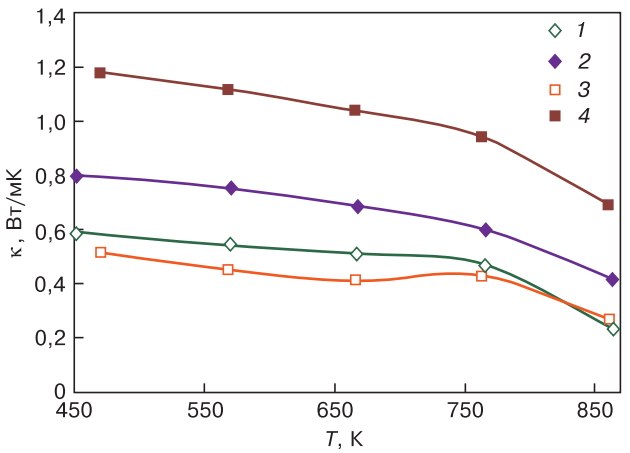


Рис. 5. Изменение решеточной (κ_l) (*1*, *3*) и электронной (κ_e) (*2*, *4*) составляющих теплопроводности с увеличением температуры образцов материала на основе Cu_2Se, полученных методами ИПС (*1*, *2*) и ГП (*3*, *4*)

Fig. 5. Change in (*1* and *3*) lattice (κ_l) and (*2* and *4*) electron (κ_e) heat conductivity components with an increase in Cu_2Se base material specimen temperature obtained by (*1* and *2*) spark plasma sintering and (*3* and *4*) hot pressing

κ = 0,95 Вт/м · К, а у спеченного κ = 0,6 Вт/м · К. Для того, чтобы выяснить причину такой разницы значений теплопроводности, было вычислено, как изменяются с температурой электронная (κ_e) и решеточная (κ_l) составляющие теплопроводности у полученных материалов. Как видно на рис. 5, электронная составляющая теплопроводности превалирует над решеточной. При сопоставимых значениях решеточной теплопроводности для материалов, полученных методами ИПС и ГП, значение электронной составляющей теплопроводности выше для ГП–образцов. Таким образом, причиной общей высокой теплопроводности материала, полученного методом ГП, является ее более высокая электронная составляющая.

На рис. 4, *г* изображен график температурной зависимости термоэлектрической эффективности *ZT* ИПС– и ГП–образцов. Отметим прежде всего исключительно высокое значение термоэлектрической эффективности $ZT \approx 1{,}8$ при $T = 600$ °С у материала, полученного методом ИПС, что обусловлено очень низкой теплопроводностью. У горячепрессованного материала более низкий показатель добротности $ZT \approx 1{,}3$. Таким образом, более высокое значение термоэлектрической эффективности можно получить, используя в качестве метода консолидации порошков метод ИПС.

Заключение

Исследование фазового состава порошков Cu_2Se показало, что увеличение времени механосинтеза до 5 ч приводит к обеднению порошков медью и образованию нестехиометрической β–фазы $Cu_{1,83}Se$, которая сохраняется и после ИПС. Показано, что компактирование порошков методами ИПС и ГП не влияет на фазовый состав объемных образцов, но материал, полученный методом ГП, обладает большей степенью дефектности зерен. Исследование образцов, содержащих при комнатной температуре α–фазу Cu_2Se и нестехиометрическую β–фазу $Cu_{1,83}Se$, которые прошли нагрев и охлаждение непосредственно в термокамере дифрактометра, показало, что возможна гомогенизация структуры и образование однофазного материала уже при температуре ~100 °С. Фазовый переход α–фазы Cu_2Se в кубическую β–фазу происходит при температуре 140—150 °С.

Сравнение термоэлектрических свойств образцов, компактированных методом ИПС и ГП, показало, что наибольшей термоэлектрической эффективностью ZT = 1,8 при температуре 600 °С обладает материал, полученный ИПС. Установлено, что основным фактором, влияющим на термоэлектрическую эффективность исследуемых материалов, является низкое значение теплопроводности. Разница в значениях теплопроводности у материалов, полученных разными методами, связана с электронной составляющей теплопроводности.

Библиографический список

1. **Snyder, G. J.** Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // Nature Mater. – 2008. – V. 7. – P. 105—114. DOI: 10.1038/nmat2090
2. **Sootsman, J. R.** New and old concepts in thermoelectric materials / J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48, N 46. – P. 8616—8639. DOI: 10.1002/anie.200900598
3. **Bulat, L. P.** Bulk nanostructured polycrystalline *p*–Bi—Sb—Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing / L. P. Bulat, V. T. Bublik, I. A. Drabkin, V. V. Karatayev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, G. I. Pivovarov, D. A. Pshenai–Severin, N. Yu. Tabachkova // J. Electronic Mater. – 2010. – V. 39, N 9. – P. 1650—1653. DOI: 10.1007/s11664-010-1250-0
4. **Minnich, A.** Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. Minnich, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen // Energy Environ. Sci. – 2009. – V. 2, N 5. – P. 466—479. DOI: 10.1039/B822664B
5. **Ma, Y.** Enhanced thermoelectric figure–of–merit in *p*–type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks / Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, Z. Ren // Nano Lett. – 2008. –V. 8, N 8. – P. 2580—2584. DOI: 10.1021/nl8009928
6. **Hicks, L.** Experimental study of the effect of quantum–well structures on the thermoelectric figure of merit / L. Hicks, T. Harman, X. Sun, M. Dresselhaus // Phys. Rev. B: Condensed Matter. – 1996. – V. 53, N 16. – P. R10493—R10496. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R10493
7. **Glazov, V. M.** Phase equilibria in the Cu—Se system / V. M. Glazov, A. S. Pashinkin, V. A. Fedorov // Inorgan. Mater. – 2000. – V. 36, N 7. – P. 641—652. DOI: 10.1007/BF02758413
8. **Yamamoto, K.** X–ray study of the average structures of Cu_2Se and $Cu_{1.8}S$ in the room temperature and the high temperature phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 93, N 1. – P. 202—211. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90289-T
9. **Liu, H**. Copper ion liquid–like thermoelectrics / H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder // Nature Mater. – 2012. – V. 11. – P. 422—425. DOI: 10.1038/nmat3273
10. **Kim, H.** Ultralow thermal conductivity of β–Cu_2Se by atomic fluidity and structure distortion / H. Kim, S. Ballikaya, H. Chi, J.–P. Ahn, K. Ahn, C. Uher, M. Kaviany // Acta Materialia. – 2015. – V. 86. – P. 247—253. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.008
11. **Yu, B**. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer / B. Yu, W. Liu, S. Chen, Hu. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren // Nano Energy. – 2012. – V. 1, N 3. – P. 472—478. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.02.010
12. **Tyagi, K.** Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper–deficient nanostructured copper selenide / K. Tyagi, B. Gahtori, S. Bathula, M. Jayasimhadri, N. K. Singh, S. Sharma, D. Haranath, A.K. Srivastava, A. Dhar // J. Phys. and Chem. of Solids. –2015. – V. 81. – P. 100—105. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.01.018
13. **Ballikaya, S.** Thermoelectric properties of Ag–doped Cu_2 Se and Cu_2Te / S. Ballikaya, H. Chi, J. R. Salvador, C. Uher // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1, N 40. – P. 12478—12484. DOI: 10.1039/C3TA12508D
14. **Yang, L.** High–performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering / L. Yang, Z.–G. Chen, G. Hana, M. Hong, Y. Zou, J. Zou. // Nano Energy. – 2015. – V. 16. – P. 367—374. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.07.012
15. **Gahtori, B.** Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenide by incorporation of different nanoscale dimensional defect features / Bh. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, M. Jayasimhadri, A. K. Srivastava, S. Singh, R. C. Budhani, A. Dhar. // Nano Energy. –2015. – V. 13. – P. 36—46. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.008
16. **Machado, K. D.** Structural study of $Cu_{2-x}Se$ alloys produced by mechanical alloying / K. D. Machado, J. C. de Lima, T. A. Grandi, C. E. M. Campos, C. E. Maurmann, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, A. F. Pimenta // Acta Crystallographica. B: Structural Sci. – 2004. – V. 60, Pt. 3. – P. 282—286. DOI: 10.1107/S0108768104007475
17. **Сабо, Е. П.** Технология термоэлектрических материалов. Прессование / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. – 2005. – № 1. – С. 50—63.
18. **Bulat, L. P.** Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi—Sb—Te solid solution / L. P. Bulat, D. A. Pshenai–Severin, V. V. Karatayev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, M. Lavrentev, A. Sorokin, V. D. Blank, G. I. Pivovarov, V. T. Bublik, N. Yu. Tabachkova / The Delivery of Nanoparticles. – InTech, 2012. – Ch. 21. – P. 454—486. DOI: 10.5772/34829

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.579.21.0039 о предоставлении субсидии).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 163—169.

Obtaining a copper selenide base material by powder metallurgy methods

A. A. Ivanov[1,2], V. B. Osvenskii[2], A. I. Sorokin[2], V. P. Panchenko[2,3], L. P. Bulat[4], R. Kh. Akchurin[1]

[1]**Moscow Technological University (MIREA),** 78 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119454, Russia
[2]**JSC «Giredmet»,** 5–1 B. Tolmachevsky Per., Moscow 119017, Russia
[3]**National University of Science and Technology MISiS,** 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia
[4]**ITMO University, St. Petersburg,** 9 Lomonosov Str., St. Petersburg 191002, Russia

Abstract. Copper selenide is a promising material for power generation in medium–temperature range 600—1000 K. A number of features of the Cu—Se system, i.e. the existence of a phase transition in Cu_2Se compound, the high speed of Cu ion diffusion and the high vapor pressure of Se at high temperatures, necessitate massive experimental investigations aimed to develop and optimize a method for obtaining a copper selenide base bulk material. In this work the effect of mechanochemical synthesis mode and subsequent compaction method on the thermoelectric properties and structure of copper selenide were studied. The source material was obtained by mechanochemical synthesis. The hot pressing and spark plasma sintering methods were used for obtaining the bulk samples. The structure and phase composition were studied by *X*–ray diffraction and scanning electron microscopy. We show that increasing the time of mechanochemical synthesis to 5 hours leads to copper depletion of the powders and the formation of nonstoichiometric phase $Cu_{1,83}Se$ which persists after spark plasma sintering. Comparison of the structure and properties of the material obtained by spark plasma sintering and hot pressing showed that the material obtained by hot pressing has a greater degree of the grain defects. The highest thermoelectric efficiency $ZT = 1.8$ at 600 °C was observed in the material obtained by spark plasma sintering. We show that the main factor affecting the value of the thermoelectric efficiency ZT of the studied materials is the low thermal conductivity. The difference in thethermal conductivities of the materials obtained by different methods is attributed to the electronic component of thermal conductivity.

Keywords: thermoelectric material, copper selenide, mechanochemical synthesis, spark plasma sintering, hot pressing, nanocomposite materials, thermoelectric properties

References

1. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, pp. 105—114. DOI: 10.1038/nmat2090

2. Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, no. 46. pp. 8616—8639. DOI: 10.1002/anie.200900598

3. Bulat L. P., Bublik V. T., Drabkin I. A., Karatayev V. V., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Pivovarov G. I., Pshenai–Severin D. A., Tabachkova N. Yu. Bulk nanostructured polycrystalline *p*–Bi—Sb—Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing. *J. Electronic Mater.*, 2010, vol. 39, no. 9, pp. 1650—1653. DOI: 10.1007/s11664-010-1250-0

4. Minnich A., Dresselhaus M., Ren Z., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, no. 5, pp. 466—479. DOI: 10.1039/B822664B

5. Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y., Yu B., Wang D., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure–of–merit in p–type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 8, pp. 2580—2584. DOI: 10.1021/nl8009928

6. Hicks L., Harman T., Sun X., Dresselhaus M. Experimental study of the effect of quantum–well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B, Condensed matter*, 1996, vol. 53, no. 16, pp. R10493—R10496. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R10493

7. Glazov V. M., Pashinkin A. S., Fedorov V. A. Phase equilibria in the Cu—Se system. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 641—652. DOI: 10.1007/BF02758413

8. Yamamoto K., Kashida S. X–ray study of the average structures of Cu2Se and Cu1.8S in the room temperature and the high temperature phases. *J. Solid State Chem.*, 1991, vol. 93, no. 1, pp. 202—211. DOI:10.1016/0022-4596(91)90289-T

9. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G. J. Copper ion liquid–like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, vol. 11. pp. 422—425. DOI: 10.1038/nmat3273

10. Kim H., Ballikaya S., Chi H., Ahn J.–P., Ahn K., Uher C., Kaviany M. Ultralow thermal conductivity of β–Cu_2Se by atomic fluidity and structure distortion. *Acta Materialia*, 2015, vol. 86, pp. 247—253. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.008

11. Yu B., Liu W., Chen S., Wang Hu., Wang H., Chen G., Ren Z. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy*, 2012, vol. 1, no. 3. pp. 472—478. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.02.010

12. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Singh N. K., Sharma S., Haranath D., Srivastava A. K, Dhar A. Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper–deficient nanostructured copper selenide. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 81, pp. 100—105. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.01.018

13. Ballikaya S., Chi H., Salvador J. R., Uher C. Thermoelectric properties of Ag–doped Cu_2Se and Cu_2Te. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, no. 40, pp. 12478—12484. DOI: 10.1039/C3TA12508D

14. Yang L., Chen Z.–G., Hana G., Hong M., Zou Y., Zou J. High–performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 367—374. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.07.012

15. Gahtori Bh., Bathula S., Tyagi K., Jayasimhadri M., Srivastava A. K., Singh S., Budhani R. C., Dhar A. Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenide by incorporation of different nanoscale dimensional defect features. *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 36—46. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.008.

16. Machado K. D., de Lima J. C., Grandi T. A., Campos C. E. M., Maurmann C. E., Gasperini A. A. M., Souza S. M., Pimenta A. F. Structural study of $Cu_{2-x}Se$ alloys produced by mechanical alloying. *Acta Crystallographica Section B. Structural Science*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 282—286. DOI: 10.1107/S0108768104007475

17. Sabo Y. P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations. Ch. 2. Technology of thermoelectric materials. 2.3. Pressing. *J. Thermoelectricity*. 2005, no. 1 pp. 48—59.

18. Bulat L. P., Pshenai–Severin D. A., Karatayev V. V., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Lavrentev M. G., Sorokin A. I., Blank V. D., Pivovarov G. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu. Ch. 21. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi—Sb—Te solid solution. In book: *The Delivery of Nanoparticles*. Ed. by A. A. Hashim. InTech, 2012, pp. 454—486. DOI: 10.5772/34829

Aleksei A. Ivanov[1,2] — Postgraduate Student(1), Junior Researcher(2) (girlab22@mail.ru); **Vladimir B. Osvenskii[2]** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher; **Alexander I. Sorokin[2]** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory; **Viktoriya P. Panchenko[2,3]** — Junior Researcher; **Lev P. Bulat[4]** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department (bulat@irbt–itmo.ru); **Rauf Kh. Akchurin[1]** — Dr. Sci. (Eng.), Professor (rakchur@mail.ru)

Acknowledgements. *The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Subsidy Agreement No. 14.579.21.0039).*

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 170—178.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-170-178

УДК 620.178.152.341.3

АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO_2—Y_2O_3

© *2016 г.* **М. А. Борик[1], В. Р. Боричевский[1,2], В. Т. Бублик[2], Т. В. Волкова[3], А. В. Кулебякин[1], Е. Е. Ломонова[1], Ф. О. Милович[2], В. А. Мызина[1], П. А. Рябочкина[3], С. В. Серяков[2], Н. Ю. Табачкова[2]**

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

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

[3] Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, ул. Большевистская, д. 68, Саранск, 430005, Россия

Исследована анизотропия механических характеристик кристаллов твердых растворов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3. Кристаллы выращены методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева. Методом индентирования проведены измерения микротвердости и трещиностойкости на разных кристаллографических гранях и при разной ориентации диагоналей индентора. Установлено, что микротвердость слабо зависит от кристаллографической ориентации, в то время как значения трещиностойкости для разных плоскостей отличаются. Максимальные значения трещиностойкости отмечены на образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению <100>. Исследована анизотропия микротвердости в зависимости от ориентации диагоналей индентора. Максимальное значение трещиностойкости получено на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении <100>. Методом локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследован фазовый состав внутри и вокруг отпечатков индентора на плоскостях {100}, {110} и {111} при нагрузках 20, 3 и 1 Н. Выполнена оценка степени интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода на разных кристаллографических плоскостях и при разной ориентации диагоналей индентора. Показано, что наблюдается анизотропия тетрагонально–моноклинного перехода, влияющего на трансформационный механизм упрочнения. Максимальное количество моноклинной фазы обнаружено в области отпечатка индентора на плоскости {100}, при ориентации диагоналей индентора в направлении <100>. Также максимальное значение трещиностойкости реализуется на плоскости {100} при такой же ориентации диагоналей индентора. Возможно, что при данной ориентации диагоналей индентора максимальные действующие напряжения получаются вдоль когерентных плоскостей сопряжения тетрагональной и моноклинной фазы: при тетрагонально–моноклинном переходе — (100)t || (100)m и [001]t || [010]m.

Ключевые слова: диоксид циркония, материалы высокой прочности, рост кристаллов, микротвердость, вязкость разрушения, анизотропия, локальный фазовый анализ, трансформационный механизм упрочнения

Введение

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 обладают высокими механическими и трибологическими характеристиками [1—3]. Для изучения механических характеристик материала, таких как твердость, трещиностойкость, оценка прочностных и упругопластических свойств, широко применяют метод индентирования. Индентор используют для введения очень высоких локальных напряжений. Вызванную деформацию изучают методом оптической микроскопии с интерференционным контрастом по Номарскому, рентгенодифракционного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования дефор-

Борик Михаил Александрович[1] — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e–mail: boric@lst.gpi.ru; **Боричевский Василий Романович[1,2]** — магистр, e–mail: borichevskij.vasilij@gmail.com; **Бублик Владимир Тимофеевич[2]** — доктор физ.–мат. наук, профессор, e–mail: bublik_vt@rambler.ru; **Волкова Татьяна Владимировна[3]** — младший научный сотрудник, e–mail: sendboxvv@mail.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович[1]** — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e–mail: kulebyakin@lst.gpu.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна[1]** —доктор техн. наук, зав. лабораторией, e–mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович[2]** — инженер, e–mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна[1]** — научный сотрудник, e–mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Рябочкина Полина Анатольевна[3]** — профессор, e–mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru; **Серяков Сергей Вадимович[2]** — аспирант, e–mail: Germes.seryakov@yandex.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна[2]** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, e–mail: ntabachkova@gmail.com

мационных механизмов важны, так как во многих практических применениях напряжения в объеме конструкционных элементов вызваны контактной нагрузкой, действующей с поверхности.

При индентировании материалов на основе диоксида циркония значимыми являются следующие механизмы упрочнения:

– «сегнетоэластичное» превращение (изменение ориентационного состояния при приложении механической нагрузки) [4—6];

– фазовая мартенситная трансформация [7—9];

– сдвиговая деформация за счет генерации и движения дислокаций [10—12].

Реализация того или иного механизма упрочнения зависит от исходной микроструктуры материала и фазового состава [13]. Структура поли– и монокристаллов определяется, в свою очередь, методами и условиями синтеза, видом и концентрацией стабилизирующего и легирующих оксидов и т. д.

В отличие от керамических материалов, для монокристаллов характерна анизотропия механических свойств [2, 13—16]. Это необходимо учитывать при практическом применении материала. Однако в научной литературе представлено недостаточно работ по исследованию анизотропии механических свойств кристаллов на основе диоксида циркония. В работах [15—17] изучали механические свойства в кубических и тетрагональных кристаллах при пластической деформации для диапазона температур от 500 до 1400 °С. Исследование механических свойств методом индентирования с использованием пирамиды Виккерса в кристаллах ZrO_2, стабилизированных 3 % (мол.) Y_2O_3, показало [17], что доминирующими процессами механизма деформации в области температур ниже температуры тетрагонально–моноклинного фазового перехода являются сегнетоэластичное превращение и мартенситная трансформация, хотя имеет место и сдвиговая деформация. Отмечено также, что при более высоких температурах доминируют сегнегетоэластичное превращение и сдвиговая деформация. Было установлено, что сегнетоэластичное превращение предшествует мартенситной трансформации. В работе [17] изменение ориентационного состояния и фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную, вызванные напряжениями, определяли по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и методом просвечивающей электронной микроскопии. Отметим, что результаты исследований, представленные различными авторами, относятся к кристаллам разного химического и фазового состава, а также разной ориентации.

В работах [18—20] показано, что кристаллы твердых растворов на основе ZrO_2 при содержании стабилизирующего оксида иттрия от 2,5 до 5 % (мол.) Y_2O_3 представляют смесь тетрагональных фаз: трансформируемой (t) и нетрансформируемой (t′). В зависимости от концентрации стабилизирующего оксида в этих кристаллах изменялось соотношение t и t′ фаз, параметры двойниковой структуры и механические свойства. Анализ результатов показал, что значение трещиностойкости уменьшается с ростом концентрации легирующей примеси. Это связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы. Наиболее высокими механическими характеристиками обладают кристаллы, содержащие 2,8 % (мол.) Y_2O_3.

Цель работы — исследование анизотропии механических свойств кристаллов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 методом индентирования, установление корреляции между химическим составом, структурой, кристаллографической ориентацией тетрагональных кристаллов на основе диоксида циркония и их механическими свойствами, а также определение действующего механизма упрочнения.

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония с содержанием 2,8 % (мол.) Y_2O_3 выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/ч [21]. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл–407» (частота 5,28 МГц, максимальная выходная мощность 60 кВт). Масса загрузки составляла 6 кг. Для приготовления шихты использовали порошки ZrO_2 и Y_2O_3 чистотой не менее 99,99 %. Из выращенных кристаллов были вырезаны плоскопараллельные пластины перпендикулярно к направлениям <100>, <110> и <111> размером $10 \times 10 \times 4$ мм^3. Поверхность образцов подвергали химико–механической обработке для удаления поверхностно нарушенного слоя после предварительной механической обработки и следов моноклинной фазы, возникающей при интенсивном воздействии на поверхность [22, 23]. Шероховатость поверхности образца после обработки составляла 0,005 мкм. Контроль фазового состава обработанной поверхности осуществляли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света **(КРС)**. На плоскостях {100}, {110} и {111} были определены кристаллографические направления, по которым при исследовании были ориентированы диагонали индентора.

Исследования анизотропии микротвердости проводили с помощью моторизованного микротвердомера DM 8 B AUTO с использованием алмазной четырехгранной пирамиды Виккерса и автоматической системы анализа микротвердости. Прибор позволяет проводить исследование микротвердости при нагрузках на индентор от 1Н до 20Н. Определение значений микротвердости H и их анализ осуществляли в автоматическом режиме по формуле

$$H = 1{,}8544\left(\frac{P}{d^2}\right),$$

где P — нагрузка; d — диагональ отпечатка.

Время выдержки при вдавливании пирамиды при измерении составляло 5 с. Изучение микротвердости и трещиностойкости проводили на разных кристаллографических гранях кристалла и при разной ориентации диагоналей индентора.

Анизотропию трещиностойкости исследовали на приборе Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 50 Н. В качестве нагрузки для исследования анизотропии микротвердости в плоскости (100) была выбрана нагрузка 3 Н, для исследования трещиностойкости нагрузка составляла 50 Н.

Определение фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8. Локальный фазовый состав в области отпечатка индентора изучали методом КРС. Спектры КРС кристаллов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 в области отпечатков были получены с помощью рамановского микроскопа–спектрографа Renishaw inVia.

Изучение морфологии поверхности выполняли на атомно–силовом микроскопе SPM 9600 Shimadzu. Исследования отпечатков индентора проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM–5910LV (JEOL, Япония)

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии, кристаллы ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 содержали две тетрагональные фазы t и t′ с разной степенью тетрагональности $(c/(\sqrt{2}a))$: 1,016 и 1,006 соответственно. Из них одна является трансформируемой (t) и может испытывать тетрагонально–моноклинный переход при воздействии механических напряжений. А вторая тетрагональная фаза (t′) с соотношением $c/(\sqrt{2}a) = 1{,}006$ «нетрансформируемая», даже при интенсивном размоле образца она не будет превращается в моноклинную фазу. Наличие достаточно большого содержания (порядка 85 % (об.)) трансформируемой фазы в исследуемых кристаллах может способствовать реализации трансформационного механизма упрочнения, связанного с тетрагонально–моноклинным фазовым переходом.

В таблице приведены значения микротвердости и трещиностойкости, полученные на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно к направлениям <100>, <110> и <111>. С учетом среднеквадратичной ошибки измерения не было обнаружено анизотропии микротвердости на разных кристаллографических плоскостях кристалла. Из таблицы видно, что значения микротвердости слабо зависят от кристаллографической ориентации плоскости, в то время как значения трещиностойкости, полученные на разных плоскостях кристалла, отличаются. Максимальные значения трещиностойкости отмечены на образце с ориентацией плоскости {100}. На рис. 1 приведен характерный вид отпечатков индентора при нагрузке 20 Н, полученных на разных кристаллографических плоскостях кристалла. На образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению <100> (см. рис. 1, *а*) при данной нагрузке отсутствовали разрушения и трещины, в отличие от пластины, вырезанной перпендикулярно к направлению <110>, на которой видны различные виды трещин и сильные разрушения (см. рис. 1, *б*). На образце, вырезанном перпендикулярно к направлению <111>, при нагрузке 20 Н наблюдали небольшие радиальные трещины (см. рис. 1, *в*).

Для выявления анизотропии исследование микротвердости и трещиностойкости также проводили при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения. На рис. 2 приведены диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на образцах, ориентированных по плоскостям {100}, {110} и {111} при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях. Анизотропия микротвердости в зависимости от разных направлений диагоналей отпечатка индентора не обнаружена. Максимальное значение трещиностойкости

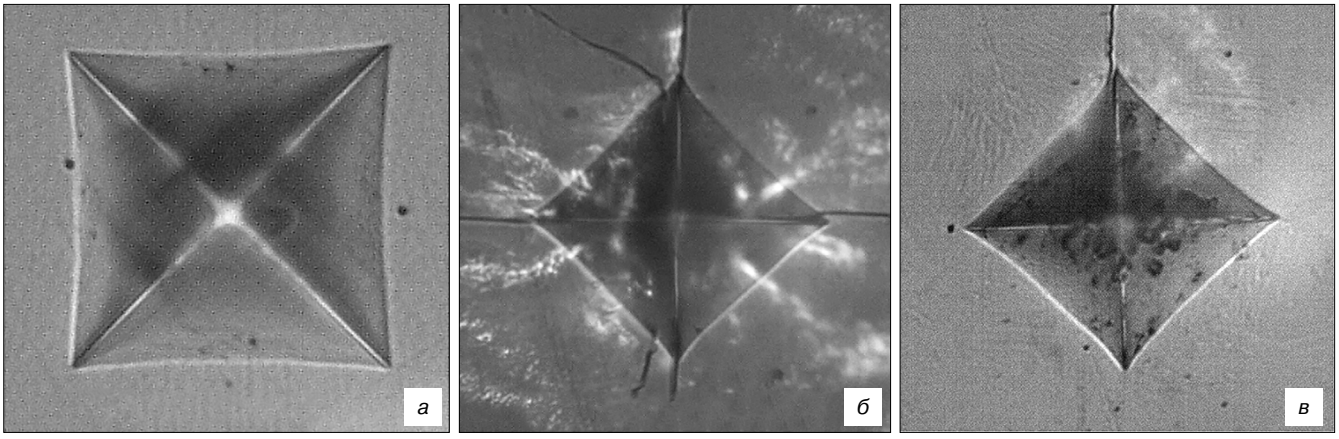
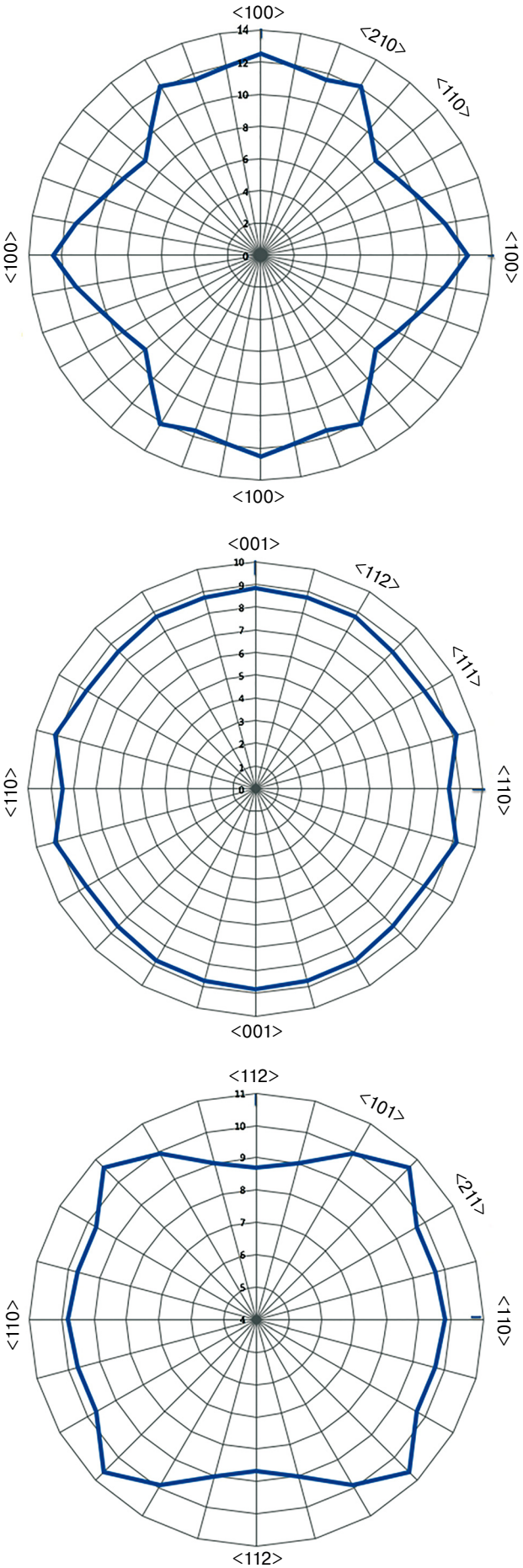


Рис. 1. Вид отпечатков индентора при нагрузке 20 Н, полученных на разных кристаллографических плоскостях кристалла ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3:
а — {100}; *б* — {110}; *в* — {111}

Fig. 1. Indent images for 20 N load in different crystallographic planes of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3: (*а*) {100}; (*б*) {110}; (*в*) {111}



Значения микротвердости и трещиностойкости, полученные на пластинах, вырезанных из кристаллов ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 перпендикулярно к разным кристаллографическим направлениям

[Microhardness and fracture toughness of plates cut from ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 crystals laterally to different crystallographic orientations]

Плоскость пластины	Микротвердость HV, ГПа	Трещиностойкость, МПа · м$^{1/2}$
{100}	12,9 ± 0,2	10,5 ± 0,3
{110}	13,0 ± 0,2	8,5 ± 0,3
{111}	13,3 ± 0,2	9,5 ± 0,3

(13,5 ± 0,3) получено на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, а минимальное значение (9,3 ± 0,3) — при направлении диагоналей индентора в направлении <110>. Анизотропии значений трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям на плоскостях {110} и {111} обнаружено не было. Значения трещиностойкости при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях в плоскости измерения {110} и {111} были близки к средним значения трещиностойкости, приведенным в таблице.

Характер деформационных процессов при индентировании в зависимости от ориентации диагоналей индентора был более подробно исследован на образце, ориентированном по плоскости {100}. При исследовании отпечатков на поверхности образцов методом оптической микроскопии в отраженном свете был отмечен различный характер подъема поверхности вокруг отпечатков с разной ориентацией диагоналей индентора. Так, на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100> наблюдали характерное изменение рельефа поверхности (подъем материала) преимущественно вдоль одной из диагоналей индентора. А при ориентации диагонали индентора в направлении <110> подъем поверхности наблюдали вдоль направлений, перпендикулярных к сторонам отпечатка. Но фактически при разных ориентациях диагоналей индентора изменение рельефа поверхности происходило в одном кристаллографическом направлении <100>.

Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что в материале после отпечатка индентора присутствуют микротрещины. Причем в случае ориентации диагонали индентора

Рис. 2. Диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на образцах ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3, ориентированных по плоскостям {100} (*а*), {110} (*б*) и {111}(*в*), при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях

Fig. 2. Fracture toughness anisotropy diagrams for (*a*) {100}, (*б*) {110} and (*в*) {111} planes of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 specimens and different indenter diagonal orientations

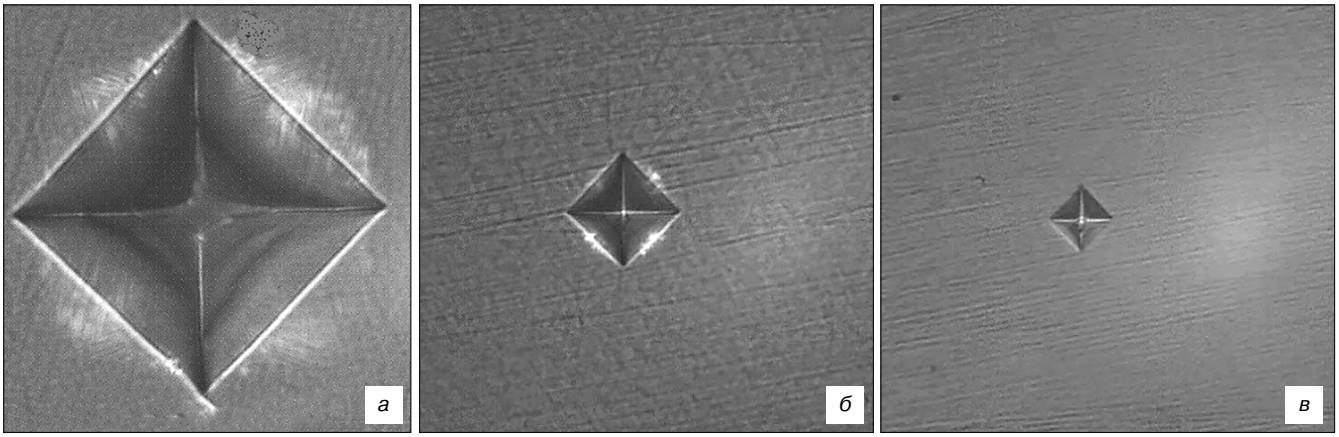


Рис. 3. Изображения отпечатков индентора на плоскости {100} кристалла ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 при ориентации диагонали индентора в направлении <100> при нагрузке 20 (*а*), 3 (*б*) и 1 Н (*в*)

Fig. 3. Indent images for {100} plane of ZrO_2 – 2.8 mol.% Y_2O_3 crystal and <100> indenter diagonal orientation for (*а*) 20, (*б*) 3 and (*в*) 1 N loads

в направлении <100> микротрещины расположены только по контуру отпечатка. В работе [24] сделано предположение, что линии, окружающие контур отпечатка, являются линиями максимального сдвигового напряжения. В случае ориентации диагонали индентора в направлении <110> имеются множественные микротрещины, параллельные сторонам отпечатка. В этом случае направление распространения трещины совпадает с направлением <100>, что соответствует плоскости спайности для тетрагональных кристаллов на основе диоксида циркония [25].

На рис. 3 приведены изображения отпечатков индентора при разной нагрузке на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>. При такой ориентации индентора наблюдали характерное локальное изменение контраста по сторонам отпечатка. При нагрузке 20 Н (см. рис. 3, *а*) изменение контраста хорошо заметно, структурировано, видны полосы определенной симметрии, пересекающиеся под углом ~55°. С уменьшением нагрузки от 20 до 3 Н этот эффект уменьшается (см. рис. 3, *б*), а при нагрузке 1 Н он отсутствует (см. рис. 3, *в*).

При изменении ориентации диагонали индентора на 45° на отпечатках, полученных на плоскости {100} в направлении <110>, подобного изменения контраста не наблюдали. В работе [23], посвященной исследованию механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом индентирования, была отмечена различная картина вокруг отпечатка при разной ориентации диагоналей индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле. Наблюдаемый эффект был приписан образованию латеральных трещин вокруг отпечатка при ориентации диагонали индентора в направлении <100> при нагрузках, начиная с 2 Н. Сравнение изображений, приведенных в работе [23], с изображением отпечатка, полученного на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, показало, что этот контраст (см. рис. 3, *а*) не связан с образованием латеральных трещин.

Для выяснения, есть ли связь возникновения контраста вокруг отпечатка с наличием латеральных трещин, проводили послойное удаление поверхностного слоя образца. Каждый раз при удалении 3 мкм материала поверхность образца подвергали химико–механической полировке. После снятия слоя толщиной 6 мкм размер отпечатка уменьшился, микротрещины, расположенные по контуру исходного отпечатка, исчезли. После снятия слоя 9 мкм не было обнаружено следов латеральных трещин под исходными отпечатками. Таким образом, эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатков, полученных на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, не связан с образованием латеральных трещин вокруг отпечатков.

Изменение контраста, возникающее на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, наблюдаемое в оптическом микроскопе с использованием отраженного света, может быть связано или с оптическим интерференционным эффектом, или с изменениями условий отражения оптического излучения на поверхности образца. Последнее обусловлено появлением моноклинной фазы, имеющей отличные от тетрагональной фазы показатели преломления. Зависимость изменения контраста от нагрузки (при снижении нагрузки до 1 Н этот эффект практически не проявляется) и наличие структурированных полос, пересекающихся под углом ~55°, позволяют предположить, что эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатка связан с формированием моноклинной фазы в областях, где наиболее интенсивно происходит фазовое превращение. Изменение контраста вокруг отпечатка индентора наблюдали по сторонам отпечатка, т. е. в области максимальных напряжений. Это подтверждается образованием микротрещин по контуру отпечатка. В работе [25] было высказано предположение, что изменение контраста вокруг отпечатка обусловлено структурой моноклинной фазы, появляющейся при индентировании.

Было показано, что в зоне фазового превращения вокруг отпечатка индентора мартенситная моноклинная фаза состоит из длинных тонких пластинок с габитусной плоскостью {301}, которая близка к плоскости {310} тетрагональной фазы. Угол пересечения следов плоскостей по сторонам отпечатка составлял ~54°. Структура полос в области с локальным изменением контраста по сторонам отпечатка (см. рис. 3, *а*) подобна структуре моноклинной фазе, которую наблюдали в работе [25] после травления. Авторы работы [25] отмечают, что появление следов плоскостей {310} вблизи отпечатка на протравленной поверхности является хорошим подтверждением фазового тетрагонально–моноклинного перехода, так как в кубическом или тетрагональном твердом растворе на основе ZrO_2 отсутствует система скольжения, которая могла бы оставить следы плоскостей, пересекающихся под углом 54°.

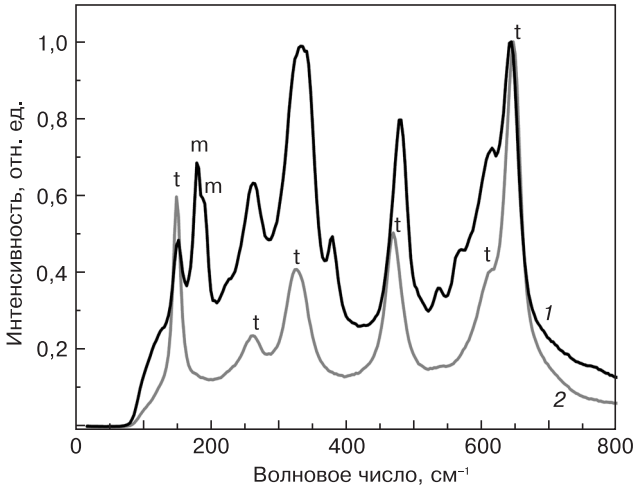


Рис. 4. Спектры КРС от тетрагональной и моноклинной фазы (*1*), а также только от тетрагональной фазы (*2*)

Fig. 4. Raman spectra of (*1*) tetragonal and monoclinic phases and (*2*) only tetragonal phase

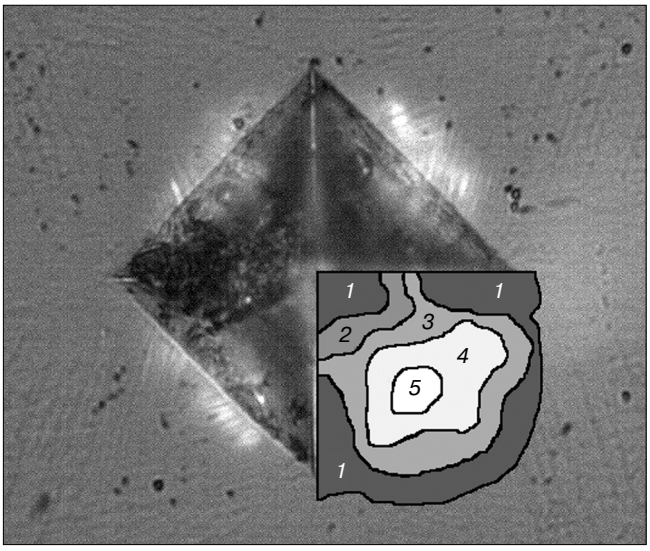


Рис. 5. Распределение моноклинной фазы в области отпечатка индентора на плоскости {100} кристалла ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 при ориентации диагонали индентора в направлении <100>.
Соотношение интенсивности линий моноклинной и тетрагональной фаз, %:
1 — 75; *2* — 60; *3* — 45; *4* — 30; *5* — 15

Fig. 5. Monoclinic phase distribution in the vicinity of indent for {100} plane of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 crystal and <100> indenter diagonal orientation.
Monoclinic–to–tetragonal phase line intensity ratios:
(*1*) 75%, (*2*) 60%, (*3*) 45%, (*4*) 30% and (*5*) 15%

Для подтверждения предположения, что эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатка связан с формированием моноклинной фазы были проведены исследования фазового состава методом локальной спектроскопии КРС внутри и вокруг отпечатков индентора. Исследования выполняли на образцах, вырезанных перпендикулярно к направлению <100> кристалла, при нагрузках 1, 3 и 20 Н. Появление моноклинной фазы оценивали по ее характерным линиям в области 180—200 см$^{-1}$ спектра КРС. На рис. 4 приведены спектры КРС полученные от области, содержащей тетрагональную и моноклинную фазы (кривая *1*), а также от области, в которой есть только тетрагональная фаза (кривая *2*).

Оценку степени интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода проводили по соотношению интенсивностей линий тетрагональной и моноклинной фаз в спектрах КРС по формуле, приведенной в работе [8]. На рис. 5 представлено распределение моноклинной фазы в области отпечатка индентора на плоскости {100} при нагрузке 20 Н. Из рис. 5 видно, что на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100> область с максимальной интенсивностью фазового превращения соответствует середине стороны по контуру отпечатка и близкой к ней области снаружи и внутри отпечатка. Это хорошо коррелирует с областью, в которой наблюдается локальное изменение контраста. На углах отпечатка и в близких к ним областях интенсивность фазового превращения снижается. Характер распределения фазовых превращений внутри и снаружи отпечатков при нагрузках 3 и 20 Н аналогичен. При снижении нагрузки до 1 Н степень интенсивности фазового превращения снижается, область максимальной интенсивности фазового превращения находится внутри отпечатка, изменение контраста при данной нагрузке не наблюдали. При ориентации диагонали индентора в направлении <110> на плоскости {100} интенсивность фазового превращения вокруг и внутри отпечатка была близка для разных его частей.

На плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении <100> и <110> наблюдается несовпадение интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода с изменением рельефа поверхности. Методом атомно–силовой микроскопии были исследованы области вокруг отпечатков при нагрузке 3 Н и сопоставлены с данными, полученными методом спектроскопии КРС, о степени интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода. При нагрузке 20 Н из–за больших размеров отпечатка и большой разницы уровней поверхности выполнить

исследование вокруг отпечатка методом атомно–силовой микроскопии было трудно. Поэтому исследование изменения рельефа поверхности вокруг отпечатков было проведено при меньшей нагрузке. На рис. 6 приведены изображения отпечатков при нагрузке 3 Н, полученные с помощью атомно–силовой микроскопии на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении <100> (рис. 6, *а*) и <110> (рис. 6, *б*). Наблюдается подъем поверхности вдоль одной из диагоналей отпечатка. При ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях подъем поверхности более выражен в направлении <100>.

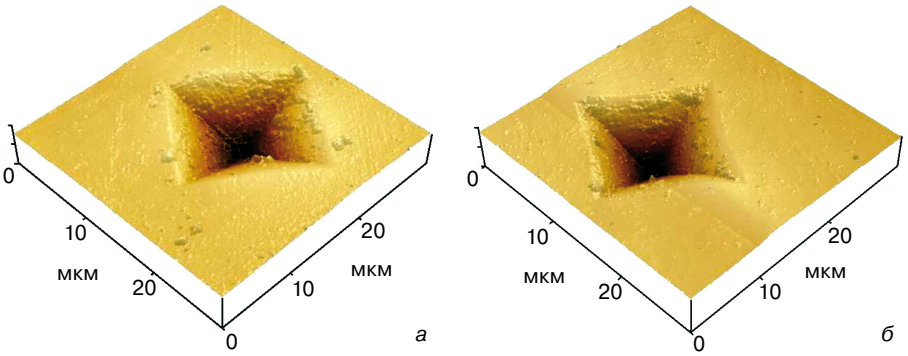


Рис. 6. Изображения отпечатков при нагрузке 3 Н, полученные с помощью атомно–силовой микроскопии на плоскости {100} кристалла ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 при ориентации диагоналей индентора в направлении <100> (*а*) и <110> (*б*)

Fig. 6. Atomic force microscopy indent images for 3 N load in {100} plane of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 crystal for (*a*) <100> and (*б*) <110> indenter diagonal orientation

При ориентации диагонали индентора в направлении <110> наблюдали подъем поверхности по сторонам отпечатка, различимый по изменению интенсивности окраски по обе стороны от контура отпечатка. Кроме того, при нагрузке 3 Н наблюдали локальный подъем поверхности внутри отпечатка и на гранях вблизи стороны отпечатка, что, по данным спектроскопии КРС, соответствует моноклинной фазе. По контуру и вне отпечатка такой локальный подъем поверхности был гораздо менее интенсивен. При нагрузке 3 Н виден характер локального подъема поверхности, связанный с появлением моноклинной фазы, в виде цепочек треугольных выступов, вытянутых в направлении диагоналей индентора.

При ориентации диагонали индентора в направлении <100> характерен локальный подъем поверхности по контуру отпечатка и вблизи отпечатка с наружной стороны. Кроме того, по сторонам отпечатка поверхность носит структурированный характер в виде полос, пересекающихся под углами, близкими к 55°. При большом увеличении видна разница в форме локального подъема поверхности на отпечатках с разной ориентацией диагоналей. При ориентации диагонали индентора в направлении <100> — это треугольные сдвоенные призмы. При ориентации диагонали индентора в направлении <110> форма подъема поверхности имеет вид прямоугольных призм. Аналогичные формы подъема поверхности в работе [25] связывали с тетрагонально–моноклинным мартенситным фазовым переходом, который наблюдали при исследовании керамических материалов на основе диоксида циркония методом атомно–силовой микроскопии. Таким образом, следы скольжения плоскостей при сдвиговой деформации вокруг отпечатков маскируются следами появившейся моноклинной фазы в результате мартенситного фазового перехода, вызывающей подъем поверхности вокруг отпечатков.

Заключение

Исследование анизотропии механических характеристик кристаллов твердых растворов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 показало, что микротвердость слабо зависит от кристаллографической ориентации, в то время как значения трещиностойкости для разных плоскостей отличаются. Максимальные значения трещиностойкости получены на образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению <100>. Исследована анизотропия микротвердости и трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения. Показано, что максимальное значения трещиностойкости получено на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, а минимальное значение — при направлении диагоналей индентора в направлении <110>. Анизотропии значений трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям на плоскостях {110} и {111} обнаружено не было.

Показано, что трансформационный механизм упрочнения вызывает фазовое превращение тетрагональной фазы в моноклинную в области максимальных напряжений вокруг отпечатка. При уменьшении нагрузки происходит существенное снижение интенсивности появления моноклинной фазы. Максимальное содержание моноклинной фазы обнаружено в области отпечатка индентора на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении <100>. Максимальное значение трещиностойкости также реализуется на плоскости {100} при такой же ориентации диагоналей индентора. Возможно, что при данной ориентации диагоналей индентора максимальные действующие напряжения наблюдаются вдоль когерентных плоскостей сопряжения тетрагональной и моноклинной фаз.

Библиографический список

1. **Zebarjadi, M.** Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebarjadi, K. Esfarjani,

M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // Energy and Environmental Science. – 2012. – V. 5. – P. 5147—5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C

2. **Гогоци, Г. А.** Изучение механических характеристик монокристаллов диоксида циркония, предназначенных для конструкционых применений / Г. А. Гогоци, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико // Огнеупоры. – 1991. – № 8. – С. 14—17.

3. **Ingel, R. P.** Elastic Anisopropy in zirconia single crystals / R. P. Ingel, D. Lewis III // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 4. – P. 265—271. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x

4. **Bolon, A. M.** Raman spectroscopic observations of ferroelastic switching in ceria–stabilized zirconia / A. M. Bolon, M. M. Gentleman // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94, N 12. – P. 4478—4482. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04737.x

5. **Mercer, C.** On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal–prime (t′) yttria–stabilized zirconia / C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, A. G. Evans // Proc. Royal Soc. A. – 2007. – V. 463. – P. 1393—1408. DOI: 10.1098/rspa.2007.1829

6. **Virkar, A. V.** Pole of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics / A. V. Virkar // Key Engineering Materials Vols. – 1998. – V. 153–154. – P. 183—210. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.183

7. **Gaillard, Y.** Nanoindentation of yttria–doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms / Y. Gaillard, M. Anglada, E. Jimenez–Piquea // J. Mater. Res. – 2009. – V. 24, iss. 3. – P. 719—727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091

8. **Hannink, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia–containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle / J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 3. – P. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x

9. **Chevalier, J.** The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillardw, A. V. Virkar, D. R. Clarke // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92, N 9. – P. 1901—1920. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x

10. **Martinez–Fernandez, J.** Microindentation–Induced Transformation in 3.5–mol%–yttria–partially–stabilized zirconia single crystals / J. Martinez–Fernandez, M. Jimenez–Melendo, A. Dominguez–Rodriguez, A. H. Heuer // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 75, N 5. – P. 1071—1081. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04345.x

11. **Morscher, G. N.** Temperature Dependence of Hardness in yttria–stabilized zirconia single crystals / G. N. Morscher, P. Pirouz, A. H. Heuer // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 3. – P. 491—500. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04049.x

12. **Otsuka, K.** Effects of dislocations on the oxygen ionic conduction in yttria stabilized zirconia / K. Otsuka, K. Matsunaga, A. Nakamura, S. Ii, A. Kuwabara, T. Yamamoto, Y. Ikuhara // Materials Transactions. – 2004. – V. 45, N 7. – P. 2042—2047. DOI: 10.2320/matertrans.45.2042

13. **Фролов, К. В.** Исследование механических и трибологических свойств нанокристаллического материала нового поколения на основе диоксида циркония / К. В. Фролов, В. В. Осико, В. В. Алисин, М. А. Вишнякова, З. В. Игнатьева, Е. Е. Ломонова, А. Ф. Мельшанов, Г. В. Москвитин, В. Г. Павлов, М. С. Пугачев // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2006. – № 4. – С. 3—8.

14. **Saiki, A.** SEM observation of the stress–induced transformation by Vickers indentation in Y–PSZ crystals / A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1989. – V. 97, N 1. – P. 43—48. DOI: 10.2109/jcersj.97.43

15. **Gogotsi, G.** Indentation fracture of Y_2O_3–partially stabilized ZrO_2 crystals / G. Gogotsi, D. Ostrovoy / J. Mater. Sci. Lett. – 1995. – V. 14, iss. 20. – P. 1406—1409. DOI: 10.1007/BF00462198

16. **Muñoz, A.** High temperature plastic anisotropy of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 single crystals / A. Muñoz, D. Gómez García, A. Domínguez–Rodríguez, F. Wakai // J. Europ. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22, iss. 1. – P. 2609—2613. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00123-1

17. **Baither, D.** Ferroelastic and plastic deformation of t'–zirconia single crystals / D. Baither, M. Bartsch, B. Baufeld, A. Tikhonovsky, A. Foitzik, M. Ruhle, U. Messerschmidt // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84, N 8. – P. 1755—1762. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00911.x

18. **Borik, M. A.** Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Yu. Tabachkova // J. Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586. – P. 231—235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126

19. **Borik, M. A.** Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallised partially stabilised zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3 / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, S. V. Seryakov, N. Y. Tabachkova // J. Europ. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35, N 6. – P. 1889—1894. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.012

20. **Osiko, V. V.** Synthesis of refractory materials by skull melting technique / V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova // Springer Handbook of Crystal Growth. – Berlin; Heidelberg: Springer–Verlag, 2010. – Pt. B. – P. 433—477. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_14

21. **Alisin, V. V.** Zirconia–bazed nanocrystalline synthesized by directional crystallization from the melt / V. V. Alisin, M. A. Borik, E. E. Lomonova, A. F. Melshanov, G. V. Moskvitin, V. V. Osiko, V. A. Panov, V. G. Pavlov, M. A. Vishnjakova // Mater. Sci. Eng.: C. – 2005. – V. 25. – P. 577—583. DOI: 10.1016/j.msec.2005.07.003

22. **Борик, М. А.** Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония / М. А. Борик, В. Т. Бублик, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, В. А. Мызина, Ф. О. Милович, Н. Ю. Табачкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 26—30.

23. **Oliver, W. C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 6. – P. 1564—1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564

24. **Jang, B.–K.** Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol% Y_2O_3–ZrO_2 by nanoindentation / B.–K. Jang // J. Alloys and Compounds. – 2006. – V. 426, iss. 1–2. – P. 312—315. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.01.086

25. **Deville, S.** Atomic force microscopy study and qualitative analysis of martensite relief in zirconia / S. Deville, J. Chevalier, H. Attaoui // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88, N 5. – P. 1261—1267. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00174.x

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16–02–00742 а.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 170—178.

Anisotropic mechanical properties and hardening mechanisms in ZrO_2–Y_2O_3 solid solution crystals

M. A. Borik[1], V. R. Borichevskij[1,2], V. T. Bublik[2], T. V. Volkova[3], A. V. Kulebyakin[1], E. E. Lomonova[1], F. O. Milovich[2], V. A. Myzina[1], P. A. Ryabochkina[3], S. V. Seryakov[2], N. Yu. Tabachkova[2]

[1]***Prokhorov General Physics Institute RAS,*** *38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia,*
[2]***National University of Science and Technology MISiS,*** *4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia,*
[3]***Ogarev Mordovia State University,*** *68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia*

Abstract. The anisotropy of the mechanical properties of single crystal ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 solid solutions has been studied. The crystals have been grown by skull melting technique. The microhardness and fracture toughness have been tested for different crystallographic planes by indentation with different indenter diagonal orientations. The study shows that the microhardness of the material depends on the crystallographic orientation but slightly whereas the fracture toughness varies for different planes. The maximum fracture toughness has been observed in the crystal specimen cut laterally to the <100> orientation. We have studied the anisotropy of the microhardness in the material for different indenter diagonal orientations. The maximum fracture toughness has been obtained for the {100}

plane and the <100> indenter diagonal orientation. The phase composition inside and outside the indents on the {100}, {110} and {111} surfaces for 20, 3 and 1 N loads has been studied in local areas using Raman spectroscopy. The degree of the tetragonal–monoclinic transition has been evaluated for different crystallographic planes and different indenter diagonal orientations. The tetragonal–monoclinic transition proves to be anisotropic, and this affects the transformation hardening mechanism. The maximum amount of the monoclinic phase is present in the vicinity of the indent in the {100} plane for the <100> indenter diagonal orientation. The highest fraction toughness has also been observed in the {100} plane for the <100> indenter diagonal orientation. Probably, the abovementioned indenter diagonal orientation provides for the maximum stress concentration along the coherent conjugation planes between the tetragonal and the monoclinic phases during the tetragonal–monoclinic transition, i.e. (100)t||(100)m and [001]t||[010]m.

Keywords: zirconia, high strength materials, crystal growth, microhardness, fracture toughness, anisotropy, local phase analysis, transformation hardening mechanism

References

1. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M. S., Ren Z. F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy and Environmental Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5147—5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C

2. Gogotsi G. A., Lomonova E. E., Osiko V. V. Study of the mechanical characteristics of single crystals of zirconia, intended for structural applications. *Ogneupory*, 1991, no. 8, pp. 14—17. (In Russ.)

3. Ingel R. P., Lewis (III) D. Elastic Anisopropy in zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 71, no. 4, pp. 265—271. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x

4. Bolon A. M., Gentleman M. M. Raman spectroscopic observations of ferroelastic switching in ceria–stabilized zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, no. 12, pp. 4478—4482. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04737.x

5. Mercer C., Williams J. R., Clarke D. R., Evans A. G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal–prime (t′) yttria–stabilized zirconia. *Proc. Royal Soc. A*, 2007, vol. 463, pp. 1393—1408. DOI: 10.1098/rspa.2007.1829

6. Virkar A. V. Pole of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics. *Key Engineering Materials Vols.*, 1998, vol. 153–154, pp. 183—210. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.183

7. Gaillard Y., Anglada M., Jimenez–Piquea E. Nanoindentation of yttria–doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms. *J. Mater. Res.*, 2009, vol. 24, no. 3, pp. 719—727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091

8. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia–containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x

9. Chevalier J., Gremillardw L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 9, pp. 1901—1920. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x

10. Martinez–Fernandez J., Jimenez–Melendo M., Dominguez–Rodriguez A., Heuer A. H. Microindentation–Induced Transfor mation in 3.5–mol%–yttria–partially–stabilized zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 75, no. 5, pp. 1071—1081. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04345.x

11. Morscher G. N., Pirouz P., Heuer A. H. Temperature Dependence of Hardness in yttria–stabilized zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, no. 3, pp. 491—500. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04049.x

12. Otsuka K., Matsunaga K., Nakamura A., Ii S., Kuwabara A., Yamamoto T., Ikuhara Y. effects of dislocations on the oxygen ionic conduction in yttria stabilized zirconia. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 7, pp. 2042—2047. DOI: 10.2320/matertrans.45.2042

13. Frolov K. V., Osiko V. V., Alisin V. V., Vishnyakova M. A., Ignateva Z. V., Lomonova E. E., Melshanov A. F., Moskvitin G. V., Pavlov V. G., Pugachev M. S. Investigation of the mechanical and tribological properties of a new generation of nanocrystalline material based on zirconia. *Problemy Mashinostroeniya i Nadezhnosti Mashin = Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2006, no. 4, pp. 3—8. (In Russ.)

14. Saiki A., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M. SEM observation of the stress–induced transformation by Vickers indentation in Y–PSZ crystals. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1989, vol. 97, no. 1, pp. 43—48. DOI: 10.2109/jcersj.97.43

15. Gogotsi G., Ostrovoy D. Indentation fracture of Y_2O_3–partially stabilized ZrO_2 crystals. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, vol. 14, no. 20, pp. 1406—1409. DOI: 10.1007/BF00462198

16. Muñoz A., Gómez García D., Domínguez–Rodríguez A., Wakai F. High temperature plastic anisotropy of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 single crystals. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, no. 1, pp. 2609—2613. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00123-1

17. Baither D., Bartsch M., Baufeld B., Tikhonovsky A., Foitzik A., Ruhle M., Messerschmidt U. ferroelastic and plastic deformation of t'–zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 84, no. 8, pp. 1755—1762. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00911.x

18. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Yu. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. 231—235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126

19. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Seryakov S. V., Tabachkova N. Y. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallised partially stabilised zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, no. 6, pp. 1889—1894. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.012

20. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. *Handbook of Crystal Growth.* Berlin; Heidelberg: Springer–Verlag, 2010. Pt. B, pp. 433—477. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_14

21. Alisin V. V., Borik M. A., Lomonova E. E., Melshanov A. F., Moskvitin G. V., Osiko V. V., Panov V. A., Pavlov V. G., Vishnjakova M. A. Zirconia–bazed nanocrystalline synthesized by directional crystallization from the melt. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2005, vol. 25, pp. 577—583. DOI: 10.1016/j.msec.2005.07.003

22. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Milovich F. O., Tabachkova N. Y. Methodological features of studying partially stabilized zirconia crystals. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov = Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*, 2012, vol. 78, no. 7, pp. 26—30. (In Russ.)

23. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 1564—1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564

24. Jang B.–K. Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol% Y_2O_3–ZrO_2 by nanoindentation. *J. Alloys and Compounds*, 2006, vol. 426, no. 1–2, pp. 312—315. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.01.086

25. Deville S., Chevalier J., Attaoui H. Atomic force microscopy study and qualitative analysis of martensite relief in zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, no. 5, pp. 1261—1267. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00174.x

Mikhail A. Borik[1] — Cand. Sci (Eng.), Senior Researcher (borik@lst.gpi.ru); **Vasilij R. Borichevskij[1,2]** — Master Student (borichevskij.vasilij@gmail.com); **Vladimir T. Bublik[2]** — Dr. Sci (Phys.–Math.), Professor (bublik_vt@rambler.ru); **Tatyana V. Volkova[3]** — Junior Researcher (sendboxvv@mail.ru); **Aleksej V. Kulebyakin[1]** — Cand. Sci (Eng.), Senior Researcher (kulebyakin@lst.gpu.ru); **Elena E. Lomonova[1]** — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); **Filipp O. Milovich[2]** — Engineer (philippmilovich@gmail.com); **Valentina A. Myzina[1]** — Senior Researche (vamyzina@lst.gpi.ru); **Polina A. Ryabochkina[3]** — Professor (ryabochkina@freemail.mrsu.ru); **Sergei V. Seryakov[2]** — Postgraduate Student (Germes.seryakov@yandex.ru); **Nataliya Yu. Tabachkova[2]** — Cand. Sci (Phys.–Math.), Associate Professor (ntabachkova@gmail.com)

Acknowledgements. *The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement No. 14.579.21.0039 on granting a subsidy).*

* * *

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 179—188.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-179-188

УДК 621.315.592:004.94

ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ МОДЕЛЕЙ И АЛГОРИТМОВ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ МИКРО– И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Рассмотрены результаты создания системы моделей и алгоритмов расчетов параметров технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники и проектирования оборудования. Акцентируется внимание на том, что отличительной чертой методики преподавания специальных технологических курсов материалов электронной техники является построение курсов по аналогии с технологическими процессами получения материалов для электроники: от объемного монокристалла до приборных структур, размеры которых в настоящее время не превышают нескольких десятков нанометров. Научный модельный подход к решению технологических задач формировался при изучении процессов тепло– и массобмена, которые в совокупности с процессами взаимодействия в жидкостях и газе, с учетом гетерогенных реакций, являются теоретической основой технологии материалов электронной техники. Проведено сравнение возможностей физического и математического моделирования. Рассмотрены подходы к созданию математических моделей процессов роста монокристаллов полупроводников, эпитаксиальных слоев и гетероструктур и определены возможности их практического использования. Показано, что идеи, заложенные В. В. Крапухиным на начальных этапах подготовки специалистов в области технологии материалов электронной техники и развиваемые его учениками, определили возможности подготовки нескольких поколений квалифицированных специалистов.

Ключевые слова: тепломассообмен, модели и алгоритмы процессов получения материалов микро– и наноэлектроники, выращивание монокристаллов, эпитаксия, расчет параметров процессов

© *2016 г.* В. В. Крапухин[1], В. Г. Косушкин[2], Л. В. Кожитов[1], В. Г. Костишин[1], Д. Г. Муратов[1], А. В. Попкова[3]

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

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 2–я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, Москва, 105005, Россия

[3]Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия

Введение

Одной из задач технологии как науки является выявление сущности и закономерностей явлений различной природы с целью совершенствования существующих и разработки новых, более эффективных процессов. В теоретической части современных курсов технологии материалов микро– и наноэлектроники взамен описательно–рецептурного материала изложены основы классической и прикладной термодинамики, гидродинамики, химической кинетики, направленные на формирование основных понятий на примерах изучения процессов роста пленок и монокристаллов.

Инициатива использования теории тепло– и массообмена в технологических курсах получения материалов твердотельной электроники и практических расчетов параметров технологических процессов на кафедре «Технология материалов твердотельной электроники» в Московском институте стали и сплавов на факультете полупроводниковых материалов и приборов принадлежала сотрудникам кафедры, созданной в 1962 г. профессором

Крапухин Всеволод Валерьевич[1] — профессор; **Косушкин Виктор Григорьевич[2]** — доктор техн. наук, профессор, e–mail: vic_kos@mail.ru; **Кожитов Лев Васильевич[1]** — доктор техн. наук, профессор, kozitov@misis.ru, **Костишин Владимир Григорьевич[1]** — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Технология материалов электроники», e–mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Муратов Дмитрий Геннадиевич[1]** — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник; **Попкова Алена Васильевна[3]** — старший научный сотрудник.

В. В. Крапухиным. Материалы учебных курсов кафедры легли в основу формирования научных школ Московского государственного института стали и сплавов (МИСиС, в настоящее время НИТУ «МИСиС»), ученые которого стояли у истоков формирования отечественной полупроводниковой электроники. Отличительной чертой методики преподавания было построение курсов по аналогии с технологическими процессами получения материалов для электроники: от объемного монокристалла до приборных структур, размеры которых в настоящее время не превышают нескольких десятков нанометров. Научный модельный подход к решению технологических задач формировался при изучении процессов тепломассобмена, которые в совокупности с процессами взаимодействия в жидкостях и газе, с учетом гетерогенных реакций, являются теоретической основой технологии материалов электронной техники. Без знания этих разделов науки невозможно создание математических моделей технологических процессов, пригодных для компьютерного конструирования оборудования и выбора оптимальных технологических режимов.

В настоящее время на кафедре «Технология материалов электроники» НИТУ «МИСиС» и кафедре «Материаловедение» МГТУ им. Н. Э. Баумана проводится работа по созданию системы моделей и алгоритмов расчета параметров технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники, направленная на развитие методов и формирование у студентов компетенций, в основе которых лежат знания и умения, основанные на методах моделирования технологических процессов. В этой работе авторы широко используют труды профессора, доктора технических наук Всеволода Валерьевича Крапухина и его учеников [1—14]. Принципы выбора моделей, а также методики расчетов технологических параметров определены в серии учебников и учебных пособий [11—15], апробированных в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров и специалистов по направлениям «Наноинженерия», «Металлургия», «Приборостроение», «Электроника и наноэлектроника», «Системный анализ и управление», «Химическая технология».

Цель работы — систематизация и обобщение опыта формирования модельных представлений описания технологических процессов у студентов и аспирантов, изучающих технологию материалов электронной техники с использованием возможностей компьютерных расчетов в рамках выбранных моделей.

Математическое моделирование в технологии материалов электронной техники

Моделирование — это универсальный научный метод, заключающийся в замене реального объекта или процесса (оригинала) моделью (объектом или процессом, подобным оригиналу) и изучении ее свойств. Обычно выделяют физическое и математическое моделирование [16—20].

Экспериментальное изучение реальной физической модели называют «физическое моделирование». Физическая модель, как правило, геометрически подобна оригиналу, но может отличаться от него физическими характеристиками материала: энергией, давлением, значениями физических полей и т. п. В основе физического моделирования лежит теория подобия и анализ размерностей. Они устанавливают критерии подобия в виде некоторой комбинации параметров реальной среды и модели. При равенстве критериев подобия можно по результатам, полученным на модели, рассчитать параметры, характеризующие реальный процесс. Физическое моделирование широко применяют в гидро– и аэромеханике, тепло– и электротехнике, химии, технологии получения материалов, электронике и др. Физическое моделирование заменяет натурный эксперимент, который часто вообще невозможен или нецелесообразен по экономическим соображениям. Обычно этот метод моделирования требует использования дорогостоящей аппаратуры и, что даже более важно, больших временны́х затрат. Последнее в современном, быстро меняющемся мире является важнейшим фактором конкурентоспособности разработок. Поэтому в последние десятилетия для выбора и оптимизации параметров технологических процессов широко используют математическое моделирование.

Математическое моделирование технологических процессов позволяет использовать вычислительный эксперимент и таким путем быстрее и с меньшими затратами решать задачу выбора оптимальных условий получения материалов твердотельной электроники.

В курсах лекций по технологии материалов и основам моделирования, подготовленных проф. В. В. Крапухиным, были максимально использованы известные физические и физико–химические свойства материалов и сред, т. е. рассматривались детерминированные модели, позволяющие получать информацию о процессе от «*a priory*» до создания установки и проведения реальных экспериментов. Стандартным стало рассмотрение технологического процесса, начиная с термодинамических и кинетических закономерностей, уравнений материального баланса и процессов тепломассопереноса. Эти подходы получили признание и развитие в работах зарубежных авторов [21—23].

Специальный курс по технологии эпитаксиальных гетерокомпозиций, разработанный проф. В. В. Крапухиным, содержал математические модели парофазного химического осаждения кремния и соединений $A^{III}B^{V}$, жидкофазной эпитаксии соединений $A^{III}B^{V}$ и их твердых растворов.

Для оценки адекватности выбранных моделей было разработано необходимое программное обеспе-

чение. Пакеты прикладных программ использовали при проведении вычислительных экспериментов. В качестве информационного обеспечения вычислительных экспериментов была разработана электронная база данных, включающая, наряду с термодинамическими, также и кинетические характеристики веществ. В дальнейшем программное обеспечение было адаптировано для использования совместно со стандартными математическими пакетами MathCad и MatLab [3].

Рассмотрение трех блоков модели — термодинамического, кинетического и материального баланса — позволяет проследить взаимосвязь между параметрами процесса и выходными данными в условиях достижения равновесия в системе и получить предельные значения выходных параметров в зависимости от их исходных значений (квазиравновесная кинетика).

Большинство технологических процессов получения материалов электронной техники с заданными свойствами являются гетерогенными и характеризуются микрокинетикой (атомно–молекулярными процессами на поверхности раздела фаз) и макрокинетикой (доставкой исходных компонентов к поверхности реакции). Макро– и микрокинетика являются двумя равноправными и взаимозависящими процессами, базирующимися на различных концепциях сплошной среды.

Микрокинетика учитывает дискретную структуру материи и элементарные акты взаимодействия частиц. На молекулярном уровне существенный вклад в кинетику вносят процессы адсорбции, поверхностной диффузии, реакции между адсорбированными частицами. Микроскопическое описание процесса роста может давать более точную картину явлений. Макрокинетика абстрагируется от дискретной сущности вещества. Для описания процессов с позиции макрокинетических представлений в настоящее время наиболее часто используют уравнения конвективной диффузии.

Процессы тепло– и массообмена оказывают существенное влияние на эффективность переноса в подвижных средах. Например, при индукционном нагреве градиент температуры в объеме реактора приводит к необходимости учета процессов термодиффузии. Концепция макроскопической сплошной среды, в которой отказываются от излишней детализации явлений, открывает более реальный путь для практических вычислений. Эта концепция позволяет сократить число требуемых для численного расчета феноменологических констант, давая в то же время ответы на важнейшие для технолога вопросы. Например, при выборе технологических условий процесса выращивания монокристаллов используют систему уравнений, базирующуюся на системе законов сохранения массы, количества движения и энергии [3, 5, 14].

1. *Закон сохранения массы* имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_i = -\nabla\left(\rho_i \mathbf{V} + \mathbf{j}_i\right), \qquad (1)$$

где ρ_i — массовая плотность i–го компонента; $\mathbf{j}_i$ — плотность диффузионного потока i–го компонента относительно неподвижной системы координат; $\mathbf{V}$ — средняя скорость. Таким образом, изменение плотности массы определяется конвективным и диффузионным потоками компонентов.

Так как дивергенция в правой части уравнения является мерой общего притока в единичный объем или оттока из него, то она равна приращению плотности массы.

2. *Закон сохранения количества движения.*

Чаще всего этот закон для описания процессов переноса при росте кристаллов используют в виде уравнений Навье—Стокса:

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}\mathbf{V} = -\left[\boldsymbol{\nabla}\left(\rho V \upsilon \pi\right)\right] + \sum \rho_i \mathbf{g}_i, \qquad (2)$$

т. е. приращение количества движения определяется суммой сил конвекции, тензором давления π и суммой внешних сил. Исследование влияния этих сил на рост кристаллов, управление процессами с помощью этих сил, поиск способов управления этими силами является одной из главных задач управления процессом.

Уравнение показывает, что количество движения единичного объема жидкой фазы (левая часть уравнения) изменяется вследствие конвективного потока, ускорений, вызванных внутренним давлением или силами трения, и внешних сил, действующих на массу или объем расплава.

3. *Закон сохранения энергии* имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(U + \frac{1}{2}\upsilon^2\right) = \\ = -\nabla\left[\rho\left(U + \frac{1}{2}\upsilon^2\right) + \mathbf{V} + \mathbf{q} + \left(\pi \cdot \mathbf{V}\right)\right] + \sum\left(\mathbf{B}_i \cdot \mathbf{g}_i\right), \qquad (3)$$

где U — внутренняя энергия на единицу массы; $\mathbf{q}$ — поток тепла, переносимый путем теплопроводности; $\mathbf{B}_i$ — поток массы i–го компонента относительно неподвижной системы координат.

В упрощенной форме эту систему уравнений используют и для моделирования процессов эпитаксиального наращивания.

Классификация моделей

Движущей силой технологических процессов, рассматриваемых в учебных курсах технологических дисциплин, является отклонение системы от равновесия.

Предлагаемая студентам классификация теоретических макроскопических моделей проведена с позиций физико–химической сущности уравнения

массообмена и вида граничных условий к нему. Рассмотрим эту классификацию процессов.

1. ***Квазиравновесные модели,*** в которых используют только методы термодинамики и на основе которых можно сделать вывод о необходимых условиях проведения процесса (температуре, давлении, исходных концентрациях, максимальной производительности процесса, термодинамическом выходе). Квазиравновесные модели нашли широкое применение для исследования проточных систем газофазной эпитаксии как наиболее простые, но дающие ответ о термодинамическом выходе процесса, максимально возможной скорости осаждения, границах области существования требуемого продукта, примерном составе слоя по макрокомпонентам и легирующим примесям. Однако эти модели часто недостаточны для описания реальных процессов, так как не учитывают влияния массообмена. Скорость роста оценивается только качественно, не говоря уже о невозможности оценки локального распределения компонентов получаемого слоя и его морфологии вдоль поверхности осаждения.

2. ***Диффузионные модели*** учитывают массобмен в химическом реакторе, но на поверхности осаждения состав среды принимается равновесным. Эти модели позволяют оценить максимально возможную скорость осаждения. Обычно при моделировании дополнительно учитывают обмен теплом и массой между зонами источника и подложки, неизотермическую многокомпонентную диффузию, теплопередачу и перенос импульса количества движения в химически реагирующей среде. Введение конвективной составляющей позволяет учесть поток Стефана, возникающий за счет изменения числа молей газообразных веществ во время химических реакций и движения границы раздела фаз.

Внутреннее противоречие диффузионных моделей заключается в том, что за скорость роста кристалла принимается скорость доставки реагирующих веществ, рассчитанная из равновесного состава среды, а кристалл растет именно за счет отклонения химической системы от равновесия, т. е. здесь заложена заведомая ошибка в граничных условиях. Несмотря на это, диффузионные модели важны на практике, так как именно при ограничении процесса роста диффузией можно ожидать получения материалов с наиболее совершенной кристаллической структурой. Этот подход позволяет определить скорость роста с точностью до порядка. Однако локальное распределение скорости роста вдоль поверхности осаждения будет рассчитано в диффузионных моделях заведомо неточно. Эти модели не позволяют описать процессы селективной эпитаксии, получение ориентированных покрытий. По физическому смыслу диффузионная модель соответствует случаю бесконечной скорости химических реакций на поверхности. Если скорости осаждения (подвода массы) и химических процессов сравнимы между собой, т. е. процесс ощутимо неравновесен, то граничные условия обязаны содержать функциональную связь между массовыми потоками и парциальными давлениями компонентов.

3. ***Неравновесные модели*** учитывают конечную скорость химической реакции. Эти модели позволяют оценить не только значение скорости роста слоев, но и рассчитать изменение скорости роста вдоль поверхности осаждения. В таких моделях конкретный путь перехода из начального состояния в конечное еще более детализируется. В рассмотрение включается собственно процесс роста кристалла с учетом отклонения химической системы от равновесия.

Классическим подходом можно считать тот, в котором рассматривается истинная химическая кинетика гетерогенных реакций. Граничные условия для уравнений, описывающих процесс массообмена в стационарном состоянии для гетерогенных реакций, обычно имеют вид степенных полиномов.

С математической точки зрения такой подход оказался удобным только для простейшего случая единственной гетерогенной реакции первого порядка. В общем случае множественных реакций произвольного порядка при попытках провести анализ относительного вклада стадии массообмена и химико–кинетических явлений в описание процесса осаждения вещества возникают принципиальные трудности. Во–первых, требуется знать слишком много феноменологических величин: истинный путь химической реакции (реакций), лимитирующую стадию, константы скоростей реакций, частные порядки реакций по всем реагентам. Все эти величины с трудом и с ограниченной точностью поддаются экспериментальному определению. Во–вторых, в каждом конкретном случае требуется находить уникальный алгоритм численного решения математической задачи, что усложняет вычислительный эксперимент.

Недетализированное до микропроцессов рассмотрение явлений переноса на основе континуального подхода оказывается плодотворным при изучении диффузии, теплопроводности, перекрестных явлений тепло– и массообмена, внутреннего трения. Для химических реакций методы неравновесной термодинамики получили меньшее распространение. Связано это прежде всего с тем, что в обычной химической технологии (немикрометаллургии особо чистых и полупроводниковых веществ) процессы стремятся проводить в экстремальных условиях, в которых достигается максимальная производительность. Увеличение производительности осуществляется за счет сильного отклонения химической системы от равновесия, где линейное соотношение перестает быть справедливым.

Для процессов, в которых на первый план выходит совершенство кристаллической структуры или прецизионность свойств, линейная связь между термодинамическими потоками и силами выполняется, в подавляющем большинстве случаев за счет

малых скоростей процессов. Например, типичная скорость роста эпитаксиальных слоев кремния составляет примерно 10—40 мкм/ч и достигается при перепаде температур 20—30 К при средней температуре ~1000 К.

Термодинамический блок включает модели, позволяющие выполнить расчет равновесного состава фаз, уровня легирования и скорости роста в квазиравновесном режиме. Расчет равновесного состава фаз в многокомпонентной системе проводят путем поиска минимума энергии Гиббса системы или решения системы уравнений, включающей закон действующих масс. В обоих случаях системы уравнений дополняются уравнениями материального баланса по атомам химических элементов, содержащихся в исходных веществах и продуктах.

При изучении процессов получения гетерокомпозиций изложенные выше подходы обычно дополняют учетом вклада упругих напряжений в энергию Гиббса на границе «подложка — эпитаксиальный слой».

Современная постановка решения гидродинамической задачи может быть изложена кратко следующим образом.

Уравнения сохранения записывают в безразмерных переменных, используя для этого характеристические значения зависимых и независимых переменных. Типичные характеристические значения основных переменных для газофазных реакторов в качестве примера представлены в табл. 1.

Критерии теории подобия в выбранных безразмерных величинах представлены в табл. 2.

С использованием этих величин можно записать следующие уравнения [5, 14, 16]:

– уравнения сохранения массы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V}) = 0; \qquad (4)$$

– уравнение сохранения момента

$$\rho\left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla\mathbf{V}\right] = \mathrm{Fr}^{-1}\rho\mathbf{e}_g - \frac{\mathrm{Ma}^{-2}}{\gamma}\Delta P + \mathrm{Re}^{-1}\nabla\tau, \qquad (5)$$

где $\tau = \mu\left[\nabla\mathbf{V} + (\nabla\mathbf{V})^2\right] - \frac{2}{3}[\mu\nabla\mathbf{V}]I;$

– уравнение сохранения энергии

$$\rho Cp\left[\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla T\right] =$$

$$= \frac{\gamma-1}{\gamma}\left[\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{V}\nabla P\right] + \mathrm{Pe}_h^{-1}\nabla[K\nabla T] + Q_S H_V -$$

$$- \mathrm{Pe}_m^{-1}\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N_2}\mathrm{Da}_{jk}\Delta H_{jk}R_{jk} - \mathrm{Pe}_m^{-1}\sum_{k=1}^{N}C_{Pk}\mathbf{J}_k\nabla T. \qquad (6)$$

Таблица 1

Характеристические значения основных величин, используемых при моделировании газофазных эпитаксиальных реакторов

[Typical main parameters used in modeling of gas phase epitaxy processes]

Переменные	Обозначение	Характеристическая переменная	Типичные значения характеристических переменных
Длина	N, Z	L_0	1—10 см
Скорость	$\upsilon_r, \upsilon_z, \upsilon_0$	V_0	10 см/с
Время	t	L_0/V_0	0,1—1 с
Температура	T	T_0	300 К
Давление	P	P_0	0,1—1 атм
Молекулярная масса	M, M_k	M_0	4 г/моль
Плотность	ρ	$\rho_0 = P_0M_0/RT_0$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$ г/см^3
Теплопроводность	K	$K_0 = K(T_0)$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · К)
Теплоемкость	Cp, Cp_k	$Cp_0 = Cp(T_0)$	5 кал/(моль · К)
Вязкость	μ	$\mu_0 = \mu(T_0)$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$ г/(см · с)
Молекулярный коэффициент диффузии	D_k	$D_0 = D_k(T_0, P_0)$	1 см^2/с
Термический коэффициент диффузии	D_k^T	$D_0^T = D_k^T(T_0, P_0)$	1 см^2/с

В уравнении (6) первые два члена описывают изменения энергии, связанные с работой расширения (сжатия), а два последних представляют теплоту, полученную за счет гомогенных химических реакций, и теплоту, связанную с диффузией частиц. Обратим особое внимание на член $Q_S H_V$, описывающий энергетическое воздействие на газовую фазу внешнего источника (СВЧ–поля, лазерного излучения). Величину Q_S можно рассчитать с помощью уравнения

$$Q_S = \frac{Q_0 L_0}{\rho_0 Cp_0 U_0 T_0},$$

где Q_0 — характеристическая мощность источника энергии (Дж/(см^3 · с)).

Уравнения (4)— (6) дополняют также уравнением сохранения индивидуальных частиц, выражаемых через их массовую долю I_k:

$$\mathrm{Pe}_m\left[\rho\frac{\partial I_k}{\partial t} + \rho\mathbf{V}\nabla I_k\right] = \sum_{j=1}^{N_G}\mathrm{Da}_{ik}M_kR_{jk} - V\mathbf{J}_k, \qquad (7)$$

где R_{jk} — скорость образования частицы k в j–й реакции;

$$\mathbf{J}_k = -\left[\rho D_k\nabla I_k + D_k\nabla\ln(T)\right] \qquad (8)$$

представляет собой массовый диффузионный поток частиц K, определяемый градиентом концентраций и градиентом температуры.

Таблица 2

Критерии подобия, используемые в моделях газофазных реакторов
[Identity criteria used in gas phase reactor models]

Обозначение	Определение	Описание	Типичные значения
Fr	U	Число Froude (инерциальные силы / гравитационные силы)	0,01
Γ	Cp_0/Cv_0	Адиабатическая (отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме)	1,67
Ma	V_0/C_0	Число Маха (отношение скорости газа к скорости звука)	10^{-4}
Re	$\rho_0 V_0 l_0/\mu_0$	Число Рейнольдса (инерциальные силы / силы вязкости)	10—100
Pe_m	$V_0 l_0/D_0$	Число Пекле для переноса массы (конвективный поток / диффузионный поток)	10—100
Pe_h	$V_0 l_0 \rho_0 Cp_0/K_0$	Число Пекле для переноса теплоты (конвективный поток / поток теплопроводимости)	10—100
$Da_j h$	$A_{ik} l_0^2/D_0$	Число Дамкехлера (скорость реакции / скорость диффузии)	$8{,}5 \cdot 10^{-10}$
Bi	hl_0/D_0	Число Байота (коэффициент теплопередачи / теплопроводность)	1—10

В случае учета поверхностных реакций с общей формой уравнения [3]

$$\sum_{i=1}^{N_G} a'_{ij} A_i + \sum_{j=1}^{N_s} b_{ij} B_i(s) = \sum_{i=1}^{N_G} a''_{ij} A_i + \sum_{i=1}^{N_s} b_{ij} B_i(s), \qquad (9)$$

где a_{ij}, b_{ij} — стехиометрические коэффициенты газовых и адсорбированных частиц; N_G и N_s — общее число газовых и адсорбированных частиц. Скорость реакции может быть записана в виде

$$R_j = k_{fj} \prod_{i=1}^{N_G} [A_i]_W^{a'_{ij}} \prod_{i=1}^{N_s} [B_i(s)]^{b'_{ij}} - k_{rj} \prod_{i=1}^{N_G} [A_i]_W^{a'_{ij}} \prod_{i=1}^{N_s} [B_i(s)]^{b''_{ij}}, \qquad (10)$$

где k_{fj}, k_{rj} — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; $[A_i]$, $[B_i(s)]$ — концентрации газообразных и адсорбированных частиц.

Решение системы уравнений осуществляется с использованием различных вычислительных схем при предварительно выбранных граничных условиях. Точность расчетов существенно зависит от шага сетки, но уменьшение шага существенно увеличивает время счета. Поэтому в реальных расчетах выбирают компромиссные варианты.

В настоящее время этот подход позволяет проводить расчет одно–, двух– и трехмерных моделей различных эпитаксиальных реакторов. Разработаны пакеты прикладных программ, позволяющие моделировать процессы эпитаксиального роста наиболее важных полупроводниковых систем. На рис. 1 в качестве примера показан результат расчета скорости роста однокомпонентного автоэпитаксиального слоя с учетом скорости кристаллизации на подложке в условиях неравновесной кристаллизации [13].

В случае химически активных сред обычно не выполняется условие постоянства феноменологических коэффициентов (связанных с химической кинетикой) во всех точках исследуемой термодинамической системы: перепады температуры обычно велики, и проявляется экспоненциальный характер зависимости скорости химических реакций от температуры. Поэтому для теоретического анализа процессов тепло– и массообмена остается единственный путь — прямое численное решение соответствующих систем уравнений физико–химической гидродинамики и исследование зависимостей, получаемых в ходе проведения вычислительных экспериментов.

Граничным условием на поверхности подложки служит сток или исток компонентов при образовании эпитаксиального слоя. При этом учитывается конечная скорость атомно–молекулярных процессов на подложке. При высоких температурах, когда лимитируется массоперенос компонентов в газовой фазе, расчет проводят по закону молекулярной диффу-

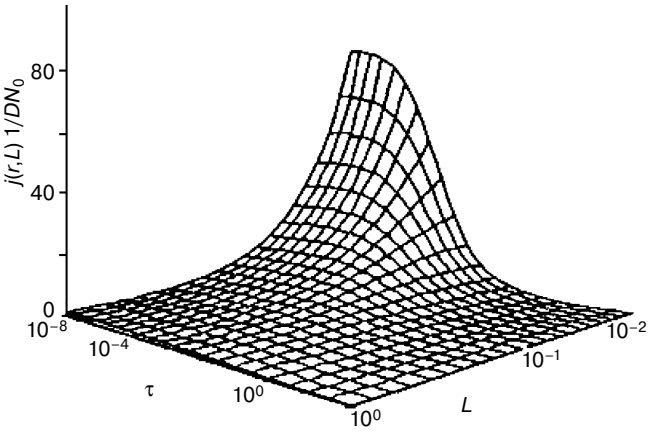


Рис. 1. Зависимость плотности потока $j(r,L)$ кристаллизующегося вещества в относительных единицах от безразмерных параметров τ, L [13]

Fig. 1. Flux density $j(r,L)$ of crystallizing material in rel. units vs dimensionless parameters τ and L [13]

зии в диффузионном пограничном слое. На внешней стенке реактора используется граничное условие «непроницаемой стенки».

С каждым шагом расчетной сетки вдоль пьедестала учитывается изменение концентраций компонентов по движению парогазовой смеси и изменение температуры при наличии градиента температуры вдоль оси реактора. Типичное учебное задание для моделирования процесса эпитаксиального наращивания включает:

– выбор температуры и состава исходной парогазовой смеси при заданной скорости роста эпитаксиального слоя. Температуру процесса и состав исходной смеси рекомендуется выбирать ближе к минимальной вблизи перехода диффузионного режима роста в кинетический;

– выбор градиента температуры вдоль реактора для получения слоев одинаковой толщины вдоль всего пьедестала. Учитывается тот факт, что скорость роста эпитаксиального слоя арсенида галлия в хлоридно–гидридном процессе вдоль оси пьедестала существенно снижается за счет быстрого истощения парогазовой смеси компонентами, образующими эпитаксиальный слой. Вместе с тем экзотермические процессы роста определяют существенное влияние температуры на скорость роста эпитаксиального слоя.

На рис. 2 приведены расчетные кривые распределения скорости роста эпитаксиального слоя GaAs по длине пьедестала при различных параметрах проведения процесса (*b* — зазор между подложкой и стенкой реактора).

Подобно процессу газофазной эпитаксии в учебном курсе рассматривается модель жидкофазной эпитаксии, включающая термодинамический расчет равновесия в многокомпонентной системе с учетом упругих напряжений при гетероэпитаксии. Диффузионная кинетика используется как для молекулярного переноса с учетом температурного поля, так и в условиях конвективной диффузии для различного типа устройств для выращивания эпитаксиальных слоев.

Учебные пособия, монографии и учебники

Для подготовки студентов к проведению компьютерного моделирования технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники авторами подготовлены и изданы учебные пособия, монографии и учебники [11—18]. Рассмотрим краткое содержание этих изданий. Учебное пособие «Модели и алгоритмы технологических процессов получения новых материалов» посвящено подробному описанию математического аппарата решения уравнений, используемых для моделирования конкретных технологических процессов, алгоритмов и примеров программных продуктов технологических процессов. Использование для этих целей современных стандартных математических пакетов MathCad и MatLab позволяет не только развить навыки решения конкретных задач, но и закрепить навыки использования информационных технологий в обучении [12].

В пособии сформулированы общие подходы к модельным представлениям процессов на разнообразных примерах. В качестве примеров использованы представления из области процессов, которые относят к современным высоким технологиям (например, современным процессам наноэлектроники).

Учебное пособие «Расчеты параметров технологических процессов получения новых материалов» [13] предназначено для формирования знаний и умений в использовании аппарата математического моделирования в решении инженерных задач. Материал рассчитан на студентов старших курсов бакалавриата и может быть использован в магистерской подготовке по дисциплинам, связанным с формированием инженерного мышления и приобретением навыков решения технологических задач в области получения новых материалов. Материалы, рассмотренные в пособии, соответствуют требованиям стандартов ФГОС 3+ по соответствующим направлениям в части формирования общепрофессиональных и профессиональных компетенций.

Учебное пособие содержит программные продукты и необходимые сведения для решения конкретных задач по расчетам параметров процессов и оборудования для их проведения. Решение конкретных задач позволяет сформировать навыки, необходимые студентам в будущей профессиональной деятельности.

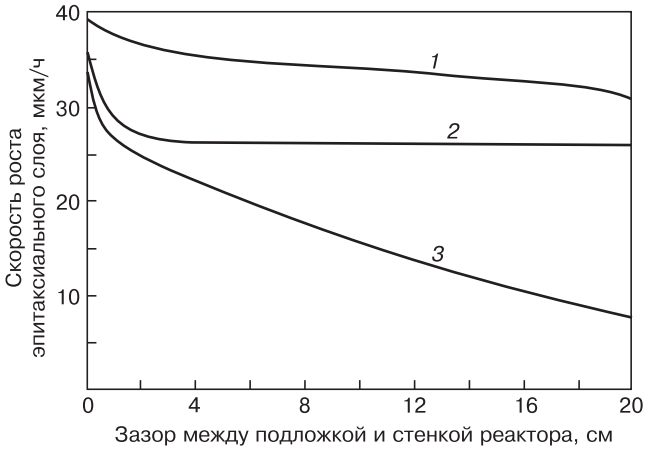


Рис. 2. Изменение скорости роста эпитаксиального слоя в зазоре между подложкой и стенкой реактора:
1 — T = 1020 K, U = 4 см/с, b = 3 см, P_{GaCl} = 0,007 атм., P_{HCl} = 0,001 атм., P_{As} = 0,01 атм.; *2* — T_1 = 1057 K, T_2 = 1104 K, U = 4 см/с, b = 3 см, P_{GaCl} = 0,007 атм., P_{HCl} = 0,001 атм., P_{As} = 0,01 атм.; *3* — T = 1020 K, U = 2 см/с, b = 2 см, P_{GaCl} = = 0,005 атм., P_{HCl} = 0,001 атм., P_{As} = 0,005 атм.

Fig. 2. Fig. 2. Epitaxial layer growth rate in the substrate/reactor wall gap:
(*1*) T = 1020 K, U = 4 cm/s, b = 3 cm, P_{GaCl} = 0.007 atm., P_{HCl} = 0.001 atm., P_{As} = 0.01 atm.; (*2*) T_1 = 1057 K, T_2 = 1104 K, U = 4 cm/s, b = 3 cm, P_{GaCl} = 0.007 atm., P_{HCl} = 0.001 atm., P_{As} = 0.01 atm.; (*3*) T = 1020 K, U = 2 cm/s, b = 2 cm, P_{GaCl} = = 0.005 atm., P_{HCl} = 0.001 atm., P_{As} = 0.005 atm.

В пособии приведены методики расчетов параметров технологических процессов получения материалов микро– и наноэлектроники и оборудования для их проведения, а также необходимые информационные материалы для проведения семинарских и практических занятий, лабораторных работ и курсовых проектов по разработке оборудования.

Теория и методы математического моделирования технологических процессов являются «стержнем» всех разделов книги и позволяют решать технологические задачи с использованием алгоритмических подходов и современных информационных технологий. Такой подход позволяет учесть особенности изучаемого предмета — технологию производства конкретных материалов и приборов электронной техники.

При выборе инструментов моделирования авторы предлагают воспользоваться двумя взаимно дополняющими друг друга подходами. Первый путь — формально статистический привлекает кажущимися простотой и доступностью. Как правило, широко распространенные математические пакеты программ типа MathCAD или MatLab способны предложить пользователю, располагающему результатами экспериментальных исследований технологического объекта, математическую модель поведения объекта (процесса) в виде достаточно абстрактных математических конструкций (полиномов, сплайнов, рядов и т. п.).

Формально–статистические методы в определенной степени избавляют исследователя от выполнения процедуры генерации моделей, хотя всякого рода априорная информация в виде ранжирования факторов или каких–то математических соотношений, описывающих фрагменты технологического процесса, будет полезна при построении математических моделей этими методами. В силу указанного достоинства формально–статистические методы достаточно популярны среди технологов–исследователей, тем более имеется много литературы как по общим вопросам математической статистики, так и по прикладным проблемам применения изучаемых методов в отдельных отраслях знаний.

Второй путь получил название «причинно–физический подход». В нем подчеркивается первостепенная важность формулировки и синтеза (генерации) математических моделей. Сторонники этого подхода считают, что для решения задачи синтеза математической модели объекта целесообразно использовать интеллект исследователя и разнообразную (априорную) информацию об изучаемых процессах. Взаимосвязь формальных и неформальных методов в синтезе модели и ее расчете — главная проблема адекватного математического моделирования и дальнейшей оптимизации параметров сложных объектов.

В монографии [15] обобщены новые результаты исследований в области технологий роста кристаллов и эпитаксиальных процессов, используемых при производстве материалов электронной техники. Разделы книги объединяет проблема оптимизации технологических процессов получения монокристаллов и пленок, связанная не только с выбором технологических режимов, но и с конструированием специального технологического оборудования. Наряду с традиционными методами моделирования технологических процессов использованы методы нелинейной динамики и термодинамики необратимых процессов, позволяющие учитывать взаимное влияние соответствующих процессов переноса. Протекание многих процессов в движущихся средах определило необходимость рассмотрения основных законов гидро– и газодинамики и использование их при рассмотрении практических задач расчета режимов в условиях конвективной диффузии и термокинетики. Использование во многих случаях глубокого вакуума (процессы молекулярно–лучевой эпитаксии) обусловило необходимость рассмотрения явлений переноса в молекулярном режиме течения газов. Математическое описание процессов стало необходимым при проектировании оборудования, оптимизации и управлении технологическими процессами. Оно включает термодинамические и кинетические закономерности, а также уравнения материального баланса. В монографии рассмотрена эволюция математических моделей, используемых для описания процессов роста объемных монокристаллов и эпитаксиальных пленок во всех современных методах эпитаксиальной технологии.

Заключение

Идеи, заложенные В. В. Крапухиным на начальных этапах подготовки специалистов в области технологии материалов электронной техники и развиваемые его учениками, позволили подготовить несколько поколений квалифицированных специалистов, которые не только справляются с обязанностями технологов, но и успешно развивают направление в области нанотехнологий. Совершенствование методики позволяет поднять обучение на уровень современных требований к специалистам, обладающим не только узкопрофессиональными знаниями, умениями и навыками, но и способным работать в междисциплинарной среде, компилируя известные и генерируя новые знания и практические подходы к решению технологических задач.

Библиографический список

1. **Крапухин, В. В.** Технология материалов электронной техники / В. В. Крапухин, Г. Д. Кузнецов, И. А. Соколов. – М. : Металлургия, 1996. – 486 с.

2. **Соколов, И. А.** Расчеты процессов полупроводниковой технологии / И. А. Соколов. – М. : Металлургия, 1994. – 136 с.

3. **Кожитов, Л. В.** Технология материалов микро– и наноэлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко. – М. : МИСИС, 2007. – 526 с.

4. **Кожитов, Л. В.** Технология эпитаксиальных гетерокомпозиций: учебное пособие / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, В. А. Улыбин. – М. : МИСИС, 2001. – 156 с.

5. **Косушкин, В. Г.** Управление ростом кристаллов низкоэнергетическими воздействиями / В. Г. Косушкин. – Калуга : Изд. научной литературы Н. Ф. Бочкаревой, 2004. – 272 с.

6. **Кожитов, Л. В.** Оборудование полупроводникового производства / Л. В. Кожитов, И. Г. Блинов. – М. : Машиностроение, 1986. – 264 с.

7. **Скворцов, И. М.** Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия / И. М. Скворцов, И. И. Лапидус, Б. В. Орион, Л. В. Кожитов, В. К. Аникин. – М. : Энергия, 1978. – 136 с.

8. **Черняев, В. Н.** Технология эпитаксиальных слоев арсенида галлия и приборы на их основе: монография / В. Н. Черняев, Л. В. Кожитов. – М. : Энергия, 1974. – 256 с.

9. **Кожитов, Л. В.** Жидкофазная эпитаксия кремния / Л. В. Кожитов, В. В. Липатов, А. С. Тимошин, М. П. Волков. – М. : Металлургия, 1989. – 200 с.

10. **Крапухин, В. В.** Физико–химические основы технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М. : Изд–во «МИСиС», 1995.

11. **Кожитов, Л. В.** Технологическое вакуумное оборудование / Л. В. Кожитов, Н. А. Чиченев, С. Г. Емельянов, В. Г. Косушкин. – Курск : ЮЗГУ, 2014. – 552 с.

12. **Головатый, Ю. П.** Модели и алгоритмы технологических процессов получения новых материалов: учеб. пособие / Ю. П. Головатый, В. Г. Косушкин, С. Г. Емельянов, Л. М. Червяков, В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, В. Г. Бебенин. – Курск : ЮЗГУ, 2014. – 282 с.

13. **Косушкин, В. Г.** Расчеты параметров технологических процессов получения новых материалов: учеб. пособие / В. Г. Косушкин, С. А. Адарчин, Л. В. Кожитов, С. Г. Емельянов, В. Г. Костишин, Д. Г. Муратов, Л. М. Червяков, В. Г. Бебенин. – Курск : ЮЗГУ, 2016. – 314 с.

14. **Кожитов, Л. В.** Технология материалов микро– и наноэлектроники / Л. В. Кожитов, С. Г. Емельянов, В. Г. Косушкин, С. С. Стрельченко, Ю. Н. Пархоменко, В. В. Козлов, С. Л. Кожитов. – Курск : ЮЗГУ, 2012. – 862 с.

15. **Карамурзов, Б. С.** Модели, технологии и оборудование роста кристаллов и эпитаксиальных слоев: монография / Б. С. Карамурзов, Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, С. С. Стрельченко, С. Л. Кожитов. – Нальчик : Кабардино–Балкарский ун–т, 2011. – 334 с.

16. **Мазалов, А. В.** Влияние условий роста на структурное совершенство слоев AlN, полученных методом МОС–гидридной эпитаксии / А. В. Мазалов, Д. Р. Сабитов, В. А. Курешов, А. А. Падалица, А. А. Мармалюк, Р. Х. Акчурин // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2013. – № 1. – С. 45—48. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-45-48

17. **Простомолотов, А. И.** Дистанционное и сопряженное моделирование тепломассопереноса и дефектообразование в технологических процессах / А. И. Простомолотов, Н. А. Верезуб, Х. Х. Ильясов // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 31—36. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-31-36

18. **Абгарян, К. К.** Математическое моделирование процессов формирования кластеров точечных дефектов в кремнии на базе молекулярно–динамического подхода / К. К. Абгарян, О. В. Володина, С. И. Уваров // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 37—42. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-37-42

19. **Филиппов, М. М.** Применение математической модели для сопровождения процесса выращивания монокристаллов в многозонных термических установках / М. М. Филиппов, А. И. Грибенюков, В. Е. Гинсар, Ю. В. Бабушкин // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2013. – № 2. – С. 26—31. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-2-26-31

20. **Верезуб, Н. А.** Расчетно–экспериментальное исследование влияния тепловых процессов на форму фронта кристаллизации гептадекана и галлия в модели метода Чохральского / Н. А. Верезуб, А. И. Простомолотов, В. С. Бердников, В. А. Винокуров // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 257—267. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-257-267

21. **Machlin, E.** An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to material science / E. Machlin. – Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo: Elsevier, 2014. – 480 p.

22. **Byrappa, K.** Crystal Growth Technology / K. Byrappa, T. Ohachi. – Norwich; New York: William Andrew publishing, 2016. – 585 p.

23. **Ulrich, J.** Heat and mass transfer operations — crystallization / J. Ulrich, M. J. Jones // Enciclopedia of the Life Support Systems. Developed under the Auspices of the UNESCO. – Oxford (UK): Tolss Publishtrs. URL: http://www.eolss.net/

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки НИТУ «МИСиС» (тема 3503022 «Разработка научно–методических основ процессов получения перспективных функциональных материалов для автономной генерации, хранения и преобразования энергии», срок выполнения с 01.03.2017 по 31.12.2019) и стипендии Президента РФ (СП–3513.2016.1).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 179—188.

Evolution of models and algorithms for parameter calculation in micro– and nanoelectronics materials technology

V. V. Krapukhin[1], V. G. Kosushkin[2], L. V. Kozhitov[1], V. G. Kostishin[1], D. G. Muratov[1], A. V. Popkova[3]

[1]***National University of Science and Technology MISiS,*** *4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*
[2]***Bauman Moscow State Technical University,*** *5 Baumanskaya 2-ya Str., Moscow 105005, Russia*
[3]***Tver State University,*** *33, Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

Abstract. Results of developing a system of models and algorithms for parameter calculation in micro and nanoelectronics materials processes and equipment design have been considered. A distinctive feature of the teaching methods for special technological courses on electronics materials is that the courses are designed by analogy with electronics materials technologies: from a bulk single crystal to device structures the typical dimensions of which are within several tens of nanometers. A scientific model approach to the solution of technological problems has been developed during the study of heat and mass transfer processes which, along with the interaction processes in liquids and gas and with account of the heterogeneous reactions, are the theoretical basis of the electronics materials technology. The possibilities of physical and mathematical modeling have been compared. Approaches to the creation of mathematical models for the single crystals growth processes of semiconductors, epitaxial layers and heterostructures have been considered and their possible practical applications have been outlined. We show that the ideas put forward by V.V. Krapukhin at early stages of training specialists in electronics materials technology and further developed by his students have formed the basis for the training of several generations of highly skilled specialists.

Vsevolod V. Krapukhin[1] — Professor; **Victor G. Kosushkin[2]** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Department (vic_kos@mail.ru); **Lev V. Kozhitov[1]** — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozitov@misis.ru); **Vladimir G. Kostishin[1]** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department of the Technology of Electronic Materials (drvgkostishyn@mail.ru); **Dmitriy G. Muratov[1]** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Senior Researcher; **Alena V. Popkova[3]** — Senior Researcher.

Keywords: heat and mass transfer, models and algorithms of micro and nanoelectronics materials technology, single crystal growth, epitaxy, process parameter calculation

References

1. Krapukhin V. V., Kuznetsov G. D., Sokolov I. A. *Tekhnologiya materialov elektronnoi tekhniki* [Technology of electronic materials]. Moscow: Metallurgiya, 1996. 486 p. (In Russ.)

2. Sokolov I. A. *Raschety protsessov poluprovodnikovoi tekhnologii* [Calculations of the processes of semiconductor technology]. Moscow: Metallurgiya, 1994. 136 p. (In Russ.)

3. Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., Krapukhin V. V., Parkhomenko Yu. N. *Tekhnologiya materialov mikro– i nanoelektroniki* [Technology of materials of micro– and nanoelectronics]. Moscow: MISIS, 2007. 526 p. (In Russ.)

4. Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Ulybin V. A. *Tekhnologiya epitaksial'nykh geterokompozitsii* [Technology of epitaxial heterocompositions]. Moscow: MISIS, 2001. 156 p. (In Russ.)

5. Kosushkin V. G. *Upravlenie rostom kristallov nizkoenergeticheskimi vozdeistviyami* [Control of crystal growth by low–energy effects]. Kaluga: Izd. Nauchnoi literatury N. F. Bochkarevoi, 2004. 272 p. (In Russ.)

6. Kozhitov L. V., Blinov I. G. *Oborudovanie poluprovodnikovogo proizvodstva* [Semiconductor manufacturing equipment]. Moscow: Mashinostroenie, 1986. 264 p. (In Russ.)

7. Skvortsov I. M., Lapidus I. I., Orion B.V., Kozhitov L. V., Anikin V. K. *Tekhnologiya i apparatura gazovoi epitaksii kremniya i germaniya* [Technology and equipment for gas epitaxy of silicon and germanium]. Moscow: Energiya, 1978. 136 p. (In Russ.)

8. Chernyaev V. N. Kozhitov L. V. *Tekhnologiya epitaksial'nykh sloev arsenida galliya i pribory na ikh osnove* [Technology of gallium arsenide epitaxial layers and devices based on them]. Moscow: Energiya, 1974. 256 p. (In Russ.)

9. Kozhitov L. V., Lipatov V. V., Timoshin A. S., Volkov M. P. *Zhidkofaznaya epitaksiya kremniya* [Liquid–phase epitaxy of silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1989. 200 p. (In Russ.)

10. Krapukhin V. V., Sokolov I. A., Kuznetsov G. D. *Fiziko–khimicheskie osnovy tekhnologii poluprovodnikovykh materialov* [Physicochemical basis of semiconductor materials technology]. Moscow: Izdatel'stvo «MISiS», 1995. (In Russ.)

11. Kozhitov L. V., Chichenev N. A., Emel'yanov S. G., Kosushkin V. G. *Tekhnologicheskoe vakuumnoe oborudovanie* [Technological vacuum equipment]. Kursk: YuZGU, 2014. 552 p. (In Russ.)

12. Golovatyi Yu. P., Kosushkin V. G., Emel'yanov S. G., Chervyakov L. M., Kostishin V. G., Kozhitov L. V., Bebenin V. G. *Modeli i algoritmy tekhnologicheskikh protsessov polucheniya novykh materialov* [Models and algorithms of technological processes for obtaining new materials]. Kursk: YuZGU, 2014. 282 p. (In Russ.)

13. Kosushkin V. G., Adarchin S. A., Kozhitov L. V., Emel'yanov S. G., Kostishin V. G., Muratov D. G., Chervyakov L. M., Bebenin V. G. *Raschety parametrov tekhnologicheskikh protsessov polucheniya novykh materialov* [Calculations of parameters of technological processes for obtaining new materials]. Kursk: YuZGU, 2016. 314 p. (In Russ.)

14. Kozhitov L. V., Emel'yanov S. G., Kosushkin V. G., Strel'chenko S. S., Parkhomenko Yu. N., Kozlov V. V., Kozhitov S. L. *Tekhnologiya materialov mikro– i nanoelektroniki* [Technology of materials of micro– and nanoelectronics]. Kursk: YuZGU, 2012. 862 p. (In Russ.)

15. Karamurzov B. S., Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., Strel'chenko S. S., Kozhitov S. L. *Modeli, tekhnologii i oborudovanie rosta kristallov i epitaksial'nykh sloev* [Models, technologies and equipment for the growth of crystals and epitaxial layers]. Nalchik: Kab.–Balk. un–t, 2011. 334 p. (In Russ.)

16. Mazalov A. V., Sabitov D. R., Kureshov V. A., Padalitsa A. A., Marmalyuk A. A., Akchurin R. Kh. Influence of conditions of growth on structural perfection of layers of AlN received by method MOS–gidridnoy of an epitaxy. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 1, pp. 45—48. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-45-48

17. Prostomolotov A. I., Verezub N. A., Ilyasov Kh. Kh. Remote and conjugated modeling of heat–mass transfer and defect formation in technological processes. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2015, vol. 18, no. 1, pp. 31—36. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2015-1-31-36

18. Abgaryan K. K., Volodina O. V., Uvarov S. I. Mathematical modeling of point defect cluster formation in silicon based on molecular dynamic approach. *Modern Electronic Materials*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 82—87. DOI: 10.1016/j.moem.2016.03.001

19. Philippov M. M., Gribenyukov A. I., Ginsar V. E., Babushkin Yu. V. Application of mathematical model for support of crystal growth process in multizone thermal installations. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 2, pp. 26—31. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-2-26-31

20. Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Berdnikov V. S., Vinokurov V. A. Numerical and experimental study of the influence of thermal processes on the shape of solidification front in Czochralski model for heptadecane and gallium. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 257—267. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-257-267

21. Machlin E. *An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to material science*. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo: Elsevier, 2014. 480 p.

22. Byrappa K., Ohachi T. *Crystal Growth Technology*. Norwich; New York: William Andrew publishing, 2016. 585 p.

23. Ulrich J., Jones M. J. Heat and mass transfer operations — crystallization. *Enciclopedia of the Life Support Systems. Developed under the Auspices of the UNESCO*. Oxford (UK): Tolss Publishtrs. URL: http://www.eolss.net/

Acknowledgements. *The work was performed within the State Assignment of the Ministry of Education and Science to the National Research and Technical University MISiS (topic 3503022, Development of scientific and methodical basis for technologies of prospective functional materials of independent energy generation, storage and conversion, terms 01.03.2017 to 31.12.2019) and Fellowship of the President of the Russian Federation (SP–3513.2016.1).*

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 189—194.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-189-194

УДК 621.315.592

БУФЕРНЫЕ СЛОИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

© 2016 г. В. А. Харченко

Вычислительный центр им. А. А. Дородницына
Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» РАН,
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия

Рассмотрена проблема выбора архитектуры буферных слоев при разработке типовых моделей различных гетероструктур с контролируемым уровнем механических напряжений и низкой плотностью дефектов в объеме и на границах слоев. Установлено, что эти характеристики зависят от качества поверхности исходных подложечных пластин, процедуры подготовки подложек к процессу эпитаксии, композиции буферных слоев. Отмечено, что качество поверхности подложек наиболее объективно оценивается по величине прихвата непосредственно сращенных пластин. Показано, что значение прихвата ниже 10^7 Па — это чаще всего наблюдаемая в эксперименте величина. В этом случае поверхность подложек характеризуется достаточно заметной шероховатостью, на ней присутствуют различные загрязняющие элементы и химические соединения, кластеры и пылевидные частицы, а также дефекты структуры различной размерности. Кроме того, поверхность подложки определенным образом реструктурирована так, чтобы «оборванные» связи были замкнуты друг с другом. Показано влияние реальной структуры поверхности подложки и совместимости материалов на качество эпитаксиальной пленки. В случае малых различий в параметрах решетки обоснована целесообразность предварительного нанесения на подложку низкотемпературного подстилающего слоя. А при достаточно сильно различающихся параметрах решетки — дополнительных переходных слоев с изменяющимся соотношением компонентов в композиции или в виде сверхрешеток.

Ключевые слова: гетероструктуры, буферные слои, поверхность подложки, структурные дефекты, загрязнения, реструктуризация, подстилающие слои, промежуточные слои

Введение

В работе [1] обоснована необходимость разработки типовых моделей гетероструктур для создания исходной архитектуры в случае использования приборно–технологического проектирования. Кроме того, подчеркнута важность моделирования процессов возникновения механических напряжений и оптимизации их распределения. Построение рациональной архитектуры гетероструктуры, в частности ее пассивной части «подложка — буферный слой — канальный слой», позволяет существенно снизить или устранить отрицательное влияние механических напряжений на прогиб структур, вид структурных дефектов и, как следствие, добиться требуемых характеристик конечных изделий.

Наиболее полно параметры пластин, в частности кремния, используемых в качестве подложек в полупроводниковом приборостроении, описаны в стандартах SEMI [2]. Однако в некоторых конкретных случаях необходима более полная характеристика подложек, особенно их поверхностных свойств, при создании приборов с наноразмерными активными и пассивными элементами.

Ниже на примере пластин полупроводниковых материалов, используемых в качестве подложек для эпитаксиальных структур, рассмотрены свойства реальных поверхностей. Кроме того, дан анализ зависимости этих свойств от технологии их получения, характеристик сопрягаемых материалов и технологических режимов эпитаксии. В работе [3] было отмечено, что этими параметрами определяется также и надежность конечных приборов, устойчивых к внешним воздействиям.

Реальная поверхность подложки

По мнению авторов, о качестве реальной поверхности подложки наиболее достоверно можно судить по данным экспериментов по прямому сращиванию двух полупроводниковых пластин. На рис. 1 приведена зависимость прочности прихвата состыкованных кремниевых пластин от остаточного зазора между ними [4, 5]. Максимальная прочность прихвата, соответствующая теоретическому пределу $2 \cdot 10^8$ Па, наблюдается при зазоре, близком к межатомному расстоянию. В этом случае имеет место кулоновское взаимодействие между атомами кремния сопрягаемых пластин. Наибольшая прочность прихвата, достигнутая на практике, как правило, ниже $\sim 2 \cdot 10^7$ Па. Такая существенная разница объясняется возникновением достаточно больших зазоров, вызванных следующими причинами.

1. Зазор между стыкуемыми поверхностями, как правило, превышает межатомное расстояние

Харченко Вячеслав Александрович — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, e–mail: vakh41@mail.ru

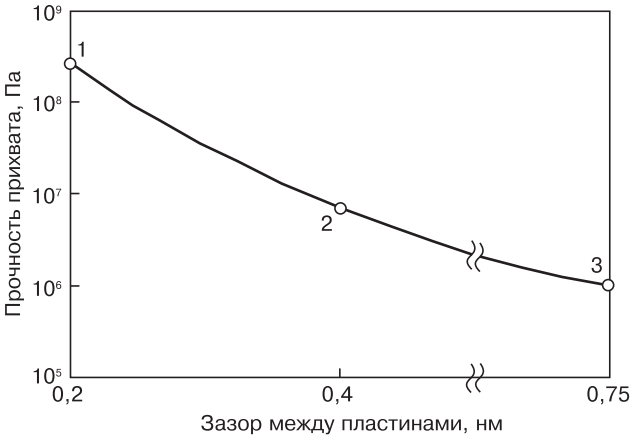


Рис. 1. Зависимость прочности прихвата состыкованных кремниевых пластин от остаточного зазора между ними [4]:
1 — предельная прочность кремния на растяжение;
2 — частично покрытые поверхности пластин (< 10 %);
3 — полностью покрытые поверхности

Fig. 1. Dependence of the bonding force of silicon wafers on the residual gap between them [4]:
(1) limit tensile strength of silicon; (2) partially covered surfaces of plates (<10 %); (3) completely covered surfaces

в монокристаллической решетке кремния (0,14 нм) вследствие шероховатости этих поверхностей. Поверхности пластин массового производства обычно имеют шероховатость на уровне постоянной решетки (~0,4 нм) и более, в особых случаях ее можно сделать несколько меньше (до 0,2 нм).

2. Зазор также зависит от толщины «покрывала» на поверхности подложки из сорбированных молекул газов, воды, атомов металлов, углерода, бора и других элементов. При неблагоприятных условиях из–за заметной толщины «покрывала» зазор может достигать значений до ~0,7 нм и более. Это будет обуславливать взаимодействие между атомами поверхностных слоев сопрягаемых пластин кремния по типу Ван–дер–Ваальса, для которого характерна прочность прихвата ~10^6 Па (см. рис. 1). Кроме того, зазор между пластинами может заметно возрастать за счет несанкционированного попадания на поверхность наноразмерных пылевидных частиц, кластеров типа SiC, Si—O—Si и других. Все они оказывают заметное влияние на образование различных поверхностных дефектов в создаваемых структурах.

Следует учитывать, что реальная поверхностная структура кристалла существенно отличается от объемной вследствие появления на поверхности «оборванных» химических связей и нарушения равновесия сил взаимодействия между атомами в приповерхностных слоях. Поэтому расположение атомов в поверхностных слоях и в объеме кристалла различно, так как они образуют поверхностную кристаллографическую двумерную периодическую структуру, в общем случае отличающуюся от структуры плоскости разрыва [6, 7]. Существенные изменения положений атомов происходят не только в первом поверхностном слое, но и в последующих. Эти изменения убывают от слоя к слою в глубь кристалла, и на некотором расстоянии от поверхности расположение атомов становится точно таким же, как и в объеме. Поверхностные изменения положения атомов наиболее ярко проявляются за счет реконструкции, т. е. перестройки структуры с понижением симметрии поверхностного слоя атомов. В случае полупроводниковых кристаллов свободная поверхность нестабильна из–за наличия большого количества ненасыщенных (оборванных) связей. Для уменьшения свободной энергии поверхности атомы смещаются из своих первоначальных положений, чтобы появилась возможность образовывать связи друг с другом. Дальнейшее уменьшение энергии поверхности происходит за счет переноса заряда между оставшимися ненасыщенными связями (в результате некоторые из них становятся незаполненными, а другие заполненными). С другой стороны, смещение атомов приводит к возникновению механических напряжений в решетке, что увеличивает свободную энергию поверхности. Результат противодействия этих двух тенденций и определяет конкретную структуру реконструированной поверхности. Обычно реконструкция верхнего слоя сопровождается релаксацией более глубоких слоев.

Пример реконструкции поверхностного слоя кристалла кремния с образованием структуры (2 × 1), так называемых димеров, показан на рис. 2 [8]. Отметим, что на реконструкцию влияют следующие факторы:

– степень покрытия поверхности;
– плотность поверхностных состояний;
– вид и характер взаимодействия адсорбированных атомов и атомов сорбента;
– дефекты структуры поверхности;
– температура и т. д.

В свою очередь, от вида реконструкции зависят важнейшие характеристики процесса адсорбции. Например, поверхностная диффузия на порядки выше на реконструируемой поверхности, чем на нереконструируемой [9].

Типичные поверхностные дефекты обычно классифицируют в соответствии с их размерностями (рис. 3) [10—12]. К линейным дефектам относят

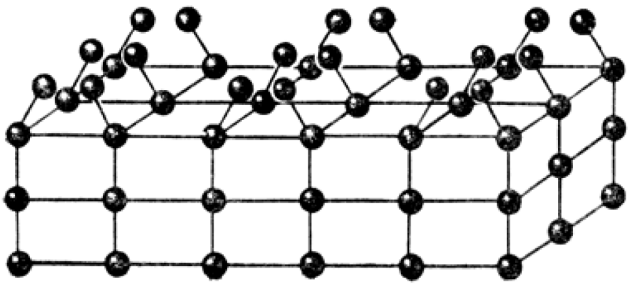


Рис. 2. Пример реконструкции поверхностного слоя атомов в Si с образованием димеров (перестройка 2 × 1) [8]

Fig. 2. Example of reconstruction of a surface atomic layer in Si with formation of dimers (2×1 restructuring) [8]

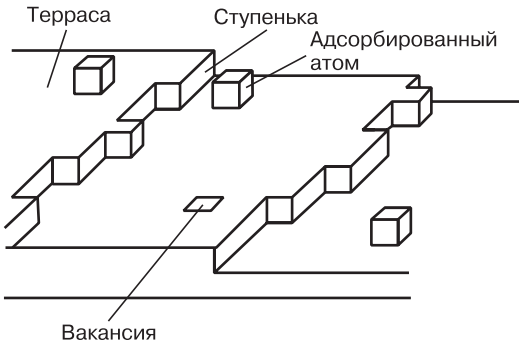


Рис. 3. Структурные дефекты поверхности подложки [10]
Fig. 3. Structural defects on substrate surface [10]

ступеньки, чаще моноатомной высоты, которые разделяют террасы, а также дислокации и границы доменов. К точечным дефектам относят адсорбированные атомы и вакансии на террасах, изломы, адсорбированные атомы и вакансии на ступенях, а также дефекты атомного замещения на поверхности полупроводниковых соединений. К трехмерным дефектам — включения, микродефекты, выделения второй фазы, микротрещины.

Чаще всего дефекты имеют электрический заряд и даже в малых концентрациях могут играть решающую роль во многих процессах на поверхности, таких как адсорбция, поверхностная диффузия, химические реакции и рост тонких пленок.

Таким образом, реальные поверхности подложек практически всегда имеют конечное значение шероховатости и покрытие из адсорбированных химических соединений, атомов и пылевидных частиц, реконструированную структуру поверхности и, следовательно, определенную плотность поверхностных состояний, различного вида объемные, линейные и точечные дефекты. Все это необходимо учитывать при создании архитектуры гетероструктур и организации технологического процесса их получения.

Формирование низкотемпературного буферного слоя

Рассмотрим осаждение кремния на кремний с использованием технологии молекулярно–лучевой эпитаксии. Процесс начинается с подготовки подложки — удаления «покрывала» из сорбированных химических элементов и упорядочения структурных дефектов. Для этого помещаемые в установку пластины подвергают термообработке, облучению ионами, отжигу и другим воздействиям. Эффективность указанных приемов очистки поверхности подложки контролируют различными инструментальными методами непосредственно в процессе очистки. Однако даже после такой интенсивной очистки поверхность подложки остается шероховатой из–за различного рода дефектов и частиц, покрытой примесями из–за вторичных загрязнений и реконструированной. Если не предпринимать специальных мер предосторожности, такие дефекты при эпитаксии будут обуславливать образование структурных дефектов в растущей пленке, типичные виды которых показаны на рис. 4 [13].

Бóльшая часть «оборванных» связей нейтрализована за счет реконструкции поверхности и закрепления на ней различного рода загрязнений на предварительной стадии (подготовки исходных пластин). Поэтому первичный процесс осаждения, например атомов кремния, идет по механизму физической адсорбции. Адсорбированные атомы диффундируют по поверхности к местам локализации структурных дефектов, имеющих свободные связи и (или) большие механические напряжения в местах их расположения. Это позволяет адсорбированным атомам образовывать ковалентные связи с атомами подложки и локализоваться преимущественно в области дефектов. Этот процесс на начальном этапе эпитаксии наиболее эффективно протекает при достаточно низких температурах (350—450 °С). Используя данный прием, можно предварительно заметно сгладить потенциальный рельеф и тем самым обеспечить более высокое качество поверхности для последующего роста эпитаксиальной пленки. Последний, как правило, протекает при более высоких температурах.

Рассмотрим проблему получения переходных слоев GeSi/Si с низким содержанием структурных дефектов, которые имеют важные практические приложения [14]. При создании гетероструктуры из двух разнородных материалов, отличающихся в первую очередь параметрами решетки и температурным коэффициентом расширения, неизбежно возникают дислокации несоответствия **(ДН)** и пронизывающие дислокации **(ПД)**. Первые определяют степень релаксации механических напряжений,

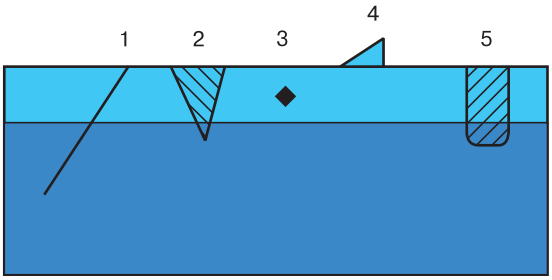


Рис. 4. Дефекты структуры в эпитаксиальном слое [13]:
1 — линейная дислокация, проросшая в эпитаксиальный слой; 2 — дефекты, зарождающиеся на примесных преципитатах, расположенных на поверхности подложки; 3 — примесные преципитаты, возникшие во время роста эпитаксиального слоя; 4 — бугорки на поверхности, возникающие из–за неудовлетворительных условий процесса или плохого исходного состояния поверхности; 5 — дефекты упаковки, проросшие в эпитаксиальный слой

Fig. 4. Structural defects in epitaxial layer [13]:
(1) linear dislocation propagating into the epitaxial layer; (2) defects forming on impurity precipitates located on the substrate surface; (3) precipitates forming during epitaxial layer growth; (4) surface hillocks forming due to wrong choice of process conditions or poor initial surface state; (5) stacking faults propagating into the epitaxial layer

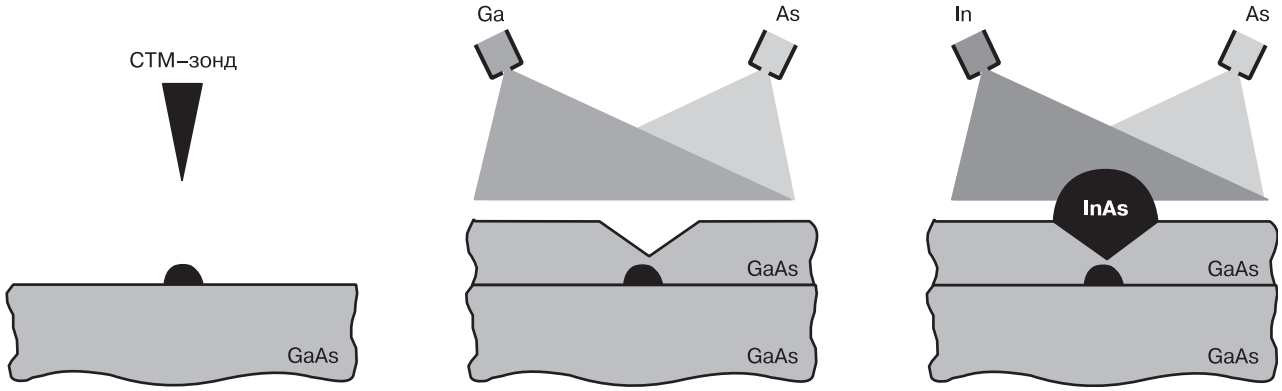


Рис. 5. Схема образования «зеркального» дефекта на поверхности эпитаксиальной пленки в области кластера примеси, нанесенной с зонда микроскопа [18]

Fig. 5. Schematic of «mirror» defect formation on epitaxial film surface in the vicinity of an impurity cluster applied from the microscope probe [18]

вторые по нормали к границе раздела выходят через толщу пленки на ее поверхность. Возникает задача: каким образом дать возможность релаксировать механическим напряжениям в растущей пленке и предотвратить образование ПД. Пути решения этой задачи всесторонне рассмотрены в работах [15, 16]. Отмечено, что в пленках $Ge_{0,3}Si_{0,7}$, выращенных при температуре 550 °C в стандартных условиях, плотность ПД составляет ~10^8—10^9 см$^{-2}$, что абсолютно неприемлемо при изготовлении приборов. В последние годы предложены различные варианты технологических приемов снижения плотности дислокаций в структурах GeSi/Si. Наиболее привлекательным из них является метод двухстадийного наращивания на подложку Si(001) сначала подстилающего слоя Si при низкой температуре (LT Si), а затем переходного слоя GeSi при более высоких температурах. В этом варианте были получены гетероструктуры с плотностью ПД не выше 10^5 см$^{-2}$ (d = 0,5 мкм).

При отработке технологии выращивания бездислокационных монокристаллов кремния обнаружено, что источники зарождения дислокаций, как правило, формируются на поверхности затравки и в ее объеме еще до начала выращивания монокристалла, а затем они размножаются в процессе роста [17]. Аналогичная ситуация возникает и в случае эпитаксиального роста пленок (см. рис. 4). Такими источниками могут быть дислокации в исходной подложке, различного рода дефекты на поверхности, агломерации примеси и другие дефекты, вызывающие большие колебания в потенциальном рельефе. Эти источники начинают работать как при повышении температуры, так и при увеличении толщины пленки в процессе роста за счет возрастающих механических напряжений. При определенных условиях образующиеся ДН могут формировать сетку дислокаций на границе раздела, что увеличивает вероятность аннигиляции ПД. Снижению плотности центров зарождения дислокаций способствуют тщательная очистка поверхности подложек перед эпитаксией, предотвращение вторичного загрязнения поверхности во время эпитаксии, наращивание при низких температурах подстилающего слоя.

Формирование буферного слоя переменного состава

Следует отметить, что применение низкотемпературного кремния в качестве подстилающего слоя не всегда позволяет решить проблему снижения плотности дислокаций и других дефектов в растущей пленке. Например, не блокируется образование дефектов на внешней поверхности эпитаксиальной пленки из–за дальнодействующего потенциала, которым обладают некоторые дефекты, присутствующие на поверхности подложки. На рис. 5 показана схема «искусственного» образования «зеркального» дефекта на растущей пленке и локальное образование на нем квантовой точки [18]. На первом этапе на поверхность подложки предварительно наносят дефекты в виде кластера загрязняющей примеси с острия зонда микроскопа. Затем поверхность заращивается пленкой из того же материала, из которого изготовлена подложка, в рассматриваемом случае это GaAs. «Зеркальный» дефект на внешней поверхности представляет собой углубление пирамидальной формы. Если эту процедуру используют для создания квантовых точек, то далее на структуру подают элементы соединения InAs, и за счет самоорганизации в углублениях проходит наращивание этих точек. По сути, дефекты выступают в качестве геттера для атомов примесей и центрами образования химического соединения. При создании структур с квантовыми точками образование «зеркальных» дефектов является положительным фактором. Однако в случае изготовления гетероструктур, используемых для электронных устройств, «зеркальные» дефекты будут играть отрицательную роль. Они оказывают влияние на шероховатость поверхности на гетерограницах, а также на размеры области коррелированного движения носителей заряда, заметно снижая их подвижность. Следует также иметь в виду

возможность превращения подобных дефектов в источник размножения дислокаций при возрастании механических напряжений с увеличением толщины эпитаксиальной пленки. Таким образом, для нейтрализации дефектов с большим дальнодействующим потенциалом требуются иные технологические приемы, но для этого необходимо знать их природу.

Другим ограничивающим фактором снижения плотности дислокаций в гетероструктуре за счет предварительного нанесения подстилающего слоя является конкуренция образования концентраторов напряжений. При умеренных различиях в параметрах решетки преимущественную роль в образовании дефектов структуры при эпитаксии играют «биографические» дефекты, находящиеся на подложке. В этом случае подстилающий слой сглаживает потенциальный рельеф поверхности подложки и, таким образом, существенно снижает плотность центров зарождения дислокаций. При более значимых различиях параметров решетки образование концентраторов напряжений начинает проходить и на поверхности растущей пленки, и в ее объеме. Такая ситуация, например, имеет место при выращивании раствора Ge_xSi_{1-x} при $x > 0{,}3$ [16]. Наносимый предварительно на подложку подстилающий слой в этом случае не может нейтрализовать рассматриваемые концентраторы напряжений. Поэтому целесообразно ввести еще один технологический прием нанесения пленки Ge_xSi_{1-x} (при $x > 0{,}3$) с поэтапно или непрерывно меняющимся составом — соотношением компонент, что в совокупности позволит получать структуры с допустимой плотностью ПД. Аналогично комбинация предварительного выращивания подстилающего слоя GaAs на подложке GaAs и последующего нанесения многослойной композиции, например, в виде сверхрешетки GaAs/AlAs, дает возможность создавать буферные слои с достаточно низкой плотностью дислокаций [19].

Заключение

Показана целесообразность введения в типовую модель гетероструктуры буферного слоя в виде подстилающего слоя (при малых различиях параметров решетки) или в виде композиции «подстилающий слой — переходной слой» с изменяющимся соотношением компонент или в виде сверхрешетки (при заметных различиях параметров). Это позволит оптимизировать механические напряжения и, следовательно, снизить плотность дислокаций.

Для решения проблемы оценки качества поверхности пластин непосредственно перед операцией эпитаксии можно предложить определение значения прихвата пластин при их контрольном сращивании.

Библиографический список

1. **Абгарян, К. К.** Типовая модель гетероструктуры для СВЧ–устройств / К. К. Абгарян, В. А. Харченко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2016. – Т. 19, № 1. – С. 47—53.
2. SEMI M1–0699. Specification for Polished Monocrystalline Silicon Wafers. URL: http://ams.semi.org/ebusiness/standards/SEMIStandardDetail.aspx?ProductID=211&DownloadID=1472 (дата обращения: 08.09.2016)
3. **Kharchenko, V. A.** Problems of reliability of electronic components / V. A. Kharchenko // Modern Electronic Materials. – 2015. – V. 1, iss. 3. – P. 88—92. DOI: 10.1016/j.moem.2016.03.002
4. **Суворов, А. Л.** Технологии структур КНИ / А. Л. Суворов, Б. Ю. Богданович, А. Г. Залужный, В. И. Графутин, В. В. Калугин, А. В. Нестерович, Е. П. Прокопьев, С. П. Тимошенков, Ю. А. Чаплыгин. – М. : МИЭТ, 2004. – 408 с.
5. **Tong, Q.–Y.** Semiconductor wafer bonding. Science and technology / Q.–Y. Tong, U. Gösele. – N. Y. : John Wiley & Sons, Inc., 1998. – 320 p.
6. **Зенгуил, Э.** Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М. : Мир, 1990. – 536 с.
7. Физика и химия поверхности. В 2 т. Кн. I. Физика поверхности / Под ред. Н. Т. Картеля, В. В. Лобанова. – Киев : Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины ; ООО «НПП «Интерсервис», 2015. – 588 с.
8. **Панкратов, С.** Поверхности твердых тел / С. Панкратов, В. Панов // Наука и жизнь. – 1986. – № 5, 6. URL: http://n-t.ru/nj/nz/1986/0501.htm
9. **Браун, О.** Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов / О. М. Браун, В. К. Медведев // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, вып. 4. – С. 631—666. DOI: 10.3367/UFNr.0157.198904c.0631
10. **Чернов, А. А.** Современная кристаллография. В 4 т. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецов, А. Н. Лабочев. – М. : Наука, 1980. – 401 с.
11. **Sugiura, H.** Growth of dislocation–free silicon films by molecular beam epitaxy (MBE) / H. Sugiura, M. Yamaguchi // J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – V. 19, iss.12. – P. 157—160. DOI: 10.1116/1.571096
12. **Бахрушин, В. Е.** Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций. Монография / В. Е. Бахрушин. – Запорожье: ЗИГИУ, 2001. – 248 с.
13. Эпитаксия из газовой фазы. URL: http://silicon3.narod.ru/epitgaz.htm
14. **Bolkhovityanov, Yu. B.** III–V compounds–on–Si: heterostructure fabrication, application and prospects / Yu. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov // The Open Nanoscience Journal. – 2009. – V. 2. – P. 20—33. DOI: 10.2174/1874140100903010020
15. **Болховитянов, Ю. Б.** Искусственные подложки GeSi для гетероэпитаксии – достижения и проблемы. Обзор / Ю. Б. Болховитянов, О. П. Пчеляков, Л. В. Соколов, С. И. Чикичев // Физика и техника полупроводников. – 2003. –Т. 37, № 5. – С. 513—538.
16. **Болховитянов, Ю. Б.** Возможности и основные принципы управления пластической релаксацией пленок GeSi/Si и Ge/Si ступенчато изменяемого состава. Обзор / Ю. Б. Болховитянов, А. К. Гутаковский, А. С. Дерябин, О. П. Пчеляков, Л. В. Соколов // ФТП. – 2008. – Т. 42, № 1. – С. 3—22.
17. **Дэш, У.** Рост бездислокационных монокристаллов кремния / У. Дэш // Успехи физических наук. – 1960. – Т. LXXII, вып. 3. – С. 495—520. DOI: 10.3367/UFNr.0072.196011d.0495
18. **Анищик, В. М.** Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок, Н. К. Толочко, В. М. Федосюк. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
19. Пат. 1771335 (РФ). Способ получения эпитаксиальных структур на основе арсенида галлия / А. А. Захаров, Г. Ф. Лымарь, М. Г. Нестерова, А. Е. Шубин, 2000.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 189—194.

Heterostructure buffer layers

V. A. Kharchenko[1]

Dorodnicyn Computing Centre, Federal Research Center «Computer Science and Control» of Russian Academy of Sciences,
40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

Abstract. The problem of choosing the architecture of buffer layers is considered. This is typical problem faced when standard models of different heterostructures with a controlled level of mechanical stresses and low defect density in the bulk and at the layer boundaries are developed. It has been shown that the abovementioned characteristics depend on the quality of the initial substrate surface. They are also dependent on the substrate preparation procedure for epitaxy and the composition of the buffer layers. We note that the quality of the substrate surface is most objectively estimated from the bonding strength of the spliced plates. It has been also shown that if the bonding strength is below 10^7 Pa (this is the most frequent experimental value), the substrate surface is characterized by noticeable roughness. There are different contaminating elements and chemical compounds, clusters and dust particles, structural defects of different dimensionality on the substrate surface. In addition the substrate surface is restructured so that the «broken» bonds are brought closer to each other. The effect of the real substrate surface structure and the compatibility of the materials on the quality of the epitaxial film has been demonstrated. The analysis provided in this work shows the feasibility of growing a preliminary low–temperature (LT) underlying layer on the substrate for small lattice mismatch. Additional transition layers with changing component ratios in the composition or in the form of superlattices are required for largely differing lattice parameters.

Keywords: heterostructures, buffer layer, substrate surface, structural defects, pollutions, restructuring, underlayers, intermediate layer

References

1. Abgaryan K. K., Kharchenko V. A. The standard model heterostructures for microwave devices. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2016, vol. 19, no. 1, pp. 47—53. (In Russ.)

2. SEMI M1–0699. Specification for Polished Monocrystalline Silicon Wafers. URL: http://ams.semi.org/ebusiness/standards/SEMIStandardDetail.aspx?ProductID=211&DownloadID=1472 (accessed: 08.09.2016)

3. Kharchenko V. A. Problems of reliability of electronic components. *Modern Electronic Materials*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 88—92. DOI: 10.1016/j.moem.2016.03.002

4. Suvorov A. L., Bogdanovich B. Yu., Zaluzhnyi A. G., Grafutin V. I., Kalugin V. V., Nesterovich A. V., Prokop'ev E. P., Timoshenkov S. P., Chaplygin Yu. A. *Tekhnologii struktur kremnii–na–izolyatore (KNI)* [Technologies of SOI structures]. Moscow: MIET, 2004. 408 p. (In Russ.)

5. Tong Q.–Y., Gösele U. *Semiconductor wafer bonding. Science and technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. p. 320

6. Zangwill A. *Physics at surfaces*. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 464 p. DOI: 10.1017/CBO9780511622564

7. *Fizika i khimiya poverkhnosti*. Kniga I. Fizika poverkhnosti [Physics and chemistry of the surface. Book I. Physics of surface]. Kiev: Institut khimii poverkhnosti im. A. A. Chuiko NAN Ukrainy; LLC «SPE «Interservis», 2015. 588 p. (In Russ.)

8. Pankratov C., Panov V. Surfaces of solids. *Nauka i zhizn'*, 1986, nos. 5, 6. URL: http://n-t.ru/nj/nz/1986/0501.htm (In Russ.)

9. Braun O. M., Medvedev V. K. Interaction between particles adsorbed on metal surfaces. *Sov. Phys. Usp.*, 1989, vol. 32, pp. 328—348. DOI: 10.1070/PU1989v032n04ABEH002700

10. Chernov A. A., Givargizov E. I., Bagdasarov Kh. S., Dem'yanets L. N., Kuznetsov V. A., Labochev A. N. *Sovremennaya kristallografiya*. V 4 t. T. 3: Obrazovanie kristallov [Modern crystallography. In 4 volumes. Vol. 3. Formation of crystals]. Moscow: Nauka, 1980. 401 p. (In Russ.)

11. Sugiura H., Yamaguchi M. Growth of dislocation–free silicon films by molecular beam epitaxy (MBE). *J. Vac. Sci. Technol.*, 1981, vol. 19, no. 12, pp. 157—160. DOI: 10.1116/1.571096

12. Bakhrushin V. E. *Poluchenie i fizicheskie svoistva slabolegirovannykh sloev mnogosloinykh kompozitsii* [Obtaining and physical properties of weakly doped layers of multilayer compositions]. Zaporozhye (UA): ZIGIU, 2001. 248 p. (In Russ.)

13. *Epitaksiya iz gazovoi fazy* [Epitaxy from the gas phase]. URL: http://silicon3.narod.ru/epitgaz.htm (In Russ.)

14. Bolkhovityanov Yu. B., Pchelyakov O. P. III–V compounds–on–Si: heterostructure fabrication, application and prospects. *The Open Nanoscience Journal*, 2009, vol. 2, pp. 20—33. DOI: 10.2174/1874140100903010020

15. Bolkhovityanov Yu. B., Pchelyakov O. P., Sokolov L. V., Chikichev S. I. Artificial GeSi substrates for heteroepitaxy: Achievements and problems. *Semiconductors*, 2003. vol. 37, no. 5, pp. 493—518. DOI: 10.1134/1.1575352

16. Bolkhovityanov Yu. B., Gutakovskii A. K., Deryabin A. S., Pchelyakov O. P., Sokolov L. V. Potentialities and basic principles of controlling the plastic relaxation of GeSi/Si and Ge/Si films with stepwise variation in the composition. *Semiconductors*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 1—20. DOI: 10.1007/s11453-008-1001-5

17. Dash W. C. Growth of silicon crystals free from dislocations. *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, iss. 4, pp. 459—465. DOI: 10.1063/1.1702390

18. Anishchik V. M., Borisenko V. E., Zhdanok S. A., Tolochko N. K., Fedosyuk V. M. *Nanomaterialy i nanotekhnologii* [Nanomaterials and nanotechnologies]. Minsk: Izd. tsentr BGU, 2008. 375 p. (In Russ.)

19. Patent 1771335 (RF). Sposob polucheniya epitaksial'nykh struktur na osnove arsenida galliya [Method for obtaining epitaxial structures based on gallium arsenide]. A. A. Zakharov, G. F. Lymar', M. G. Nesterova, A. E. Shubin, 2000. (In Russ.)

Vyacheslav A. Kharchenko[1] — Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher (vakh41@mail.ru)

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 195—203.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-195-203

УДК 621.318.12

НАНОРАЗМЕРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНЕТРОННЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ МУЛЬТИСЛОЕВ ИЗ Cr, Cu, Al, Ni НА СИТАЛЛЕ

© *2016 г.* А. П. Кузьменко, Нау Динт, А. Е. Кузько, Мьо Мин Тан, Тант Син Вин, А. И. Колпаков
Юго–Западный государственный университет,
ул. 50 лет Октября, д. 94, Курск, 305040, Россия

Представлены результаты наноразмерных исследований (методами атомно–силовой микроскопии и рентгенодифракционного анализа) одно–, двух– и трехслойных металлических нанопленок из Cr, Cu, Al и Ni, сформированных на керамической подложке из ситалла на магнетронной установке МВУ ТМ–Магна Т (НИИТМ, г. Зеленоград). Определены скорости роста и структура нанопленок при мощностях/токах, варьируемых от 200/0,7 до 800/2 Вт/А, и времени магнетронного распыления от 30 до 360 с с рабочим давлением Ar 0,5 Па. Предложен критерий оптимизации их качества по минимальным значениям средней и среднеквадратичной шероховатостей, которые определены по скану вертикального профиля (разрешение 20 пм) атомно–силового микроскопического изображения. Установлено, что размеры нанокластерных структур, образующих нанопленки, на режимах, когда шероховатости минимальны, обладали гранулометрическим распределением, близким к гауссовому. По атомно–силовым изображениям структуры нанопленок в виде как одиночного уступа, так и уступов, получаемых за разные интервалы времени, определены скорости роста нанопленок. Выявлено влияние режимов и параметров магнетронного распыления, а также составов мишеней из Cr, Cu, Al и Ni на размеры кластеров, из которых сформированы поверхности металлических нанопленок. Методами рентгенодифракционного анализа определены текстура и изменение межплоскостных расстояний в кристаллических решетках. Обоснованность предлагаемого критерия оптимизации, связывающего параметры нанесения нанослоев и их качество, подтверждена совпадением режимов магнетронного распыления, при которых достигается как минимум шероховатости, так и усредненное значение размера области когерентности, определенное из уравнения Дебая—Шеррера.

Ключевые слова: магнетронное распыление, магнетронные металлические нанопленки, шероховатость, критерий оптимизации качества поверхности

Введение

Несмотря на достаточно длительную историю (более 80 лет) с момента открытия и практического использования Ф. М. Пеннингом явления магнетронного разряда в скрещенных магнитных и электрических полях, оно не только не теряет актуальности, но все в большей степени становится востребованным. Это обусловлено нарастающими потребностями в миниатюризации электронной элементной базы, особенно с переходом от микро– к наноэлектронике. Качественно новые возможности в изучении как процессов магнетронного разряда, так и формируемых при магнетронном распылении **(МР)** пленочных структур открываются за счет активного развития аналитических методов исследования. Это создает реальные предпосылки для комплексного решения задач оптимизации режимов [1]:

$$K_\omega = \frac{\Delta m}{tP},$$

где K_ω — коэффициент энергетической эффективности распыления; Δm — масса распыленного катода; t — время процесса, P — мощность МР. Однако в таком критерии оказывается неучтенной самая значимая характеристика — качество магнетронных слоев.

Обобщенный анализ процессов в магнетронном разряде показал [2], что, помимо направленного движения атомов распыляемой мишени на подложку, в плазме, состоящей из ионов рабочего газа, первичных электронов и ионов атомов мишени, образуются атомные

Кузьменко Александр Павлович — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор Регионального центра нанотехнологий, e–mail: apk3527@mail.ru; **Нау Динт** — аспирант, e–mail: nawdinwm@gmail.com; **Кузько Андрей Евгеньевич** — кандидат физ.–мат. наук, доцент, заведующий кафедрой нанотехнологии и инженерной физики, e–mail: kuzko@mail.ru; **Мьо Мин Тан** — стажер, e–mail: tawywarthar@yandex.ru; **Тант Син Вин** — магистрант, e–mail: thantsinwin2014@gmail.com; **Колпаков Артем Игоревич** — студент, e–mail: artem.kolpakov.96@mail.ru.

кластеры [3]. Таким образом, уже в ходе самого разряда при МР пленочных слоев создаются условия для возникновения кластерных пучков, при последующем осаждении которых на подложку должны существенно изменяться характеристики создаваемых магнетронных слоев [4].

Вторым каналом, обуславливающим кластеризацию магнетронных нанопленок, очевидно, могут выступать физические явления на самой подложке [5, 6]. Согласно классическим представлениям, в качестве них могут выступать: послойный рост (Франка—ван дер Мерве), островковый рост (Вольмера—Вебера), рост трехмерных островков (Странски—Крастанова). Первый действует при сильном взаимодействии атомов пленки с подложкой и приводит к послойному росту пленки. При более сильном взаимодействии атомов внутри самой пленки доминирующим становится второй механизм. Трехмерные островки растут в условиях одинакового вклада первого и второго механизмов. В сложившихся представлениях в процессе формирования МР–нанопленок выделяют следующие стадии [7]:

– зародышеобразование и возникновение островков;
– коалесценцию островков;
– каналообразование;
– формообразование сплошной пленки.

Метод МР металлических слоев широко применяют в электронике. Он надежно зарекомендовал себя при нанесении металлов, используемых в электронике [8]: Cr, Cu, Al, Ni, а также их включений в состав так называемых резистивных сплавов. Каждый их этих переходных металлов выполняет, как правило, при совместном нанесении отдельную роль:

– Cr обеспечивает высокую адгезию с подложками для микросхем;
– Cu и Al образуют проводящие слои;
– Ni создает антикоррозионный и упрочняющий слой.

Изучение морфологических особенностей МР Cr–нанопленок толщиной от 5 до 114 нм на подложке из кварца показало [9], что они обладают характерной для металлов объемно–центрированной кубической решеткой, с постепенно увеличивающимся параметром решетки. При толщине 5—32 нм имеет место островковый, а при большей толщине начинается послойный рост нанопленки с эмпирической зависимостью удельного электрического сопротивления:

$$\rho = A\exp\left(-\frac{d}{B}\right) + C,$$

где d — толщина нанопленки; A, B, C — константы, которые для Cr составили $102 \cdot 10^{-6}$ Ом · м, 4,74 нм и $12{,}2 \cdot 10^{-6}$ Ом · м соответственно. На начальной стадии зарождения и роста МР–пленок из Cu на Si (100) при интенсивности МР в диапазоне 0,55—2,74 Вт/см^2 [10] установлено, что при высокой интенсивности МР отмечается усиление кристаллизации с низким удельным электрическим сопротивлением $1{,}86 \times \times 10^{-8}$ Ом · м. Согласно результатам атомно–силовой микроскопии **(АСМ)**, во всем диапазоне интенсивностей МР действует островковый механизм кластерного роста. Магнетронные алюминиевые пленки при осаждении в течение 3, 7, 9 и 15 с на подложки из Si(100), по данным АСМ, также характеризовались островковым механизмом роста. При этом размеры островков (диаметр и высота) возрастали. Измерения методом АСМ шероховатости по среднеквадратичным значениям площадей (R_{RMS}) пленок одинаковой толщины (400 нм) выявили ее рост при увеличении как давления Ar, так и мощности [11]. Однако модуль Юнга E и твердость при этом снижались, тогда как, согласно данным наноиндентирования, жесткость росла [12]. При исследовании поперечных сечений магнетронных нанопленок из ферромагнитного Ni методами рентгеновской дифрактометрии **(**рентгеновский фазовый анализ — **РФА**, рентгеноструктурный анализ — **РСА)** и сканирующей электронной микроскопии **(СЭМ)** было подтверждено формирование столбчатой кластерной структуры типа Ni(111) при давлениях Ar $P \approx 1{,}33 \div 0{,}3$ и Ni (200) при $P_{Ar} \approx \approx 0{,}13 \div 0{,}09$ Па [13]. Это было обусловлено уровнем миграции адсорбированных атомов, особенно в условиях термоактивации [13]. Наилучшая текстура пленок возникала при малом давлении Ar при температуре подложки $T_s \sim 550$ К [14].

Дополнительное уникальное достоинство метода МР заключено в возможности нанесения двух и более слоев разных металлов как в виде последовательно наносимых металлов, так и путем их одновременного распыления, например из двухкомпонентной мишени Cu—Ni. В результате в нанопленках Cu—Ni [15] при концентрации Cu 14—17 % (ат.) относительно Ni наряду с металлическими фазами обнаружены области окидов CuO, Cu_2O и NiO, отличающиеся повышенной пористостью и меньшими размерами кластера. Отмечено, что пленки Cu—Ni обладают повышенной электрохимической стабильностью и коррозионной стойкостью. Исследования двуслойной МР–пленки Cu/Cr методами СЭМ поперечного сечения и РФА подтвердили, что слой Cr толщиной 10 нм обеспечивает защиту медной пленки от окисления при нагревании вплоть до 450 °C [16]. Обнаружено, что отжиг (400 °C) сильно влияет на значение коэффициента температурного сопротивления бислойных пленок из NiCr, осажденных при разных мощностях МР (от 20 до 80 Вт) [17]. Экспериментально и теоретически доказано, что доминирующую роль в значение этого коэффициента вносят размеры кластера (~13—17 нм), из которых сформирована МР–пленка. Предложено брать расстояние между наносимыми микрорезистивными элементами равным размеру зерна, что снижало (до ≤2 %) зависимость этого коэффициента от температуры в диапазоне от 10 до 300 К [17]. Бислойная структура Cu(200) на подслое из Ni(200), осажденном на SiO_2/Si, была текстуриро-

вана [18]. Изменение отношения интенсивности линий $I(200)$ и $I(111)$ на рентгеновской дифрактограмме возрастало с ≈1,5 до ≈11,5 по мере утолщения никелевого подслоя с ~25 до ~360 нм. При этом шероховатость (σ^{Cu}) Cu(200) оставалась неизменной, составляя 2,5 нм. Известно, что шероховатость нанопленок при МР является интегральной характеристикой, в ней отражается влияние разных параметров. Так, с ростом T_s и P шероховатость заметно возрастает [18], тогда как с ростом P_{Ar} отмечено ее понижение [19]. По сути, только АСМ позволяет наиболее всесторонне определять шероховатость на наноразмерном уровне в традиционно используемых видах: R_{RMS}, R_q (среднеквадратичная) и R_a (средняя).

Ранее были изучены изменения наноструктур в нанопленках при нагреве на воздухе [20, 21] с помощью СЭМ, РФА, ИК–Фурье и рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света — **КРС**) и спектральной эллипсометрии МР–нанопленок Cu [20], Cr и Ni [21]. Ниже приведены результаты характеризации МР–нанопленочных слоев, включая мультислои (до трех), послойно наносимых из Cr, Cu, Al и Ni.

Образцы и методы исследований

Нанопленки Cr, Cu, Al и Ni наносили на подложки на малогабаритной вакуумной установке с магнетронным распылением МВУ ТМ–Магна Т с откачкой рабочей камеры не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Па. ИК–нагреватель на двух галогеновых лампах по 500 Вт обеспечивал нагрев подложки до 178 °С. Распыление проводили при рабочем давлении Ar (99,998 %) 0,5 Па с расходом 0,7 л/ч. В установке использовали 2 магнетрона (с индукцией магнитного поля 0,03—0,1 Тл), которые поочередно подключались к постоянному источнику с мощностью 3 кВт и током до 7 А. На распыляемую мишень подавали отрицательное напряжение до 650 В. Поджог магнетронного разряда возникал при 1200 В. При магнетронном разряде мощность/ток варьировали от 200/0,7 до 800/2 Вт/А.

Таблица 1

Параметры магнетронного распыления для одно–, двух– и трехслойных металлических нанопленок из Cr, Cu, Al, Ni

[Magnetron sputtering modes for single–, two– and three–layered Cr, Cu, Al and Ni metallic nanofilms]

Состав МР–пленки	Мощность МР, Вт	Время МР, с
Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Cu	200,300, 400	60, 120, 150, 180, 360
Al	600, 700, 800	60, 120, 180
Ni	200, 300, 400	30, 60, 150, 200, 300
Cu/Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Al/Cr	600, 700, 800	30, 60, 120, 180
Ni/Cr	200, 300, 400	30, 60, 120, 150
Ni/Cu/Cr	200, 300, 400	60, 120, 180
Ni/Al/Cr	600, 700, 800	30, 60, 120, 180

В работе использовали мишени ООО «ГИРМЕТ» (г. Москва) из Cr (99,99 %), Al(99,99 %), Ni (99,99 %), а также катодную медь марки МООК с чистотой 99,99649 производства АО «Уралэлектромедь» (Россия, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма). Мишени в форме диска имели следующие размеры: диаметр — 100 мм, толщина — 6 мм. Предварительно все подложки для МР подвергали ионной очистке в течение 120 с (с ионным током 200—300 мА). Подложками служили пластины из ситалла (Сб–50–1 с составом: SiO_2 — 60,5, Al_2O_3 — 13,5, CaO — 8,5, MgO — 7,5, TiO_2 — 10,5 %) размером 15×15 мм^2. При МР подложки совершали планетарное движение вокруг своей оси и вокруг оси привода вращения со скоростью 10 до 50 об/мин.

По аналогии с работами [20, 21] полученные МР мультислои были охарактеризованы методами РФА (рентгеновский дифрактометр GBC EMMA, 60 кВ, 80 мА, CuK_α, диапазон угла 2θ от 30 до 150°) и АСМ (AistNT SmartSPM, по Z–координате 20 пм).

Выполнены комплексные исследования механизмов структурирования последовательно в одно–, двух– и трехслойных нанопленках в зависимости от режимов МР [22], включая не менее 3 значений мощности и времени (табл. 1).

Первым всегда наносили адгезивный слой из Cr, затем проводящий слой из Cu или Al и, наконец, защитную пленку из Ni. Толщины всех слоев варьировали в зависимости от времени или мощности распыления мишени. По результатам исследований каждого вновь нанесенного МР–слоя последовательно определяли параметры и режимы, при которых поверхность нанослоя не содержала пор и приобретала наименьшую шероховатость. Анализировали как среднюю R_a, так и среднеквадратичную величину R_{RMS} (R_q) шероховатости. Фактически, в отличие от работы [1], устанавливали режим МР, при котором формируемые нанопленки удовлетворяли условиям: $R_a = \min\{R_{ai}\}$ и/или $R_q \to \min\{R_{qi}\}$, где $i = 1, 2, 3, \ldots, N$ изменяется по числу изучаемых режимов. Так, например, для нанопленки из Cr для R_{ai} и R_{qi} $N = 6$, согласно табл. 2. Расчеты значений шероховатостей проводили по типовым уравнениям для расчетов средних и среднеквадратичных значений:

$$R_a = \frac{1}{N}\sum R_i, \quad (1)$$

$$R_q = \frac{1}{N^2}\left[\sum\left(R_a - R_i\right)^2\right]^{1/2}, \quad (2)$$

с суммированием по $i = 1, 2, 3, \ldots, N$. Здесь R_i — изменение высоты наноструктур по Z–координате, определенное по профилограме АСМ–изображения (рис. 1). Отметим, что величины R_a и R_q по абсолют-

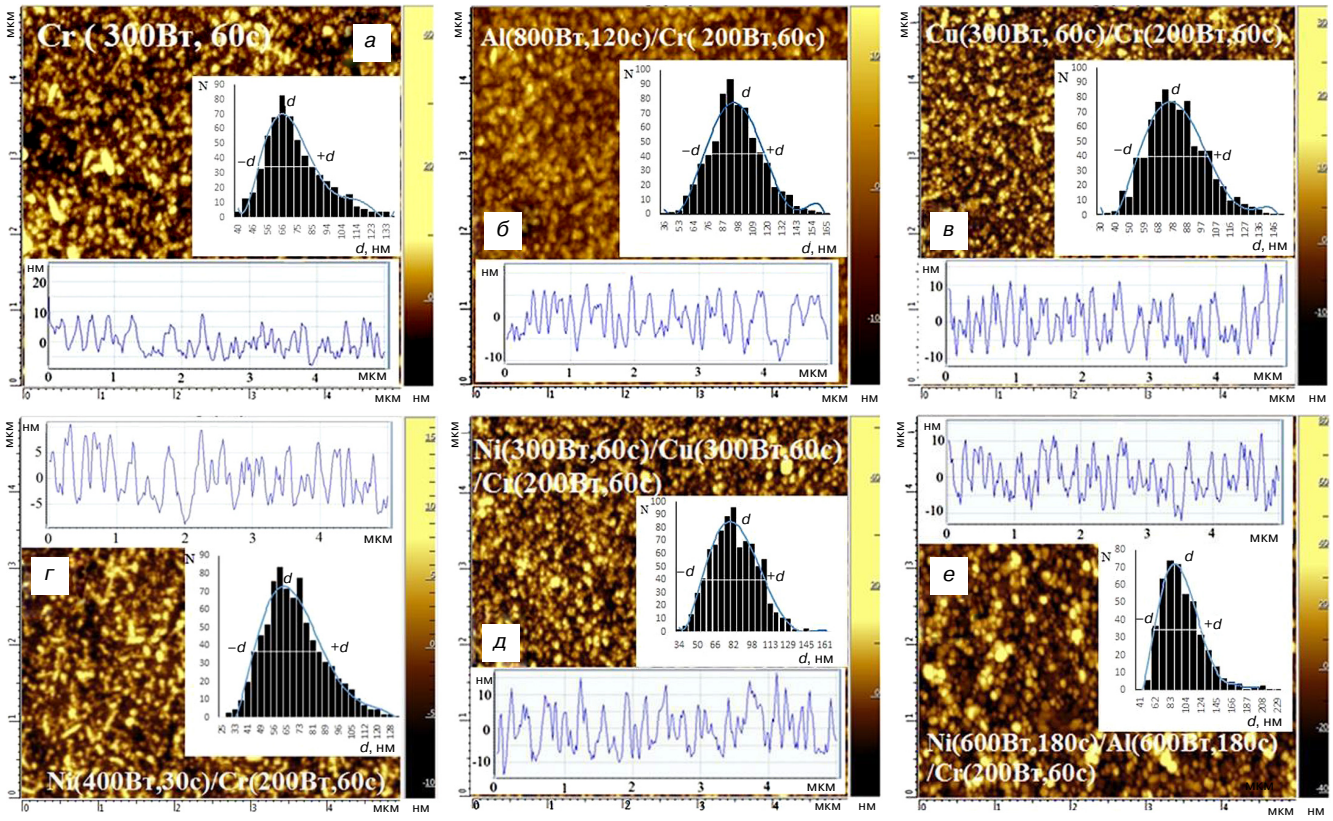


Рис. 1. АСМ–изображения одно– (*а*), двух– (*б—г*) и трехслойной (*д*, *е*) металлической магнетронной нанопленки: *а* — Cr(300 Вт, 60 с); *б—г* — Al(800 Вт, 120 с)/Cr(200 Вт, 60 с); *д—е* — Ni(600 Вт, 180 с)/Al(600 Вт, 180 с)/Cr(200 Вт, 60 с). Вставки — соответствующее гранулометрическое латеральное распределение по размерам и профиль по *Z*–координате

Fig. 1. AFM images of (*a*) single–, (*б—г*) two– and (*д* and *e*) three–layered Cr, Cu, Al and Ni metallic nanofilms: (*a*) Cr(300 W, 60 s); (*б—г*) Al(800 W, 120 s)/Cr(200 W, 60 s); (*д—е*) — Ni(600 W, 180 s)/Al(600 W, 180 s)/Cr(200 W, 60 s). Insets: respective lateral grain size distribution and *Z*–profile

ной величине не превышали 10 нм и всегда лежали внутри диапазона латеральных размеров $d \pm \Delta d$, который отмечен на гранулометрическом распределении (см. рис. 1). Гранулометрическое распределение по латеральным размерам на представленных АСМ–изображениях оказалось наиболее близким к нормальному гауссовому только для режимов, дающих минимальные значения R_a и R_q.

На рис. 2 представлено характерное изображение ступени МР–нанопленки из Cr на подложке из ситалла (200 Вт, 60 с, $P_{Ar} = 0{,}5$ Па). При этих параметрах МР в нанопленке, по данным АСМ, не возникали поры (см. рис. 2, *а*), а минимальное значение шероховатости, судя по профилю изменений высоты вдоль *Z*–координаты, не превышало ~10 нм (см. рис. 2, *а*, вставка). Высота ступени составила $h = 48$ нм. Скорость роста на этих режимах — $V_{Cr} = h/t = 0{,}8$ нм/с. Аналогичным образом были определены скорости роста нанопленок при МР для всех используемых мишеней из Cu, Al и Ni. На режимах, отобранных по критерию R_q, $R_a \to \min$, скорость роста нанопленок из Ni V_{Ni} была близкой к скорости V_{Cr}, тогда как для Al $V_{Al} = 1{,}5$ нм/с, а для Cu $V_{Cu} = 3$ нм/с. Полученное значение скорости роста толщины нанослоя Cr подтверждено и ее зависимостью $V_{Cr}(t)$, приведенной на рис. 2, *б*, из которой значение $V_{Cr}(t)$ также оказалось близкой к 0,8 нм/с. При этом использовали контакт-

Таблица 2

Составы металлических нанопленок на разных режимах магнетронного распылениях рассчитанными значениями шероховатостей R_a и R_q [Metallic nanofilm compositions for different magnetron sputtering modes with calculated roughness R_a and R_q]

Пленка	Режимы (*P*, Вт, *t*, с)	R_a, нм	R_q, нм
1	2	3	4
Однослойные металлические нанопленки			
Cr	Cr(200, 60)	1,83	0,11
	Cr(200, 120)	4,34	0,22
	Cr(200, 180)	2,77	0,14
	Cr(300, 60)	2,96	0,14
	Cr(400, 60)	2,79	0,11
Ni	Ni(200, 150)	1,92	0,14
	Ni(300, 60)	3,26	0,14
	Ni(300, 120)	3,20	0,11
	Ni(300, 150)	5,56	0,19
	Ni(300, 240)	2,23	0,12
	Ni(400, 150)	3,78	0,23

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Al	Al(600, 60)	4,19	0,21
	Al(600, 120)	2,88	0,15
	Al(600, 180)	2,44	0,14
	Al(700, 60)	3,72	0,22
	Al(700, 120)	2,05	0,12
	Al(700, 180)	2,65	0,15
	Al(800, 60)	2,63	0,13
Cu	Cu(200, 360)	10,54	0,42
	Cu(300, 150)	4,49	0,26
	Cu(300, 180)	9,74	0,48
	Cu(300, 360)	10,51	0,53
	Cu(400, 360)	10,94	0,49
Двухслойные металлические нанопленки			
Ni/Cr	Ni(200, 150)/Cr(200, 60)	3,10	0,12
	Ni(300, 150)/Cr(200, 60)	2,90	0,15
	Ni(400, 30)/Cr(200, 60)	2,47	0,13
	Ni(400,60)/Cr(200,60)	3,80	0,17
	Ni(400, 120)/Cr(200, 60)	3,10	0,16
	Ni(400, 150)/Cr(200, 60)	3,66	0,15
Al/Cr	Al(600, 30)/Cr(200, 60)	4,55	0,21
	Al(600, 60/Cr(200, 60)/	3,63	0,19
	Al(600, 120)/Cr (200, 60)	4,25	0,19
	Al(600, 180)/Cr(200, 60)	3,63	0,21
	Al(700, 120)/Cr(200, 60)	3,22	0,20
	Al(800, 120)/Cr(200, 60)	3,47	0,14
Cu/Cr	Cu(200, 60)/Cr(200, 60)	7,87	0,39
	Cu(300, 60)/Cr(200, 60)	4,66	0,22
	Cu(300, 120)/Cr(200, 60)	5,35	0,22
	Cu(400, 60)/Cr(200, 60)	4,86	0,25
Трехслойные металлические нанопленки			
Ni/Cu/Cr	Ni(200, 60)/Cu(200, 60)/Cr(200, 60)	2,61	0,14
	Ni(300, 60)/Cu(300, 60)/Cr(200, 60)	4,44	0,22
	Ni(400, 60)/Cu(400, 60)/Cr(200, 60)	4,75	0,28
	Ni(300, 120)/Cu(300, 120)/Cr(200, 60)	2,47	0,14
	Ni(300, 180)/Cu(300, 180)/Cr(200, 60)	6,52	0,32
Ni/Al/Cr	Ni(600, 120)/Al(600, 120)/Cr(200, 60)	4,78	0,21
	Ni(700, 120)/Al(700, 120)/Cr(200, 60)	5,73	0,31
	Ni(800, 120)/Al(800, 120)/Cr(200, 60)	4,95	0,28
	Ni(600, 30)/Al(600, 30)/Cr(200, 60)	5,19	0,19
	Ni(600, 60)/Al(600, 60)/Cr(200, 60)	4,04	0,21
	Ni(600, 180)/Al(600, 180)/Cr(200, 60)	7,14	0,41

ный режим АСМ, когда чувствительность измерений вдоль Z–координаты составляет 20 пм.

Результаты исследований и их обсуждение

По профилограммам АСМ–изображений одно–, двух– и трехслойных нанопленок МР–мишеней из Cr, Cu, Al, Ni (см. табл. 1 и рис. 1) были рассчитаны значения R_a и R_q на всех режимах. Полученные значения шероховатостей приведены в табл. 2. Установлены режимы, когда шероховатости имели минимальные значения. Так, для МР однослойной нанопленки из Cr, выполняющей адгезивные функции, значения R_a/R_q составили ~2,9/0,14 нм, Cu — 4,49/0,26 нм, Al — 2,05/0,12 нм, Ni — 1,92/0,14 нм соответственно. Второй слой МР из Cu, Al, Ni осаждали на Cr нанопленку с минимизированными R_a и R_q. При изменении режимов МР минимальные значения R_a/R_q для двухслойных нанопленок составили: Cu/Cr — 4,66/0,22, Al/Cr — 3,22/0,2 и Ni/Cr — 2,47/0,13 нм соответственно. Для трехслойных нанопленок Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr — 2,47/0,14 и 4,04/0,21 нм соответственно. Отметим, что рассчитанные таким образом R_a и R_q согласуются, в частности, с данными

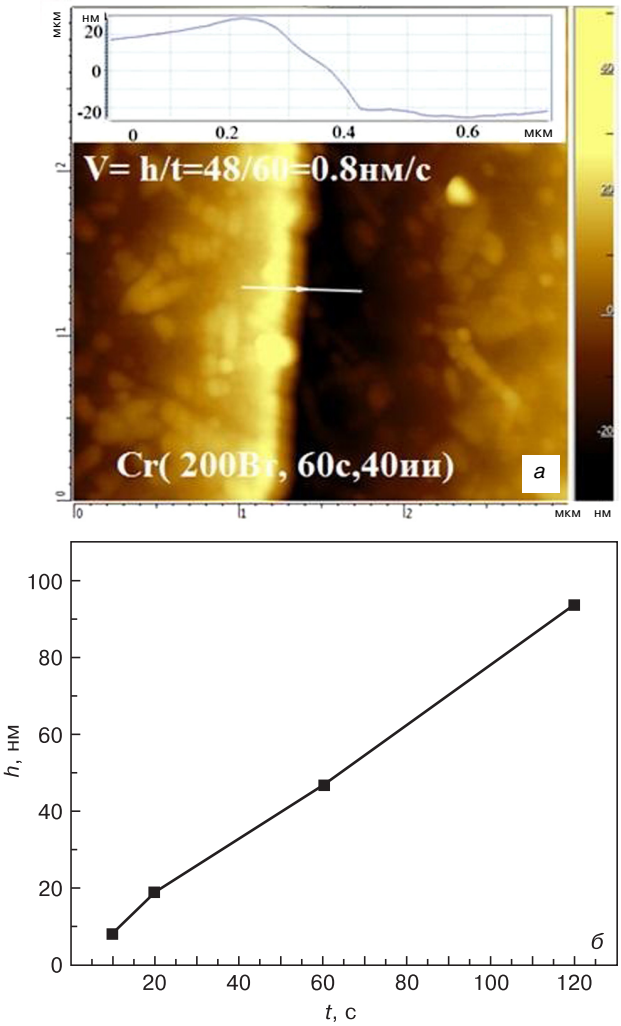


Рис. 2. Определение скорости роста хромовой МР–нанопленки:
а — по ступеньке нанопленки; *б* — по зависимости роста толщины нанопленки от времени МР.
Вставка — профиль изменения высоты вдоль *Z*–координаты

Fig. 2. Magnetron sputtered chromium film growth rate measurement:
(*а*) by nanofilm step, (*б*) by nanofilm thickness vs magnetron sputtering time.
Inset: film thickness in the Z coordinate

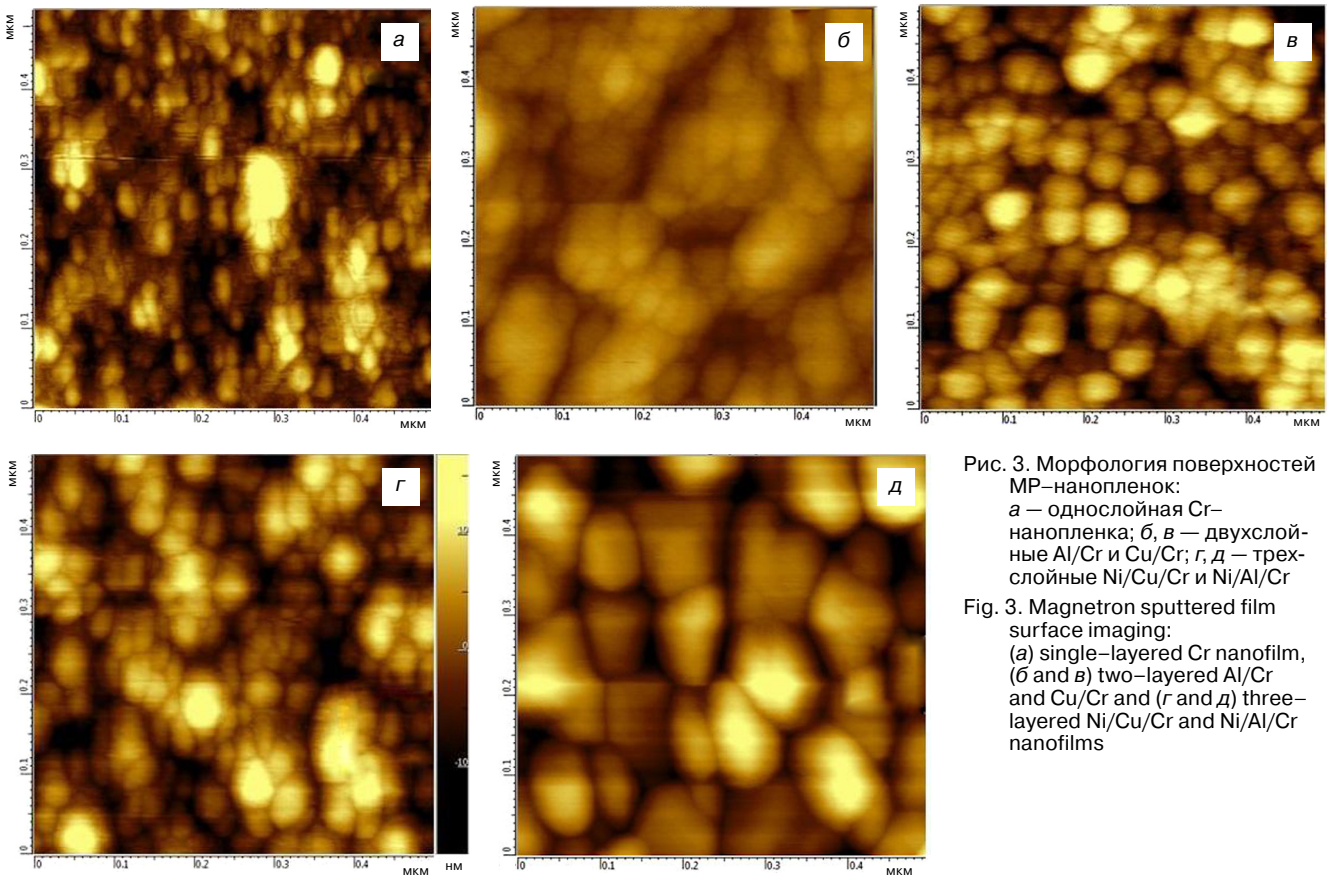


Рис. 3. Морфология поверхностей МР–нанопленок: *а* — однослойная Cr–нанопленка; *б*, *в* — двухслойные Al/Cr и Cu/Cr; *г*, *д* — трехслойные Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr

Fig. 3. Magnetron sputtered film surface imaging: (*а*) single–layered Cr nanofilm, (*б* and *в*) two–layered Al/Cr and Cu/Cr and (*г* and *д*) three–layered Ni/Cu/Cr and Ni/Al/Cr nanofilms

работы [17], где их определение проводили по другим методикам, основанным на анализе изменений латеральных размеров АСМ–изображений.

Для образцов с МР–нанопленками, обладающими наименьшими шероховатостями, был проведен АСМ–анализ морфологии их поверхности по сканам размером $0{,}5 \times 0{,}5$ мкм^2 (рис. 3). Нижний адгезионный нанослой из Cr представлен наночастицами вытянутой формы диаметром до 20 нм и в 2 раза большей длиной, которые объединены в кластеры размером более 100 нм (см. рис. 3, *а*).

Следующий проводящий нанослой из Cu или Al имел явно выраженную кластерную структуру с размерами более 100 нм для Al и в пределах 50 нм для Cu. Кластерные структуры сформированы из наночастиц с минимальным диаметром ~10 нм. В первом случае (Al) форма наночастиц несколько отличалась от сферической (см. рис. 3, *б*), тогда как для Cu наночастицы были сферическими (см. рис. 3, *в*). В трехслойных нанопленках Ni/Cu/Cr следует отметить явное формирование кластеров размером до 100 нм, которые построены из сферических наночастиц с минимальным диаметром 20 нм (см. рис. 3, *г*). Несколько иной характер формирования необходим для трехслойной нанопленки Ni/Al/Cr. На режиме с минимальными шероховатостями R_a и R_q наночастицы имеют эллипсоидальную форму и размер по «малой» оси от 20 до 50 нм, а по «большой» оси от 50 до 150 нм. С ростом интенсивности и времени МР форма поверхности менялась: появлялись правильные геометрические фигуры с гранями от 4 до 6 сторон (см. рис. 3, *д*).

На рентгеновских дифрактограммах образцов МР–нанопленок в зависимости от числа слоев и состава распыляемых мишеней (рис. 4), наряду со спектром от ситалловой подложки можно видеть структурные изменения в зависимости от режимов. Это проявляется в изменениях интенсивности линий и заметном сдвиге по углу 2θ, а также уширении некоторых из них. Одновременное существование рефлексов от кристаллографических плоскостей (111) и (200) для Cu, Al, Ni с гранецентрированной, а также (110) и (200) для Cr с объемно центрированной кубической решеткой **(ГЦК** и **ОЦК)** на дифрактограммах свидетельствовало о поликристалличности нанопленок. По изменениям интенсивностей $I(111)$, $I(110)$ и $I(200)$ был рассчитан коэффициент текстуры нанопленок вдоль выделенных плоскостей в соответствии с общим уравнением

$$T = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)}, \qquad (3)$$

где (hkl) — индексы Миллера, определяющие тип кристаллической структуры, а суммирование ведется по всем возникающим рефлексам. В качестве примера в табл. 3 представлены рассчитанные по формуле (3) коэффициенты текстуры для некоторых нанопленок, обладающих минимальными шероховатостями R_a и R_q (см. табл. 2). Обращает на себя внимание высокая текстурированность двух-

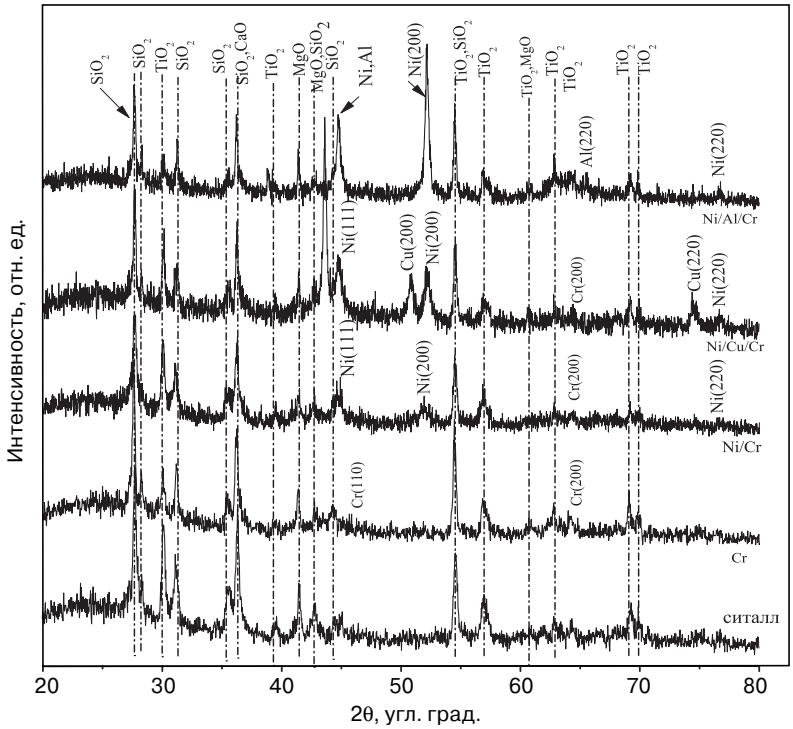


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы магнетронных мультислойных нанопленок с минимальной шероховатостью

Fig. 4. *X*–ray diffraction patterns of magnetron mutilayered nanofilms with lowest roughness

Таблица 3

Расчетные размеры областей когерентного рассеяния (*L*), коэффициента текстуры (*T*) и изменений межплоскостных расстояний (Δ*a*) для одно–, двух– и трехслойных нанопленок

[Theoretical *X*–ray coherence region (*L*), texture coefficient (*T*) and plane distance change (Δ*a*) for single–, two– and three–layered nanofilms]

Состав пленки	*L*, нм		*T*	Δ*a*, %	
	(200)	(111)		(200)	(111)
Cr	11	7 (110)	0,5 (*I*(200)/*I*(110))	–0,2	–0,04(110)
Ni/Cr	8	10	1,2	0,06	0,2
Ni/Cu/Cr	7	6	0,7	–0,06	–0,25
Ni/Al/Cr	5	8	0,7	–0,57	0,29

слойной нанопленки Ni/Cr с T = 1,2, что может быть вызвано различием кристаллических структур Ni и Cr: ГЦК и ОЦК соответственно.

Также в табл. 3 представлены рассчитанные из уравнения Дебая—Шеррера

$$L = \frac{0{,}9\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (4)$$

размеры областей когерентного рассеяния **(ОКР)** для образцов с минимальной шероховатостью. Здесь β — ширина пика на половине высоты; λ — длина волны рентгеновского излучения CuK_α λ_{Cu} = 0,1541 нм; θ — угол Брегга. Можно отметить, что наибольшее значение L оказалось у адгезивной нанопленки из Cr (15 нм) на линии I(110), а наименьшее — у трехслойных нанопленок из Ni/Cu/Cr и Ni/Al/Cr для I(111) и I(200) — 5—6 нм (см. рис. 4).

Наблюдаемое отклонение рефлексов по углам θ (см. рис. 4) по сравнению с их эталонными значениями из базы данных ICDD позволяет оценить величину и знак возникающих в нанопленке деформаций. Для одно–, двух– и трехслойных нанопленок из рассчитанных по данным РФА и формуле Вульфа—Брегга: $2a(hkl)\sin\theta = \lambda$ межплоскостных расстояний вычитали их эталонные значения a_0 и далее определяли относительные изменения в процентах: $[(a\,(hkl) - a_0(hkl))/a_0(hkl)] \cdot 100\,\%$. Результаты расчетов приведены в табл. 3. Судя по относительным отклонениям Δ*a* (см. табл. 3) при формировании мультислойных нанопленок имеют место как сжимающие (Δ*a* < 0), так и растягивающие (Δ*a* > 0) деформации, что и обуславливает возникновение у них текстуры.

На рис. 5 представлены рассчитанные также по уравнению Дебая—Шеррера размеры ОКР для однослойных нанопле-

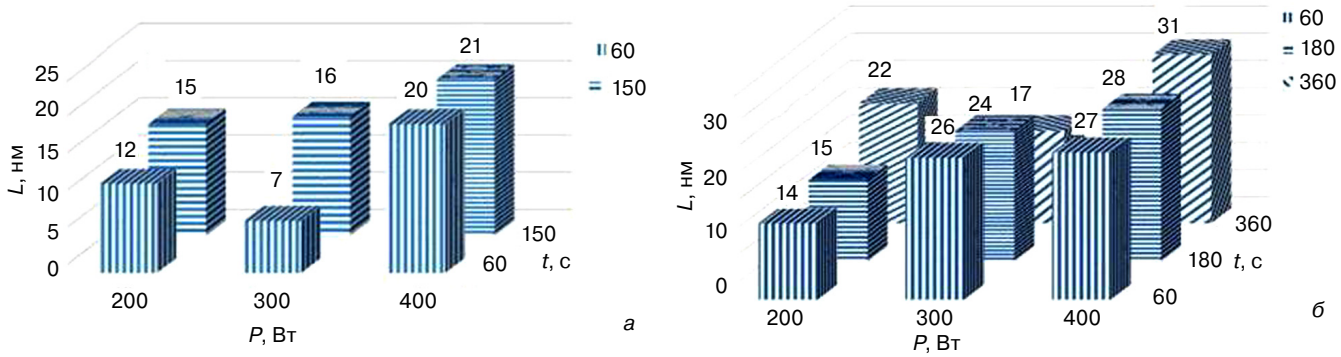


Рис. 5. Изменение расчетных размеров области когерентности (согласно формуле (4)) для однослойных нанопленок из Ni (*а*) и Cu (*б*) при МР на разных режимах

Fig. 5. Change in theoretical *X*–ray coherence region size (as per Eq. (4)) for single–layered (*a*) Ni and (*б*) Cr nanofilms for different magnetron sputtering modes

нок из Ni и Cu в зависимости от режимов: при P = = 200, 300 и 400 Вт и t = 60 и 150 с для Ni и t = 60, 180 и 360 с для Cu. Так, для нанопленки из Ni, размер ОКР, усредненный по всем режимам (см. рис. 5, *а*), составил ~15 нм. Если учесть, что величина L характеризует гомогенность структуры, то режим МР Ni(200 Вт, 150 с), ранее определенный как режим с минимальными шероховатостями R_a и R_q (см. табл. 2), действительно можно считать оптимизированным. Аналогичный анализ для однослойной нанопленки из Cu показал, что L ~ 23 нм, что практически совпало с размером ОКР, возникающей на режиме Cu(300 Вт, 150 с), при котором R_a и R_q были минимизированными (см. табл. 2).

Заключение

Для мультислойных металлических нанопленок из Cr, Cu, Al и Ni на подложке из ситалла, полученных при разных параметрах и режимах МР–предложен критерий оптимизации их качества по минимальным значениям средней и среднеквадратичной шероховатостей. Показано, что размеры структур, образующих нанопленки, на режимах, когда они обладают минимальной шероховатостью, и имеют распределение, близкое к гауссовому. По АСМ–изображениям структуры нанопленок с высокой точностью определены скорости их роста как по одиночному уступу, так и по уступам, полученным за разные интервалы времени. Выявлено влияние режимов и параметров МР и составов мишеней из Cr, Cu, Al, Ni на размеры кластеров, из которых сформированы нанопленки. Определены текстура и изменения параметров кристаллической решетки. Подтверждена обоснованность выбора критерия оптимизации по совпадению режимов МР, при которых достигаются, как минимум, шероховатости, так и усредненное значение размеров ОКР.

Библиографический список

1. **Рогов, А. В.** Факторы, определяющие эффективность магнетронного распыления. Критерии оптимизации / А. В. Рогов, Ю. В. Капустин, Ю. В. Мартыненко // Журн. тех. физики. – 2015. – Т. 85, вып. 2. – С. 126—134.

2. **Каштанов, П. В.** Магнетронная плазма и наотехнология / П. В. Каштанов, Б. М. Смирнов, Р. Хипплер // Успехи физ. наук. – 2007. – Т. 177, № 5. – С. 473—510. DOI: 10.3367/UFNr.0177.200705a.0473

3. **Smirnov, B. M.** Formation of clusters through generation of free atoms / B. M. Smirnov, I Shyjumon., R. Hippler // Phys. Scr. – 2006. – V. 73, N 3. – P. 288—295. DOI: 10.1088/0031-8949/73/3/009

4. **Manova, D.** Thin film deposition using energetic ions / D. Manova, J. W. Gerlach, S. Mändl // Materials. – 2010. – V. 3, N 8. – P. 4109—4141. DOI: 10.3390/ma3084109

5. **Кукушкин, С. А.** Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083—1116. DOI: 10.3367/UFNr.0168.199810b.1083

6. **Ekpe, S. D.** Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate / S. D. Ekpe, S. K. Dew // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – V. 21, iss. 2. – P. 476—483. DOI: 10.1116/1.1554971

7. **Xie, L.** Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition / L. Xie, P. Brault, J.–M. Bauchire, A.–L. Thomann, L. Bedra // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47, N 22. – P. 224004(1–36). DOI: 10.1088/0022-3727/47/22/224004

8. **Асеев, А. Л.** Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / А. Л. Асеев // Вестник Российской Академии Наук. – 2006. – № 76, вып. 7. – С. 603—611.

9. **Lin, J.–P.** Structural, optical and electrical properties of chromium thin films prepared by magnetron sputtering / J.–P. Lin, L.–M. Lin, G.–Q. Guan, Y.–W. Wu, F.–Ch. Lai // Acta Photonica Sinica. – 2012. – V. 41, N 8. – P. 922—926. DOI: 10.3788/gzxb20124108.0922

10. **Le, M.–T.** Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering / M.–T. Le, Y.–U. Sohn, J.–W. Lim, G.–S. Choi // Materials Transactions. – 2010. – V. 51, N 1. – P. 116—120. DOI: 10.2320/matertrans.M2009183

11. **Persson, B. N. J.** On the fractal dimension of rough surfaces / B. N. J. Persson // Tribol. Lett. – 2014. – V. 54, iss. 1. – P. 99—106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4

12. **Muralidhar, S. M.** Studies on nanostructure aluminium thin film coatings deposited using DC magnetron sputtering process / S. M. Muralidhar, G. Vijaya, M. S. Krupashankara, B. K. Sridhara, T. N. Shridhar // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 149, N 1. – P. 012071. DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012071

13. **Priyadarshini, B. G.** Structural and morphological investigations on DC–magnetron–sputtered nickel films deposited on Si (100) / B. G. Priyadarshini, S. Aich, M. Chakraborty // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46, N 9. – P. 2860—2873. DOI: 10.1007/s10853-010-5160-6

14. **Джумалиев, А. С.** Формирование текстурированных пленок Ni(200) и Ni(111) методом магнетронного распыления / А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин, Ю. А. Филимонов // Журн. техн. физики. – 2016. – Т. 86, вып. 6. – С. 126—131.

15. **Burgstaller, W.** Copper–nickel oxide thin film library reactively co–sputtered from a metallic sectioned cathode / W. Burgstaller, M. Hafner, M. Voith, A. I. Mardare, A. W. Hassel // J. Mater. Res. – 2014. – V. 29, iss. 1. – P. 148—157. DOI: 10.1557/jmr.2013.336

16. **Burinskas, S.** Synthesis of Cu/Cr multilayer thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering / S. Burinskas, J. Dudonis // Materials science. – 2009. – V. 15, N 3. – P. 220—223.

17. **Bizhou, Shen.** Morphology structure and electrical properties of NiCr thin film grown on the substrate of silicon prepared by magnetron sputtering / Bizhou Shen, Liping Peng, Xuemin Wang, Jianjun Wei, Weidong Wu // J. Wuhan Univ. of Technology–Mater. Sci. Ed. – 2015. – V. 30, iss. 2. – P. 380—385. DOI: 10.1007/s11595-015-1156-z

18. **Джумалиев, А. С.** Магнетронное осаждение тонких пленок Cu(200) на подложки Ni(200)/SiO_2/Si / А. С. Джумалиев, Ю. В. Никулин, Ю. А. Филимонов // Журн. тех. физики. – 2014. – Т. 84, вып. 7. – С. 152—155.

19. **Jing, Xu.** The influence of sputtering argon pressure on LaB_6 films characetristics / Jing Xu, Guang Hui Min, Hua Shun Yu, Jing Li // Adv. Mater. Res. – 2011. – V. 287–290. – P. 2244—2247. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.2244

20. **Кузьменко, А. П.** Температурные изменения структуры магнетронных медных пленок на ситалловой подложке / А. П. Кузьменко, Нау Динт, Мьо Мин Тан // Изв. Юго–Западного гос. ун–та. Сер. техника и технологии. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 60—71.

21. **Кузьменко, А. П.** Процессы деградации при нагревании на воздухе в магнетронных нанопленках Ni и Cr / А. П. Кузьменко, А. Е. Кузько, Нау Динт, Мьо Мин Тан, Р. Т. Кануков // Изв. Юго–Западного гос. ун–та. Сер. техника и технологии. – 2016. – Т. 19, № 2. – С. 153—165.

22. **Liu, Y. H.** Deposition of multicomponent metallic glass films by single–target magnetron sputtering / Y. H. Liu, T. Fujita, A. Hirata, S. Li, H. W. Liu, W. Zhang, A. Inoue, M. W. Chen // Intermetallies. – 2012. – V. 21, iss. 1. – P. 105—114. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.10.007

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках базовой части государственного задания № 16.2814.2017/ПЧ (Проект № 39.13).

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 195—203.

Nanoscale characterization of Cr, Cu, Al and Ni metallic magnetron nanofilm multilayers on sitall

A. P. Kuzmenko[1], Naw Dint[1], A. E. Kuzko[1], Myo Min Than[1], Thant Sin Win[1], A. I. Kolpakov[1]

[1]***Southwest State University,*** *94 50 let Oktyabrya Str., Kursk 305040, Russia*

Abstract. Results of nanoscale study (by atomic force microscopy and X–ray diffraction) of single–, two– and three–layered Cr, Cu, Al and Ni metallic nanofilms formed on a ceramic sital substrate on MVU TM–Magna T magnetron equipment (NIITM, Zelenograd) have been reported. The growth rates and the structure of the nanofilms were determined while varying of power/current ratio from 200/0.7 to 800/2 Wt/A and magnetron sputtering time from 30 to 360s at an operating pressure of 0.5 Pa Ar. The criterion for optimization quality based on the minimum roughness was as follows: $R_a = \min\{R_{ai}\}$ and/or $R_q \to \min\{R_{qi}\}$ (i is the number of varies modes used). The mean roughness R_a and $R_{RMS} = R_q$ have been determined from the scan of the vertical profile (resolution 20 pm) of the atomic force microscopic image. We found that the nanofilm–forming nanocluster structure size for the modes when R_a and R_q were the smallest had a close–to–Gaussian grain size distribution. The film growth rates have been determined based on the atomic force images of the nanofilm structure in the form of either a single step or steps obtained at different time intervals. The mode and parameters of magnetron sputtering and the composition of the Cr, Cu, Al and Ni targets affect the size of clusters which form the surface of the metallic nanofilms. X–ray phase and structural analyses have been carried out in order to determine the texture and the change in the distances between the lattice planes. The correctness of the optimization criterion correlating the nanolayer deposition parameters and their quality has been corroborated by the coincidence of the magnetron sputtering modes which provided for the lowest roughness and the smallest average size of the X–ray coherence region as using the Debye–Scherrer equation.

Keywords: magnetron sputtering, DC (direct current), magnetron metal nanofilms, roughness, surface quality optimization criterion

References

1. Rogov A. V., Kapustin Y. V., Martynenko Y. V. Factors determining the efficiency of magnetron sputtering. Optimization criteria. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 283—291. DOI: 10.1134/S1063784215020206

2. Kashtanov P. V., Smirnov B. M., Hippler R. Magnetron plasma and nanotechnology. *Phys. Usp.*, 2007, vol. 50, no. 5, pp. 455—488. DOI: 10.1070/PU2007v050n05ABEH006138

3. Smirnov B. M., Shyjumon I., Hippler R. Formation of clusters through generation of free atoms. *Phys. Scr.*, 2006, vol. 73, no. 3, pp. 288—295. DOI: 10.1088/0031–8949/73/3/009

4. Manova D., Gerlach J. W., Mändl S. Thin film deposition using energetic ions. *Materials*. 2010, vol. 3, no. 8, pp. 4109—4141. DOI: 10.3390/ma3084109

5. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thin–film condensation processes. *Phys. Usp.*, 1998, vol. 41, no. 10, pp. 983—1014. DOI: 10.1070/PU1998v041n10ABEH000461

6. Ekpe S. D., Dew S. K. Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, vol. 21, no. 2, pp. 476—483. DOI: 10.1116/1.1554971

7. Xie L., Brault P., Bauchire J.–M., Thomann A.–L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, vol. 47, no. 22. pp. 1—36. DOI: 10.1088/0022–3727/47/22/224004

8. Aseev A. L. Nanotechnology in semiconductor electronics. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk = Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 2006, vol. 7, no. 76, pp. 603—611. (In Russ.)

9. Lin J.–P., Lin L.–M., Guan G.–Q., Wu Y.–W., Lai F.–Ch. Structural, optical and electrical properties of chromium thin films prepared by magnetron sputtering. *Acta Photonica Sinica*, 2012, vol. 41, no. 8, pp. 922—926. DOI: 10.3788/gzxb20124108.0922

10. Minh–Tung Le, Yong–Un Sohn, Jae–Won Lim, Good–Sun Choi. Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering. *Materials Transactions*, 2010, vol. 51, no. 1, pp. 116—120. DOI: 10.2320/matertrans.M2009183

11. Persson B. N. J. On the fractal dimension of rough surfaces. *Tribol. Lett.*, 2014. vol. 54, no. 1, pp. 99—106. DOI: 10.1007/s11249-014-0313-4

12. Muralidhar S. M., Vijaya G., Krupashankara M. S., Sridhara B. K., Shridhar T. N. Studies on nanostructure aluminium thin film coatings deposited using DC magnetron sputtering process. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016. vol. 149, no. 1, pp. 012071. DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012071

13. Priyadarshini B. G., Aich S., Chakraborty M. Structural and morphological investigations on DC–magnetron–sputtered nickel films deposited on Si (100). *J Mater Sci.*, 2011, vol. 46, no. 9, pp. 2860—2873. DOI: 10.1007/s10853–010–5160–6

14. Dzhumaliev A. S., Nikulin Y. V., Filimonov Y. A. Formation of textured Ni(200) and Ni(111) films by magnetron sputtering. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 6. pp. 924—928. DOI: 10.1134/S1063784216060141

15. Burgstaller W., Hafner M., Voith M., Mardare A. I., Hassel A. W. Copper–nickel oxide thin film library reactively co–sputtered from a metallic sectioned cathode. *J. Mater. Res.* 2014, vol. 29, no. 1, pp. 148—157. DOI: 10.1557/jmr.2013.336

16. Burinskas S., Dudonis J. Synthesis of Cu/Cr multilayer thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Materials science*, 2009, vol. 15, no. 3, pp. 220—223.

17. Bizhou Shen, Liping Peng, Xuemin Wang, Jianjun Wei, Weidong Wu. Morphology structure and electrical properties of NiCr thin film grown on the substrate of silicon prepared by magnetron sputtering. *J. Wuhan Univ. of Technology–Mater. Sci. Ed.*, 2015, vol. 30, no. 2, pp. 380—385. DOI: 10.1007/s11595-015-1156-z.

18. Dzhumaliev A. S., Nikulin Y. V., Filimonov Y. A. Magnetron sputtering of thin Cu(200) films on Ni(200)/SiO_2/Si substrate. *Technical Physics*, 2014, vol. 59, no. 7, pp. 1097—1100. DOI: 10.1134/S106378421407010X

19. Jing Xu, Guang Hui Min, Hua Shun Yu, Jing Li The influence of sputtering argon pressure on LaB_6 films characetristics. *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 287–290, pp. 2244—2247. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.2244

20. Kuzmenko A. P. Naw Dint, Myo Min Than. Temperature changes in the structure of magnetron copper films on a substrate sital ceramic. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2015, vol. 16, no. 3, pp. 60—71. (In Russ.)

21. Kuzmenko A. P., Kuzko A. E., Naw Dint, Myo Min Than, Kanukov R. T. Degradation processes of Ni and Cr magnetron nanocoating under heating in air. *Izvestiya Yugo–Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Technics and Technologies*, 2016, vol. 19, no. 2, pp. 153—165. (In Russ.)

22. Liu Y. H., Fujita T., Hirata A., Li. S., Liu H. W. Zhang W, Inoue A., Chen M. W. Deposition of multicomponent metallic glass films by single–target magnetron sputtering. *Intermetallies*. 2012, vol. 21, no. 1, pp. 105 — 114. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.10.007

Alexander P. Kuzmenko[1] — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Department of Engineering Physics and Nanotechnology (apk3527@mail.ru); **Naw Dint[1]** — Postgraduated Student (nawdinwm@gmail.com); **Andrey E. Kuzko[1]** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Chief Department of Engineering Physics and Nanotechnology (kuzko@mail.ru); **Myo Min Than[1]** — Researcher (tawywarthar@yandex.ru); **Thant Sin Win[1]** — Master Student (thantsinwin2014@gmail.com); **Artem I. Kolpakov[1]** — Student (artem.kolpakov.96@mail.ru)

Acknowledgements. *The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the basic part of State Assignment No. 16.2814.2017/PCh (Project No. 39.13).*

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 204—209.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-204-209

УДК 620.22-022.532

О СЕНСОРНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНОЙ, АМИННОЙ И НИТРОГРУППАМИ, В ОТНОШЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© *2016 г.* **Н. П. Борознина, И. В. Запороцкова**
Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия

Обобщены результаты теоретического изучения сенсорной активности наносистем на основе углеродной нанотрубки, модифицированной функциональной группой (карбоксильной, аминной, нитрогруппой) в отношении некоторых металлических атомов и ионов, выполненного с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO и теории функционала плотности DFT. Рассмотрен механизм присоединения функциональных групп к открытой границе однослойных углеродных нанотруб типа *zig–zag* для образования химически активного сенсорного зонда на их основе и взаимодействие построенных таким образом зондов с атомами и ионами калия, натрия, лития. Проведен сравнительный анализ активности сенсорных наносистем в отношении выбранных элементов и сделан вывод о выборе наиболее предпочтительной функциональной группы для модифицирования углеродных нанотрубок, которые могут быть использованы в качестве сенсорных зондов для идентификации атомов и ионов калия, лития и натрия, в том числе присутствующих в солях и щелочах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, сенсорные свойства, квантово–химические расчеты, функциональные группы, щелочные металлы

Введение

В настоящее время основу прорыва в электронной технике и наноэлектронике может обеспечить разнообразие новых механических, электрических и магнитных свойств самых перспективных на сегодняшний день наноматериалов — углеродных нанотрубок **(УНТ)**. Помимо необычных электронных свойств [1, 2], УНТ обладают высокой сорбционной активностью [3]. Эта особенность делает возможным их применение в качестве элементов (зондов) химических и биологических сенсоров, принимая во внимание их проводящее состояние [4—6]. В ряде работ обсуждаются газовые сенсоры на основе чистых УНТ, а также УНТ, модифицированные функциональными группами [7—11]. Модификация УНТ функциональными группами изменяет электронные свойства нанотрубок и повышает селективность и ответ на конкретные газы или молекулы.

В качестве сенсоров могут выступать устройства, использующие гранично–модифицированные УНТ, например атомно–силовой микроскоп, на острие которого расположена нанотрубка со специально подобранной функциональной группой. Большинство работ основано на использовании карбоксильной —COOH–группы. Так, в работе [12] экспериментально были получены УНТ, одна из границ которых модифицирована присоединенной к ней карбоксильной группой.

Помимо карбоксильной группы, используя методы органической химии, можно осуществлять модифицирование УНТ другими функциональными группами, например достаточно распространенной и изученной аминогруппой NH_2. Реакционная способность последней обусловлена наличием неподеленной пары электронов,

Борознина Наталья Павловна — кандидат физ.–мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения, e–mail: polikarpova.natalya@volsu.ru;
Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, e–mail: irinazaporoskova@gmail.com

или нитрогруппой NO_2, которая является одной из самых сильных электронно–акцепторных групп. В работе [13] экспериментально исследовали чувствительность —NH_2–функционализированных однослойных УНТ к газу NO_2. Аминогруппа играет роль переносчика заряда в полупроводящей функционализированной системе.

Ранее были изучены механизмы присоединения функциональных групп —COOH [14] и —NH_2 [15] к углеродному тубулену и исследована активность таких модифицированных систем в отношении атомов и ионов щелочных металлов. Не менее важным и интересным представляется изучение реализации граничной функционализации УНТ нитрогруппой, а также сравнительный анализ сенсорной активности зонда на основе полученных наносистем в отношении этих же металлов.

Ниже представлены сравнительные результаты теоретического исследования механизма присоединения функциональных карбоксильной, аминной и нитрогрупп к открытой границе полупроводящей однослойной УНТ для подтверждения возможности образования химически активного зонда. Рассмотрены процессы взаимодействия построенных гранично–модифицированных систем с атомами и ионами некоторых металлов. Кроме того, проведен анализ процессов сканирования произвольных поверхностей, содержащих атомы или ионы металлов, полученным зондом и определена наиболее активная функциональная группа для использования в качестве сенсорной зондовой системы в отношении выбранных частиц. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с использованием известных расчетных методов: полуэмпирического квантово–химического расчетного метода MNDO [16, 17] и метода DFT [18—20], являющихся одними из наиболее широко используемых и универсальных методов.

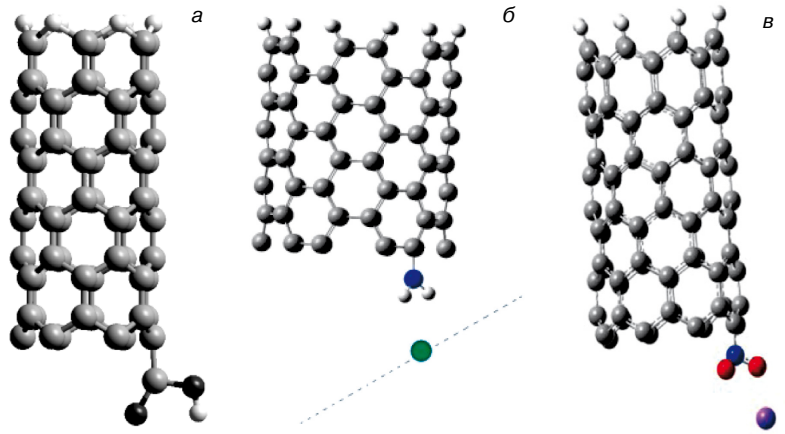


Рис. 1. Молекулярный кластер полубесконечной УНТ с модифицирующими границу функциональными группами —COOH (*а*), —NH_2 (*б*) и —NO_2 (*в*)

Fig. 1. Molecular cluster of a semiinfinite carbon nanotube with boundary–modifying functional groups (*а*) —COOH, (*б*) —NH_2 and (*в*) —NO_2

Таблица 1

Характеристики процесса присоединения атомов натрия, калия, лития к краевым атомам функционализирующей группы

[Parameters of sodium, potassium and lithium atom binding to edge atoms of functional group]

Межатомная связь	$r_{вз}$, нм	$E_{вз}$, эВ		Заряд на атомах металлов
		MNDO	DFT	
Группа —COOH:				
Na—O	0,22	–4,23	–3,21	+0,7
Na—H	0,18	–3,03	–1,77	+0,7
K—O	0,25	–4,00	–4,30	+0,4
K—H	0,18	–2,41	–1,04	+0,4
Li—O	0,20	–5,45	–4,39	+0,9
Li—H	0,19	–5,90	–4,62	+0,9
Группа —NH_2:				
Na—H	0,16	–1,90	–2,43	+0,7
K—H	0,16	–3,60	–3,22	+0,4
Li—H	0,18	–1,17	–1,0	+0,7
Группа —NO_2:				
Na—O	0,23	–3,07	–3,24	+0,7
K—O	0,28	–3,26	–4,02	+0,7
Li—O	0,21	–1,97	–2,12	+0,7

Обозначения: $r_{вз}$ — расстояние взаимодействия между атомом O или H функциональной группы и атомом металла, $E_{вз}$ — соответствующая энергия взаимодействия.

Сравнительный анализ взаимодействия щелочных металлов с краевыми атомами кислорода и водорода функциональных групп, модифицирующих углеродные нанотрубки

Проанализированы механизмы присоединения функциональных групп (карбоксильной, аминной и нитрогруппы) к границе однослойного углеродного ахирального тубулена, обладающего полупроводниковым типом проводимости [14, 15]. Применена модель полубесконечного молекулярного кластера и расчетные схемы MNDO и DFT. Для определения бесконечности одного края оборванные связи на границе насыщались псевдоатомами водорода, а к другому краю присоединялись группы —COOH, —NN_2, —NO_2 (рис. 1).

Оказалось, что при модификации нитрогруппой происходит перенос элек-

тронной плотности от функциональной группы к нанотрубке, который изменяет число носителей заряда в УНТ и обеспечивает возникновение проводимости в системе. Этот результат аналогичен полученным ранее результатам [14, 15] для нанотрубок, модифицированных карбоксильной и аминной группами.

Механизм взаимодействия атомов натрия, калия и лития с гранично–функционализированными однослойными нанотрубками был реализован путем построения модели пошагового приближения атомов или ионов металлов к атомам водорода и кислорода, принадлежащим функциональным группам, расположенным на границе УНТ. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые взаимодействий и определены некоторые основные характеристики процесса присоединения атомов Na, K, Li к краевым атомам модифицирующих групп, которые приведены в табл. 1.

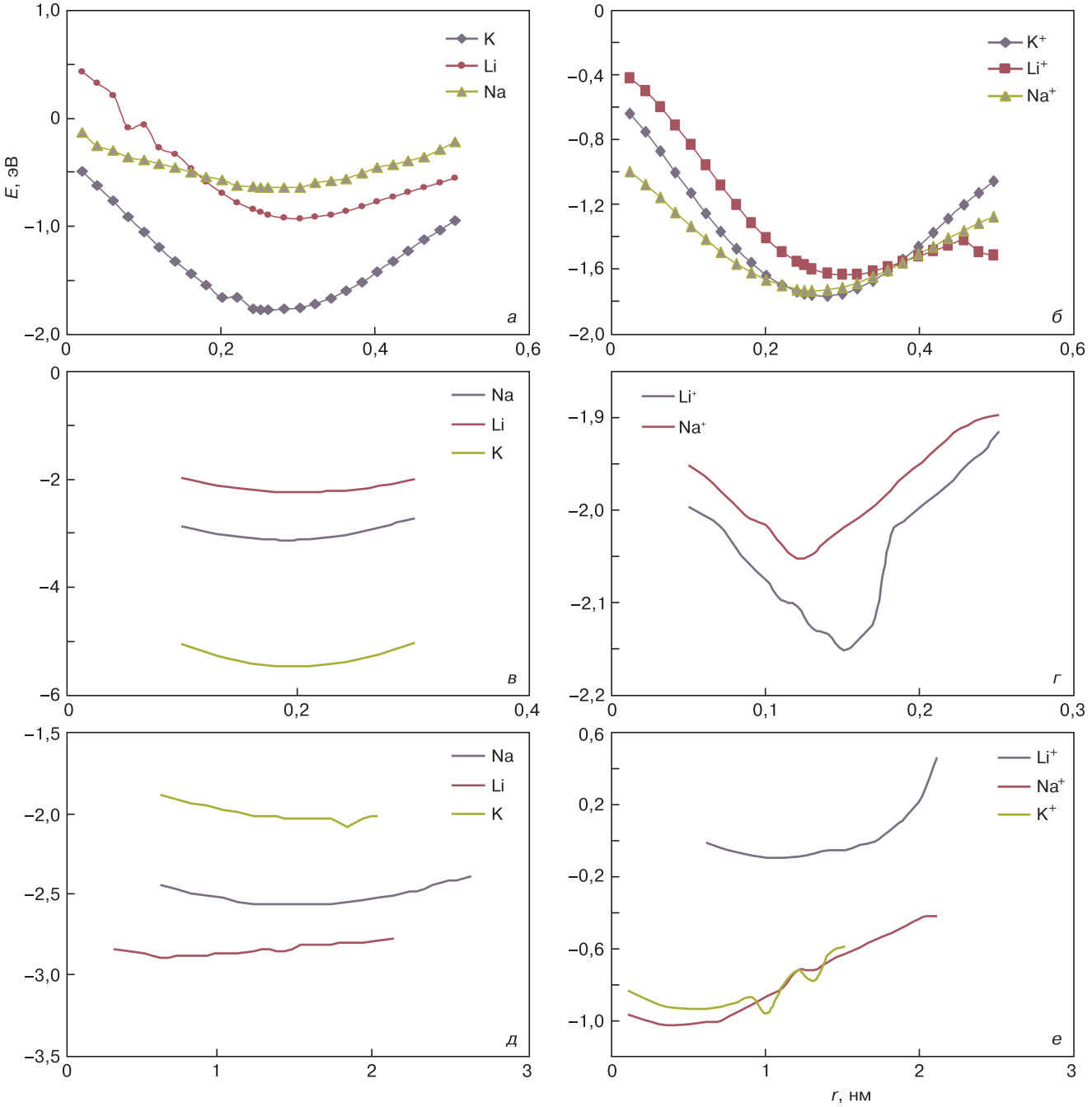


Рис. 2. Энергетические кривые взаимодействия между атомами (или ионами) металла и гранично-модифицированной нанотубулярной структурой:
а, *б* — для группы —COOH; *в*, *г* — для группы —NH_2; *д*, *е* — для группы —NO_2.
Точка 0 соответствует точке, условно расположенной под атомом H карбоксильной группы, а также одним из атомов H аминогруппы и атомом O нитрогруппы

Fig. 2. Energy parameters of interaction between metal atoms (ions) and boundary-modified nanotube structure:
(*a* and *б*) —COOH group, (*в* and *г*) —NH_2 group and (*д* and *e*) —NO_2 group.
The point 0 is the arbitrary point located under the H atom of the carboxyl group as well as one of the H atoms of the amino group or the O atom of the nitryl group

Сравнительный анализ результатов показал, что наиболее активно взаимодействует со всеми атомами выбранных металлов УНТ, модифицированная карбоксильной группой. При этом энергетически более выгодным является взаимодействие атома металла с атомом кислорода группы. Для всех построенных наносистем между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов реализуется слабое ван–дер–ваальсово взаимодействие. Это определяется довольно большими расстояниями, соответствующими минимуму на энергетических кривых, иллюстрирующих процессы взаимодействия. Это доказывает устойчивость такого сенсорного зонда на основе модифицированных функциональными группами нанотрубок в процессе его многократного использования: разрушение зонда, к которому могло бы привести образование химической связи с выбранными атомами щелочных металлов, не произойдет. Кроме того, электронная плотность переносится от атомов металлов к атомам гранично–модифицированной зондовой системы, что увеличивает количество носителей в ней и определяет изменение ее электрических свойств при взаимодействии с идентифицируемыми атомами, которые могут быть зафиксированы сенсорной системой.

Сравнительный анализ сенсорной активности модифицированных нанотубулярных систем

Были проведены исследования сенсорной активности УНТ, модифицированных функциональными группами, заключавшиеся в моделировании процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей атомы или ионы выбранных щелочных металлов натрия, лития и калия. Атом (или ион) пошагово приближался к гранично–модифицированной нанотубулярной системе вдоль прямой, параллельной границе нанотрубки, проходящей на расстоянии взаимодействия. Расстояние взаимодействия устанавливали при изучении взаимодействия модифицированной зондовой системы с атомами металлов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые, иллюстрирующие процесс сканирования (рис. 2). Результат сенсорного взаимодействия подтверждается минимумом на кривой, характерным для всех рассмотренных функционализированных зондовых наносистем в отношении всех выбранных металлов. В табл. 2 приведены рассчитанные основные характеристики процесса.

Сравнительный анализ результатов показал, что УНТ, гранично–модифицированные выбранными функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами, становятся химически чувствительными к выбранным металлам: калию, натрию и литию. Однако наибольшей сенсорной активностью обладают наносистемы, функционализированные аминогруппой: энергии сенсорного взаимодействия данной зондовой системы в отношении рассмотренных атомов и ионов щелочных металлов максимальны.

Заключение

Доказана возможность создания высокочувствительного сенсора на основе наиболее перспективного на сегодняшний день наноматериала — УНТ, гранично–модифицированной химически активными функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами. Установлено, что наиболее чувствительным сенсором в отношении щелочных металлов калия, натрия и лития является нанотрубка, модифицированная аминогруппой. Анализ характеристик взаимодействия между гранично–модифицированной нанотубулярной системой и выбранными атомами (ионами) доказал возможность многократного использования сенсора без

Таблица 2

Некоторые характеристики процесса сканирования поверхности, содержащей атомы (ионы) натрия, калия, лития, зондом на основе УНТ, гранично–модифицированной карбоксильной, аминной и нитрогруппами

[Parameters of surface scanning for surface containing sodium, potassium or lithium atoms (ions) by a probe made from a carbon nanotube with the boundary modified by carboxyl, amino or nitryl groups]

Атом/ион	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ	$r_{с.вз}$, нм	$E_{с.вз}$, эВ
	Группа —COOH		*Группа —NH_2*		*Группа —NO_2*	
Na	0,30	–0,64	0,19	– 3,12	0,12	–2,87
K	0,25	–1,77	0,20	–5,47	0,22	–2,09
Li	0,30	–0,93	0,20	–2,25	0,17	–2,56
Na^+	0,26	–1,73	0,12	–2,05	0,11	–0,10
K^+	0,28	–1,76	0,14	–5,54	0,14	–0,96
Li^+	0,30	–1,63	0,15	–2,15	0,15	–0,10

Обозначения: $r_{с.вз}$ — расстояние сенсорного взаимодействия; $E_{с.вз}$ — энергия сенсорного взаимодействия.

его разрушения. Присутствие металлов может быть зафиксировано падением потенциала в сконструированной сенсорной системе, величина которого будет соответствовать энергии взаимодействия гранично–модифицированной нанотубулярной системы и металла. Созданные таким образом сенсоры будут обладать выраженной селективностью и реагировать на наличие сверхмалых количеств веществ, в том числе металлов, что открывает перспективы их использования в химии, биологии, медицине и т. д.

Библиографический список

1. **Дьячков, П. Н.** Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 488 с.
2. **Запороцкова, И. В.** Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов / И. В. Запороцкова // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 42—54.
3. **Елецкий, А. В.** Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А .В. Елецкий // УФН. – 2004. –Т. 174, № 11. – С. 1191—1231. DOI: 10.3367/UFNr.0174.200411c.1191
4. **Ахмадишина, К. Ф.** Гибкие биологические сенсоры на основе пленок углеродных нанотрубок / К. Ф. Ахмадишина, И. И. Бобринецкий, И. А. Комаров, А. М. Маловичко, В. К. Неволин, В. А. Петухов, А. В. Головин, А. О. Залевский // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8, № 11–12. – С. 35—39.
5. **Sun, G.** Electrochemical chlorine sensor with multi–walled carbon nanotubes as electrocatalysts / Gengzhi Sun, Shiwei Liu, Kaifeng Hua, Xiangyu Lv, Li Huang, Yujiang Wang // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9, iss. 9. – P. 2436—2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015.
6. **Piloto, C.** Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant–free dip coating / C. Piloto, F. Mirri, E. A. Bengio, M. Notarianni, B. Gupta, M. Shafiei, M. Pasquali, N. Motta // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 227. – P. 128—134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051
7. **Chopra, S.** Carbon–nanotube–based resonant–circuit sensor for ammonia / S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A. M. Rao // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80, iss. 24. – P. 4632—4634. DOI: 10.1063/1.1486481
8. **Ghosh, S.** Carbon nanotube flow sensors / S. Ghosh, A. K. Sood, N. Kumar // Science. – 2003. – V. 299, iss. 5609. – P. 1042—1044. DOI: 10.1126/science.1079080
9. **Kim, S. N.** Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules / S. N. Kim, J. F. Rusling, F. Papadimitrakopoulos // Adv. Mater. – 2007. – V. 19, iss. 20. – P. 3214—3228. DOI: 10.1002/adma.200700665
10. **Cao, Q.** Ultrathin films of single–walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects / Q. Cao, J. A. Rogers // Adv. Mater. – 2009. – V. 21, iss. 1. – P. 29—53. DOI: 10.1002/adma.200801995
11. **Hsu, H.–L.** The synthesis, characterization of oxidized multi–walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor / H.–L. Hsu, J.–M. Jehng, Y. Sung, L.–C. Wang, S.–R. Yang // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 109, iss. 1. – P. 148—155. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.006
12. **Wong, S. S.** Covalently functionalized nanotubes as nanometer–sized probes in chemistry and biology / S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber // Nature. – 1998. – V. 394. – P. 52—55. DOI: 10.1038/27873
13. **Tran, T. H.** The gas sensing properties of single–walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer / T. H. Tran, J.–W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.–K. Ju // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – V. 129, iss. 1. – P. 67—71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104
14. **Zaporotskova, I. V.** Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group / I. V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova, D. E. Vil'keeva // Nanoscience and Nanotechnology Lett. – 2013. – V. 5, N 11. – P. 1169—1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704
15. **Polikarpova, N. P.** About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors / N. P. Polikarpova, I. V. Zaporotskova, S. V. Boroznin, P. A. Zaporotskov // Ж. нано– электрон. физ. – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 04089–1—04089–3. URL: http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44562
16. **Dewar, M. J. S.** Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – V. 99, N 15. – P. 4899—4907. DOI: 10.1021/ja00457a004
17. **Dewar, M. J. S.** A semiempirical model for the two–center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chim. Acta. – 1977. – V. 46, N 2. – P. 89—104. DOI: 10.1007/BF00548085
18. **Kohn, W.** Nobel lecture: Electronic structure of matter–wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71, iss. 5. – P. 1253—1266. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253
19. **Burke, K.** Time–dependent density functional theory: past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E. K. U. Gross // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123, iss. 6. – P. 062206—062214. DOI: 10.1063/1.1904586
20. **Jones, R. O.** The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61, iss. 3. – P. 689—746. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК–8945.2016.8.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 204—209.

Comparison of sensor activity in carbon nanotubes modified with functional groups

N. P. Boroznina[1], I. V. Zaporotskova[1]

[1]***Volgograd State University,*** *100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia*

Abstract. This article presents a theoretical study of sensor activity of nanosystems based on carbon nanotubes modified with functional groups (carboxyl, aminogen, nitrogroup) for some metal atoms and ions. Calculations have been performed within the frameworks of a molecular cluster model with the use of the semiempirical MNDO method and the density functional theory DFT. The mechanism of functional group binding to the open border of single–walled zig–zag carbon nanotubes leading to the formation of chemically active sensors on their basis has been investigated. Main geometric and electron energy characteristics of the resultant systems have been defined. Interaction of the sensors so synthesized with atoms and ions of some metals, e.g. potassium, sodium and lithium, has been analyzed.

Keywords: carbon nanotubes, sensor properties, quantum chemical calculations, semiconducting, functional group

Natalya P. Boroznina[1] — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associated Professor (polikarpova.natalya@volsu.ru); **Irina V. Zaporotskova[1]** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies (irinazaporotskova@gmail.com)

References

1. Dyachkov P. N. *Elektronnye svoistva i primenenie nanotrubok* [Electronic properties and application of carbon nanotubes]. Moscow: BINOM, 2014. 488 p. (In Russ.)
2. Zaporotskaya I. V. Nanotube–based materials: structure, properties and applications. *Nanotekhnika = Nanotechnics.* 2005, no. 4, pp. 42—54. (In Russ.)
3. Eletskii A. V. Sorption properties of carbon nanostructures. *Physics–Uspekhi*, 2004, vol. 47, no. 11, pp. 1119—1154. DOI: 10.1070/PU2004v047n11ABEH002017

4. Akhmadishina K. F., Bobrinetskii I. I., Komarov I. A., Malovichko A. M., Nevolin V. K., Petukhov V. A., Golovin A. V., Zalevskii A. O. Flexible biological sensors based on carbon nanotube films. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 11–12, pp. 721—726. DOI: 10.1134/S1995078013060025

5. Gengzhi Sun, Shiwei Liu, Kaifeng Hua, Xiangyu Lv, Li Huang, Yujiang Wang. Electrochemical chlorine sensor with multi–walled carbon nanotubes as electrocatalysts. Electrochemistry Communications, 2007. vol. 9, no. 9, pp. 2436—2440. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.015

6. Piloto C., Mirri F., Bengio E. A., Notarianni M., Gupta B., Shafiei M., Pasquali M., Motta N. Room temperature gas sensing properties of ultrathin carbon nanotube films by surfactant–free dip coating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 227, pp. 128—134. DOI: 10.1016/j.snb.2015.12.051

7. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon–nanotube–based resonant–circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 80, no. 24, pp. 4632—4634. DOI: 10.1063/1.1486481

8. Ghosh S., Sood A. K., Kumar N. Carbon nanotube flow sensors. *Science*, 2003, vol. 299, no. 5609, pp. 1042—1044. DOI: 10.1126/science.1079080

9. Kim S. N., Rusling J. F., Papadimitraopoulos F. Carbon nanotubes for electronic and electrochemical detection of biomolecules. *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, no. 20, pp. 3214—3228. DOI: 10.1002/adma.200700665

10. Cao Q., Rogers J. A. Ultrathin films of single–walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects. *Adv. Mater.*, 2009, vol. 21, no. 1, pp. 29—53. DOI: 10.1002/adma.200801995

11. Hao–Lin Hsu, Jih–Mirn Jehng, Yuh Sung, Li–Chun Wang, Sang–Ren Yang. The synthesis, characterization of oxidized multi–walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, vol. 109, no. 1. pp. 148—155. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.006

12. Wong S. S., Josevlevich E., Wooley A. T., Cheung C. L., Lieber C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometer–sized probes in chemistry and biology. *Nature*. 1998, vol. 394, pp. 52—55. DOI: 10.1038/27873

13. Thu Hong Tran, Jin–Woo Lee, Kyongsoo Lee, Yang Doo Lee, Byeong–Kwon Ju. The gas sensing properties of single–walled carbon nanotubes deposited on an aminosilane monolayer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, vol. 129, no. 1. pp. 67—71. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.104

14. Zaporotskova I. V., Polikarpova N. P., Vil'keeva D. E. Sensor activity of carbon nanotubes with a boundary functional group. *Nanoscience and Nanotechnology Lett.*, 2013, vol. 5, no. 11, pp. 1169—1173. DOI: 10.1166/nnl.2013.1704

15. Polikarpova N. P., Zaporotskova I. V., Boroznin S. V., Zaporotskov P. A. About using carbon nanotubes with amino group modification as sensors. *J. Nano– Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04089–1—04089–3. URL: http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/44562

16. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, vol. 99, no. 15, pp. 4899—4907. DOI: 10.1021/ja00457a004

17. Dewar M. J. S., Thiel W. A semiempirical model for the two–center repulsion integrals in the NDDO approximation. *Theoret. Chem. Acta*, 1977, vol. 46, no. 2, pp. 89—104. DOI: 10.1007/BF00548085

18. Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter–wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, vol. 71, no. 5, pp. 1253—1266. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253

19. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time–dependent density functional theory: past, present, and future. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, no. 6, pp. 062206—062214. DOI: 10.1063/1.1904586

20. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, vol. 61, no. 3, pp. 689—746. DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689

Acknowledgements. *The work was performed with support of RF President Grant No. MK-8945.2016.8.*

* * *

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 210—216.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-210-216

УДК 621.315.592

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЪЕМНОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПО СПАДУ ФОТОПРОВОДИМОСТИ НА НЕПАССИВИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2016 г. И. М. Анфимов[1,2], С. П. Кобелева[1,2], А. В. Пыльнев[1], И. В. Щемеров[1,2], Д. С. Егоров[1], С. Ю. Юрчук[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия
[2]ООО «РИИС»,
Крымский вал, д. 3, корп. 1, Москва, 119049, Россия

В непрямозонных полупроводниках, в частности в кремнии, время жизни неравновесных носителей заряда определяется рекомбинацией через примесные центры, и оно обратно пропорционально концентрации центров, что делает этот параметр важнейшим для определения качества материала. Наиболее востребованы бесконтактные методы его измерения, в частности бесконтактные измерения постоянной спада фотопроводимости. На форму кривой спада фотопроводимости сильно влияет поверхностная рекомбинация. Расчет времени жизни в объеме по постоянной спада остается актуальным, так как однозначного аналитического решения уравнения непрерывности для этого случая нет. В образцах монокристаллического кремния с непассивированными поверхностями численными методами проведен анализ релаксации фотопроводимости. Обсуждена применимость известных формул для оценки вклада поверхностной рекомбинации в эффективное время релаксации фотопроводимости. Показано, что период времени, за который «быстрые» экспоненты исчезают, зависит от относительной толщины измеряемого образца. Только на этом участке релаксационной кривой эффективное время спада определяется максимальным значением поверхностной компоненты времени релаксации и описывается известными формулами. Эффективное время релаксации выходит на насыщение к моменту, когда интенсивность сигнала достигает 45 % от максимального значения (начало отсчета эффективного времени спада по рекомендации стандарта SEMI MF 1535), только для образцов толщиной до 3—5 диффузионных длин. При бóльших толщинах вклад «быстрых» экспонент в эффективное время релаксации фотопроводимости наблюдается вплоть до 5% от максимального сигнала (т. е. до достижения уровня шумов измеряемого сигнала). В этом случае использование рекомендованных стандартом SEMI MF формул приводит к достаточно большой (до 20 %) систематической погрешности в оценке времени жизни свободных носителей заряда.

Ключевые слова: рекомбинационное время жизни, неравновесные носители заряда, спад фотопроводимости, монокристаллический Si, непассивированные образцы, бесконтактные СВЧ–измерения

Введение

В непрямозонных полупроводниках, таких, как кремний и германий, время жизни свободных носителей заряда τ является важнейшей электрофизической характеристикой наряду с удельным электросопротивлением. В таких материалах время жизни определяется скоростью рекомбинации на глубоких центрах (по механизму Шокли—Рида—Холла), а значит, характеризует их концентрацию [1, 2]. Так, при концентрации атомов Fe порядка 10^{11} см$^{-3}$ время жизни составляет единицы микросекунд и изменяется обратно пропорционально концентрации глубокого центра. Концентрации такого порядка практически невозможно измерить, при этом такие значения τ легко определить по кривой спада фотопроводимости **(ФП)** [2—5]. Метод состоит в засветке образца излучением с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны, и снятии кривой спада ФП после выключения освещения. Измерения могут проводиться бесконтактно по оценке значения поглощенной СВЧ–мощности, пропускаемой через образец [6, 7]. На форму релаксационной кривой оказывает значительное влияние рекомбинация на поверхности образца [8]. Поэтому, согласно стандарту SEMI [6],

Анфимов Илья Михайлович[1,2] —инженер (1), генеральный директор (2), e–mail: ilan@mednm.com; **Коблева Светлана Петровна**[1,2] — кандидат физ.–мат. наук, доцент (1), ведущий специалист (2), e–mail: kob@misis.ru; **Пыльнев Александр Владимирович**[1] —магистрант, e–mail: pylnev1993@mail.ru; **Щемеров Иван Васильевич**[1,2] — кандидат техн. наук, инженер (1), ведущий инженер (2), e–mail: svd–i@mail.ru; **Егоров Денис С.**[1] — студент; **Юрчук Сергей Юрьевич**[1] — доцент, e–mail: yurchuk60@mail.ru

необходимо перед измерением времени жизни пассивировать поверхность образца. Однако часто требование об обязательной пассивации не может быть выполнено, например при измерениях слитков. В таком случае на непассивированных образцах релаксационная кривая принимает вид бесконечной суммы экспонент, где значительную роль играет поверхностная составляющая [9]. Поверхностное время жизни τ_s, а вместе с ним и мгновенное время жизни τ_d, определяемое как котангенс угла наклона зависимости логарифма избыточной концентрации Δn от времени t $(\mathrm{d}\ln\Delta n)/(\mathrm{d}t)$, меняются во времени, выходя на насыщение [10]. Практически ни в одной работе, в которой проанализировано влияние поверхностной рекомбинации и приведены экспериментальные результаты, в том числе в [7, 11—14], не указано, в какой части релаксационной кривой определяли эффективное время жизни. В некоторых работах [4, 15] максимальное эффективное временя жизни оценивают по котангенсу угла наклона асимптоты логарифма релаксационной кривой. При этом предполагают, что кривая становится линейной уже при $t > 0{,}1\tau$, что в общем случае неверно. Согласно сандарту SEMI, на основе анализа уравнений, приведенных в работе [16], рассчитывают максимальное значение эффективного времени жизни τ_{eff} в нижней части релаксационной кривой, т. е. на участке от 5 до 45 % от максимума. Нижний предел ограничен уровнем шума, а верхний выбран таким образом, чтобы начальные искажения мало влияли на результат измерения и расчеты проводили на экспоненциальном участке кривой. Однако результаты численного моделирования [9, 10, 17] показали, что на образцах большой толщины максимальное τ_{eff} может быть достигнуто уже после того, как избыточная концентрация неравновесных носителей заряда спадет до уровня 5 % и менее.

Ниже приведены оценки влияния толщины образца на измеряемые значения эффективного времени жизни. Рассчитаны поправки, которые необходимо учитывать при расчетах объемного времени жизни на образцах больших толщин по формулам, приведенным в стандарте SEMI [6].

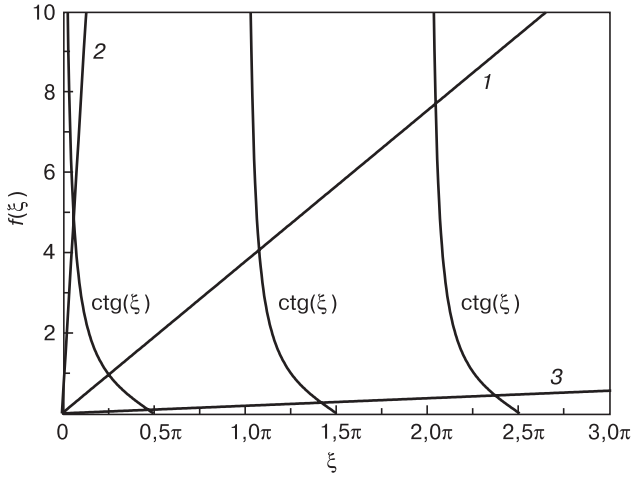


Рис. 1. Графическое решение трансцендентного уравнения (4): *1* — общий вид решения; *2* — случай $\mathrm{d}S \to 0$; *3* — $\mathrm{d}S \to \infty$

Fig. 1. Graphical solution of transcendent equation Eq. (4): (*1*) general solution, (*2*) the $\mathrm{d}S \to 0$ case and (*3*) the $\mathrm{d}S \to \infty$ case

Уравнение непрерывности для описания спада фотопроводимости

Для определения τ в общем случае необходимо решать уравнение непрерывности. Для случая однородной засветки, который реализуется при равномерном освещении участка большой площади, можно использовать уравнение непрерывности в одномерном виде. Если полупроводник однороден и отсутствует внутреннее поле, то перенос носителей происходит за счет диффузии. В условиях малой фотоинжекции при импульсной засветке рекомбинация протекает по линейному закону с характерным временем τ_V [2]. Таким образом, для электронов можно записать

$$\frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}t} = \alpha I_0 (1-R) e^{-\alpha x} - \frac{\Delta n}{\tau_v} + D_n \frac{\mathrm{d}^2 \Delta n}{\mathrm{d}x^2}, \qquad (1)$$

где α — коэффициент поглощения света; I_0 — интенсивность падающего света; R — коэффициент отражения; D_n — коэффициент диффузии электронов; Δn — избыточная концентрация электронов.

Для решения уравнения непрерывности используем граничные условия, связанные с рекомбинацией на поверхности:

$$D_n \left.\frac{\partial \Delta n}{\partial x}\right|_{x=\pm d/2} = \mp S \Delta n\big|_{x=\pm d/2}, \qquad (2)$$

где S — скорость поверхностной рекомбинации; d — толщина образца.

Общий вид решения уравнения (1) известен [2, 18]. Оно представляется в виде суммы ряда

$$\Delta n(x,t) = \sum_i \Delta n_i = \sum_i G_i \cos\frac{\xi_i x}{d/2} \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau} + \nu_i\right)\right] \qquad (3)$$

где G_i — амплитуды гармоник с характеристическим временем $\tau_i = 1/(1/\tau + \nu_i)$; ν_i — параметр, описывающий характеристическое время i–го спада.

Если аналитические выражения для амплитуд G_i в общем случае неизвестны, то показатели экспоненты, характеризующие скорость спада избыточной концентрации, получают решением характеристического уравнения для граничных условий [2]:

$$\nu_i = D_n \left(\frac{\xi_i}{d/2}\right)^2; \quad \frac{2D_n}{\mathrm{d}S}\xi_i = \mathrm{ctg}\xi_i. \qquad (4)$$

Графическое решение уравнения (4) приведено на рис. 1. Для первого квадранта легко находятся решения для двух предельных случаев ($\xi = 0$ и $\xi = \pi/2$). Первый случай соответствует условию $\mathrm{d}S \to 0$, т. е. для пластин очень малой толщины (см. рис. 1, кривая *2*). При этом вторая и последующие экспоненты практически недостижимы, кривая моноэкспонен-

циальна. Во втором случае $dS \to \infty$ (см. рис. 1, кривая *3*), характерном для образцов большой толщины с непассивированной поверхностью, можно ожидать значительного влияния дополнительных гармоник, так называемых «быстрых экспонент» (решения уравнения (4) для больших значений параметра ξ).

Уравнения для первого и второго случая имеют следующий вид:

– для случая «тонких пластин»

$$\tau_S = \frac{d}{2S}; \quad \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2S}{d}; \tag{5}$$

– для случая «бесконечной скорости рекомбинации»

$$\tau_S = \frac{d^2}{\pi^2 D}; \quad \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{\pi^2 D}{d^2}. \tag{6}$$

В работе [19] было показано, что в общем случае характеристическое время самой «медленной» гармоники (см. рис. 1, первый квадрант) можно оценить по сумме этих двух времен:

$$\tau_S = \frac{d}{2S} + \frac{d^2}{\pi^2 D}; \quad \frac{1}{\tau_{d_{\max}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_S}. \tag{7}$$

Формулы (5)—(7) используют для определения объемного времени жизни по измеренному эффективному, не уточняя, на какой части релаксационной кривой они достижимы.

В стандарте SEMI [6] результаты измерения τ проанализированы, исходя из приближений (7). При этом стандарт не учитывает влияния «быстрых» гармоник $\xi_{2,3...}$, предполагая, что они успевают выйти на насыщение к тому моменту, как сигнал ФП спадает до уровня 45 % от максимума. Вместе с тем в работах [10, 20] было показано, что на образцах, толщина которых превышает пять диффузионных длин носителей заряда, формулы (5)—(7) не применимы, так как

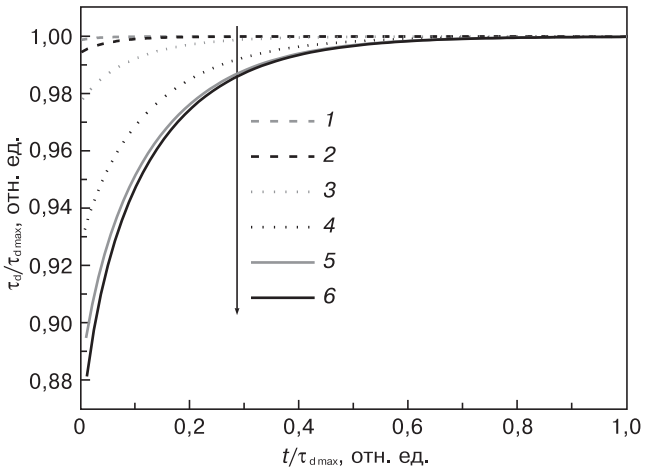


Рис. 2. Изменение τ_d при измерении постоянной спада ФП на образцах с различной скоростью поверхностной рекомбинации *S*, см/с:
1 — 30; *2* — 100; *3* — 300; *4* — 1000; *5* — 3000; *6* — 30000

Fig. 2. Change in τ_d with change in photoconductivity decay constant for samples with different surface recombination rates *S*, cm/s:
(*1*) 30; (*2*) 100; (*3*) 300; (*4*) 1000; (*5*) 3000; (*6*) 30000

«быстрые» экспоненты оказывают заметное влияние на всей кривой спада фотопроводимости. Мы предлагаем, в соответствии с рекомендациями SEMI [6], определять τ_{eff} на участке от 5 до 45 % от максимального сигнала фотопроводимости по котангенсу угла наклона логарифма спада сигнала. Численно решая уравнение (1), можно получить зависимости определенного таким образом τ_{eff} от параметров образца: толщины, скорости поверхностной рекомбинации и времени жизни неравновесных носителей заряда в объеме τ.

Для решения уравнения (1) использовали программу, описанную в работе [21].

При расчете полагали, что коэффициент диффузии дырок составляет 12 см^2/с, электронов — 36 см^2/с, коэффициент поглощения света с длиной волны 1,06 мкм принимаем равным 12,4 см$^{-1}$ [22]. Толщину образца, время жизни в объеме и скорость поверхностной рекомбинации варьировали.

Результаты расчетов кривой спада фотопроводимости

Уравнение непрерывности решали для толщины образцов от 100 мкм до 4 см, объемного времени жизни от 1 до 2000 мкс и скорости поверхностной от 10 до 10^4 см/с.

На рис. 2 приведена зависимость τ_d от времени при измерении образцов *n*–типа проводимости толщиной 1 мм для τ = 700 мкс при разных значениях *S*. Безразмерное время указано в единицах $\tau_{d\max}$, определяемом по уравнению (7). Как видно из рис. 2, при увеличении скорости поверхностной рекомбинации > 3000 см/с характер кривой изменения мгновенного времени жизни практически перестает меняться, т. е. достигается условие бесконечной скорости рекомбинации.

На рис. 3 приведены кривые мгновенного времени жизни τ_d для образцов *n*–типа проводимости с τ = 700 мкс (диффузионная длина $L_d = \sqrt{(D\tau)} \approx$ ≈ 1 мм). Поверхность не пассивирована (S = = 10000 см/с), толщину меняли от $0{,}5L_d$ до $15L_d$. Маркерами отмечен момент времени, в который избыточная концентрация спадает до уровня 5 и 45 % от максимума для данного образца. Из рис. 3 видно, что для малых толщин насыщение τ_d устанавливается практически мгновенно. При толщине измеряемого образца менее $5L_d$ кривая спада ФП становится моноэкспоненциальной, начиная с уровня сигнала 45 % от максимума. Для непассивированных образцов с толщиной менее $1L_d$ влияние «быстрых» экспонент не будет превышать единиц процентов. В то же время для образцов толщиной более $5L_d$ результаты расчетов по формуле (7) будут приводить к значительному (до 20 %) занижению τ. Для учета этого эффекта предлагаем рассчитать зависимость τ от параметров образца и получить аппроксимационные формулы этой зависимости.

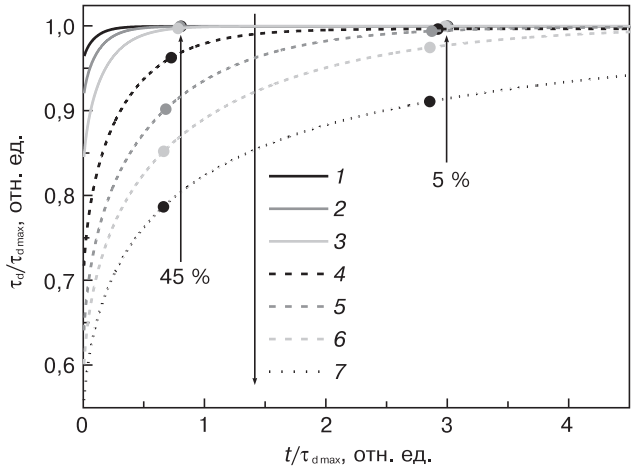


Рис. 3. Изменение мгновенного времени жизни для образцов разной толщины:
1 — 0,5L_d; *2* — 1L_d; *3* — 2L_d; *4* — 5L_d; *5* — 7L_d; *6* — 10L_d; *7* — 15L_d

Fig. 3. Change in instantaneous lifetime for different sample thickness:
(*1*) 0,5L_d; (*2*) 1L_d; (*3*) 2L_d; (*4*) 5L_d; (*5*) 7L_d; (*6*) 10L_d; (*7*) 15L_d

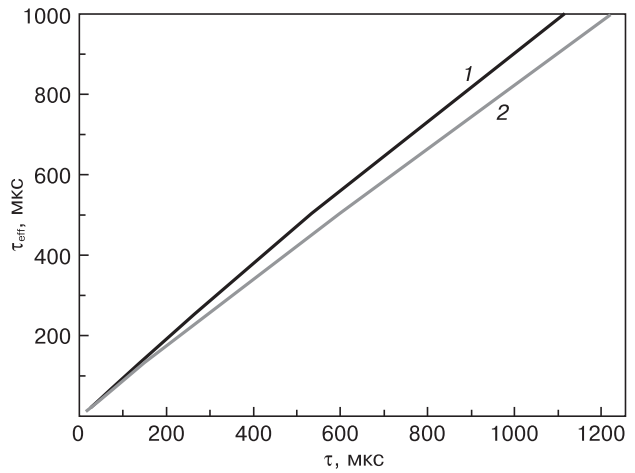


Рис. 4. Зависимость τ_{eff} от τ для образца монокристаллического кремния *n*–типа проводимости толщиной 1 см:
1 — рассчитанная на основе формулы (7); *2* — полученная в результате моделирования

Fig. 4. τ_{eff} as a function of τ for 1 cm thick single crystal *n*–type Si sample:
(*1*) Calculated using Eq. (7); (*2*) simulated

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 3, показал, что чем больше толщина образца и/или время жизни в объеме, тем большее влияние на результат измерения оказывает неэкспоненциальность начального этапа кривой спада ФП. Это важно отметить, так как из соотношений (7) должно следовать, что при увеличении толщины образца измеряемое эффективное время жизни будет стремиться к объемному (рис 4, кривая *1*). В общем случае это не так: измеряемое время жизни будет стремиться к величине, несколько меньшей, чем τ (см. рис. 4, кривая *2*). То, насколько велико будет это различие, зависит от толщины образца и значения τ.

Для учета этого эффекта при оценке τ получили семейство кривых τ(*d*) при фиксированных значениях τ_{eff} для монокристаллического кремния *n*– и *p*–типа проводимости. На рис. 5 приведены зависимости τ(*d*) для образцов *n*–типа, кривые для *p*–типа выглядят аналогично. Полученные зависимости хорошо описываются следующим уравнением:

$$\tau = A\exp\left(-\frac{d}{\delta}\right) + t_0, \qquad (8)$$

где *d* — толщина образца, см; τ — время жизни, с.

Параметры *A*, δ и t_0 определяли по аппроксимации кривых, приведенных на рис. 5, в математическом пакете Origin 9.1. Получены следующие зависимости *A*, δ и t_0 от τ_{eff} (в с):

– для монокристаллического кремния *n*–типа проводимости

$$A = 600\tau_{eff}^{1,3};\ \delta = 1,9\tau_{eff}^{0,41};\ t_0 = 1,6\tau_{eff}^{1,04}; \qquad (9)$$

– для монокристаллического кремния *p*–типа проводимости

$$A = 31000\tau_{eff}^{1,4};\ \delta = 2,2\tau_{eff}^{0,43};\ t_0 = 1,6\tau_{eff}^{1,033}. \qquad (10)$$

Использование полученных соотношений (8)—(10) уменьшает систематическую погрешность в определении τ на образцах *n*–типа проводимости большой толщины с 14 до 1 %. Для образцов монокристаллического кремния с временем жизни более 100 мкс и толщиной более 5 мм для *n*–типа проводимости и 10 мм для *p*–типа приведенные оценки позволяют уменьшить ошибку при оценке τ по измеренному τ_{eff} с десятков до единиц процентов. Формула (8) перестает работать при $\tau_{eff} < 0,2\tau$, так как в этом случае небольшая погрешность при измерении τ_{eff} приводит к значительной погрешности при оценке τ. Таким образом, формула (8) применима только при $\tau_{eff} < 0,007d^2$ для МК *n*–типа и $\tau_{eff} < 0,002d^2$ для

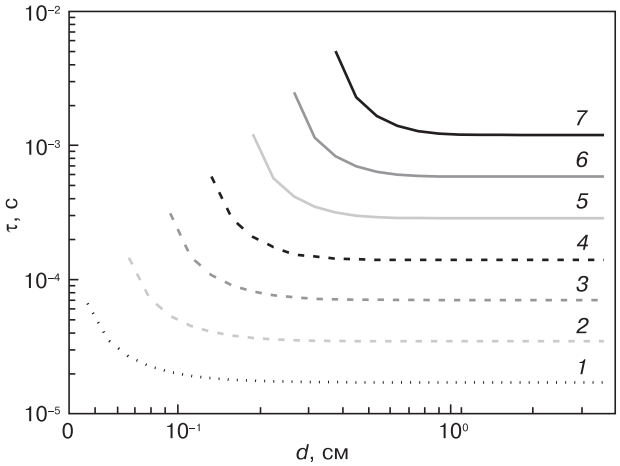


Рис. 5. Зависимость τ от толщины образца для монокристаллического кремния *n*–типа проводимости при фиксированной τ_{eff}, мкс:
1 — 16; *2* — 32; *3* — 64; *4* — 125; *5* — 250; *6* — 500; *7* — 1000

Fig. 5. τ as a function of sample thickness for single crystal *n*–type Si with constant τ_{eff}, μs:
(*1*) 16; (*2*) 32; (*3*) 64; (*4*) 125; (*5*) 250; (*6*) 500; (*7*) 1000

p–типа (τ_{eff} выражено в секундах, d — в сантиметрах). В таком случае более простая формула (7) дает систематическую погрешность, не превышающую единицы процентов, и может быть использована для расчета времени жизни в объеме.

Экспериментальная проверка аппроксимационных формул

Для проверки применимости полученных соотношений были проведены измерения семи образцов монокристаллического кремния n–типа проводимости (набор СОП Гиредмет 48–0572–260(1–9)–2009). Образцы постоянной спада ФП были изготовлены из одного слитка, что позволяет считать время жизни в объеме одинаковым. Поверхность шлифованная, т. е. скорость поверхностной рекомбинации можно принять бесконечной для всех образцов. Разные значения постоянной спада τ_{eff} были получены за счет изменения толщины, т. е. разного вклада поверхностной составляющей τ_s.

Время жизни измеряли на установке АПК–Тауметр, реализующей бесконтактный СВЧ–метод измерения по спаду ФП [23]. Результаты измерений приведены в таблице.

Так как измеренное τ_{eff} для образцов наибольшей толщины составило ~1 мс, то стоит ожидать, что τ в объеме также должно быть не менее 1 мс. Диффузионная длина для такого τ должна быть в пределах 1—1,5 мм, т. е. для образца 1 можно ожидать значительного влияния «быстрых» экспонент. Для остальных образцов может быть использовано приближение бесконечной скорости рекомбинации (6). Для анализа воспользуемся тем, что в координатах $1/\tau_{eff} = f(1/d^2)$ формула (6) описывает прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок ($1/\tau$) и имеющую тангенс угла наклона, равный ($\pi^2 D$). Анализ результатов измерений для образцов 2—7 приведен на рис. 6. Полученные результаты хорошо описываются формулой

$$f(d^{-2}) = 135d^{-2} + 850. \quad (11)$$

Из уравнения прямой можно определить коэффициент диффузии $D = 13{,}5 \pm 1$ см^2/с и время жизни $\tau = 1180 \pm 10$ мкс. Подставляя данные для образцов 1 и 2 в формулу (8), можно получить $\tau_1 = 1160 \pm 10$ мкс, $\tau_2 = 1200 \pm 10$ мкс. В то же время, использование формулы (6) для образца 1 дает значение $\tau_1 = 1070 \pm 10$ мкс, что на 10 % меньше, чем полученное по уравнению (8).

Заключение

На основе численного решения одномерного уравнения непрерывности определены границы применения аналитических формул, приведенных в стандарте SEMI, для расчета времени жизни неравновесных носителей заряда в объеме образца монокристаллического кремния.

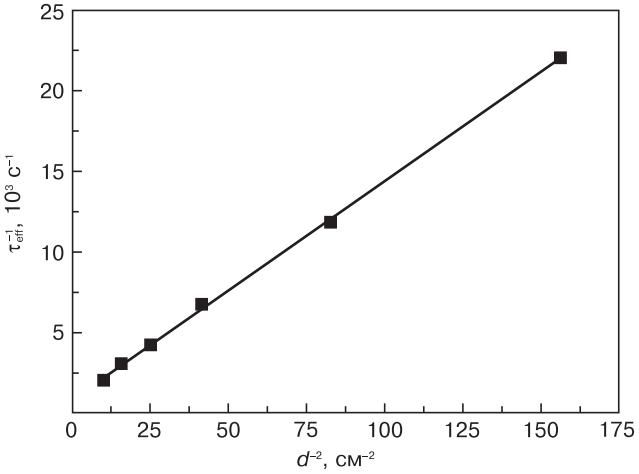


Рис. 6. Результаты измерений времени жизни для образцов 2—7

Fig. 6. Lifetime measurement results for samples 2—7

Результаты измерения τ_{eff} на образцах монокристаллического кремния разной толщины [τ_{eff} measurement results for single crystal Si samples of different thicknesses]

Параметр	Образец						
	1	2	3	4	5	6	7
Толщина образца, мм	9,8	3,1	2,5	2	1,5	1,1	0,8
τ_{eff}, мкс	950	500	320	230	150	85	45

Показано, что искажения, связанные с рекомбинацией на поверхности, занимают тем больше времени, чем больше толщина образца и/или время жизни в объеме. Форма релаксационной кривой перестает зависеть от скорости поверхностной рекомбинации при ее значениях, превышающих 3000 см/с.

Получены выражения для расчета времени жизни неравновесных носителей заряда в объеме для непассивированных образцов монокристаллического кремния n– и p–типа проводимости большой толщины (> 5 и 10 мм соответственно).

Библиографический список

1. **Väinölä, H.** Sensitive copper detection in p–type CZ silicon using μPCD / H. Väinölä, M. Yli–Koski, A. Haarahiltunen, J. Sinkkonen // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, iss. 12. – P. G790—G794. DOI: 10.1149/1.1624845

2. **Schroder, D. K.** Semiconductor material and device characterization / D. K. Schroder. – New York : Wiley–Interscience/IEEE, 2006. – 781 p.

3. **Кобелева, С. П.** Методы измерения электрофизических параметров монокристаллического кремния (обзор) / С. П. Кобелева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 60—67.

4. **Ogita, Y. I.** Bulk lifetime and surface recombination velocity measurement method in semiconductor wafers / Y. I. Ogita // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, iss. 9. – Art. N 6954. DOI: 10.1063/1.361459

5. **Harkonen, J.** Recombination lifetime characterization and mapping of silicon wafers and detectors using the microwave photoconductivity decay (μPCD) technique / J. Härkönen, E. Tuovinen, Z. Li, P. Luukka, E. Verbitskaya, V. Eremin // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2006. – V. 9, iss. 1–3. – P. 261—265. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.01.049

6. SEMI MF 1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wafers by noncontact measurement of photoconductivity decay by microwave reflectance. – San Jose, 2010.

7. **Wilson, M.** Improved QSS–μPCD measurement with quality of decay control: Correlation with steady–state carrier lifetime / M. Wilson, P. Edelman, J. Lagowski, S. Olibet, V. Mihailetchi // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – V. 106. – P. 66—70. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.05.040

8. **Klein, D.** The determination of charge–carrier lifetime in silicon / D. Klein, F. Wuensch, M. Kunst // Phys. Status Solidi (b). – 2008. – V. 245, N 9. – P. 1865—1876. DOI: 10.1002/pssb.200879544

9. **Heinz, F. D.** Separation of the surface and bulk recombination in silicon by means of transient photoluminescence / F. D. Heinz, W. Warta, M. C. Schubert // Appl. Phys. Lett. – 2017. – V. 110, iss. 4. – Art. N 042105. DOI: 10.1063/1.4975059

10. **Anfimov, I. M.** Measurement of lifetime of nonequilibrium charge carriers in single–crystal silicon / I. M. Anfimov, S. P. Kobeleva, I. V. Shchemerov // Inorg. Mater. – 2015. – V. 51, N 15. – P. 1447—1451. DOI: 10.1134/S0020168515150029

11. **Fontaine, J. C.** A simple procedure based on the PCD method for determination of recombination lifetime and surface recombination velocity in silicon / J. C. Fontaine, S. Barthe, J. P. Ponpon, J. P. Schunck, P. Siffert // Measurement Science and Technology. – 1994. – V. 5, N 1. – P. 47—50. DOI: 10.1088/0957-0233/5/1/008

12. **Landheer, K.** Decoupling high surface recombination velocity and epitaxial growth for silicon passivation layers on crystalline silicon / K. Landheer, M. Kaiser, M. A. Verheijen, F. D. Tichelaar, I. Poulios, R. E. I. Schropp, J. K. Rath // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2017. – V. 50, N 6. – Art. N 065305. DOI: 10.1088/1361-6463/aa535f

13. **Adachi, D.** Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency / D. Adachi, J. L. Hernandez, K. Yamamoto // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 107, iss. 23. – Art. N 233506. DOI: 10.1063/1.4937224

14. **Bonilla, R. S.** Extremely low surface recombination in 1 Ω cm *n*–type monocrystalline silicon / R. S. Bonilla, C. Reichel, M. Hermle, P. R. Wilshaw // Phys. Status Solidi RRL. – 2017. – V. 11, iss. 1. – Art. N 1600307. DOI: 10.1002/pssr.201600307

15. **Ogita, Y .I.** Reduction of surface recombination velocity by rapid thermal annealing of p–Si passivated by catalytic–chemical vapor deposited alumina films / Y .I. Ogita, M. Tachihara // Thin Solid Films. – 2015. – V. 575. – P. 56—59. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.024

16. **Blakemore, J. S.** Semiconductor statistics / J. S. Blakemore. – New York : Dover publishing, 1987. – 381 p.

17. **Giesecke, J. A.** Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime / J. A. Giesecke, S. W. Glunz, W. Warta // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113, N 7. – Art. N 073706. DOI: 10.1063/1.4790716

18. **Brody, J.** Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination / J. Brody, A. Rohatgi, A. Ristow // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – V. 77, iss. 3. – P. 293—301. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00350-1

19. **Horanyi, T. S.** In situ bulk lifetime measurement on silicon with chemically passivated surface / T. S. Horanyi, T. Pavelka, P. Tutto // Appl. Surf. Sci. – 1993. – V. 63, iss. 1–4. – P. 306—311. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90112-O

20. **Кобелева, С. П.** Влияние поверхностной рекомбинации на измерение времени жизни в слитках монокристаллического кремния / С. П. Кобелева, С. Ю. Юрчук, М. А. Ярынчак, В. В. Калинин // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С. 17—20.

21. **Горюнов, Н. Н.** Определение объемного времени жизни неосновных носителей заряда на непассивированных поверхностях монокристаллического кремния / Н. Н. Горюнов, С. П. Кобелева, В. В. Калинин, С. Ю. Юрчук, А. Н. Слесарев, А. Н. Чиякин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70, № 6. – С. 23—28.

22. SEMI MF 391–0310. Test methods for minority–carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady–state surface photovoltage. – San Jose, 2010.

23. **Kobeleva, S. P.** A device for free–carrier recombination lifetime measurements / S. P. Kobeleva, I. M. Anfimov, I. V. Schemerov // Instruments and Experimental Techniques. – 2016. – V. 59, iss. 3. – P. 420—424. DOI: 10.1134/S0020441216030064

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 210—216.

Free carrier recombination lifetime calculation from photoconductivity decay measurement in non–passivated silicon

I. M. Anfimov[1,2], S. P. Kobeleva[1,2], A. V. Pylnev[1], I. V. Schemerov[1,2], D. S. Egorov[1], S. Yu. Yurchuk[1]

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

[2]***RIIS Ltd.,*** *3/1 Krymskiy Val, Moscow 119049, Russia*

Abstract. In indirect band gap semiconductors, for example, in silicon, the free carrier recombination lifetime is determined by recombination through deep level centers and inversely proportional to their concentration. This parameter is of the utmost importance for characterizing the quality of the material. Contactless methods of free carrier recombination lifetime measurements by protoconductivity decay analysis are most widely used. The measurement results are largely affected by surface recombination. The calculation of the lifetime in the bulk of a sample from the characteristic time of photoconductivity decay remains relevant since there is no ambiguous analytical solution of the continuity equation for this case. In this paper, an analysis of the relaxation of photoconductivity in single–crystal silicon wafers with non–passivated surfaces was carried out with numerical methods. The applicability of the well–known formulas for estimating the contribution of surface recombination to the effective photoconductivity decay time was discussed. We show that the time in which the «fast» exponents disappear depends on the relative thickness of the sample. It is only this part of the relaxation curve that the effective decay time is determined by the maximum value of the surface component of the relaxation time and is described by the well–known formulas. The saturation of the effective relaxation time at the point when the signal intensity reaches 45 % of the peak one (the onset point of effective decay time counting pursuant to the SEMI MF 1535 standard recommendation) only occurs in samples with thicknesses less than 3—5 diffusion lengths. For thick samples the contribution of the «fast» exponentials to the effective photoconductivity relaxation time is observed up to 5 % of the peak signal (i.e., until the noise level of the measured signal is reached). Use of the recommended formulas, including for the «infinite recombination rate» case at which the maximum surface lifetime is $d^2/\pi^2 D$, leads to a sufficiently large (up to 20 %) error in free carrier recombination lifetime calculation.

Keywords: free carrier recombination lifetime, photoconductivity decay, Si single crystal, contactless μ–PCD measurements

Ilya M. Anfimov[1,2] — Engineer (1), General Director (2) (ilan@mednm.com); **Svetlana P. Kobeleva[1,2]** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (1), Leading Specialist (2) (kob@misis.ru); **Alexander V. Pylnev[1]** — magistrant (pylnev1993@mail.ru); **Ivan V. Schemerov[1,2]** — Cand. Sci. (Eng.), Engineer (1), Leading Engineer (2) (svd–i@mail.ru); **Denis S. Egorov[1]** — Student; **Sergei Yu. Yurchuk[1]** — Associate Professor (yurchuk60@mail.ru)

References

1. Väinölä H., Yli–Koski M., Haarahiltunen A., Sinkkonen J. Sensitive copper detection in *p*–type CZ silicon using μPCD. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 12, pp. G790—G794. DOI: 10.1149/1.1624845

2. Schroder D. K. Semiconductor material and device characterization. New York: Wiley–Interscience/IEEE, 2006. 781 p.

3. Kobeleva S. P. Methods of silicon single crystal physical properties measuring (Review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory*, 2007, vol. 73, no. 1, pp. 60—67. (In Russ.)

4. Ogita Y. I. Bulk lifetime and surface recombination velocity measurement method in semiconductor wafers. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, no. 9, art. 6954. DOI: 10.1063/1.361459

5. Härkönen J., Tuovinen E., Li Z., Luukka P., Verbitskaya E., Eremin V. Recombination lifetime characterization and mapping of silicon wafers and detectors using the microwave photoconductivity decay (μPCD) technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2006, vol. 9, no. 1–3, pp. 261—265. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.01.049

6. SEMI MF 1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wafers by noncontact measurement of photoconductivity decay by microwave reflectance. San Jose, 2010

7. Wilson M., Edelman P., Lagowski J., Olibet S., Mihailetchi V. Improved QSS–μPCD measurement with quality of decay control: Correlation with steady–state carrier lifetime. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 106, pp. 66—70. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.05.040

8. Klein D., Wuensch F., Kunst M. The determination of charge–carrier lifetime in silicon. Phys. Status Solidi (b)., 2008, vol. 245, no. 9, pp. 1865—1876. DOI: 10.1002/pssb.200879544

9. Heinz F. D., Warta W., Schubert M. C. Separation of the surface and bulk recombination in silicon by means of transient photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, no. 4, art. 042105. DOI: 10.1063/1.4975059

10. Anfimov I. M., Kobeleva S. P., Shchemerov I. V. Measurement of lifetime of nonequilibrium charge carriers in single–crystal silicon. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 15, pp. 1447—1451. DOI: 10.1134/S0020168515150029

11. Fontaine J. C., Barthe S., Ponpon J. P., Schunck J. P., Siffert P. A simple procedure based on the PCD method for determination of recombination lifetime and surface recombination velocity in silicon. *Measurement Science and Technology*, 1994, vol. 5, no. 1, pp. 47—50. DOI: 10.1088/0957-0233/5/1/008

12. Landheer K., Kaiser M., Verheijen M. A., Tichelaar F. D., Poulios I., Schropp R. E. I., Rath J. K. Decoupling high surface recombination velocity and epitaxial growth for silicon passivation layers on crystalline silicon. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, vol. 50, no. 6. art. 065305. DOI: 10.1088/1361-6463/aa535f

13. Adachi D., Hernandez J. L., Yamamoto K. Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 107, no. 23, art. 233506. DOI: 10.1063/1.4937224

14. Bonilla R. S., Reichel C., Hermle M., Wilshaw P. R. Extremely low surface recombination in 1 Ω cm n–type monocrystalline silicon. *Phys. Status Solidi RRL*, 2017, vol. 11, no. 1, art. 1600307. DOI: 10.1002/pssr.201600307

15. Ogita Y .I., Tachihara M. Reduction of surface recombination velocity by rapid thermal annealing of p–Si passivated by catalytic–chemical vapor deposited alumina films. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 575, pp. 56—59. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.024

16. Blakemore J. S. Semiconductor statistics. New York: Dover publishing, 1987. 381 p.

17. Giesecke J. A., Glunz S. W., Warta W. Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, no. 7, art. 073706. DOI: 10.1063/1.4790716

18. Brody J., Rohatgi A., Ristow A. Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 77, no. 3, pp. 293—301. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00350-1

19. Horanyi T. S., Pavelka T., Tutto P. In situ bulk lifetime measurement on silicon with chemically passivated surface. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, vol. 63, no. 1–4, pp. 306—311. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90112-O

20. Kobeleva S. P., Yurchuk S. Yu., Yarynchak M. A., Kalinin V. V. Effect of surface recombination on minority carrier lifetime measurements in single crystal silicon ingots. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*, 2006, no. 4, pp. 17—20. (In Russ.)

21. Goryunov N. N., Kobeleva S. P., Kalinin V. V., Yurchuk S. Yu., Slesarev A. N., Chiyakin A. N. Determination of the volumetric lifetime of minority charge carriers on the non–passivated surfaces of single–crystal silicon. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory*, 2004, vol. 70, no. 6, pp. 23—28. (In Russ.)

22. SEMI MF 391–0310. Test methods for minority–carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady–state surface photovoltage. San Jose, 2010.

23. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Schemerov I. V. A device for free–carrier recombination lifetime measurements. *Instrum. Exp. Tech.*, 2016, vol. 59, no. 3, pp. 420—424. DOI: 10.1134/S0020441216030064

* * *