



Фізическая  
инженерия  
поверхности

№1. 11. 2013

Фізична  
Інженерія  
поверхні

№1. 11. 2013

Physical  
surface  
engineering



2013

ISSN 1999-8074

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В.Н. КАРАЗІНА  
НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР МОНМС та НАН УКРАЇНИ  
КОНЦЕРН “ЦЕНТР НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ”  
ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
“ЦЕНТР НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ”

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

**Физическая  
инженерия  
поверхности**

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

**Фізична  
інженерія  
поверхні**

ЗАСНОВАНИЙ У 2002 РОЦІ

**Physical  
surface  
engineering**

Том 11, № 2, квітень – червень 2013

ХАРКІВ 2013

### Редакційна колегія

М.О. Азаренков (головний редактор), В.І. Фареник (перший заступник головного редактора), В.М. Береснев (заступник головного редактора), П.В. Турбін (заступник головного редактора), Т.М. Беляєва (відповідальний секретар), Л.О. Агєєв, О.С. Бакай, Б.В. Гриньов, Ю.Є. Гордієнко, М.І. Дзюбенко, А.М. Довбня, С.П. Дюбко, В.О. Євстратов, В.Д. Єгорєнков, О.М. Єрмолаєв, Г.В. Задорожний, З.З. Зиман, В.Ф. Клепиков, А.М. Кондратенко, Г.І. Костюк, В.М. Куклін, В.І. Лакно, В.К. Милославський, І.М. Неклюдов, А.Т. Пугачов, В.В. Сагалович, В.А. Свич, А.Ф. Сиренко, В.М. Хороших, О.О. Шматько

### Міжнародна редакційна рада

Р. Антон (Гамбург, Німеччина), В.Г. Бар'яхтар (Київ, Україна), В. Бук (Ессен, Німеччина), Ж.-П. Бут (Париж, Франція), К.А. Валієв (Москва, Росія), І. Вайткус (Вільнюс, Литва), Я. Валькович (Радом, Польща), В.Г. Вербицький (Київ, Україна), В.С. Войцєня (Харків, Україна), Ю.І. Горобець (Київ, Україна), В.І. Гранько (Мінськ, Беларусь), А.П. Достанко (Мінськ, Беларусь), В. Ензінгер (Марбург, Німеччина), П. Жуковскі (Люблін, Польща), О.В. Зиков (Харків, Україна), К.К. Кадыржанов (Алма-Ати, Казахстан), В.Г. Каплун (Хмельницький, Україна), В. Кемптер (Клаусталь-Целлерфельд, Німеччина), Г.С. Кириченко (Київ, Україна), Ю.М. Клещов (Снежинськ, Росія), Ю.Р. Колобов (Белгород, Росія), Ф.Ф. Комаров (Мінськ, Беларусь), М.М. Кондрашов (Київ, Україна), В.М. Косєвич (Харків, Україна), С. Курода (Сєнгєн, Японія), В.А. Лабунов (Мінськ, Беларусь), С.Ю. Ларкін (Київ, Україна), Є.О. Левашов (Москва, Росія), Ю.П. Маїшев (Москва, Росія), А. Мазуркевич (Радом, Польща), П. Мисаєлідєс (Тєссалонікі, Греція), А.Г. Наумовець (Київ, Україна), М.Г. Находкін (Київ, Україна), В.І. Осинський (Київ, Україна), О.С. Павличєнко (Харків, Україна), О.Д. Погребняк (Суми, Україна), Л. Пранявичус (Каунас, Литва), Ж.П.Рів'єр (Париж, Франція), В.Є. Стрєльницький (Харків, Україна), А.М. Філачєв (Москва, Росія), Д.М. Фрєйк (Івано-Франківськ, Україна), Ж.Г. Хан, (Сувон, Корея)

Адреса редакції: НФТЦ МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна

Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal\_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

### Редакционная коллегия

Н.А. Азаренков (главный редактор), В.И. Фареник (первый заместитель главного редактора), В.М. Береснев (заместитель главного редактора), П.В. Турбин (заместитель главного редактора), Т.Н. Беляева (ответственный секретарь), Л.А. Агеев, А.С. Бакай, Ю.Е. Гордиенко, Б.В. Гринев, М.И. Дзюбенко, А.Н. Довбня, С.Ф. Дюбко, В.А. Евстратов, В.Д. Егоренков, О.М. Ермолаев, Г.В. Задорожний, З.З. Зыман, В.Ф. Клепиков, А.Н. Кондратенко, Г.И. Костюк, В.М. Куклин, В.И. Лакно, В.К. Милославский, И.М. Неклюдов, А.Т. Пугачев, В.В. Сагалович, В.А. Свич, А.Ф. Сиренко, В.М. Хороших, А.А. Шматько

### Международный редакционный совет

Р. Антон (Гамбург, Германия), В.Г. Барьяхтар (Киев, Украина), В. Бук (Эссен, Германия), Ж.-П. Бут (Париж, Франция), К.А. Валиев (Москва, Россия), И. Вайткус (Вильнюс, Литва), Я. Валькович (Радом, Польша), В.Г. Вербицкий (Киев, Украина), В.С. Войцєня (Харьков, Украина), Ю.И. Горобец (Киев, Украина), В.И. Гранько (Минск, Беларусь), А.П. Достанко (Минск, Беларусь), П. Жуковски (Люблин, Польша), А.В. Зыков (Харьков, Украина), К.К. Кадыржанов (Алма-Аты, Казахстан), В.Г. Каплун (Хмельницкий, Украина), В. Кемптер (Клаусталь-Целлерфельд, Германия), Г.С. Кириченко (Киев, Украина), Ю.Н. Клещев (Снежинск, Россия), Ю.Р. Колобов (Белгород, Россия), Ф.Ф. Комаров (Минск, Беларусь), Н.Н. Кондрашов (Киев, Украина), В.М. Косєвич (Харьков, Украина), С. Курода (Сєнгєн, Япония), В.А. Лабунов (Минск, Беларусь), С.Ю. Ларкин (Киев, Украина), Е.А. Левашов (Москва, Россия), Ю.П. Маишев (Москва, Россия), А. Мазуркевич (Радом, Польша), П. Мисаєлідєс (Тєссалонікі, Греция), А.Г. Наумовец (Киев, Украина), Н.Г. Находкин (Киев, Украина), В.И. Осинский (Киев, Украина), О.С. Павличєнко (Харьков, Украина), А.Д. Погребняк (Суми, Украина), Л. Пранявичус (Каунас, Литва), Ж.П.Рив'єр (Париж, Франция), В.Є. Стрєльницький (Харьков, Украина), А.М. Філачєв (Москва, Россия), Д.М. Фрєйк (Івано-Франківськ, Україна), Ж.Г. Хан (Сувон, Корея), В. Ензінгер (Марбург, Германия)

Адрес редакції: НФТЦ МОН та НАН України, площа Свободи, 6, г. Харків, 61022, п/я 4499, Україна

Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal\_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

### Editorial Board

M.O. Azarenkov (Editor-in-Chief), V.I. Farenik (Vice Editor-in-Chief), V.M. Beresnyev (Associate Editor-in-Chief), P.V. Turbin (Associate Editor-in-Chief), T.M. Byelyayeva (Executive secretary), L.O. Ageev, O.S. Bakai, M.I. Dzyubenko, A.M. Dovbnya, S.P. Dyubko, O.M. Ermolaev, V.O. Evstratov, (Associate Editor-in-Chief), Yu.Ye. Gordienko, B.V. Grinyov, V.M. Khoroshikh, V.F. Klepikov, A.M. Kondratenko, G.I. Kostyuk, V.M. Kuklin, V.I. Lakhno, V.K. Miloslavsky, I.M. Neklyudov, A.T. Pugachev, V.V. Sagalovich, O.O. Shmatko, A.P. Sirenko, V.A. Svich, V.D. Yegorenkov, G.V. Zadorozhny, Z.Z. Zyman

### International Advisory Editorial Board

R. Anton (Hamburg, Germany), V.G. Baryakhtar (Kyiv, Ukraine), J.-P. Booth (Paris, France), V. Buck (Essen, Germany), A.P. Dostanko (Minsk, Byelorussia), W. Ensinger (Marburg, Germany), A.M. Filachev (Moscow, Russia), D.M. Freik (Ivano-Frankivsk, Ukraine), Yu.I. Gorobets (Kyiv, Ukraine), V.I. Granko (Minsk, Byelorussia), J.G. Han (Suwon, Korea), K.K. Kadyrzhano (Alma-Aty, Kazakhstan), V.G. Kaplun (Khmelnitskij, Ukraine), V. Kempter (Clausthal-Zellerfeld, Germany), G.S. Kirichenko (Kyiv, Ukraine), Yu.M. Kleschev (Snezhinsk, Russia), Yu.R. Kolobov (Belgorod, Russia), F.F. Komarov (Minsk, Byelorussia), M.M. Kondrashov (Kyiv, Ukraine), V.M. Kosevich (Kharkiv, Ukraine) S. Kuroda (Sengen, Japan), V.A. Labunov (Minsk, Byelorussia), S.Yu. Larkin (Kyiv, Ukraine), E.A. Levashov (Moscow, Russia), Yu.P. Maishev (Moscow, Russia), A. Mazurkiewicz (Radom, Poland), P. Misaelides (Thessaloniki, Greece), M.G. Nakhodkin (Kyiv, Ukraine), A.G. Naumovets (Kyiv, Ukraine), V.I. Osinsky (Kyiv, Ukraine), O.S. Pavlichenko (Kharkiv, Ukraine), O.D. Pogrebnyak (Sumy, Ukraine), L. Pranevicius (Kaunas, Lithuania), J.-P. Rivier (Paris, France), V.Ye. Strelnitskij (Kharkiv, Ukraine), J. Vaitkus (Vilnius, Lithuania), K.A. Valiev (Moscow, Russia), V.G. Verbitskij (Kyiv, Ukraine), V.S. Voitsenya (Kharkiv, Ukraine), J. Walkowicz (Radom, Poland), P. Zhukowsky (Lyublin, Poland), O.V. Zykov (Kharkiv, Ukraine)

Address: SCPT MES & NAS Ukraine, 6 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, box 4499, Ukraine

Tel. 38 057 7054667, e-mail: journal\_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

### Затверджено до друку рішенням

Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, (протокол № 6 від 1 червня 2013 р.),

Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 6 від 28 травня 2013 р.)

Статті пройшли внутрішню та зовнішню рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 9214 від 29.09.04.

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2013

© Науковий фізико-технологічний центр, оригінал-макет, 2013

© Концерн "ЦНТ" Харківський фізико-технічний інститут, оформлення, 2013

© "Центр науково-технічних досліджень", оформлення, 2013

<i>Долгов А.С., Валуйская А.В.</i> Миграция взаимодействующих атомов в поверхностном монослое .....	144
<i>Зубко Є.І.</i> Функціоналізація і наноструктурування поверхневих шарів поруватого кремнію .....	154
<i>Каверин М.В., Krause-Rehberg R., Береснев В.М., Постольный Б.А., Колесников Д.А., Якущенко И.В., Билокур М.А., Жоллыбеков Б.Р.</i> Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела .....	160
<i>Кудринський З.Р.</i> Топологія поверхні тонких оксидних плівок CdO, сформованих на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів InSe TA GaSe .....	185
<i>Дадамирзаев М.Г.</i> Разогрев электронов и дырок в несимметричном <i>p-n</i> -переходе, находящемся в СВЧ поле .....	191
<i>Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю., Эркабоев У.И.</i> Влияние эффективной массы плотности состояний на температурную зависимость ширины запрещенной зоны в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ .....	195
<i>Їдгорова Д.М., Каримов А.В., Каримов А.А.</i> Исследование процессов модуляции базовой области кремниевой $p^+p\text{-}n^+$ -структуры .....	199
<i>Береснев В.М., Турбин П.В., Грудницкий В.В., Торьяник И.С., Дмитренко А.Е., Кропотов А.Ю., Гриценко В.И., Маликов Л.В., Гранкин С.С.</i> Применение многокомпонентных катодов, полученных электронно-лучевым плавлением, для формирования сверхтвердых нанокompозитных покрытий .....	204
<i>Олимов Л.О., Муйдинова М., Омонбоев Ф.Л.</i> Электрические свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния .....	212
<i>Мирсагатов Ш.А., Ачилов А.С., Заверюхин Б.Н.</i> Тонкопленочные детекторные CdTe-структуры с барьером Шоттки .....	216
<i>Сапаев И.Б.</i> Исследование электрических и фотоэлектрических свойств In-CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> -Si-In структуры .....	223
<i>Шарипбаев Н.Ю.</i> Исследования температурной зависимости ширины запрещенной зоны Si и Ge с помощью модели .....	228
<i>Пилипенко Н.Н., Дробышевская А.А., Ажажа Р.В., Стадник Ю.С., Танцюра И.Г.</i> Термооксидные покрытия на циркониевых материалах .....	231
<i>Яремій І. П., Томин У. О., Уманців М. М., Кравець В. І.</i> Вплив імплантації іонами гелію на форму елементарної комірки у приповерхневих шарах монокристалів .....	237
<i>Гулямов Г., Гулямов А.Г., Мажидова Г.Н.</i> Тензорезистивный эффект в системе потенциальных барьеров в полупроводниковых пленках .....	243
<i>Правила оформлення рукописей</i> .....	246
<i>Правила оформлення рукописів</i> .....	247
<i>Information for authors</i> .....	248

## МИГРАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ МОНОСЛОЕ

А.С. Долгов, А.В. Валуйская

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского  
“Харьковский авиационный институт”*

*Украина*

Поступила в редакцию 22.03.2013

Теоретически изучаются эффекты диффузионного перераспределения атомов в поверхностном монослое. Анализ ограничивается одномерной моделью структуры. Основное внимание уделяется особенностям микрораспределений в монослое и влиянию этих особенностей на макроскопические характеристики поверхности. Изучаются условия возникновения и особенности неоднородных и нестационарных состояний моноатомной пленки для следующих подвариантов обсуждаемой ситуации: слабое взаимодействие, сильное притяжение, сильное отталкивание. Выявлено значительное разнообразие свойств рассматриваемых процессов и состояний.

**Ключевые слова:** поверхность, миграция атомов, монослой, микрораспределения, неоднородности.

## МИГРАЦІЯ ВЗАЄМОДІЮЧИХ АТОМІВ У ПОВЕРХНЕВОМУ МОНОШАРІ

А.С. Долгов, А.В. Валуйська

Теоретично вивчаються ефекти дифузійного перерозподілу атомів у поверхневому моношарі. Аналіз обмежується одномірною моделлю структури. Основна увага приділяється особливостям микророзподілу в моношарі та впливу цих особливостей на макроскопічні характеристики поверхні. Вивчаються умови виникнення та особливості неоднорідних і нестационарних станів моноатомної плівки для наступних підваріантів обговорюваної ситуації: слабка взаємодія, сильне тяжіння, сильне відштовхування. Виявлено значну різноманітність властивостей розглянутих процесів і станів.

**Ключові слова:** поверхня, міграція атомів, моношар, микророзподіли, неоднорідності.

## MIGRATION OF INTERACTING ATOMS IN SURFACE MONOLAYER

A.S. Dolgov, A.V. Valuisikaya

Effects of diffusion redistribution of atoms in surface monolayer are theoretically explored. Analysis is limited to a one-dimensional model of structure. Characteristics of monolayer microdistribution and their influence on macroscopic characteristics of surface are considered. Conditions of occurrence and characteristics of inhomogeneous and nonstationary states of monatomic film are studied for the following variants of situation in question: weak interaction, strong attraction, strong repulsion. Significant variety of properties of the discussed processes and conditions were found.

**Keywords:** surface, atom migration, monolayer, microdistributions, inhomogeneities.

### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие инородных атомов на поверхности основного материала – весьма распространенное, едва ли не всеобщее обстоятельство. Эти атомы могут появляться как вследствие воздействия со стороны примыкающей среды, так и преднамеренно – на основе соответствующих технологий. Так одной из актуальных проблем является получение высококачественных тонких пленок на поверхности подложки. Экспериментальное исследование процессов осаждения тонких пленок требует преодоления опре-

деленных трудностей, связанных с широким варьированием пространственных и временных масштабов рассматриваемых процессов. Сходные проблемы возникают и при теоретическом описании этих процессов, так как при осаждении пленок реализуются переходы между структурно неидентичными формами покрытия: отдельные атомы, кластеры, сплошное покрытие.

Специальным вариантом поверхностного покрытия является такое, когда условия взаимодействия примесных атомов с матрицей и между собой обеспечивают устойчивое су-

ществование только слоя толщиной в один атом. Моноатомное покрытие – это не просто объект минимальной толщины, а система с особыми свойствами, не всегда сходными с тем, что имеет место для более массивных образований [1, 2]. Интерес к моноатомным структурам в последние годы получил новый импульс в связи с открытием графена [3], характеристики которого имеют мало общего с аналогичными параметрами давно известных аллотропических модификаций углерода.

Перемещение атомов слоя по поверхности образца определяет характер распределения этих атомов, в силу чего наблюдаемые локальные и средние характеристики поверхности контролируются миграционным процессом. Закономерности переноса атомов в твердых телах, включая поверхностный, являются основным содержанием монографий и обзоров (например, [4 – 7]). Как правило, расчеты переноса атомов выполняются в макроскопических категориях. Универсальность и относительная простота подобных переходов весьма привлекательны и, как правило, обеспечивает отыскание результатов приемлемого уровня точности, но, с другой стороны, игнорирование дискретного характера размещения и перескоков атомов оставляет вне поля зрения разнообразные тонкие особенности, значением которых априорно не следует пренебрегать. В наибольшей степени последнее относится к случаю существенного взаимодействия между мигрирующими атомами, т.е. в ситуации, когда неизбежны корреляции между движением различных атомов и формирование микроструктур. В некоторых опубликованных работах взаимодействие между атомами учитывалось разными способами [8, 9], но проблема далеко не исчерпана. В настоящей работе описание в терминах сплошной среды вводится на базе последовательного учета сугубо микроскопических корреляций. Тем самым предлагаемый анализ объединяет дискретные микроскопические представления и непрерывные макроскопические.

### КОНЦЕПЦИИ АНАЛИЗА

Общую картину распределения мигрирующих атомов задает набор чисел – вероятностей заполнения разрешенных позиций (узлов) для

интересующего вида частиц. Эти величины далее обозначаются символом  $\varphi$  с соответствующим аргументом. Ограничиваемся одномерной моделью структуры. Помимо понятного стремления к упрощению анализа, это допущение подсказывается особенностям миграции в ряде случаев (например, [10, 11]), включая анизотропные структуры, нанотрубки минимального диаметра [12], искусственно структурированные поверхностные моноатомные покрытия [13] и др. Таким образом, совокупность возможных позиций субъектов мигрирующей компоненты представляет собой одномерную регулярную последовательность (цепь), не содержащую локальных дефектов. Полагаем, что частица может совершить перескок только в примыкающую позицию (на один шаг).

Варьирование вероятностей перескоков для каждого из атомов определяется двумя обстоятельствами – наличием либо отсутствием других таких атомов в ближайшем соседстве и возможным существованием ориентирующего фактора. Роль первого из названных обстоятельств сводится к запрету перескока в занятый узел и изменению – уменьшению в случае притяжения и увеличению при отталкивании – вероятностей разрешенных переходов. Принимается, что названное взаимовлияние имеет место только для атомов, находящихся в непосредственном соседстве; соответствующее искажение обозначается ниже символом  $v$ . Ориентационная неоднородность вероятностей перескоков может быть обусловлена наличием внешнего поля, неоднородной деформацией структуры, специфическими условиями в наноструктурах усложненных форм (тех же нанотрубках) и др. Коэффициенты, обозначающие неравноправие направлений перескоков обозначаются как  $v^+$ ,  $v^-$ .

Макроскопическое равновесие распределения атомов в цепи определяется детальным равновесием между конфигурациями, преобразуемыми друг в друга одним перескоком.

Если выразить вероятности реализации четырехузельных конфигураций через одноузельные и двухузельные, то балансу размещения  $0101 \leftrightarrow 0011$  соответствует равенство:

$$v^+ \frac{\varphi_{01}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{10}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_1(n)\varphi_0(n+1)} = \quad (1)$$

$$= vv^- \frac{\varphi_{00}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{11}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_0(n)\varphi_1(n+1)},$$

а элемент детального равновесия 0011 ↔ 1011 задает соответствие:

$$vv^+ \frac{\varphi_{11}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{10}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_1(n)\varphi_0(n+1)} =$$

$$= vv^- \frac{\varphi_{10}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{11}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_0(n)\varphi_1(n+1)}. \quad (2)$$

(Подробнее о структуре выражений, входящих в равенства (1,2) и сопутствующих им, в статьях [14, 15]).

Сопоставление соотношений (1, 2) определяет инвариант равновесного распределения:

$$v \frac{\varphi_{11}\varphi_{00}}{\varphi_{01}\varphi_{10}} = 1, \quad (3)$$

реализуемый для любой пары соседствующих позиций цепи. Прочие соответствия детального равновесия производны от (1, 2), т.е. также содержат требование (3).

Обращаем внимание, что свойства микрораспределений, представленные правилом (3), сохраняют свою силу независимо от коэффициентов ориентационного неравноправия  $v^+$ ,  $v^-$ .

Равенство (3) позволяет найти точные соответствия между двухузельными и одноузельными вероятностями. Получается:

$$\varphi_{11}\left(n+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2 \cdot (1-v)} \cdot [v+(1-v) \cdot (\varphi_1(n)+\varphi_1(n+1)) - \sqrt{[(1-v)(\varphi_1(n)+\varphi_1(n+1))+v]^2 - 4(1-v)\varphi_1(n)\varphi_1(n+1)}]. \quad (4)$$

Соотношение (4) является обобщением аналогичного соответствия для макроскопически однородной структуры, приведенного в [15].

Равенство (4) вместе с другими, связанными с (4) формулами, позволяет построить стационарные неоднородные распределения, допускаемые свойствами объекта, что является объектом преимущественного внимания в дальнейшем. Использование точных соответствий для изучения неустановившихся режимов в поверхностном покрытии предполагает достаточно медленное изменение во времени средней плотности. Однако область применимости указанного асимптотического приближения довольно широка и охватывает едва ли не весь практически интересный диапазон изменения основных характеристик. Оценкой масштаба погрешностей, связанных с использованием соответствий типа (4) для изучения нестационарных режимов, служит отношение времени формирования микрораспределений, отвечающих связям (3, 4), что сопоставимо со временем одного перескока, и длительности существенного макроскопического изменения исходного распределения. Для макрообъектов указанная величина заведомо малая величина.

Изменение уровня заполнения позиций структуры определяется уравнениями (безразмерная форма)

$$\frac{d\varphi_1(n)}{d\tau} = vv^+\varphi_{110}(n-1) + v^+\varphi_{010}(n-1) +$$

$$+ vv^-\varphi_{011}(n+1) + v^-\varphi_{010}(n+1) - vv^+\varphi_{110}(n) -$$

$$- vv^-\varphi_{011}(n) - v^+\varphi_{010}(n) - v^-\varphi_{010}(n). \quad (5)$$

Выражая трехузельные вероятности через двухузельные и одноузельные [14, 15] и последовательно применяя процедуры континуальной аппроксимации, от системы уравнений (5) переходим к одному уравнению вида

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left( D \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) - B \frac{\partial \varphi}{\partial n}, \quad (6)$$

где  $D$  – это безразмерный коэффициент диффузии для соответствующей плотности,  $B$  – аналог скорости дрейфа в соответствующем масштабе. Зависимости  $D(\varphi)$ ,  $B(\varphi)$  определяют общую картину диффузии и ее отличие от тривиальных классических схем и потому представляют основной интерес.

Ввиду значительного разнообразия результатов далее обсуждаются наиболее показательные варианты общих закономерностей.

### КИНЕМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В той ситуации, когда взаимовлияние мигрирующих атомов ограничивается только невозможностью для двух атомов занять один узел, взаимодействие принято квалифицировать как кинематическое. В терминах настоящей работы это соответствует значению  $v = 1$ . При этом вероятность “отскока” атома от соседа в ближайшей позиции такая же, как аналогичная величина для изолированного атома. Это вариант некоррелированных микрораспределений. С учетом того, что в этом случае

$$\Phi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1),$$

$$\Phi_{110}(n-1) + \Phi_{010}(n-1) \equiv \Phi_{10}\left(n - \frac{1}{2}\right)$$

и т.п., стационарная форма уравнений (5) в приближении непрерывной среды такова:

$$\frac{d}{dn} \left( \frac{d\Phi}{dn} - \gamma \cdot \Phi \cdot (1 - \Phi) \right) = 0,$$

$$\gamma \equiv 2 \cdot \frac{v^+ - v^-}{v^+ + v^-}, \quad (7)$$

что для распределений, асимптотически приближающихся к предельным уровням  $\Phi = 0$  и  $\Phi = 1$ , редуцируется к виду

$$\frac{d\Phi}{dn} = \gamma \cdot \Phi \cdot (1 - \Phi). \quad (8)$$

Уравнению (8) удовлетворяет функция

$$\Phi(n) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma n}}, \quad (9)$$

где отсчет координаты  $n$  допускает неограниченное варьирование.

Выражение (9) не что иное, как фермиевская функция с перегибом при  $n = 0$ . С ростом параметра  $\gamma$ , т.е. с увеличением различия величин  $v^+$ ,  $v^-$  крутизна участка перехода между двумя асимптотическими уровнями возрастает, причем наибольшее значение  $\gamma$  согласно (7) равно двум. При этом значения функций (9) для аргументов “0” и “1” различаются в

несколько раз. Это значит, что стационарное распределение мигрирующих атомов имеет форму резкого перехода от почти пустой области к зоне практически полного заполнения. В противоположной ситуации слабого различия констант  $v^+$ ,  $v^-$  переходная область относительно обширна.

Следует думать, что участки сплошного покрытия тяготеют к некоторым рубежам, переход через которые затруднителен (граница раздела фаз, ловушки некоторых видов, ступеньки подложки).

### СЛАБОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Эффект взаимодействия между мигрирующими атомами существенно влияет как на особенности диффузионного расползания сгустков, так и на темп переносного движения, связанного с ориентационной неоднородностью. В отличие от этого, неравноправие направлений умеренного масштаба для ненаправленной (диффузионной) составляющей миграции – обстоятельство поправочного характера. Поэтому ради большей прозрачности результатов главная диффузионная характеристика  $D$  ниже записывается в варианте  $v^+ = v^- = 1$ .

Невысокий уровень взаимодействия атомов соответствует умеренному отличию параметра  $v$  от единицы. Названный вариант является довольно общим, так как охватывает случай как притяжения, так и отталкивания, и включает специальный вариант отсутствия взаимодействия. При этом, так как с увеличением температуры относительная роль энергии взаимодействия снижается, при достаточно высоких температурах эффективное значение  $v$  оказывается если не близким к единице, то, по меньшей мере, сопоставимым с ней.

Условие  $|1 - v| \ll 1$  позволяет свести общую формулу (4) к виду

$$\Phi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1) + (1-v) \cdot \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1) \times \\ \times [1 - \Phi_1(n) - \Phi_1(n+1) + \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1)], \quad (10)$$

что последовательным применением операций континуального приближения с учетом балансных соответствий



$$\begin{aligned} \varphi_1(n) + \varphi_0(n) &\equiv 1, \\ \varphi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \varphi_{10}\left(n + \frac{1}{2}\right) &\equiv \varphi_1(n), \\ \varphi_{110}(n) + \varphi_{010}(n) &\equiv \varphi_{10}\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

позволяет найти явные выражения для главных характеристик процесса

$$D = 1 + (v - 1) \cdot (4\varphi - 3\varphi^2), \quad (11)$$

$B = (v^+ - v^-) \cdot [1 - 2\varphi + (v - 1) \cdot \varphi \cdot (4 - 9\varphi + 4\varphi^2)]$ . (12)  
Формула (11) для всех уровней заполнения определяет увеличение диффузионной подвижности при  $v > 1$  и уменьшение, когда  $v < 1$ . Экстремальное значение  $D$  (11) в рамках

модели соответствует значению  $\varphi = \frac{2}{3}$ . Это

означает предпочтительность такого уровня заполнения в случае притяжения между частицами и наличие признаков избегания окрестного диапазона плотностей при отталкивании. В последнем случае более вероятны пониженные уровни заполнения вследствие снижения подвижности при малой плотности (эффективное подавление короткодействующего отталкивания вследствие низкой вероятности сближения) и близкие к единице, где подвижность ограничивается соседством отталкивающих атомов.

Стационарному режиму в пределе  $v \rightarrow 1$  соответствует линейное пространственное изменение степени заполнения позиций структуры. Отличие  $v$  от единицы искривляет зависимость  $\varphi = \varphi(n)$ .

Выражение (12) определяет особенности направленных перемещений мигрирующих атомов. Масштаб эффекта во всех случаях пропорционален разности констант, задающих интенсивности перескоков в двух направлениях, что неудивительно, и указывает на сильную зависимость этой величины от  $\varphi$ . При низких уровнях плотности значение  $B$  мало отличается от разности  $(v^+ - v^-)$ . Эта величина играет роль фиксированной скорости дрейфа всего распределения атомов. Парадоксальным обстоятельством могла бы показаться инверсия знака  $B$  при некотором значении  $\varphi$ , имеющая место, как при наличии взаимодействия, так и в чисто кинематической

схеме. Рубежное значение  $\varphi$  соответствует приблизительно середине диапазона изменения  $\varphi(0 \dots 1)$ , сдвигаясь в сторону увеличения, когда  $v > 1$ , и снижаясь сравнительно со значением  $1/2$  в противоположном случае. В условиях достаточно высоких степеней за-

полнения совпадение знаков  $B$  и  $\frac{d\varphi}{dn}$  соответствует снижению  $\varphi$  во времени, что объясняется снижением уровня помех движения частиц по мере смещения в сторону, задаваемую знаком  $(v^+ - v^-)$ .

Роль параметра  $v$  в преобладающей области изменения  $\varphi$  поправочно, но если  $\varphi = 1/2$ , то численное значение этого фактора выходит на первый план. Здесь величина  $B$  положительна при отталкивательном взаимодействии и отрицательна в случае притяжения.

### ПРИТЯЖЕНИЕ МЕЖДУ СУБЪЕКТАМИ МИГРАЦИИ

Ввиду того, что случай слабого притяжения охватывается построениями предыдущего пункта, здесь мы обратимся к обсуждению качественно самостоятельного варианта  $v \ll 1$  (сильное притяжение).

Формула (4) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \varphi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} \left\{ \varphi_1(n) + \varphi_1(n+1) - \right. \\ & \left[ (\varphi_1(n) - \varphi_1(n+1))^2 + 2v(\varphi_1(n) + \right. \\ & \left. \left. + \varphi_1(n+1) - \varphi_1^2(n) - \varphi_1^2(n+1)) \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned}$$

что после соответствующих выкладок определяет вид величин  $D, B$ :

$$D \approx v^2, \quad (13)$$

$$B \approx (v^+ - v^-) \left[ \frac{v^{3/2}(1 - 2\varphi)}{2\sqrt{\varphi - \varphi^2}} - v \right]. \quad (14)$$

Наиболее примечательным свойством выражения (13) является отсутствие зависимости от  $\varphi$ . Это свидетельствует о том, что изменение среднего уровня заполнения позиций  $\varphi$  не изменяет общей структуры относительного размещения атомов и практически не сказывается на хаотической составляющей их

движения. Это обстоятельство нельзя трактовать иначе как результат объединения мигрирующих атомов в плотные сгустки, отделенные друг от друга участками практически полного опустошения. (Аналогичное обстоятельство отмечено в работе [16]). Эти сгустки достаточно велики, так что варьирование их размеров и (или) их числа (т.е. варьирование  $\bar{\varphi}$ ) практически не влияет на условия взаимодействия преобладающего числа атомов с их окружением.

Величина  $D$ , задающая ненаправленную диффузионную подвижность, имеет значение более высокого порядка малости нежели  $v$ . Если дополнительно принять во внимание, что низкие значения реализуются при низких же температурах, т.е. в условиях общего снижения подвижности (увеличение реальных сроков при неизменных значениях безразмерного времени  $\tau$ ), то следует констатировать, что в обсуждаемой ситуации макроскопическое диффузионное расплывание затруднительно для наблюдения.

Величина  $B$  здесь также мала, но она имеет масштаб, сравнимый с  $v$ , т.е. переносное движение более выражено, нежели хаотическое. Таким образом, при не слишком малом различии величин  $v^+$ ,  $v^-$  (при понижении температуры различие этих величин относительно возрастает) миграцию атомов по узлам структуры можно представлять как медленное. Но неуклонное направленное переползание плотных сгустков “пятен” в неизменном направлении при приблизительном сохранении размеров и числа этих образований.

В отличие от величины  $D$ , выражение (14) зависит от степени заполнения  $\varphi$ , причем вклады двух слагаемых в квадратных скобках (14) сопоставимы. При низких значениях  $\varphi$  характер переноса сходен с тем, что наблюдается для наиболее простой ситуации – отсутствие взаимодействия, отличаясь от нее преимущественно масштабом эффекта ( $\approx v^{3/2}$ ), причем скорость переноса с увеличением плотности уменьшается, а при высоких уровнях заполнения ( $\varphi > 1/2$ ), переносное движение сопровождается формулированием асимметрии распределений.

Во избежание недоразумений следует отметить, что выражение (14) не может применяться для предельных уровней заполнения ( $\varphi \rightarrow 0$ ,  $\varphi \rightarrow 1$ ). Указанное дополнительное ограничение связано с особенностями аппроксимаций алгебраических выражений, входящих в величины  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{10}$  и т.д.

## ОТТАЛКИВАНИЕ ВНУТРИ СЛОЯ МИГРАЦИИ

Подобно тому, как оговорено в отношении ситуации с притяжением между атомами мигрирующей компоненты, объектом самостоятельного интереса является вариант достаточно сильного отталкивания атомов, оказавшихся в соседних позициях. Здесь возникает два подварианта. Первый соответствует относительно низким уровням заполнения позиций:

$$1 - \varphi(n) - \varphi(n+1) > 0.$$

При этом

$$\varphi_{11} \left( n + \frac{1}{2} \right) \approx \frac{1}{v} \cdot \frac{\varphi(n)\varphi(n+1)}{1 - \varphi(n) - \varphi(n+1)}. \quad (15)$$

Используя (15), после процедур оговоренного выше содержания получаем:

$$D \approx \frac{1}{(1 - 2\varphi)^2}, \quad (16)$$

$$B \approx (v^+ - v^-) \left[ 1 + \frac{2\varphi(1 - \varphi)}{(1 - 2\varphi)^2} \right]. \quad (17)$$

Видим, что выражения (16, 17) не зависят явно от  $v$ . Это значит, что в условиях невысокой плотности частиц при увеличении  $v$  роль фактора отталкивания постепенно утрачивается. Причина этого обстоятельства в том, что атомы, оказавшиеся в ситуации непосредственного соседства, быстро уходят из этого положения, т.е. как бы избегают тесных сближений, что и девальвирует короткодействующее отталкивание.

Согласно (16) общая диффузионная подвижность увеличивается с ростом плотности, что является следствием учащения тесных сближений, несмотря на то, что фактор  $v$  в огрубленном выражении (16) не присутствует. Дрейфовая составляющая движения (выражение (17)) при  $\varphi \rightarrow 0$  близка к тому, что имеет место для невзаимодействующих

частиц. Отличие связано со вторым слагаемым в скобках, которое, впрочем, заведомо положительно, т.е. усиливает дрейф в направлении преобладания перескоков.

Установившееся распределение определяется уравнением:

$$\frac{1}{(1-2\varphi)^2} \frac{d\varphi}{dn} - (v^+ - v^-) \int \frac{1-2\varphi+2\varphi^2}{(1-2\varphi)^2} d\varphi = 0, \quad (18)$$

где интеграл понимается как неопределенный табличный [17] с нулевым значением константы интегрирования.

В зоне весьма низких уровней заполнения ( $\varphi \rightarrow 0$ ) уравнение (18) приобретает вид:

$$\frac{d\varphi}{dn} \approx \varphi(v^+ - v^-)(1-2\varphi)^2,$$

а в области повышенных значений  $\varphi$  ( $\varphi \rightarrow 1/2$ ) становится таким:

$$\frac{d\varphi}{dn} \approx \frac{1}{4}(v^+ - v^-)(1-2\varphi).$$

Первое из записанных равенств определяет асимптотическое приближение  $\varphi$  к нулю, а второе – к уровню 1/2 (в более строгом рассмотрении к значению в окрестности одной второй: число 1/2 как точное появляется в результате округления использованных соотношений; впрочем, данное формальное расхождение едва ли представляет серьезный интерес и далее не обсуждается).

Таким образом, уравнение (18) определяет стационарное неоднородное распределение, асимптотически приближающееся к нулю и уровню 1/2. Возникновение такого распределения не связано с условиями на границах и формально отвечает условиям бесконечной среды.

Другой подвариант ситуации соответствует более высоким уровням плотности:

$$1 - \varphi(n) - \varphi(n+1) < 0.$$

Выражение (4) редуцируется к виду:

$$\varphi_{11}(n+1/2) \approx \varphi(n) + \varphi(n+1) - 1,$$

а определяющие картину миграции величины оказываются такими:

$$D \approx v/\varphi^2, \quad (19)$$

$$B \approx (v^+ - v^-)v(1/\varphi^2 - 2). \quad (20)$$

Стационарное распределение определяется независимым от уравнением:

$$d\varphi/dn = -(v^+ - v^-)\varphi(1 + 2\varphi^2) + C\varphi^2. \quad (21)$$

Варьирование константы  $C$  определяет набор распределений, связанных с теми или иными условиями на границе структуры. Специальный интерес представляет вариант, когда

$$C = 3(v^+ - v^-). \quad (22)$$

При этом функция  $\varphi(n)$  имеет асимптотические ограничения 1/2 и 1. Приближение к этим уровням обращает первую и вторую производные от  $\varphi$  в нуль. Это значит, что возникает стационарное распределение, содержащее плавный переход от минимального уровня 1/2 к максимальному – 1. Прогнозируемое состояние не предполагает наличия источников, стоков или каких-то иных дополнительных условий и существует как самоподдерживающееся.

Формулы (19, 20) свидетельствуют о высоком уровне подвижности – как хаотической, так и направленной. Если при невысоких степенях заполнения варьирование величины  $v$  не ведет к заметным изменениям величин  $D$  и  $B$ , то при немалых плотностях эти величины растут пропорционально  $v$ . Таким образом, при уровнях заполнения около 1/2 (уровень  $\varphi = 1/2$  не охватывается ни одним, ни другим из введенных подвариантов) происходит радикальная перестройка характера взаимодействия между участниками миграционного процесса: режим эффективного исключения взаимодействия сменяется режимом, где короткодействующее отталкивание становится определяющим механизмом и задает масштаб главных характеристик.

## ЭВОЛЮЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Каждая из величин  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$  имеет форму фактора Гиббса

$$\exp(V/K_B T), \quad (23)$$

где  $V$  – соответствующий энергетический сдвиг в результате межатомного взаимодействия ( $v$ ) и вследствие ориентационной неоднородности среды ( $v^+$ ,  $v^-$ ). Согласно форме (23) каждый из параметров может приобретать как угодно большие и малые значения, причем с повышением температуры эти величины приближаются к единице, а с понижением температуры их отличие от единицы увеличивается. При высоких температурах

отличия величин ( $v^+$ ,  $v^-$ ) от единицы одинаковы по величине, но разнонаправлены, а в области низких температур одна из этих величин пренебрежима. Таким образом, оказывается, что весьма слабое, возможно, практически неощутимое при обычных температурах воздействие на атомы при понижении температуры задает значения названных параметров, весьма далекие от единицы. Это значит, что изложенный выше набор вариантов характера миграционных процессов может быть отнесен как к различающимся, так и к одному и тому же натурному объекту, но при разных температурах. Варьирование температуры – главный инструмент управления трансформациями пространственного распределения плотности мигрирующей компоненты.

Темп перестроек распределений, определяемых либо искусственным, технологически организованным начальным распределением, либо установившейся формой предыдущего состояния, задается как зависящими от  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$  обобщающими параметрами, так и базовой частотой перескоков, формально “утопленной” в безразмерном времени. Названная характеристика следует закону Аррениуса и определяет фоновый уровень подвижности диффузионной компоненты. Наблюдаемое отклонение скорости диффузионных преобразований от ожидаемой может объясняться эффектами взаимодействия обсуждаемых здесь видов и дает информацию о характере взаимодействия. Вследствие зависимостей для  $D$ ,  $B$  указанные различия временных параметров эволюции распределений могут быть весьма значительными, что создает предпосылки их надежной фиксации.

Итогом перестроек являются установившиеся распределения, которые определяют устойчивые формы неоднородных распределений, задающих макроскопическую неоднородность свойств поверхности. Неоднородные распределения, соответствующие изменению  $\varphi$  в фиксированных границах, что характерно для больших отличий  $v$  от единицы, (формулы (18, 21)), при повышении температуры приближаются к форме (9), охватывающей весь возможный диапазон изменения  $\varphi$ . При этом в ситуации, представленной

выражениями (21, 22), форма условно низкотемпературного распределения не зависит от  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$ , т.е. не изменяется при варьировании температуры в достаточно широких пределах. Это обстоятельство позволяет сделать предположение о существовании некоторого характеристического уровня температур, соответствующего переходу от распределений в ограниченных диапазонах плотности к формам полномасштабного изменения  $\varphi$ .

Среднее для всей структуры значение степени заполнения, т.е. отношение общего числа атомов в поверхностном слое к числу разрешенных позиций задает и формы распределений в ограниченных пространственных масштабах. Примером этого может быть вариант, когда  $v \gg 1$ . Если макроскопически среднее значение  $\varphi$  меньше  $1/2$ , то формируется распределение, представленное уравнением (18) и его предельными формами. Здесь возникает плавный переход от области почти полного опустошения до уровня около  $1/2$ . При этом в условиях  $\bar{\varphi} \ll 1$  область значений  $\varphi \approx 1/2$  относительно мала, а переходной диапазон имеет размеры порядка  $|v^+ - v^-|^{-1}$ . Увеличение среднего уровня  $\bar{\varphi}$  постепенно расширяет участок относительно плотного заполнения ( $\varphi = 1/2$ ) и, когда достигает значения  $1/2$ , возникает однородное распределение этого уровня плотности. Дальнейшее повышение уровня приводит к общей перестройке пространственного распределения, связанного с возникновением участка полного заполнения ( $\varphi = 1$ ) при сохранении уровня  $1/2$  как преобладающего. В этих случаях рост происходит при сохранении двухуровневого распределения и сопровождается движением фронта области полного заполнения навстречу направлению преобладающих перескоков. Завершением такого процесса является формирование сплошного плотного моноатомного покрытия, обладающего трансляционной симметрией соответствующего вида. (Такой вариант обговаривается, например, в обзоре [18].)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные построения выявляют значительное разнообразие свойств рассматриваемых процессов и состояний. Набор допущений, определяющих схему анализа, – одно-

мерность, строгая моноатомность, предельное короткодействие – ограничивает область применимости количественных результатов, но не входит в противоречие с общефизическими законами, в силу чего многие особенности качественного характера могут иметь значение и вне рамок указанных ограничений.

Уравнения сплошной среды введены на базе строгого учета микроскопических корреляций в размещении атомов, вследствие чего эти уравнения пригодны как для анализа макроскопических состояний, так и для трактовки мезоскопических и субмикроскопических особенностей общей картины процесса.

Достаточно общей чертой возникающих распределений является возможность реализации крупномасштабных неоднородностей, что является предпосылкой для соответствующего варьирования наблюдаемых свойств поверхности: оптических, эмиссионных, стехиометрических и др. Наличие микроскопической структуры атомных распределений создает дополнительный микрорельеф распределения масс и потенциалов, что, в свою очередь, влияет на условия отражения от поверхности, осаждения на нее, эмитирования.

Выявляются определенные возможности управления мезоскопическими и микроскопическими особенностями распределений атомов в монослое путем макроскопических воздействий – варьирование температуры, дозированное осаждение на поверхности или, напротив, контролируемая очистка поверхности, деформации – однородные и неоднородные, наложение полей. Особый интерес представляет криогенное воздействие, которое, с одной стороны, резко усиливает относительные роли слабых взаимодействий, а с другой – способствует “замораживанию” неравновесных состояний.

Ряд особенностей диффузионных распределений, указанных в данной работе, имеют элементы сходства с наблюдаемыми эффектами для поверхностных процессов, не предполагающих устойчивую моноатомность покрытия (например, [19]).

Методические концепции работы дают возможности отыскания более развернутой информации и могут быть использованы для анализа иных объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц В.Г. Поверхность твердого тела и поверхностные фазы//Соросовский образовательный журнал. – 1995. – №1. – С. 99.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок//УФН. – 1998. – Т. 168. – С. 1083.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene//Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P.183.
4. Crank S. Mathematics of Diffusion. – London: Oxford, 1965. – 414 p.
5. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
6. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах. – М.: Мир, 1980. – 240 с.
7. Elimelech M., Gregory J., Jia X. et al. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 448 p.
8. Кириченко В.Г., Мельникова Е. С. Особенности формирования и моделирование монокристаллических слоев графита//Вісник ХНУ. – Т. 859, Вип. 2/42 – 2009. – С. 95.
9. Долгов А.С., Валуйская А.В. Неоднородные распределения в монокристаллическом слое в условиях осаждения извне//ФИП. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308.
10. Покровский В.Л., Талапов А.Л. Теория двумерных низкоразмерных кристаллов//ЖЭТФ. – 1980. – Т. 78, № 1. – С. 269.
11. Koh S.J., Ehrlich G. Self-Assembly of One-Dimensional Surface: Long-Range Interactions in the Growth of Ir and Pd on W(110)//Phys. Rev. B. – 2000. – № 62.
12. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок//УФН.– 2009. – Т. 8, № 3. – С. 225.
13. Jiandong Guo, Yina Mo, Efthimios Kaxiras, Zhenyu Zhang, H. H. Weitering. Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu (111) surfaces: An atomistic view//Phys. Rev. B. – 2006. – № 73. – P. 193405.
14. Долгов А.С., Стеценко Н.В. Релаксационные перестройки монокристаллических слоев на поверхности//ФИП. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 24.
15. Долгов А.С., Стеценко Н.В.//Поверхность. – 2012. – № 1. – С. 108.
16. Bauer E., Poppa H., Todd G., Bonczek F. Adsorption and condensation of Cu on W single-crystal surface//J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, № 12. – P. 5164.
17. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений (4-е изд.). – М.: Наука, 1963. – 1100 с.

18. Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федос А.Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов//УФН. – 1977. – Т. 122. – С.125.
19. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 128 с.

## LITERATURA

- Lifshic V.G. Poverhnost' tverdogo tela i poverhnostnye fazy//Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1995. – № 1. – С. 99.
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. Processy kondensacii tonkih plenok//UFN. – 1998. – Т. 168. – С. 1083.
- Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene//Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P.183.
- Crank S. Mathematics of Diffusion. – London: Oxford, 1965. – 414 p.
- Manning Dzh. Kinetika diffuzii atomov v kristallah. – М.: Mir, 1971. – 277 с.
- Stark D.P. Diffuziya v tverdyh telah. – М.: Mir, 1980. – 240 с.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X. et al. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 448 p.
- Kirichenko V.G., Mel'nikova E. S. Osobennosti formirovaniya i modelirovanie monoatomnyh sloev grafita//Bisnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu. – Т. 859, Vip. 2/42 – 2009. – С. 95.
- Dolgov A.S., Valujskaya A.V. Neodnorodnye raspredeleniya v monoatomnom sloe v usloviyah osazhdeniya izvne//FIP. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308.
- Pokrovskij V.L., Talapov A.L. Teoriya dvumernyh nizkorazmernyh kristallov//Zh'ETF. – 1980. – Т. 78, № 1. – С. 269.
- Koh S.J., Ehrlich G. Self-Assembly of One-Dimensional Surface: Long-Range Interactions in the Growth of Ir and Pd on W(110)//Phys. Rev. B. – 2000. – № 62.
- Eleckij A.V. Transportnye svoystva uglevodnyh nanotrubok//UFN. – 2009. – Т. 8, № 3. – С. 225.
- Jiandong Guo, Yina Mo, Efthimios Kaxiras, Zhenyu Zhang, H.H. Weitering. Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu (111) surfaces: An atomistic view//Phys. Rev. B. – 2006. – № 73. – P. 193405.
- Dolgov A.S., Stecenko N.V. Relaksacionnye prestrojki monoatomnyh sloev na poverhnosti//FIP. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 24.
- Dolgov A.S., Stecenko N.V.//Poverhnost'. – 2012. – № 1. – С. 108.
- Bauer E., Poppa H., Todd G., Bonczek F. Adsorption and condensation of Cu on W single-crystal surface//J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, № 12. – P. 5164.
- Gradshtejn I.S., Ryzhik I.M. Tablicy integralov, summ, ryadov i proizvedenij (4-e izd.). – М.: Nauka, 1963. – 1100 s.
- Bol'shov L.A., Napartovich A.P., Naumov A.G., Fedos A.G. Submonoslojnye plenki na poverhnosti metallov//UFN. – 1977. – Т. 122. – С.125.
- Geguzin Ya.E., Kaganovskij Yu.S. Diffuzionnye processy na poverhnosti kristalla. – М.: 'Energoatomizdat, 1984. – 128 с.

## ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ І НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Є.І. Зубко

*Запорізька державна інженерна академія  
Україна*

Надійшла до редакції 25.03.2013

Показана можливість створення багат шарових покриттів шляхом модифікування методики електролітичного травлення поверхні монокристалічного кремнію. При травленні використовували добавки HCl і HBr. Методами електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу встановлено, що варіювання складом електроліту і густиною струму приводить до наноструктурування поверхні кремнію в виді шарів різної товщини (200 – 400 нм), морфології і поруватого кремнію.

**Ключові слова:** поруватий кремній, модифікація поверхні, наноструктурування.

### ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Е.И. Зубко

Показана возможность создания многослойных покрытий путем модифицирования методики электролитического травления поверхности монокристаллического кремния. При травлении использовали добавки HCl и HBr. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа установлено, что варьирование составом электролита и плотностью тока приводит к наноструктурированию поверхности кремния в виде слоев разной толщины (200 – 400 нм), морфологии и пористости.

**Ключевые слова:** пористый кремний, модификация поверхности, наноструктурирование.

### FUNCTIONALIZATION AND NANOSTRUCTURIZATION POROUS SILICON SURFACE LAYERS

E.I. Zubko

The possibility of creating multilayer coatings by modifying the method of electrolytic etching of single crystal silicon. Additives used in etching and HCl HBr. By electron microscopy, X-ray diffraction analysis showed that the variation in the composition of the electrolyte and the current density results in a nanostructured surface of silicon in the form of layers of different thickness (200 – 400 nm), morphology and porosity.

**Keywords:** porous silicon, surface modification, nanostructuring.

### ВСТУП

Загальні тенденції розвитку напівпровідникової електроніки, зокрема сонячної енергетики, пов'язані з пошуком нових матеріалів, які в змозі забезпечити необхідні якісні характеристики матеріалів та високі технічно-економічні показники їх виготовлення. Значний інтерес останнім часом привернутий до наноструктурованих плівкових напівпровідникових матеріалів, виготовлених із застосуванням низькотемпературних електрохімічних процесів. Зокрема поруватого кремнію (ПК), який одержують шляхом анодного травлення монокристалічного кремнію в розчинах плавикової кислоти [1, 2]. ПК являє собою керовану, шляхом зміни умов травлення,

поруваату систему різної морфології, розмірів та орієнтації [3, 4]. Нанокристалічний характер одержаних матеріалів обумовлює прояв квантово-розмірних ефектів, розширення ширини забороненої зони, що може суттєво збільшити спектр застосування таких матеріалів. Слід очікувати, що удосконалення технологічних операцій виготовлення за рахунок зміни, комбінування та модифікації умов анодного травлення може привести до відкриття нових властивостей матеріалів на основі ПК. Зокрема перспективною є розробка світлопоглинаючих шарів сонячних елементів. В яких поверхнева рекомбінація може бути мінімізована за рахунок варіювання, як глибини та діаметру пор ПК. Так і оптичних характеристик матеріа-

лів, що дозволить суттєво збільшити коефіцієнт поглинання потоку падаючих на поверхню фотонів. І тим самим збільшити ККД сонячних елементів. Прикладом може бути недавно описана в роботах [5 – 7] можливість гнучкого регулювання поруватої системи шляхом добавок вільних галогенів (Br, J) в електроліт, що пояснюється авторами утворенням донорно-акцепторних пар при адсорбції галогенів на поверхні кремнію та збільшенням пористості зразків. В цьому випадку можна передбачити зміну структурних та оптичних характеристик матеріалів, еволюція яких в різних технологічних режимах одержання ПК досліджена в роботі [7]. Де описано вплив галогенів на процеси порутворення.

**Метою даної роботи** була розробка хімічної технології наноструктурування поверхневих шарів поруватого кремнію для потреб фотоенергетики і наноелектроніки.

У роботі вирішувалося завдання одержання шарів поруватого кремнію (ПК) в електролітах з додаванням соляної і бромистої кислот. Очікувалося, що взаємодія галогенів з поверхнею кремнієвої пластини при анодному травленні приводить до утворення великих і дрібних пор.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі використовувалися пластини монокристалічного кремнію марки КДБ-4,5 з орієнтацією (100) *p*-типу товщиною 300 мкм. Концентрація легуючої домішки бору становила  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Анодне травлення проводили при кімнатному освітленні зразка. Оцінка поруватості зразка вимірювалась гравіметричним методом. В табл. 1 представлені параметри формування ПК.

Для дослідження морфології шарів ПК застосовано растрову електронну мікроскопію. Проведені дослідження фазового, елементарного складу методами рентгенівської дифрактометрії. Були використані електронний мікроскоп РЕМ-106Н і рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М.

Дослідження морфології поверхні одержаних модифікованих шарів монокристалічного кремнію проводили на растровому електронному мікроскопі типу РЕМ-106Н з системою рентгенівського мікроаналізу за енергетичною дисперсією. Прискорювальна напруга 20 кВ, струм електронного зонда 45 – 90 мкА. Роботу проводили в режимі вторинних електронів, при збільшенні  $\times 5000$  на робочому відрізку 10,7 мм.

Рентгенографічне дослідження зразків ПК проводили відразу після їх одержання, невідокремленими від монокристалічної пластини. Використовувалося  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$  – випромінювання ( $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ) у режимі  $2\theta$  від 15 до  $100^\circ$  з кроком 0,1, експозицією 3 с і постійною часу  $0,5 \cdot 10^3$ . При одержанні дифракційних картин була використана методика асиметричної геометрії рентгенографування [8].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В роботі [9, 10] зазначалось, що при збільшенні концентрації в електроліті галогенів розміри пор збільшуються незалежно від часу травлення, що підтверджувалось методами оптичної мікроскопії при розгляді відколу отриманих поруватих структур сформованих в електролітах  $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 4:20:0,5$  ваг.% і  $\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$  ваг.%. Товщина ПК і розмір пор яких становив 15 мкм і 100 – 150 нм, 7 мкм і 500 нм відповідно. Це характерно для зразків, які мають товщину

Таблиця 1

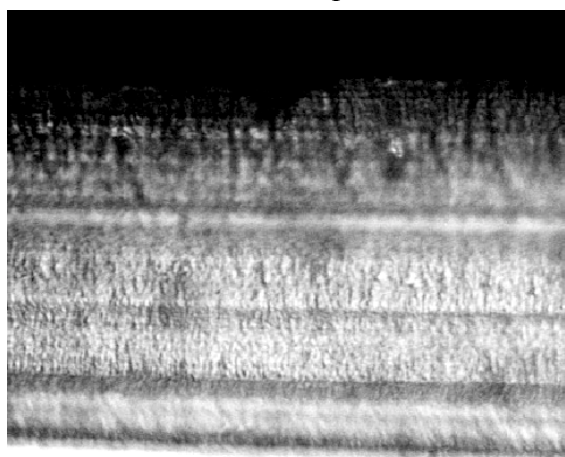
Параметри формування ПК

Група	Позначення зразка	Компоненти електроліту	Склад електроліту, ваг.%	Вміст галогену, ваг.%	Час травлення, хвил.	Щільність струму, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Поверхневий опір МК, Ом	Поруватість, <i>P</i> , %
1	1	$\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$	4:20:0,5	2	10	50/40	0,3	84
	2	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$	1:6:0,5	6,8	5	50	0,5	62
2	1	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	4:20:0,5	2	5	50	0,5	79
	2	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	1:6:0,5	6,8	7	50	0,27	59
	3	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	4:20:0,5	2	0,5	50	0,5	66

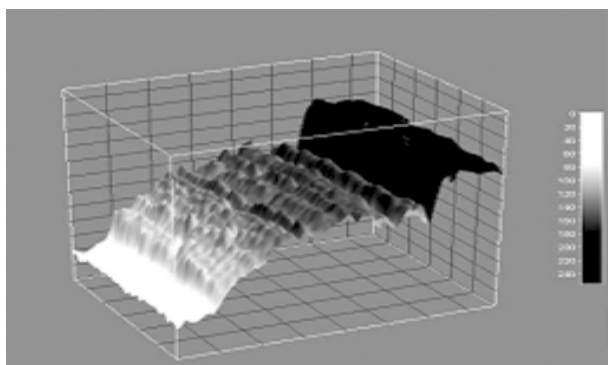


більше 1 мкм. Але існують деякі функціональні особливості хімічної модифікації поверхні поруватого кремнію для зразків, які мають товщину менше 500 нм. До таких функціональних особливостей слід віднести можливість формування багат шарових покриттів шляхом модифікації поруватого кремнію добавками бромистоводородної кислоти і її сумішами.

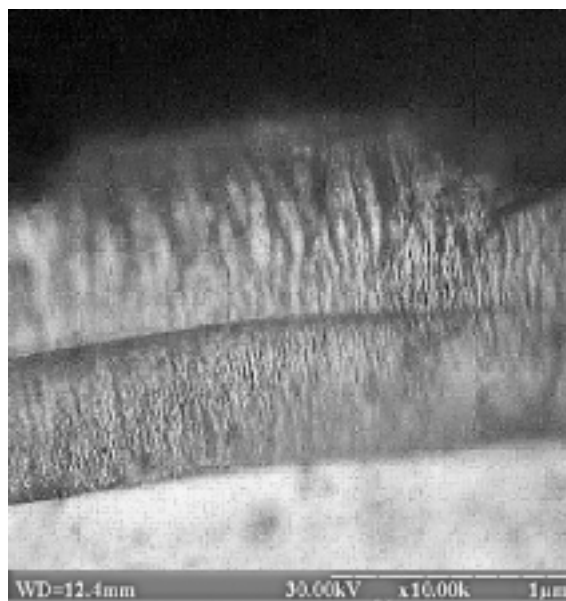
На рис. 1а представлено зображення растрової електронної мікроскопії відколу поруватого кремнію (група 2, зразок 3), що має товщину 240 нм і розміри пор 10 нм. На якому поруваті шари утворюються паралельно пластині монокристалічного кремнію (МК). Тобто травлення, в плинні 1 хвилини, відбувається рівномірно по своїй поверхні у глибину пластини з утворенням тринадцяти шарів, що підтверджується 3D зображенням наноструктури відколу (рис. 1б). Але даний ефект спостерігається тільки для зразків, виготовлених в електролітах HF(42%):H<sub>2</sub>O:HBr, що пояснюється зменшенням концентрації HBr, внаслідок



а)



б)



в)

Рис. 1. Мікрофрактограми відколів зразків поруватого кремнію: а) зі збільшенням  $\times 20000$ ; б) 3D зображення наноструктури відколу поверхневого шару монокристалічного кремнію після модифікування; в) зі збільшенням  $\times 10000$ .

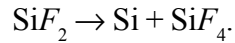
док випаровування її з розчину, як первинного продукту електролізу за умов нікелевого катоду на якому спостерігається виділення водню і накоплення іонів OH<sup>-</sup>. Так званого витіснення її, як більш слабшої по активності до окиснення на аноді ніж HF, що має стандартний окислювально-відновлювальний потенціал 2,87 В ( $2F^- + 2e^- \rightarrow F_2$ ). На відміну від зразків виготовлених в електроліті HF(42%):H<sub>2</sub>O:HCl, де HCl діє як інгібітор і зменшує дію хімічних реакцій: корозію нікелю, утворення водню, окиснення Si.

Також було виготовлено протягом 2 хвилин порувату структуру (група 1, зразок 1) при зміні густини струму з 50 мА/см<sup>2</sup> до 40 мА/см<sup>2</sup> (рис. 1в). На поверхні обох зразків спостерігаються нанокристаліти, що утворюють аморфну плівку.

Властивості таких поверхневих аморфних плівок на ПК при використанні пластин *n*- і *p*-типу описані в роботах [11, 12]. За своєю природою вони представляють структуру складного хімічного складу, в основу яких входить аморфний кремній і інші продукти електрохімічної реакції (гідриди, оксиди Si і т.і.). Вже у ранніх роботах [11] було відзначено, що аморфізовані плівки, близькі по властивостях до аморфного кремнію і ефективно утворю-

ються в електролітах з вмістом HF > 8 мас. % (а саме такі електроліти в основному застосовувалися в даній роботі).

Згідно з моделлю Тернера-Меммінга-Сквондта [11] утворення аморфного кремнію на стінках і поверхні пор відбувається при переході біфторида кремнію в тетрафторид кремнію:



Аморфна структура поверхневої плівки на одержаних зразках ПК підтверджувалася вивченням рентгенівських дифрактограмм (рис. 2).

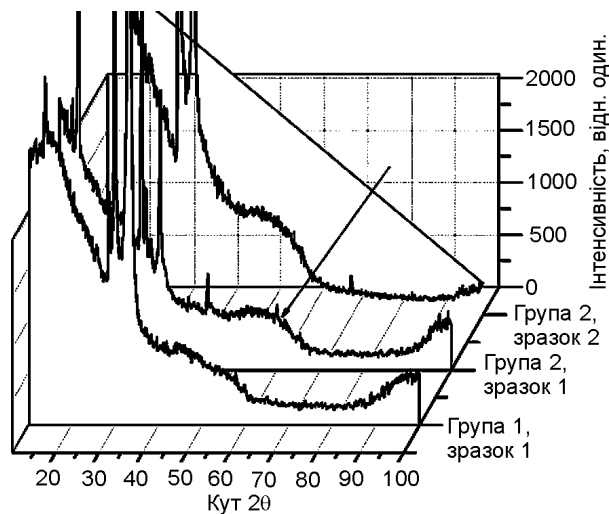


Рис. 2. Рентгенофазовий аналіз зразків поруватого кремнію (стрілкою зображено широке “галло”, розширення дифракційних рефлексів).

Застосування методів рентгенівської дифрактометрії для дослідження ПК і близьких матеріалів описано в роботах [13 – 15]. На рентгенівських дифрактограмах в області кутів 30° і 34° встановлено рефлекси, що відповідають МК з відповідними  $h, k, l$ .

В ході проведення аналізу для перших зразків першої та другої груп фіксувалось широке “галло” (розширення дифракційних рефлексів) в області кутів 19,75 – 26,6° і 21,3° – 28,4°, що пов’язано не тільки з існуванням аморфної фази, але й зі зменшенням розмірів мікрокристалітів.

Автори робіт [16, 17] для зразків ПК з високою поруватістю використовували даний широкий рефлекс для визначення розмірів кристалітів. Оцінки розмірів мікрокристалітів  $A$  проводилися на підставі формули Шеррера

$$A = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де  $\beta$  – напівширина рефлексу, а  $\theta$  – кут знаходження максимуму рефлексу.

За формулою (1) були розраховані розміри мікрокристалітів аморфної фази, які становили 0,2884 Å (група 1, зразок 1) і 0,2782 Å (група 2, зразок 1). Також на цих зразках спостерігались рефлекси в області кутів 28,55° і 28,7° з напівшириною рефлексу 1°, які відповідали розмірам нанометрових кристалітів кремнію 2,038 Å і 2,0409 Å відповідно.

На зразках 2 груп 1 і 2 в вищезазначеній області кутів  $2\theta$  з напівшириною рефлекса 0,8° і 1,5° відповідно розміри кремнію з нанометровими кристалітами дорівнювали 2,5463 Å і 1,3606 Å. Аморфне “галло” в заданих зразках не спостерігалось при цьому формувались багат шарові покриття в розчинах HF(42%): H<sub>2</sub>O:HBr = 1:6:0,5 ваг. %, які мали розмір пор 30 – 40 нм. Такі структури треба використовувати при створенні сонячних елементів нового покоління. Слід очікувати, що кожний наступний шар буде збирати сонячне світло, посилювати вплив попереднього й направляти під найбільш ефективним для поглинання кутом, утримуючи тим самим відбиті промені. Це, у свою чергу, може підвищити коефіцієнт корисної дії сонячної панелі і створення поглинаючого матеріалу здатного виконувати функції антивідбиттєвих покриттів.

## ВИСНОВКИ

Вперше встановлені особливості формування багат шарових покриттів на основі поруватого кремнію в електролітах HF(42%):H<sub>2</sub>O:HBr = 4:20:0,5 ваг.% і HF(42%):H<sub>2</sub>O:HBr = 1:6:0,5 ваг.%. Показано, що поруваті шари утворюються паралельно підкладці монокристалічного кремнію і рівномірно по всій поверхні в глибину пластини з утворенням 13 шарів при товщині поруватого кремнію в 200 – 400 нм. Формування багат шарового поруватого кремнію в цих електролітах пояснюється тим, що в процесі електролітичного анодування HBr витісняється з розчину плавиковою кислотою шляхом поступового випарювання, не реагує з Ni (матеріал катоду), утворює нестійкі бінарні з’єднання SiF<sub>4</sub>. Тому з кількох процесів буде протікати той, здійснення якого сполучене з мінімальними витратами енергії, а це при нагріванні електроліту стосується посту-

пового випарювання парів бромю. При розгляді структур сформованих в електролітах  $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:20:0,5$  ваг.% і  $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:6:0,5$  ваг.%, необхідно зазначити, що процеси створення поруватого кремнію при додаванні  $\text{HCl}$  різняться від вищезазначених процесів тим, що хімічна активність хлору більша, ніж у бромю, і треба врахувати участь і енергію гідротації галогенід-іонів. Тому при додаванні в розчин  $\text{HCl}$  його можна назвати інгібітором, що вповільнює хімічні реакції. Для технологічних потреб антивідбиттєвих покриттів обрано концентрацію розчину  $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$  ваг.%, які мали розмір пор 30–40 нм, що не має у своєму складі на поверхні ПК аморфну плівку. Так як видалення аморфної плівки з наноструктурованої поверхні поруватого кремнію є досить складною технологічною операцією, що потребує подальших розробок.

#### ЛІТЕРАТУРА

- Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon//Bell Syst. Techn. Jour. – 1956. – Vol. 35. – P. 333-347
- Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions//J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5. – P. 402-405.
- Arita Y., Sunohara Y. Formations and properties of porous silicon films//J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 285-295.
- Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами//Соровский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101-107.
- Ельцов К.Н. Применение поверхностных химических реакций в нанотехнологии//Вестник российской академии наук. – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 985 - 990.
- Захарченко К.В., Караванский В.А., Котковский Г.Е., Кузнецов М.Б., Чистяков А.А. Эффект резонансного безизлучательного переноса возбуждения в пористом кремнии на молекулы  $I_2$ , сорбированные в порах//Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 73, №. 10. – С. 578-582.
- Болотов В.В., Стенькин Ю.А., Давлеткильдеев Н.А., Кривоzubов О.В., Пономарева И.В. Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния//Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 100-103.

- Никитина Е.А., Фофанов А.Д. Эволюция дифракционных картин пористого кремния// Электронный научный журнал “Исследовано в России”. – 2006. – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/057.pdf>. – С. 578-584.
- Зубко Є.І. Вплив фотоанодування на морфологію та електрофізичні властивості шарів поруватого кремнію, модифікованих  $\text{HCl}$  і  $\text{HBr}$ //Металургія: Збірник наукових праць. – 2012. – № 26. – С. 117-121.
- Зубко Є.І., Дикий К.Л. Вплив дефектоутворення поверхні монокристалічного кремнію на склад продуктів електрохімічного анодування//Металургія: Збірник наукових праць. – 2011. – № 23. – С. 128-135.
- Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions//Surf. Sc. – 1966. – Vol. 4. – P. 109-124.
- Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions// J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 476-483.
- Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films//J. of Lumin. – 1999. – Vol. 80. – P. 193-198.
- Salonen J., Bjorkqvist M., Laine E. Comparison of different methods in microstructural characterization of porous silicon//J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33, pt. 3. – P. 504-506.
- Vita A., Morante J.R., Causat B. et al. Phase segregation in SIPOS: formation of Si nanocrystals//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 536. – P. 481-486.
- Metzger T.H., Binder M., Peisl J. Structure and morphology of porous silicon//In “Properties of porous silicon”, edited by Canham L. – Malvern: DERA. – 1997. – P. 112-117.
- Metzger H., Franz H., Binder M. et al. X-ray investigation of porous silicon under angles of grazing incidence and exit//J. of Lumin. – 1993. – Vol. 57. – P. 201-204.

#### LITERATURA

- Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon//Bell Syst. Techn. Jour. – 1956. – Vol. 35. – P. 333-347
- Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions//J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5. – P. 402-405.
- Arita Y., Sunohara Y. Formations and properties of porous silicon films//J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 285-295.

4. Zimin S.P. Poristyj kremnij – material s novymi svojstvami//Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 2004. – T. 8, № 1. – S. 101-107.
5. El'cov K.N. Primenenie poverhnostnyh himicheskikh reakcij v nanotehnologii//Vesnik rossijskoj akademii nauk. – 1997. – T. 67, № 11. – S. 985 - 990.
6. Zaharchenko K.V., Karavanskij V.A., Kotkovskij G.E., Kuznecov M.B., Chistyakov A.A. 'Efekt rezonansnogo bezizluchatel'nogo perenosa vzbuzhdeniya v poristom kremnii na molekuly  $I_2$ , sorbirovannye v porah//Pis'ma v Zh'ETF. – 2001. – T. 73, №. 10. – S. 578-582.
7. Bolotov V.V., Sten'kin Yu.A., Davletkildeev N.A., Krivozubov O.V., Ponomareva I.V. Vliyanie galogenov na obrazovanie i svojstva sloev poristogo kremniya//Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2009. – T. 43, № 1. – S. 100-103.
8. Nikitina E.A., Fofanov A.D. 'Evoluciya difrakcionnyh kartin poristogo kremniya//'Elektronnyj nauchnyj zhurnal "Issledovano v Rossii". – 2006. – <<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/057.pdf>>. S. 578-584.
9. Zubko E.I. Vpliv fotoanoduvannya na morfologiyu ta elektrofizichni vlastivosti shariv poruvatogo kremniyu, modifikovanih HCl i HBr//Metalurgiya: Zbirnik naukovih prac'. – 2012. – № 26. – S. 117-121.
10. Zubko E.I., Dikij K.L. Vpliv defektoutvorenniya poverhni monokristalichnogo kremniyu na sklad produktiv elektrohimichnogo anoduvannya// Metalurgiya: Zbirnik naukovih prac'. – 2011. – № 23. – S. 128-135.
11. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions//Surf. Sc. – 1966. – Vol. 4. – P. 109-124.
12. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions// J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 476-483.
13. Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et. al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films//J. of Lumin. – 1999. – Vol. 80. – P. 193-198.
14. Salonen J., Bjorkqvist M., Laine E. Comparison of different methods in microstructural characterization of porous silicon//J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33, pt. 3. – P. 504-506.
15. Vita A., Morante J.R., Caussat B. et al. Phase segregation in SIPOS: formation of Si nanocrystals//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 536. – P. 481-486.
16. Metzger T.H., Binder M., Peisl J. Structure and morphology of porous silicon//In "Properties of porous silicon", edited by Canham L. – Malvern: DERA. – 1997. – P. 112-117.
17. Metzger H., Franz H., Binder M. et. al. X-ray investigation of porous silicon under angles of grazing incidence and exit//J. of Lumin. – 1993. – Vol. 57. – P. 201-204.

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В ОБЛАСТИ ГРАНИЦ ИХ РАЗДЕЛА

М.В. Каверин<sup>1</sup>, R. Krause-Rehberg<sup>2</sup>, В.М. Береснев<sup>3</sup>, Б.А. Постольный<sup>1</sup>,  
Д.А. Колесников<sup>4</sup>, И.В. Якущенко<sup>1</sup>, М.А. Билокур<sup>1</sup>, Б.Р. Жоллыбеков<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Сумский государственный университет (Сумы)

Украина

<sup>2</sup>Martin Luther Universitat Halle Wittenberg

Germany

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

<sup>4</sup>Белгородский государственный университет

Россия

<sup>5</sup>Каракалпакский государственный университет (Нукус)

Узбекистан

Поступила в редакцию 02.04.2013

С помощью уникальных методов: аннигиляции позитронов, микропучка протонов, Резерфордского обратного рассеяния (RBS) ионов, микроанализа с помощью EDSX совместно с SEM, дифракции рентгеновских лучей (XRD), рентгеновской тензометрии ( $\alpha\text{-sin}^2\psi$ ), тестов на нанотвердость, модуль упругости, индекса пластичности и скреч-тестов были исследованы наноструктурные покрытия Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, выращенные катодным вакуумно-дуговым источником. Были получены профили дефектов по глубине покрытий и изучено влияние термического отжига до 600 °C (30 мин) на изменение дефектной структуры, упруго-направленного состояния, фазового состава и перераспределения примесных атомов в результате термодиффузии и процессов сегрегации по границам и субграницам нанозерен. Обнаружено увеличение твердости после отжига, уменьшение величины упруго-деформируемого состояния, перераспределение примесных атомов и дефектов.

**Ключевые слова:** наноструктурные покрытия, фазовый и элементный состав, адгезия, сверхтвердость, дефекты, сегрегация, напряжения.

## ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ І ПРИМІСНИХ АТОМІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ В ОБЛАСТІ ГРАНИЦЬ ЇХ РОЗДІЛУ

М.В. Каверін, R. Krause-Rehberg, В.М. Береснев, Б.А. Постольный, Д.А. Колісників, И.В. Якущенко, М.А. Билокур, Б.Р. Жоллыбеков

За допомогою унікальних методів: анігіляції позитронів, мікропучка протонів, Резерфордівського оберненого розсіювання (RBS) іонів, мікроаналіза за допомогою EDSX разом із SEM, дифракції рентгенівських променів (XRD), рентгенівської тензометрії ( $\alpha\text{-sin}^2\psi$ ), тестів на нанотвердість, модуль пружності, індекса пластичності та скреч-тестів були досліджені наноструктурні покриття Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, вирощені катодним вакуумно-дуговым джерелом. Були отримані профілі дефектів по товщі покриттів, та досліджений вплив термічного відпалювання до 600 °C (30 хв) на зміну дефектної структури, пружньо-фазового стану, фазового складу та перерозподілу домішкових атомів в результаті термодифузії та процесів сегрегації по межах та субмежах нанозерен. Знайдено збільшення твердості після відпалювання, зменшення величини пружньо-деформаційного стану, перерозподіл атомів та дефектів.

**Ключові слова:** наноструктурні покриття, фазовий та елементний склад, адгезія, надтвердість, дефекти, сегрегація, напруження.

**THE INFLUENCE OF DEFECTS AND IMPURITY ATOMS ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED COATINGS IN THE BOUNDARY REGION SEPARATING THEM**

**M.V. Kaverin, R. Krause-Rehberg, V.M. Beresnev, B.A. Postolnyi, D.A. Kolesnikov, I.V. Yakuschenko, M.A. Bilokur, B.R. Zhollybekov**

Using unique methods: positron annihilation, proton microbeam, Rutherford backscattering (RBS) of ions, microprobe using EDSX with SEM, X-ray diffraction (XRD), X-ray strain measurement ( $\alpha\text{-sin}^2\psi$ ), tests of nanohardness, elastic modulus, index plasticity and scratch tests were investigated nanostructured coatings Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, grown by cathodic vacuum arc source. Defects' profiles were obtained at all depth of coating, and effect of thermal annealing at 600 °C (30 min) on the change of the defect structure, elastic-directed state, the phase composition and the redistribution of impurity atoms as a result of thermal diffusion and segregation processes boundaries and sub-boundaries of nanograins were studied. An increase of hardness after annealing, decreasing of the elastic-strain state, the redistribution of impurity atoms and defects were observed.

**Keywords:** nanostructured coatings, phase and elemental composition, adhesion, superhardness, defects, segregation, stress.

**ВВЕДЕНИЕ**

Наноструктурные материалы вследствие малого размера зерен  $\leq 10$  нм, из которых они состоят, и большей значимости граничных зон (поверхностного раздела в том числе), окружающих отдельные зерна и стыки нанозерен, ведут себя по другому в сравнении с обычными материалами с размером зерен  $\geq 100$  нм и, поэтому, демонстрируют совершенно другие свойства [1 – 13].

В связи с этим изучение границ зерен, тройных стыков интерфейсов является актуальной задачей исследований, т.к. они (границы) определяют большинство выдающихся свойств наноструктурных материалов. Наиболее эффективным, чувствительным и надежным методом изучения свободных объемов в нанокристаллических материалах является аннигиляция позитронов [15, 18].

Данный метод наиболее перспективен для изучения электронной структуры твёрдого тела с точечными, линейными и объёмными дефектами. Этот метод чувствителен к очень малому содержанию дефектов в твердом теле – от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  дефектов на атом. Благодаря захвату дефектами твердого тела, позитроны успешно используют для анализа границ раздела в наноструктурных веществах.

Длина свободного пробега (диффузии) позитрона в бездефектном идеальном кристаллическом твёрдом теле составляет около 100 нм, т.е. превышает размер частиц или зерен наноструктурного материала. Поэтому после термализации, т.е. торможения, позитрон, как правило, захватывается в границе

раздела двух соседних зерен. Кроме того, часть позитронов может захватываться в стыках трёх соседних зёрен – нанопорах и в свободных объёмах отсутствующих атомов.

Это обстоятельство даёт уникальную возможность решить одну из самых сложных и интересных проблем наноматериалов – понять структуру границ раздела. Т.к. структура границ раздела наряду с малостью размера зерен определяет большинство свойств наноструктурных материалов. Другими прямыми методами, например, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, изучать границы раздела и диффузию атомов гораздо труднее [19 – 44].

Были выбраны наноструктурные покрытия такого типа: Ti-Si-N – классический вариант наноструктурного покрытия, который достаточно хорошо изучен и является как бы эталоном в исследованиях структуры, свойств и термической стабильности; вторая система Ti-Hf-Si-N, где добавлен Hf, в зависимости от содержания Si и N может быть двухфазной (Ti, Hf)N и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) и однофазной (в этом случае объёмная концентрация  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \leq 3\%$  и её аморфной фазы недостаточно для полного обволакивания нанозёрен твёрдого раствора [7]. Этот тип покрытий может обладать сверхтвёрдостью от 48 до 52 ГПа, низким коэффициентом трения, хорошей стойкостью к износу и, при не очень высоких концентрациях Hf в твердом растворе, обладать достаточной ( $\geq 1000$  °C) термической стабильностью. Третья система наноструктурных покрытий создаётся на основе высокоэнтропийных

сплавов, которые в первую очередь могут быть термически стабильными. В соответствии с этой концепцией высокая энтропия смещения может стабилизировать образование однофазного состояния в виде неупорядоченной фазы твёрдого раствора и предотвратить образование интерметаллидных фаз в процессе кристаллизации. Образованные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Поэтому сплав должен состоять как минимум из 5 или более элементов с атомной концентрацией между 5 и 40%. В таком сочетании, как и стабилизирующие *bbc*-решетку V и Nb, так и в особенности тугоплавкие металлы Hf, Zr и Ti, в силу своего высокого сродства к азоту, определяют возможность создания нитридной фазы на основе высокоэнтропийного однокомпонентного сплава. Поэтому целью данной работы было исследование электронной структуры и дефектов, диффузии примесных атомов на границах интерфейсов (на тройных стыках нанозёрен) и влияние напряженного состояния на изменение физико-механических свойств такого типа наноструктурных покрытий: Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N и (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, полученных (выращенных) с помощью катодного PVD (CPVD).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Для анализа дефектов вакансионного типа в покрытии использовался микропучок медленных позитронов (SPB) Halle, Germany. Также, измерялся S-параметр Доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП), при этом изменялась энергия падающего пучка позитронов от 1 кэВ до 30 кэВ, что позволило изменять глубину анализа [14, 15].

Для исследования элементного состава был использован растровый электронный микроскоп с EDS-анализом JEOL-7000F (Japan). Для анализа элементов по глубине покрытия использовалась схема Резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He<sup>+</sup> с энергией 1.7 МэВ (угол рассеяния  $\theta = 170^\circ$ ) при нормальном падении зондирующих ионов на образцы с покрытием. При этом,

энергетическое разрешение детектора составляло 16 кэВ, а доза ионов гелия составляла 5  $\mu\text{Ci}$ . Для обработки спектров RBS и получения профилей распределения элементов по глубине покрытия было использовано стандартное программное обеспечение [16].

В исследованиях также применялся микропучок протонов ( $\mu - \text{PIXE}$ ) с начальной энергией 1,4 МэВ на базе электростатического ускорителя IAP (Sumy) с размером пучка до 0.4 мкм (заряд  $310^{-10}$  Кл/пиксель, растр  $50 \times 50$ , шаг сканирования 0,5 мкм) [17]. В результате были получены карты распределения элементов Ti, Zr, Hf, V, Nb в необработанных покрытиях сразу после осаждения (as deposited), а также в покрытиях, подвергнутых термическому отжигу при температуре 600 °С.

Также, для исследования элементного состава, использовали методы вторичной масс-спектрометрии на масс-спектрометрах SAJW-0.5 SIMS с квадрупольным анализатором масс QMA-410 Balzers, и SAWJ-01 GP-MS с тлеющим разрядом и квадрупольным анализатором масс SRS-300 (Poland, Warszawa).

Просвечивающий электронный микроскоп JEOL 2010F был использован для исследования структуры исследуемых покрытий.

Для исследования морфологии поверхности использовали атомно-силовую микроскопию AFM Objective, получая топографию поверхности в 3D и электронно-ионно-сканирующий микроскоп Quanta 200 3D, оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением, автоматизированный прецизионный контактный профилометр SURTRONIC 25.

Исследования фазового состава и структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{CuK}\alpha$  и Rigaku RINT-2500-MDG Japan с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования  $2\theta = 0.05, \dots 0.1^\circ$ , также использовалась дифракция X-лучей с помощью скользящего пучка в  $\text{C}\theta$  излучении под углом  $3^\circ$ . Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии (“ $\alpha$ - $\sin^2\psi$ ”-метод) и его модификации, применяемые к



покрытиям с сильной текстурой аксиального типа [18 – 21].

Исследование механических характеристик слоев проводили методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с использованием трехгранной алмазной пирамидки Берковича с радиусом закругления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка составляла 0.4 нм. Измерение нанотвердости образцов с покрытием проводили до глубины 200 нм для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости. Отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга. На каждом образце проводилось не меньше 5 измерений, и использовался модуль непрерывного контроля жесткости СМА (continuous stiffness measurement). При этом глубина вдавливания наноиндентора была заметно меньше 1/10 толщины покрытия – пленки [22]. Анализ нагрузочных кривых выполнялся по методике Оливера и Фарра.

Трибологические испытания проводили на высокотемпературной машине трения High-temperature Tribometer, CSM Instruments на воздухе по схеме “шарик-диск” при температурах 20 °С, 300 °С; 500 °С. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6 мм изготовленный из спеченного сертифицированного материала –  $Al_2O_3$ . Диски, на которые наносились покрытия, изготавливались из стали 45 (HRC = 55) диаметром 50 мм, толщиной 5 мм. Нагрузка составляла 3,0 Н, скорость скольжения 10 см/с.

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения использовался скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments), схема которого приведена на рис. 1 [23]. На поверхность покрытия, алмазным сферическим индентором типа Роквелл С с радиусом закругления 200 мкм, наносили царапины при непрерывно нарастающей нагрузке по схеме, приведенной на рис. 2. Одновременно регистрировали акустическую эмиссию, коэффициент трения, глубину проникновения индентора, и величину нормальной нагрузки ( $F_N$ ). Для получения достоверных результатов на поверхности образцов с покрытием наносились по три царапины на каждый образец.

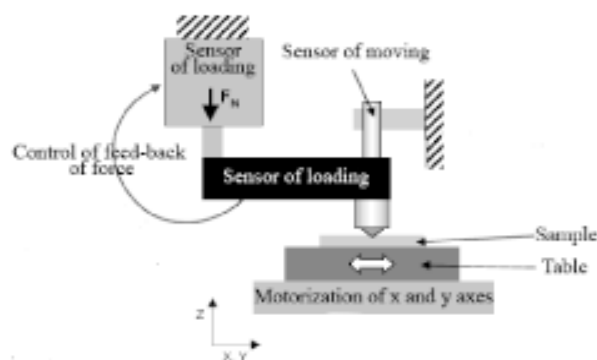


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки для определения адгезионной/когезионной прочности.  $F_N$  – величина нормальной нагрузки.

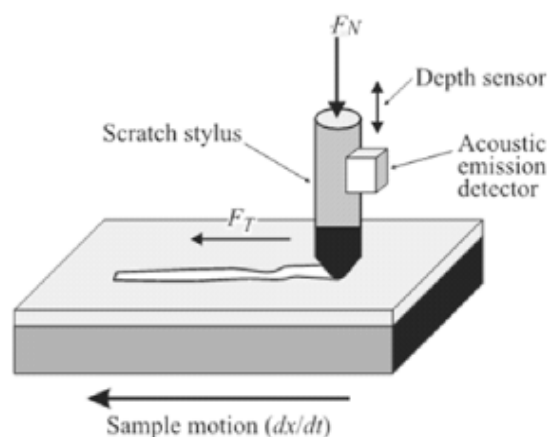


Рис. 2. Схема проведения адгезионных испытаний.

Испытания проводили при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора – 1 мм/мин, длина царапины составила 10 мм, скорость нагружения – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60 Гц, акустическая эмиссия – 9 Дб.

В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку  $L_{C1}$  – которая обозначает начало проникновения индентора в покрытие;  $L_{C2}$  – начало появления первой трещины. Совокупность различных физических параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышают достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Покрытия, деформированные алмазным индентором, исследовали дополнительно с помощью встроенного оптического микроскопа, а также электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного интегрированной системой Rega-sus 2000 для микроанализа.



Фрикционные испытания по методу “палец-поверхность” проводили на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения. Коэффициент трения и износостойкость пленок определяли при возвратно-поступательном скольжении, выполненном при комнатной температуре ( $22 \pm 1$  °С) и относительной влажности  $80 \pm 5\%$ . Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с, индентор с радиусом закругления 0,5 мм был выполнен из твердого сплава ВК8 (твердость 87,5 НРС), нагрузка на индентор при испытаниях составляла 1 Н.

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

### а) Получение покрытий Ti-Si-N.

На образцы из стали 3, размерами 20 мм в диаметре, толщиной 2 мм и с полированной поверхностью, осаждали покрытие на установке с катодным вакуумно-дуговым испарителем в ВЧ разряде с использованием двух катодов из Ti и Si. В камеру напускали атомарный N. Толщина полученного покрытия из Ti-Si-N составляла около 2,2 мкм. Параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Физико-технологические параметры осаждения покрытий

Осаждаемое покрытие	$P$ , давление азота в камере, Па	Потенциал на подложке, В
Ti-Si-N		
Образец 1	0,3	200
Образец 1	0,7	200
Ti-Hf-Si-N		
23 (сепарированный)	0,7	-200
28 (прямой)	0,6 – 0,7	-200
35 (прямой)	0,6 ÷ 0,7	-100
37 (сепарированный)	0,6	-100
31 (сепарированный)	0,3	-200
10 (сепарированный)	0,5	-180
11 (сепарированный)	0,7	-150
(Ti-Zr-Hf-V-Nb)N		
Образец 504	0,7	-200
Образец 506	0,3	-100
Образец 508	0,1	-100
Образец 515	$4 \cdot 10^{-2}$	-200

### б) Получение покрытий Ti-Hf-Si-N.

На образцы из стали 3 диаметром 20 мм и толщиной 3 мм осаждали пленки Ti-Hf-Si-N в вакуумной камере с помощью вакуумного-

дугового источника в ВЧ разряде, где использовали спеченный катод из Ti-Hf-Si. Для получения нитридов в камеру ускорителя напускали атомарный азот при различных давлениях и потенциалах на подложку. Параметры осаждения приведены в табл. 1. Использовали вакуумно-дуговой источник “Булат-3Т” с ВЧ генератором [20]. Потенциал смещения подавали на подложку от ВЧ-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $\leq 1$  МГц, длительность каждого импульса 60 мкс, с частотой повторения  $\approx 10$  кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла  $2 \div 3$  кВ.

Основное отличие у созданных (осажденных) покрытий было в соотношении концентрации атомов Ti/Hf. В первой серии это соотношение составило  $Ti_{54}Hf_{46}$ , а во второй – разница была больше –  $Ti_{64}Hf_{36}$ , но при этом концентрация Si изменялась незначительно: в интервале от 7,5 до 9,5 ат.%, так же, как и концентрация N изменялась в интервале от 40 до 47%. Все остальные серии по концентрации (композиции) отличались незначительно.

### в) Получение покрытий (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N.

Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti-Zr-Hf-V-Nb изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавка проводилась на расходуемом вольфрамовым электродом в охлаждаемую водой медную ёмкость (подину). Полученные слитки переплавлялись 6 – 7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 К/с для окончательной гомогенизации состава [24].

Осаждение покрытий проводили катодно-вакуумно-дуговым методом на установке “Булат-6” [24], при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала  $U_s = (-100 - (-200))$  В, ток дуги не превышал 85 А, давление остаточных газов 0,0066 Па. Режимы получения некоторых серий образцов покрытий приведены в табл. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### а) Ti-Si-N

На рис. 3 представлены профили дефектов (зависимость S-параметра кривых Доплеровского уширения аннигиляционного пика

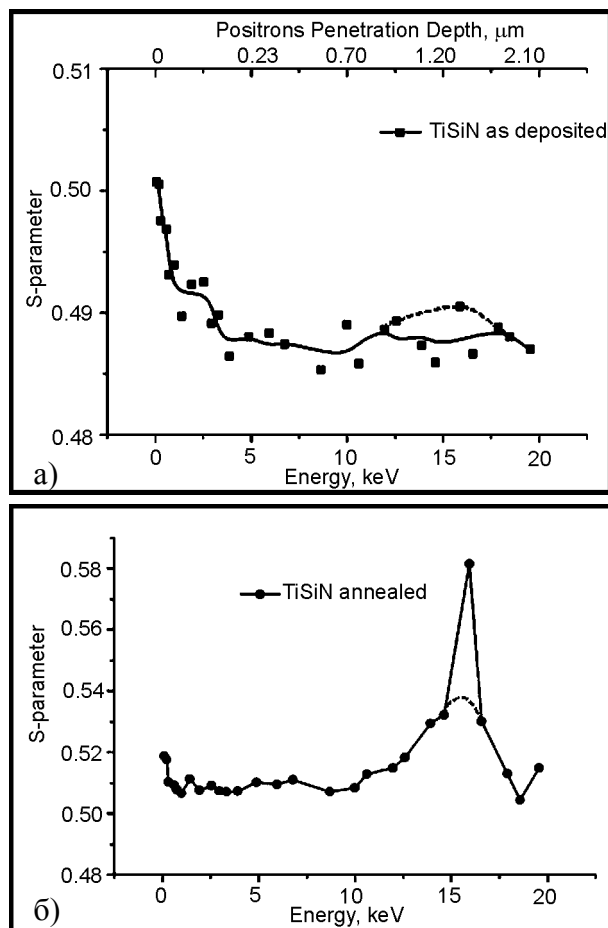


Рис. 3. Зависимость S-параметра от энергии микропучка позитронов: а) – покрытие после осаждения; б) – покрытие после отжига в вакууме при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (30 мин.).

ДУАП) до и после термического отжига ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для образцов с наноструктурным покрытием Ti-Si-N. В результате отжига (30 мин) произошли значительные изменения в электронной и дефектной структуре покрытий на всей глубине анализа, т.к. ход кривых показывает увеличение S-параметра более чем на 2%, а в области  $1,5 \div 1,7\text{ }\mu\text{m}$  от 4,5% до 8%, что свидетельствует о полной локализации всех позитронов на этих дефектах. Расчет концентрации дефектов по изменению S-параметра показывает, что концентрация мелких вакансионных кластеров (бивакансий и выше), изменяется в этой области от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $7,5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ , а концентрация термически активированных вакансий от  $10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3б)). Т.к. глубина диффузии термализованных позитронов примерно равна 100 нм, а размеры нанозерен определенные из данных XRD-анализа по ширине пиков составляют ( $12,5 \div 13\text{ нм}$ ), то практически все

позитроны захватываются дефектами на интерфейсе. По-видимому, все дефекты стекают (диффундируют) на межфазную границу. В результате отжига, уменьшается величина микронапряжений (напряженно-деформированного состояния) в твердом растворе (Ti, Si)N большая деформация сжатия – 2,6%, а после отжига уменьшается почти до 2,3%, т.е. ( $10 \div 12\%$ ), а размер зерен возрастает всего от 12,5 до 13 нм.

Результаты элементного анализа, полученные с помощью метода RBS и EDS, представлены на рис. 4а), б). Из полученных результатов следует, что в покрытии наибольшую концентрацию имеет Ti, концентрация N приблизительно равна ( $15 \div 20$ ) ат.%, а концентрация Si меньше 5 ат.%.

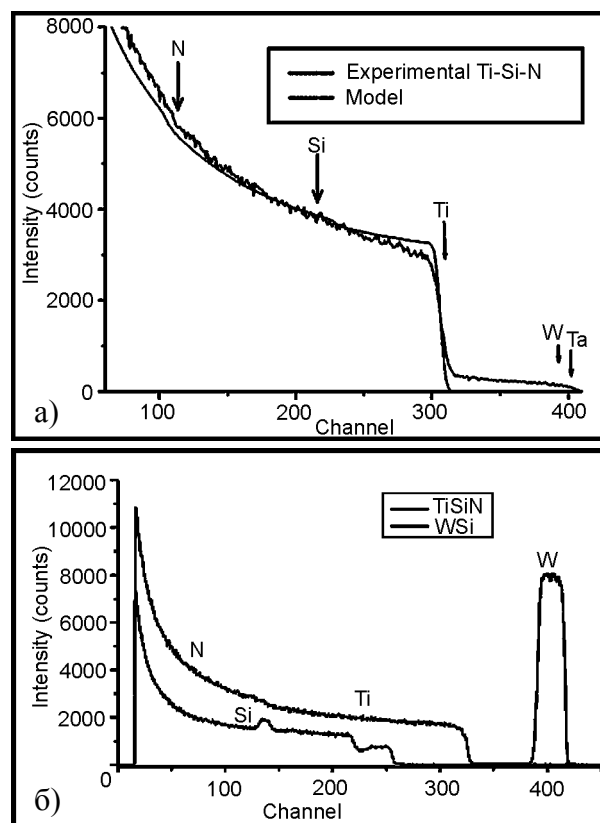


Рис. 4. Энергетические спектры RBS анализа полученные для образцов с покрытиями Ti-Si-N, полученных при разных режимах осаждения: а) – потенциал на подложку  $-50\text{ В}$ ,  $P_N = 0,5\text{ Па}$ , вторая кривая полученная как эталон SiW – для сравнения; б) – потенциал на подложку  $-100\text{ В}$ ,  $P_N = 0,7\text{ Па}$ .

После отжига покрытия, на спектрах RBS был замечен небольшой пик кислорода. Также, анализируя данные RBS анализа, можно найти значение толщины покрытия – оно равняется  $2,18\text{ }\mu\text{m} \pm 0,01$ .

На рис. 5 представлены фрагменты дифракционных спектров, измеренные на образцах с покрытием из Ti-Si-N до и после отжига 600 °С (30 мин.), из которых также был рассчитан параметр (а) решетки, который равен  $a_0 = 0,42462 \text{ \AA}$ . Также, была обнаружена сильно выраженная текстура покрытия – (111) (Ti, Si)N и (222) (Ti, Si)N (см. кривые 1, 2). Кроме того, было отмечено появление слабых рефлексов от окисла TiO<sub>2</sub> (JCPDS-19-370). Объемное содержание окислов после термического отжига в камере довольно невелико, и не превышает 5%.

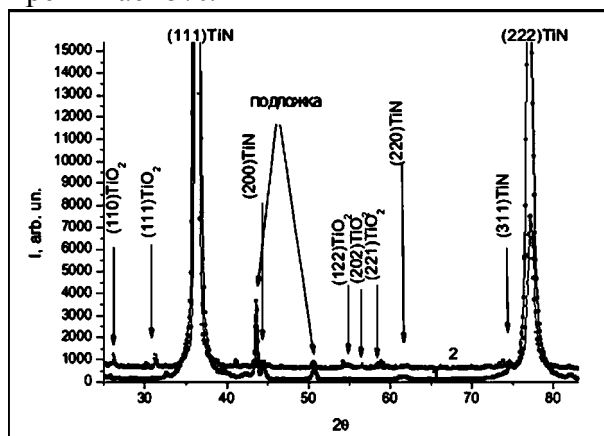


Рис. 5. Участки рентгенограмм покрытий на основе Ti-Si-N после отжига: 1) – исходное состояние; 2) – после отжига  $T = 600 \text{ °C}$  (30 мин), вакуум  $P = 50 \text{ мБар}$ .

Анализ напряженно-деформированного состояния показал, что в твердом растворе (Ti, Si)N большая деформация сжатия – 2,6%, а после отжига она несколько уменьшается до величины 2,3%.

Оценка области когерентного рассеяния (ОКР) по Шерреру показала, что размер нанозерен увеличивается от 12,5 нм, до 13 нм, а при размере зерен 25 нм (в исходном состоянии) увеличивается до (28 ÷ 30) нм. Т.е. в результате отжига 600 °С в течении 30 минут происходит незначительное изменение размера зерен, а остальная энергия тратится на завершение процесса спиnodальной сегрегации, выстраивания в виде монослоя  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Однако, это монослой мы не можем обнаружить, так как значение объемной доли этой фазы находится на грани обнаружения дифракции рентгеновских лучей.

Можно сделать промежуточный вывод, что при сильной деформации сжатия и высокой степени текстурированности, отжиг при температуре 600 °С в течении 30 минут, не приводит

к катастрофическим изменениям – как в фазовом составе и структуре, так и в напряженно-деформированном состоянии. Происходит формирование слоя в виде твердого раствора (Ti, Si)N, и силико-нитридной фазы вокруг нанозерен, а в следствии этого происходит уменьшение концентрации Si в твердом растворе, и часть атомов Ti формирует TiO<sub>2</sub> пленку на поверхности покрытия.

Структура покрытий Ti-Si-N характеризуется высоким уровнем микродеформаций решетки (более 1%) [25]. Большая величина микродеформаций решетки свидетельствует, скорее всего, о химической неоднородности состава в каждой фазе покрытия.

Покрытия имеют ярко выраженную текстуру [26]. Конденсационные сжимающие напряжения в пленках твердого раствора (Ti, Si)N приводят к формированию текстуры (111). Определенные методом аппроксимации средние размеры кристаллитов (Ti, Si)N твердого раствора составили от  $L = 12,5$  до 25 нм. Полученные покрытия имеют следующую твердость: TiN ( $H = 28 \text{ ГПа}$ ,  $E = 312 \text{ ГПа}$ ); Ti-Si-N ( $H = 38 - 39 \text{ ГПа}$ ,  $E = 356 \text{ ГПа}$ ). В табл. 2 приведены результаты триботехнических испытаний. Как видно из представленных результатов, с увеличением температуры испытания у покрытия TiN увеличивается коэффициент трения, а для Ti-Si-N (при  $T = 500 \text{ °C}$ ) коэффициент трения уменьшается до 0,69, что примерно на 25% меньше значения, чем при комнатной температуре.

Таблица 2

Результаты трибологических свойств нанокompозитных покрытий

Покрытия	Температура испытаний, °С	Фактор износа покрытия, мм <sup>3</sup> /нм	Фактор износа контртела, мм <sup>3</sup> /нм	$f_m$
Ti-Si-N	30	$7.69 \cdot 10^{-5}$	$3.28 \cdot 10^{-5}$	0.88
	300	$2.63 \cdot 10^{-5}$	$3.49 \cdot 10^{-5}$	0.82
	500	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$2.75 \cdot 10^{-5}$	0.69
TiN	30	$6.75 \cdot 10^{-5}$	$3.30 \cdot 10^{-5}$	0.81
	300	$3.62 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.87
	500	$5.16 \cdot 10^{-5}$	$3.83 \cdot 10^{-5}$	0.91

На рис. 6 приведены кривые нагрузки и разгрузки при внедрении наноиндентора в поверхностный слой наноструктурного покрытия из Ti-Si-N (три разные нагрузки). Как видно, из

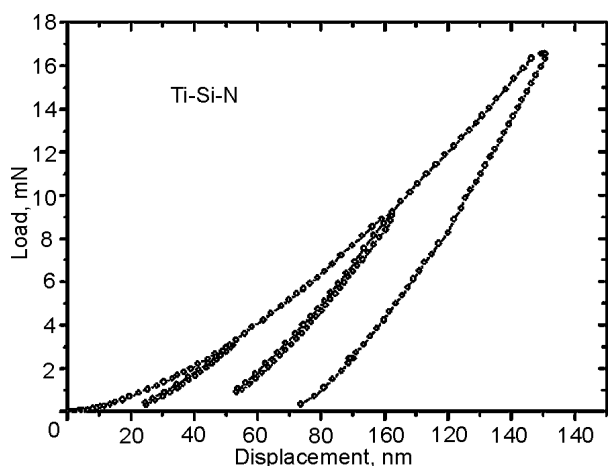


Рис. 6. Кривые нагрузки и разгрузки, полученные при индентировании наноиндентора на глубину 50, 100, 150 нм, полученные для покрытия из Ti-Si-N ( $U = -100$  В,  $P_N = 0,7$  Па).

результатов расчета по методике Оливера-Фарра, твердость полученная для данных режимов осаждения дает среднее значение 38,7 ГПа, при модуле упругости  $370 \pm 12$  ГПа. Отжиг до  $600^\circ\text{C}$  в вакууме приводит к увеличению нанотвердости до  $46,7 \pm 1,3$  ГПа и повышению модуля упругости до (430 – 448) ГПа, что в первую очередь связано с окончанием процесса спинодальной сегрегации по границам нанозерен т.е. формирование тонкой прослойки из  $\text{SiN}(\text{Si}_3\text{N}_4)$  квазиаморфной или аморфной фазы, о чем свидетельствуют результаты полученные с помощью аннигиляции позитронов.

#### б) Ti-Hf-Si-N

На рис. 7а), б) представлены зависимости S-параметра от энергии падающего микропучка позитронов. Представленные профили вакансионных дефектов по глубине полученных покрытий (серия 2 и серия 3) значительно отличаются, как по стехиометрии (содержанию) элементов, так и в фазовом составе. Т.е., в одном случае, у нас двухфазная система, состоящая из  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и (Ti, Hf)N, что хорошо видно из рис. 7, где поведение кривых заметно различается. А именно – для двухфазного покрытия характерно два пика (увеличение S-параметра) в районе 10 кэВ и затем на энергии 20 кэВ (вблизи межфазной границы покрытие-подложка). Во втором случае, для однофазной системы твердого раствора (Ti, Hf)N, величина S-параметра достаточно высока – 0,492, и при приближении к границе пленка-подложка начинает уменьшаться до величин 0,476.

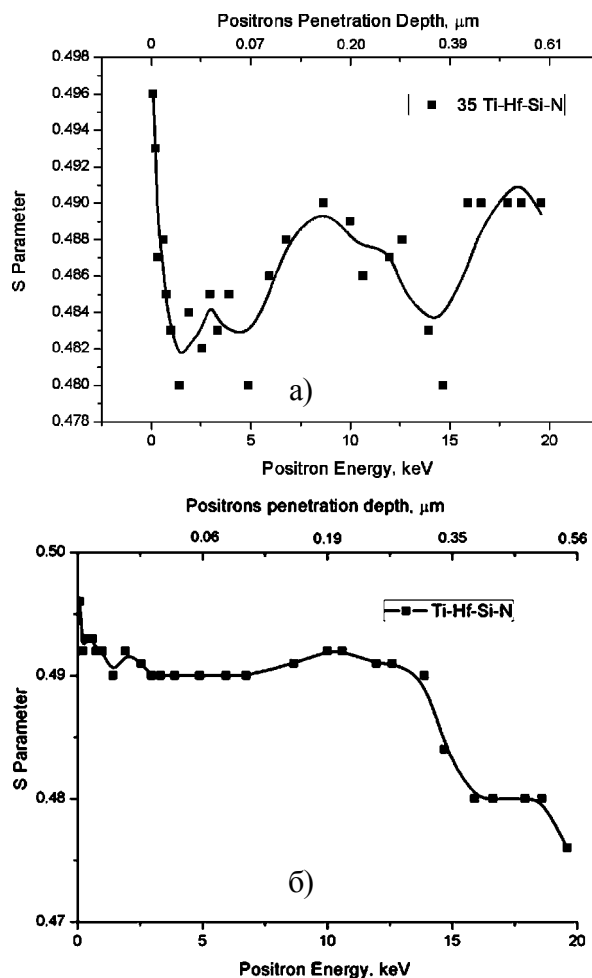


Рис. 7. Зависимости S-параметра от энергии анализирующего микропучка позитронов для покрытий № 35 (а) и № 11 (б).

Из рис. 7а), б), полученных с помощью микропучка позитронов следует, что в случае формирования в покрытии двух фаз (твердого раствора (Ti, Hf)N и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  квазиаморфной фазы) позитроны аннигилируют и захватываются нанопорами на границах раздела, т.к. размер нанозерен из (Ti, Hf)N составляет от 3,9 до 10 нм, а квазиаморфной фазы –  $0,8 \div 1,2$  нм, состоящей из одного или двух монослоев, поэтому объемная доля границ раздела может достигать 30% [27 – 30] от объемной доли всего покрытия. Оценка концентрации вакансионных дефектов по модели захвата с двумя типами дефектов, а именно (нанопоры на стыке трех границ нанозерен) при изменении S-параметра на 1,7% дает значения от  $5 \cdot 10^{15}$  до  $8,6 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ , а концентрация вакансионных кластеров (скорее вакансий и дивакансий) составляет от  $6 \cdot 10^{16}$  до  $7,5 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  (изменение S-параметра 1,85%). Можно обратить внимание на то, что концентрация вакансионных дефектов по глубине по-

крытия отличается для каждой серии образцов. А так как глубина диффузии термализованных позитронов примерно равна 100 нм, а размер нанозерен ( $4 \div 10$ ) нм, то практически все позитроны захватываются на дефектах в области интерфейсов (границ раздела) [25].

На рис. 8а), б), в) представлены результаты изучения элементного состава сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученные

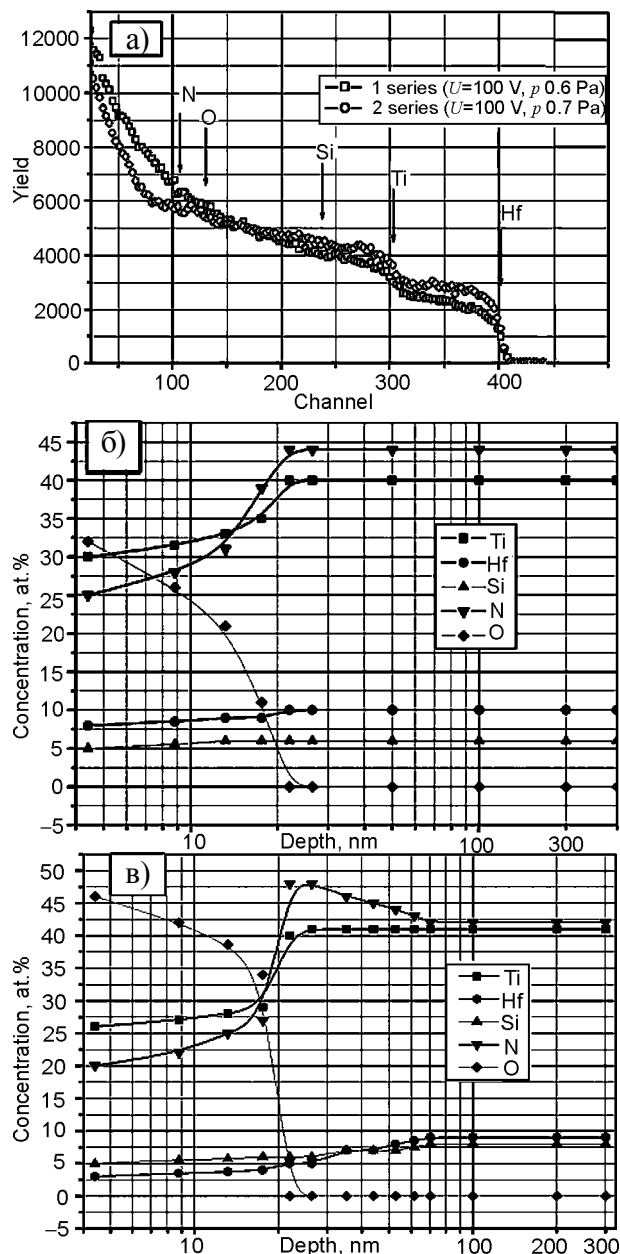


Рис. 8. а) – энергетический спектр обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  с энергией 1,3 MeV, полученный от образца стали с пленкой Ti-Hf-Si-N: кривая 1 – потенциал 100 В,  $p = 0,6$  Па; кривая 2 – потенциал 200 В,  $p = 0,7$  Па; б) – профили концентрации элементов, входящих в состав покрытия, полученных с помощью метода POP (включая неконтролируемые примеси); в) – профили элементов по глубине покрытия из Ti-Hf-Si-N полученные из спектров POP, с учетом того, что атомная плотность слоя близка к атомной плотности нитрида титана.

методом POP (а) анализа. Согласно этим результатам, для первой серии образцов с покрытиями (рис. 8а), кривая 1), композиция пленок из Ti-Hf-Si-N составляет  $(\text{Ti}_{27}\text{-Hf}_{23}\text{-Si}_8)\text{N}_{46}$ .

Хорошо известно, что метод POP является эталонным (для других методов анализа) при определении концентрации элементов с высоким атомным номером, а также при установлении толщины пленки. Кроме того, этот метод является также неразрушающим, и в этом его преимущество перед аналогичными методами исследования элементного состава. В тоже время, ВИМС является более чувствительным методом анализа (порог обнаружения  $10^6$  ат.%). Поэтому сравнение этих результатов, полученных при помощи методов POP, ВИМС и GPM с тлеющим разрядом, позволяло получить более реальную картину изменения элементного состава по глубине слоя. Это дало возможность проанализировать состав по глубине всей пленки как вблизи поверхности, так и до межфазной границы пленка-подложка, включая неконтролируемые примеси O и C, которые появляются из остаточной атмосферы в камере. На рис. 8б), 8в) представлены профили элементов входящих в состав покрытия (включая неконтролируемую примесь) и полученных с помощью метода POP. Эти профили построены, без учета результатов ВИМС анализа.

Таким образом, для первой серии образцов стехиометрия пленки была получена, как  $(\text{Ti}_{40}\text{-Hf}_{10}\text{-Si}_6)\text{N}_{44}$ , при толщине покрытия (пленки), которая составляет  $1 \text{ мкм} \pm 0,012 \text{ мкм}$ . После увеличения потенциала смещения до  $-200$  В и изменения давление в камере до  $0,7$  Па, была получена вторая серия образцов с пленками Ti-Hf-Si-N (и по сравнению с давлением  $0,3$  Па).

Изучая состав пленок с помощью POP метода (кривая 2), вторая серия, рис. 8а, и сопоставляя его с результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, ВИМС анализов (рис. 9) мы обнаружили следующий состав пленок –  $(\text{Ti}_{24}\text{-Hf}_{14}\text{-Si}_{12})\text{N}_{50}$ .

Рентгеноструктурные исследования выявили формирование двухфазной системы в покрытии Ti-Hf-Si-N: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N (т.к. дифракционные пики этой фазы находятся между пиками моонитридов TiN (JCPDS 38-1420) и HfN (JCPDS 33-0592). Данная фаза индицирована как твердый раствор замещения

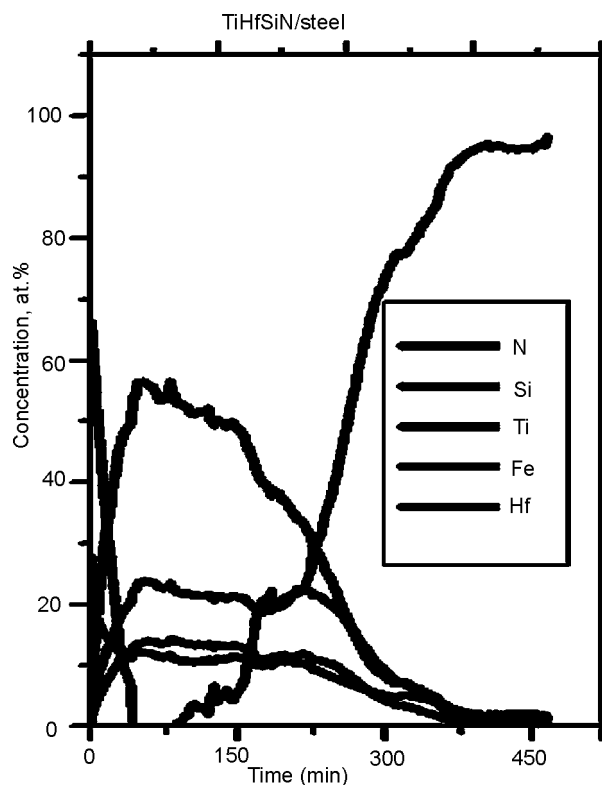


Рис. 9. Профили элементов в пленке Ti-Hf-Si-N полученные с помощью ВИМС анализа при концентрации Ti = 24%, Hf = 14%, Si = 12%, N = 50 (первая серия) в атомных процентах, обычная шкала концентрации.

(Ti, Hf)N, а размытые пики слабой интенсивности, которые присутствуют на дифракционном спектре в интервале углов  $2\theta = 40^\circ - 60^\circ$ , относятся к спектру пиков второй фазы  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 10).

Анализ данных рентгенодифракционных исследований показывает, что по характерным структурным особенностям полученные покрытия из мишени одного состава сильно отличаются в зависимости от сепарированности или

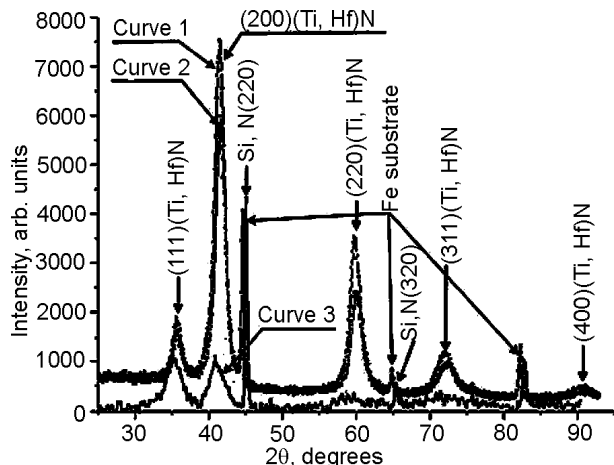


Рис. 10. Дифракционные спектры покрытий, осажденных на стальную подложку при режимах: 1 – 200 В, прямой; 2 – 100 В, прямой; 3 – 100 В, сепарированный.

несепарированности (прямоточного) пучка. Результаты такого анализа приведены в табл. 2.

Из рис. 10 (кривые 1, 2) видно, что при прямоточном режиме использования плазменного потока без сепарации формируются текстурированные поликристаллические покрытия с достаточно большой относительной интенсивностью пиков (последнее, при сравнимой толщине покрытий, свидетельствует об относительно большом содержании в твердом растворе – Hf имеющего большую отражательную способность по сравнению с Ti).

При сепарации пучка, создаваемые (осаждаемые) покрытия в разной степени текстурированы. В случае подачи на подложку невысокого потенциала (–100 В) – это текстура с осью (110).

Предварительные результаты, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками (рис. 11а, б), позволили выявить, что по порядку величины размер нанозеренных фаз  $nc\text{-(Ti,Hf)}$  соответствует результатам дифракционного рентгеновского анализа (2 – 5 нм), а толщина прослойки из  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , обволакивающей нанозерна (Ti,Hf)N, составляет 0,8 – 1,8 нм. На дифрактограмме (рис. 11б) видны текстурные максимумы (220), которые свидетельствуют о наличии в исследуемом материале сильной текстуры.

В данном случае структура покрытия состоит из текстурированных и нетекстурированных кристаллитов. Объемное содержание текстурированных кристаллитов составляет около 40% от общего числа, а их период решетки в сравнении с нетекстурированными кристаллитами – увеличен. Наиболее вероятной причиной такого увеличения периода может являться неоднородное распределение атомов гафния в покрытии с их преимущественным содержанием в узлах решетки текстурированных кристаллитов. При этом, образование текстуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости растущей поверхности). Например, в нетекстурированной фракции средний размер кристаллитов составляет 6,7 нм, в то время как в текстурированной, заметно выше и равен 10,6 нм.

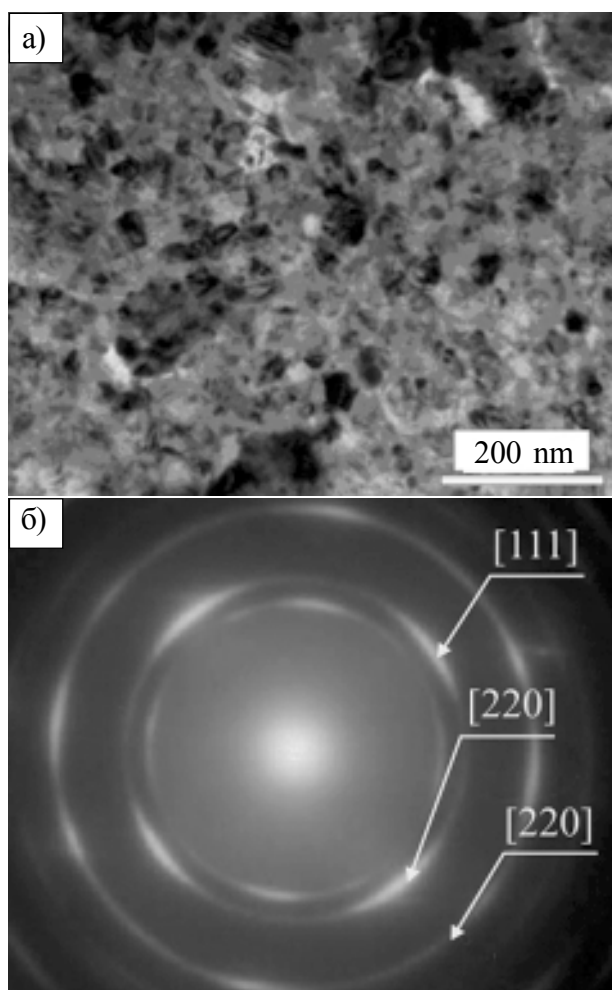


Рис. 11. Изображение структуры нанокompозитного покрытия Ti-Hf-Si-N, полученное с помощью ПЭМ JEOL 2010 F (а) и электронограмма нанозернистой структуры (б).

Для такого типа покрытий характерно наиболее высокое значение нанотвердости (см. табл. 2).

В случае повышения напряжения до  $-200$  В использованы схемы с сепарацией при осаждении формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов до  $5,0$  нм и значительно уменьшается фракция текстурированных кристаллитов (менее  $20$  объемн.%). Причем в этом случае, ось текстуры –  $(001)$ . Также следует отметить, что повышение ускоряющего напряжения от  $-100$  до  $-200$  В (т.е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к одинаковому значению периода, как для текстурированной, так и для нетекстурированной фракций. Однако по своей величине период решетки в этом случае превышает период для нетекстурированной фракции при подаче низкого потенциала на подложку и составляет  $0,4337$  нм. Это значение периода, если исхо-

дить из правила Вегарда для твердых растворов, соответствует содержанию  $33$  ат.% Hf в металлическом твердом растворе (Hf, Ti) нитридной фазы (в расчете использовались табличные значения периодов  $a_{\text{TiN}} = 0,424173$  нм (JCPDS 38-1420) и  $a_{\text{HfN}} = 0,452534$  нм (JCPDS 33-0592).

Как известно, действия сжимающих напряжений в покрытии приводят к уменьшению угла дифракционного пика, детектируемого при рентгеновской дифракции по схеме  $\theta$ - $2\theta$ , а соответствующий расчет приводит к завышенному значению периода, т. е. к завышенному значению концентрации Hf в твердом растворе (погрешность может достигать  $5 - 10$  ат.%). Поэтому проведенные расчеты позволяют судить лишь о верхнем пределе концентрации Hf в твердом растворе.

Все приведенные выше результаты относятся к образцам, полученным при характерном давлении в рабочей камере при нанесении ( $0,6 - 0,7$ ) Па. В случае же понижения давления до  $0,3$  Па, что было проведено для режима с сепарацией при напряжении  $-200$  В (серия образцов 3), происходит увеличение относительного содержания тяжелых Hf атомов в покрытии (табл. 2, нижняя строка). Кроме того, при уменьшении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов. Наблюдаемые в этом случае эффекты можно связать с повышением радиационного фактора при понижении рабочего давления. Действительно, понижение рабочего давления должно сопровождаться уменьшением вероятности потери энергии атомами при столкновениях в промежутке “мишень-подложка”. Таким образом, сохраняя, относительно высокой энергию при осаждении на подложке, пленкообразующие атомы, стимулируют процессы вторичного распыления и радиационного дефектообразования, что в первом случае приводит к повышению удельного содержания тяжелых атомов Hf в покрытии, а во втором – к увеличению числа зародышей и соответственно к меньшему среднему размеру кристаллитов в покрытии.

В покрытиях, полученных при характерном давлении ( $0,6 - 0,7$ ) Па в отсутствии сепарации пучков (в прямоточном режиме), реализуется более высокое значение периодов решетки, что определяется увеличенным содержанием тяжелых атомов Hf (см. табл. 2). По-видимому, более интенсивный прямоточ-

ный режим осаждения приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, причиной которого является увеличение плотности образования зародышей в единицу времени. Кроме того, к более сильному эффекту уменьшения размера кристаллитов приводит использование большего потенциала ( $-200$  В), что справедливо, т.к. повышение радиационного фактора способствует диспергированию структуры [27].

Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича [22], позволили установить, что для первой серии образцов нанотвердость (рис. 12а)) равна  $H = 42.7$  ГПа;  $E = 390 \pm 17$  ГПа (рис. 12б)), а для второй серии образцов с пленкой Ti-Hf-Si-N нанотвердость составляет  $H = 48.4 \pm 1.4$  ГПа, модуль упругости  $E = 520 \pm 12$  ГПа (см. также табл. 2). Точками на зависимостях  $H$  и  $E$  от глубины вдавливания отмечены места, где определялись эти значения. Исследования фазового состава с помощью дифракционного рентгеновского анализа и расчета параметра решетки показали, что в покрытии формируется двухфазная

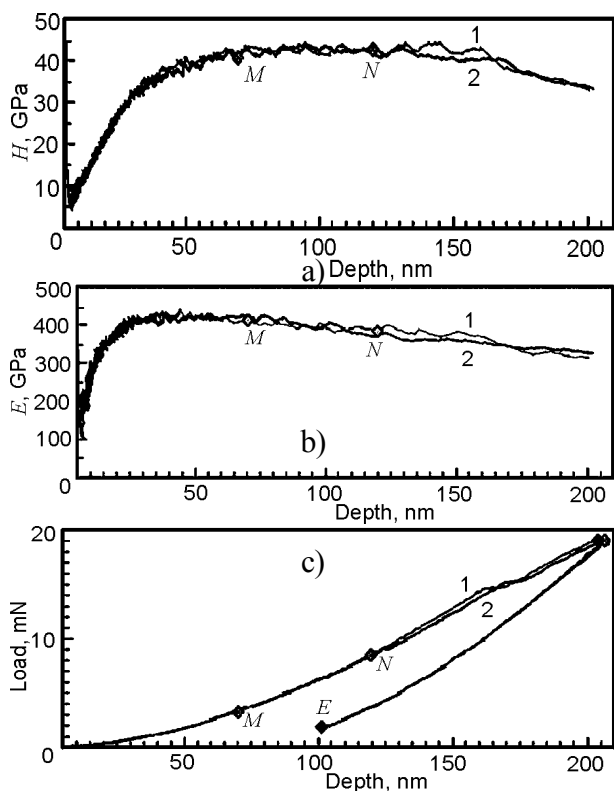


Рис. 12. а) – зависимости: твердости  $H$  (ГПа), б) – модуля упругости  $E$  (ГПа), в) – глубины вдавливания от нагрузки наноиндентора. Кривые 1 и 2 соответствуют разным измерениям для одного и того же образца. Светлые точки на рис. 8с – места измерений для кривой 1, темные точки – места измерений для кривой 2.

система: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рис. 12в) представлена зависимость глубины вдавливания наноиндентора от нагрузки.

Обнаружено также, что параметр решетки твердого раствора увеличивается при повышении давления в камере и не зависит от потенциала, подаваемого на подложку (табл. 2). Для серии образцов 23, обнаружен самый маленький параметр решетки твердого раствора (Ti, Hf)N.

Расчет размера нанозерен по методу Дебая-Шеррера показал, что для второй серии образцов с покрытиями такой композиции  $(\text{Ti}_{28}\text{-Hf}_{18}\text{-Si}_9)\text{N}_{45}$  размер зерен примерно в 1.5 раза меньше чем для первой, а именно (Ti, Hf)N = 4 нм, а размер аморфной (или квази-аморфной) прослойки также оказался меньше, чем для образцов первой серии (табл. 2).

Результаты, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками, позволили выявить, что по порядку величины размер нанозеренных фаз  $nc$ -(Ti, Hf) соответствует результатам дифракционного рентгеновского анализа ( $2 \div 5$ ) нм, а прослойка из  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , обволакивающая нанозерна из (Ti, Hf)N, составляет ( $0.8 \div 1.8$ ) нм.

Как известно, значения твердости свыше 40 ГПа является признаком сверхтвердости нанокомпозитов [22, 31, 32], а значения от 80 ГПа и выше, означают ультра высокую твердость. Поскольку в данной работе были получены покрытия со значением твердости от 42.7 ГПа до  $48.4 \div 1,6$  ГПа, то, соответственно, они являются сверхтвердыми.

Покрyтия Ti-Hf-Si-N, полученные в первой серии показали, что их свойства такие, как твердость, модуль упругости не изменяются при долговременном хранении от 6 до 12 месяцев. Анализ термической стойкости и стойкости к окислению не проводился. Но, т.к температура подложки во время осаждения пленки не превышала ( $350 \div 400$  °C), а для полной фазовой сегрегации по границам зерен необходима температура ( $550 \div 620$  °C) [20, 31, 33], то пока трудно утверждать, что процесс спинодальной сегрегации по границам нанозерен полностью закончен.

Из рис. 13а) видно, что коэффициент трения образца № 35 (см. табл. 2) на начальном



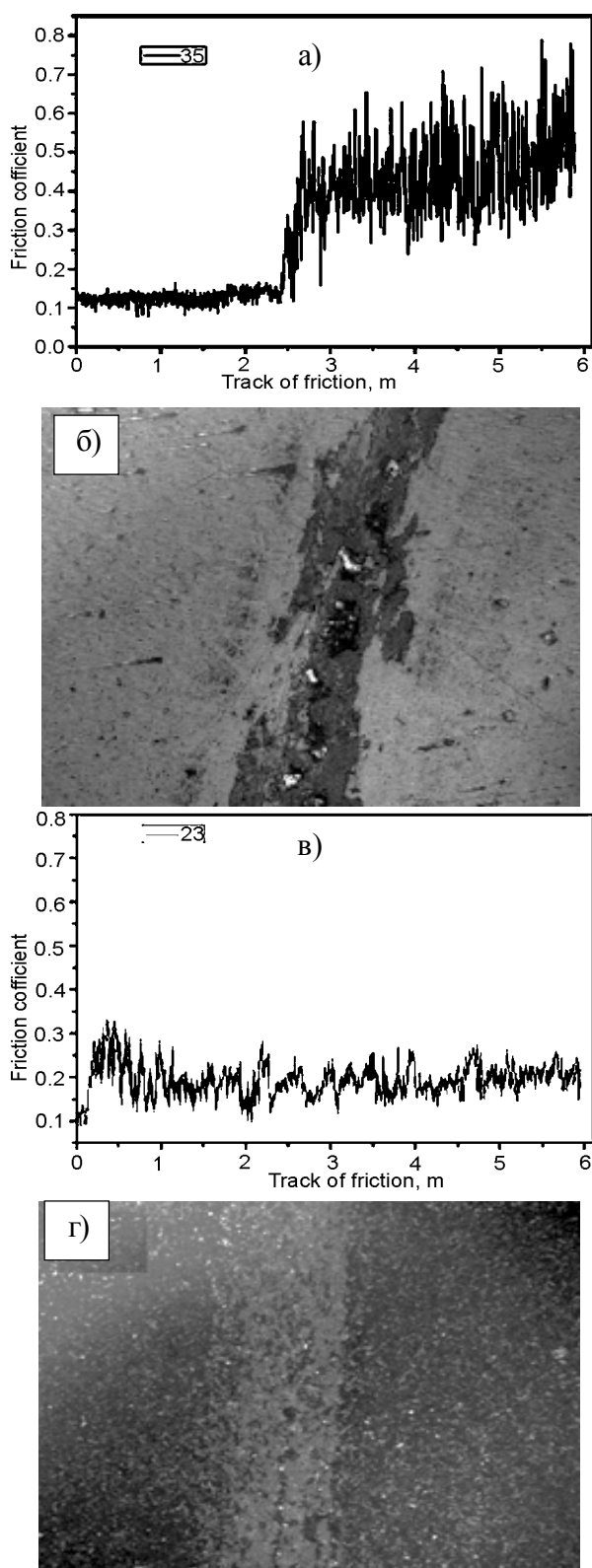


Рис. 13. а, в) – зависимость коэффициента трения, полученная на трибометре ТАУ-1М, при истирании шарика из твердого сплава ВК-8 (при нагрузке 1 Н) по поверхности сверхтвердого наноструктурного покрытия № 23 Ti-Hf-Si-N ( $U = -200$  В,  $P = 0,7$  Па) и № 35 Ti-Hf-Si-N ( $U = -100$  В,  $P = 0,7$  Па); б, г) – Вид треков № 23 и № 35, полученного в результате истирания шарика из ВК-8 по поверхности покрытия из Ti-Hf-Si-N (растровая электронная микроскопия).

этапе равен 0.15. На следующем этапе, после 2.5 м трения, происходит разрушение покрытия (появляются выбоины, трещины). Коэффициент трения увеличивается до 0.45 (что соответствует не очень высокой твердости покрытия  $H = 38.3$  ГПа, но, возможно, связано с наличием квазиаморфной связки ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и с более низким содержанием атомов Hf в твердом растворе (TiHfN). На этапе приработки образца № 23 рис. 13в), происходит увеличение коэффициента трения до 0.25 в связи с высокой шероховатостью покрытия, а затем на этапе установившегося износа коэффициент трения составляет 0.2 (высокая твердость покрытия). Подробное изучение таких параметров как коэффициент трения, акустическая эмиссия и глубина проникновения индентора, проводились на всех образцах.

Необходимо отметить, что для образца серии 31 коэффициент трения еще ниже 0.12 (при начальном пути трения), однако примерно с глубины 0.3 мкм от поверхности покрытия, он резко возрастает до значения  $0.34 \div 0.36$ , что связано, по-видимому, не только с твердостью, но и с толщиной связки ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и, возможно, с более низким содержанием атомов Hf в твердом растворе (Ti, Hf)N.

На рис. 14 изображены результаты испытаний на скретч-тестере REVETEST образца 23 при минимальной (критической) нагрузке  $L_{C1} = 2.46$  Н и нагрузке начала появления первой трещины  $L_{C2} = 10.25$  Н.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки, имеет осциллирующий характер. Увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии. Описанное выше, поведение всех регистрируемых параметров (коэффициент трения, твердость) свидетельствует о том, что твердое покрытие толщиной свыше 1 мкм на поверхности более мягкого материала оказывает существенное влияние на сопротивление алмазному индентору практически до его полного истирания при высоких нагрузках.

При тестировании покрытий можно четко выделить различные пороговые значения критической нагрузки, приводящим к различным типам разрушения, причем, только минимальная (критическая) нагрузка  $L_{C1}$  и нагру-

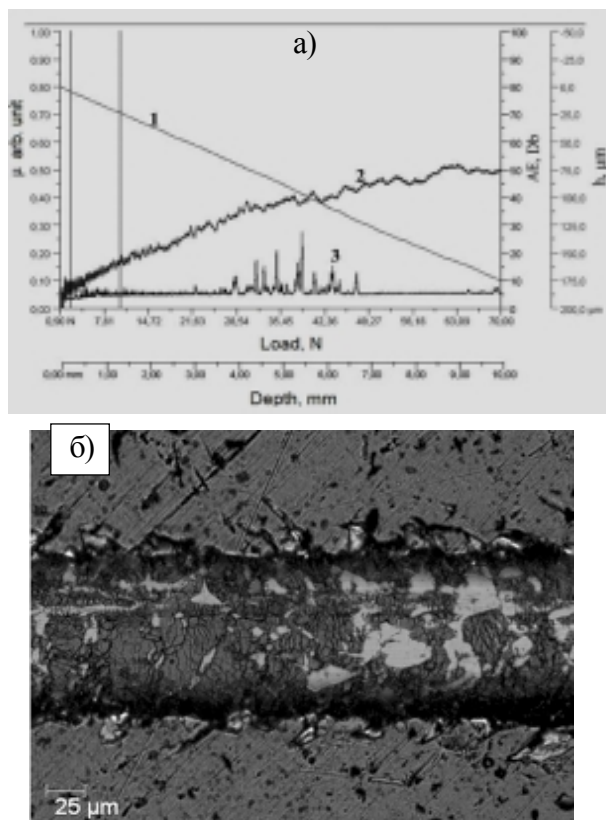


Рис. 14. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti-Hf-Si-N/подложка сталь на образце № 23: а) – зависимость глубины проникновения индентора от приложенной нагрузки (кривая 1), коэффициента трения  $m$  (кривая 2) и акустической эмиссии АЕ (кривая 3), б) – вид покрытия Ti-Hf-Si-N в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 0,9–90 Н.

зка начала появления первой трещины  $L_{C2}$  можно связать с адгезионным разрушением покрытий.

Разрушение покрытия начинается с появления отдельных шевронных трещин на дне канавки износа, что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. Это приводит к быстрому последующему истиранию покрытия (рис. 14б)).

По результатам адгезионных испытаний когезионное разрушение покрытия 23 наступает при минимальной (критической) нагрузке  $L_{C1} = 2.38$  Н, и адгезионное разрушение наступает при нагрузке начала появления первой трещины  $L_{C2} = 9.81$  Н.

На рис. 15 видны островки на поверхности пленки, со столбчатой структурой, которые выводятся на поверхность на концах отдельных зерен. Наблюдается закономерность: шероховатость зависит от условий получения пленок, а именно, от изменения величины потенциала подаваемого на подложку. Вол-

нистость поверхностей, связанная с механизмом роста и с образованием отдельных островков на поверхности (механизм Фольмера-Вебера).

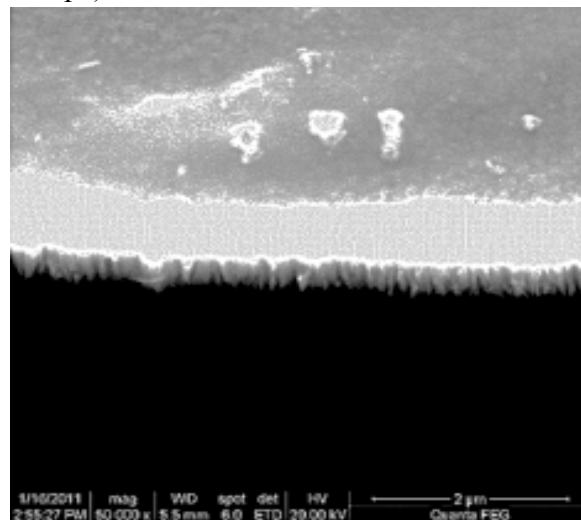


Рис. 15. Изображение сечения нанокompозитного покрытия Ti-Hf-Si-N, осажденного на подложку из стали при условиях получения:  $U = -100$  В,  $P = 0.3$  Па.

На рис. 16а), б), в) приведены результаты испытаний на скретч-тестере REVETEST износостойкости образцов серии № 23 (а), № 31 (б) и № 35 (в). Подобное поведение за-

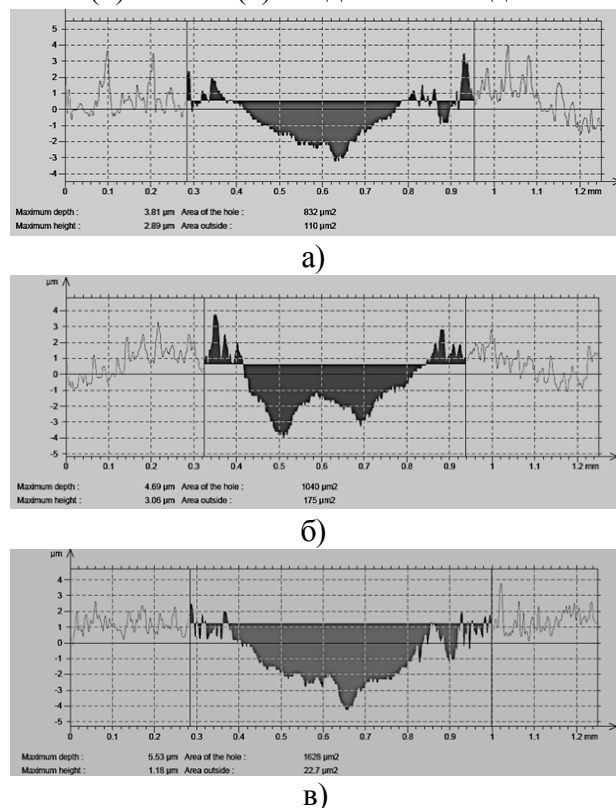


Рис. 16. Результаты испытаний износостойкости на скретч-тестере REVETEST образцов серии № 23 (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 19 ат.%) (а), № 31 (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 45 ат.%) (б) и № 35(в) (содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti) 69 ат.%).

висимостей можно объяснить чередованием участков покрытия с твердым раствором (Ti, Hf)N и фазы аморфной прослойки  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что наибольшую стойкость к износу имеют покрытия серии 23 (наименьший вынос материала покрытия, рис. 16а)) с наименьшим содержанием Hf в твердом растворе (HfTi) (табл. 2). Соответственно, степень стойкости к износу убывает с увеличением содержания Hf в твердом растворе (рис. 16б, в)). Можно также предположить, что различная стойкость к износу покрытий разной серии связана с образованием различной текстуры в зависимости от сепарированности и несепарированности пучка, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований (рис. 10) и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 11б)).

Исследования покрытий Ti-Hf-Si-N, полученных в первой серии, показали, что такие их свойства, как твердость и модуль упругости не изменяются при долговременном хранении от 6 до 12 месяцев.

#### б) (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N

В экспериментальных работах было обнаружено, что позитроны хорошо локализируются в областях с пониженной электронной плотностью (т.е. на дефектах вакансионного типа – дивакансиях, конгломератах вакансий разного рода, комплексах вакансии плюс два или три междоузельных атомов [34–37]). Из работ [35, 38] следует, что полученные компактированием наноструктурные материалы являются хорошими ловушками для позитронов, которые затем аннигилируют с двумя или тремя компонентами времени жизни позитронов  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , что связывают с аннигиляцией позитронов по границам зерен, т.е. в квазиаморфной фазе в нашем случае. Из представленных результатов (рис. 17а, б)) хорошо видно, что профили дефектов (S-параметр) существенно различаются для разных режимов осаждения, например для 1 и 3 серии образцов. В тоже время термический отжиг в камере с достаточно высоким остаточным атмосферным давлением (100 Па), приводит к еще большим изменениям S-параметра по глубине покрытия. Для 1-й серии величина S-параметра после отжига уменьшается от (0.58 ÷ 0.56) до (0.52 ÷ 0.51) и увеличение величины S-параметра до значения 0.53 наблюдается только тогда, когда энергия анализирующих позитронов приближается к (12,5 ÷

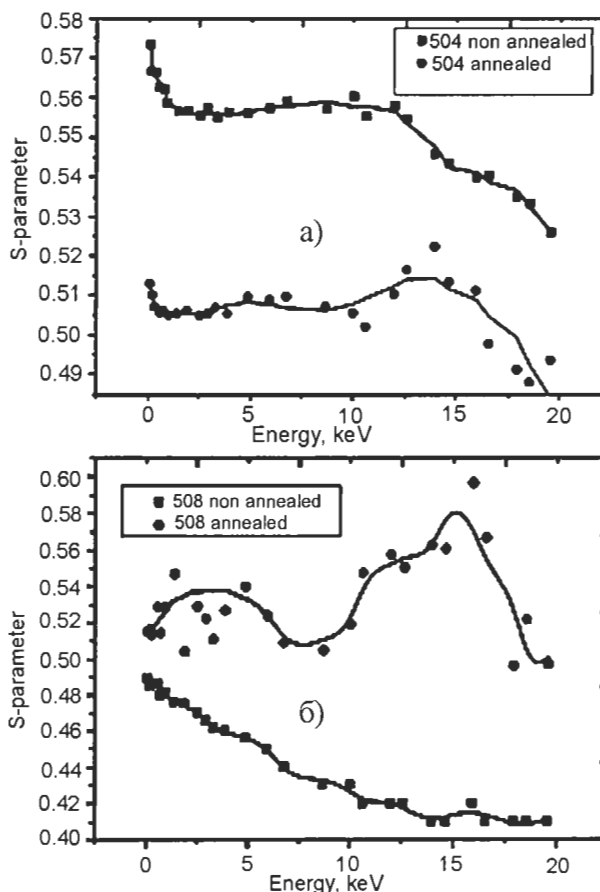


Рис. 17. а), б) – зависимости S-параметра доплеровского уширения аннигиляционного пика (ДУАП) измеренного по глубине покрытия (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, в образцах серии 1 (а) и серии 3 (б), после осаждения и после отжига 600 °С (100 Па).

15) кэВ. А для образцов 3-й серии (рис. 17б)) из анализа зависимости S-параметра в исходном состоянии (после осаждения) видно, что в покрытии практически нет позитронно-чувствительных дефектов по всей глубине анализа покрытия, т.е. аннигиляция идет в основном с электронами в бездефектных участках покрытия, поэтому величина S-параметра минимальна и составляет 0.49. В результате отжига до 600 °С величина S-параметра значительно возрастает до 0.53 в области приповерхностного слоя покрытия, а затем при увеличении глубины анализа, при энергии позитронов от 14 до 17 кэВ, величина S-параметра еще больше возрастает и приближается к максимально возможному значению 0.59.

Следует упомянуть, что S-параметр зависит как от концентрации, так и от типа вакансионных дефектов, на которых происходит захват позитронов с последующей их аннигиляцией в областях с пониженной электронной плотностью, на вакансионных дефектах [35–37].

На следующем рис. 18 приведен интегральный спектр концентрации элементов в покрыти-

тии (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, полученный с помощью PIXE в образце с покрытием 1-й серии после отжига при температуре 600 °С (30 мин.). Согласно рис. 18, после термического отжига наблюдается перераспределение элементов по глубине анализа. При изучении данных спектров с интегральной концентрацией по глубине анализа, мы зафиксировали присутствие всех элементов, составляющих наноструктурные покрытия, однако при этом выяснилось, что концентрация атомов Hf и Ti значительно выше, чем в покрытии без отжига.

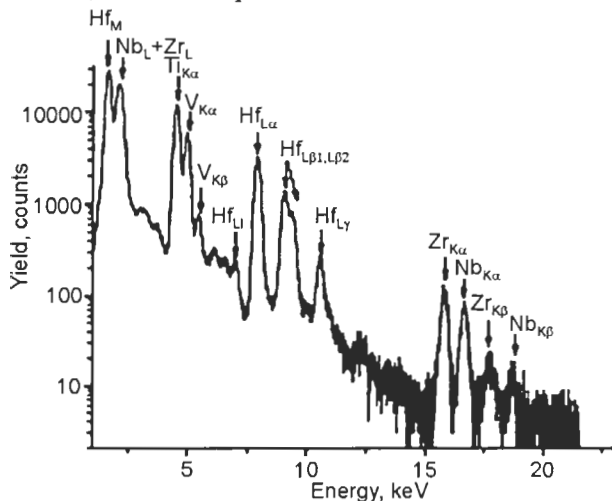


Рис. 18. Общий спектр PIXE (в логарифмическом масштабе), полученный от образца 1-й серии (область № 2) при его облучении протонным пучком энергии 1,4 MeV.

Результаты RBS (рис. 19а, б) и EDX анализов для образцов 3-й серии (для которой величина упругой деформации в исходном состоянии значительно меньше, чем для первой) показали, что на зависимостях S-параметра при энергиях пучка позитронов (3 ÷ 5) кэВ и (14 ÷ 17) кэВ образуются два пика, что можно объяснить усилением процесса диффузии атомов азота и кислорода вблизи поверхности для образцов 3-й серии. Это свидетельствует о том, что появились новые каналы аннигиляции для позитронов, которые с большей эффективностью (или с более высокой скоростью захвата) притягиваются дефектами, появившимися в результате отжига на межфазной границе. При этом формируются новые квазиаморфные или наноструктурные фазы из нитридов, о чем свидетельствуют результаты анализа, полученные с помощью ( $\mu$ -PIXE). Эти данные показывают, что на поверхности формируется оксид-

ная пленка, из-за которой возрастает величина S-параметра, в то же время в глубине покрытия происходит перераспределение элементов, что подтверждает предположение об окончании процесса спинодальной сегрегации и формировании новых фаз по границам нанозерен [17, 26, 38 – 40].

Заметим, что рост зерен при отжиге является наиболее очевидным механизмом структурной релаксации. Сегрегация азота по границам зерен (интерфейсам) притормаживает рост нанокристаллов. Согласно оценке размера нанозерен из данных XRD, по Дебаю-Шерреру, было установлено, что размер нанозерен для 1-й серии составляет (55 ÷ 58) нм и практически не изменяется после термического отжига. Оценка диффузионной длины позитронов  $L^+ \approx 100$  нм, что значительно больше чем размер нанозерен.

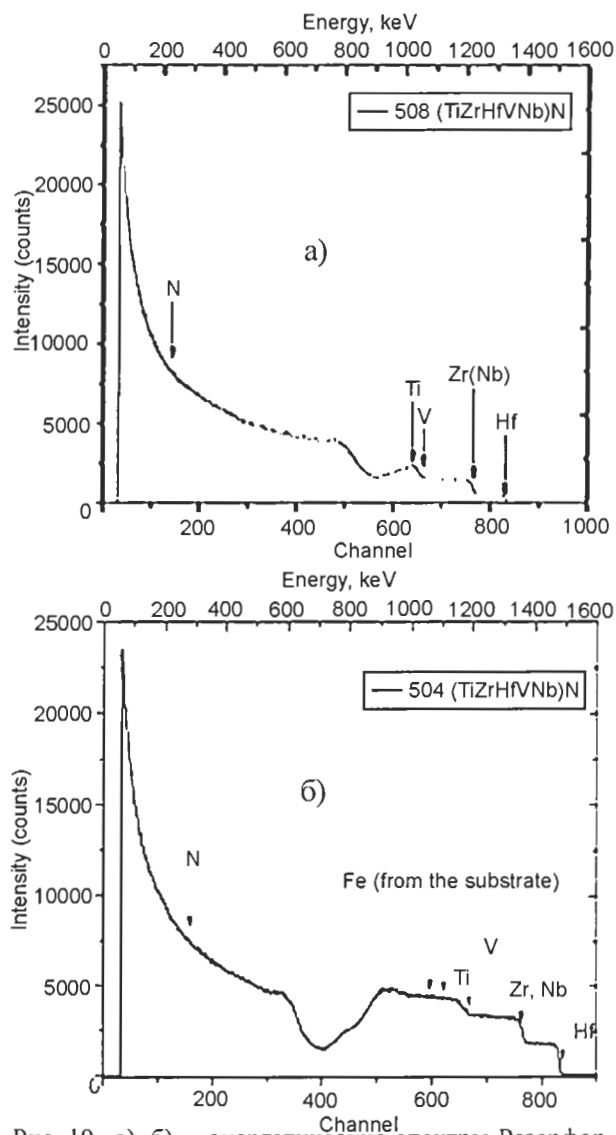


Рис. 19. а), б) – энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния ионов, полученные для образцов серии 1 – а) и серии 3 – б).



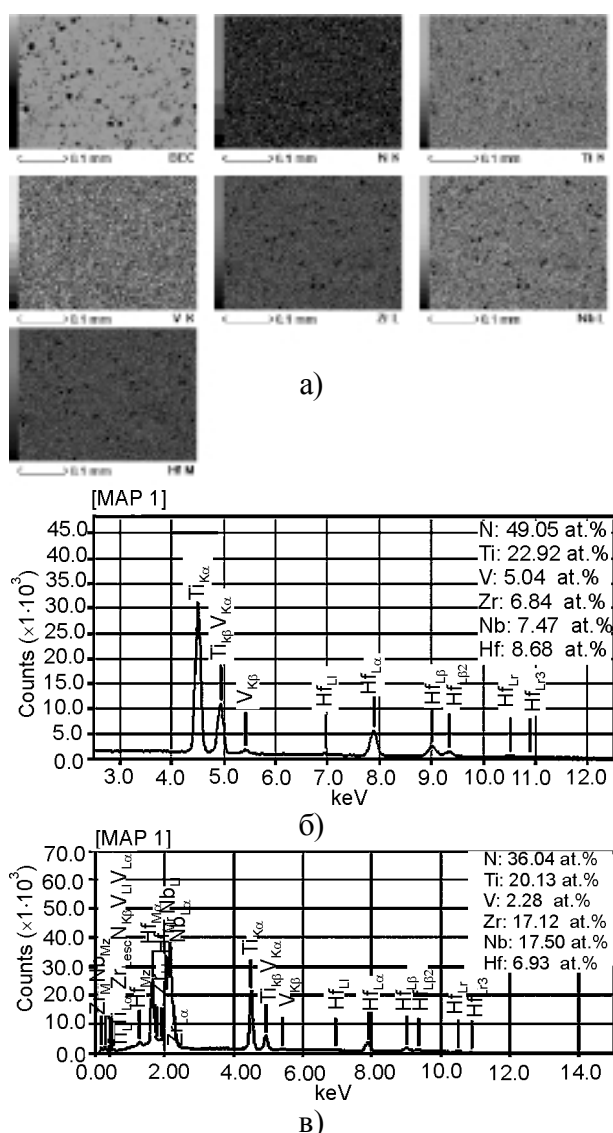


Рис. 20. Изображения полученные на растровом микроскопе JEOL-7000F: а) – поверхность покрытия в отраженных электронах; б) – карты распределения элементов N, Ti, V, Zr, Nb и Hf в элементном контрасте (серия 2); в) – карты распределения элементов N, Ti, V, Zr, Nb и Hf в элементном контрасте (серия 4).

Если следовать обычной интерпретации, согласно которой нанопоры преимущественно расположены на линиях пересечения трех и более интерфейсов (граней раздела), то отношения интенсивностей компонент времени жизни позитронов должны уменьшаться с увеличением размера кристаллитов, что было показано в теоретических и экспериментальных работах [26, 34, 35, 41]. Поэтому уменьшение S-параметра (серия 1) может быть связано с отжигом закаленных термических или интерфейсных вакансий, в связи с чем интенсивность S-параметра уменьшается.

Как следует из результатов RBS (рис. 19а, б) и EDX анализов в сильно текстурированном

покрытии 1-й серии с высоким уровнем деформации сжатия в исходном состоянии (-2.76%) после отжига была обнаружена высокая стойкость к формированию окисла. Это происходит из-за низкой диффузии кислорода вглубь покрытия и высокой степени заполнения октаэдрических междоузлий атомами азота, при формировании покрытия в условиях высокого давления азота в рабочей камере. Таким образом, в данной системе не происходит выстраивание нитридной прослойки между нанозернами (из-за низкой диффузии вследствие высоких напряжений сжатия), что может быть объяснено нехваткой температуры отжига или энергии атомов для выстраивания прослойки. Поэтому основным источником стока атомов азота для формирования нитридной прослойки является межфазная граница “покрытие-подложка” (см. зависимость S-параметра, где наблюдается максимальное значение 0.53 при энергии анализирующего пучка позитронов  $13 \div 14$  кэВ).

На рис. 20а) для покрытия 2-й серии приведены результаты исследования поверхности, полученные с помощью SEM (BEC), и карты распределения элементов в области размером  $0.1 \times 10$  мм (рис. 20б)). Там же представлен энергодисперсионный спектр (EDS) полученный для данного участка.

Как видно из приведенных результатов, при давлении 0,3 Па концентрация элементов в покрытии такова: N = 49.05 ат.%, Ti = 22.92 ат.%, V = 5.04 ат.%, Zr = 6.84 ат.%, Nb = 7.47 ат.% и Hf = 8.68 ат.%. Согласно приведенным спектрам, при понижении давления до  $4 \cdot 10^{-2}$  Па (серия 4) происходит уменьшение удельного содержания атомов азота в покрытии до таких значений: N = 36.04 ат.%, Ti = 20.13 ат.%, V = 2.28 ат.%, Zr = 17.12 ат.%, Nb = 17.50 ат.% и Hf = 6.93 ат.%, что показывает существенный недостаток азотных атомов в нитридах многокомпонентных систем по сравнению с составом, близким к стехиометрическому, при большом давлении 0.3 Па.

Результаты RBS (рис. 19а, б)) и EDX анализов указывают, что при формировании покрытия определяющее влияние на сегрегационные процессы оказывает радиационный фактор, который достигается увеличением отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку. Иными словами за счет увеличения потенциала смещения происходит рост энергии

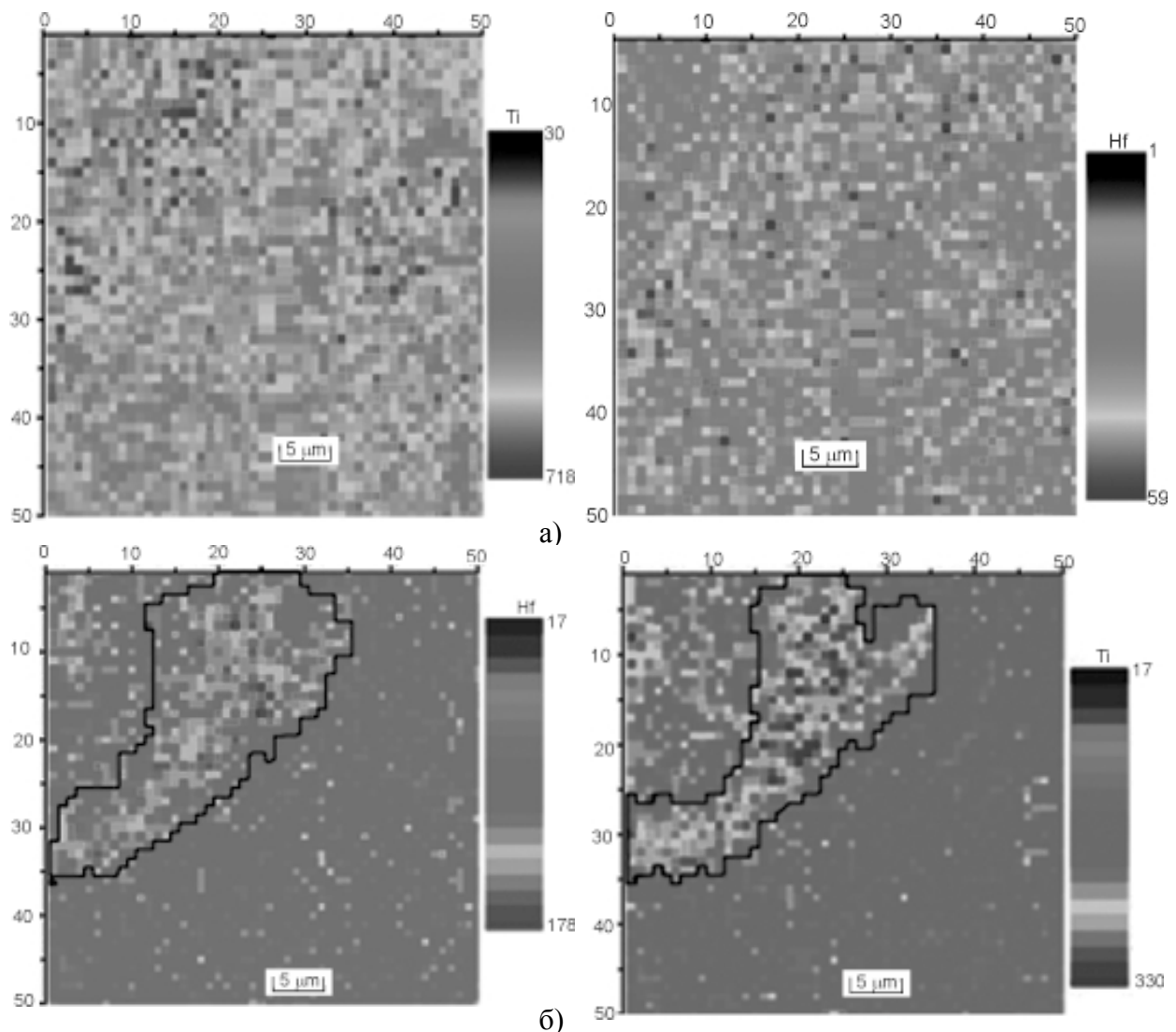


Рис. 21. Карты распределения элементов на участке образца размером  $2,5 \times 2,5$  мкм. (Растр  $50 \times 50$ , шаг сканирования  $0,5$  мкм) для образца 1 серии до (а) и после (б) отжига.

ионно-плазменного потока, что и приводит к более высокому вкладу радиационного фактора. Известно, что необходимым условием для формирования двухфазной наноструктурной пленки является увеличение скорости диффузии атомов по границам зерен, а также высокая (до  $600$  °С) температура в момент осаждения для окончания процесса спиnodальной сегрегации [34, 41, 42].

На рис. 21а) представлена карта распределения элементов из участка  $2,5 \times 2,5$  мкм образца серии 1 при шаге сканирования  $0,5$  мкм. Как видно из этого распределения элементов в 3D измерении, элементы распределены почти равномерно по поверхности и по глубине. В тоже время, термический отжиг до  $600$  °С (в течении 30 мин. при 100 Па) приводит к сегрегации примеси по границам зерен, и на картах распределений отчетливо вырисовываются эти

области (рис. 21б)). Можно обратить внимание на то, что происходит выстраивание почти всех элементов, входящих в состав покрытия, а поскольку метод PIXE не проявляет (не чувствует) азот в этих образцах, то и на спектре азот отсутствует. Размеры этих границ в ширину, составляют примерно  $(0,12 \div 0,25)$  мкм, размер крупных зерен, достигает значений  $(0,3 \div 0,8)$  мкм, т.е. с учетом результатов анализа XRD и  $\mu$ -PIXE с S-параметром до и после отжига можно сказать, что в структуре (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N формируются зерна размером  $(0,3 \div 0,8)$  мкм с фрагментированными в них нанозернами ( $(45 \div 60)$  нм), размеры которых были определены согласно данным XRD.

В результате отжига, на границах больших зерен сегрегируют примеси за счет термо-стимулированной диффузии, а на границах малых

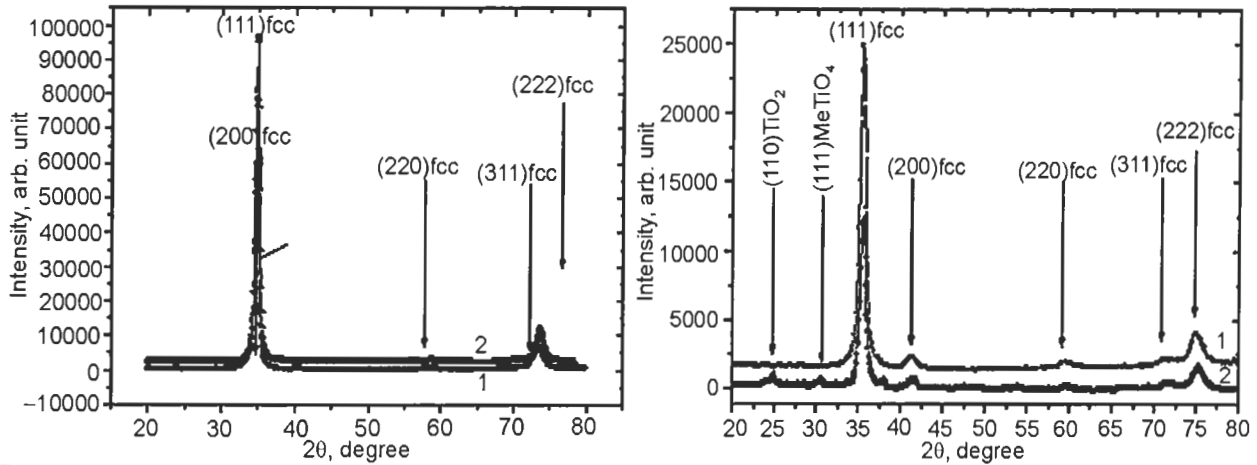


Рис. 22. а) – участки рентгенодифракционных спектров покрытия, полученного при  $P_N = 0.7$  Па и  $U_b = -200$  В (обр. серии 1) до термического отжига  $600$  °С (1) и после (2); б) – участки рентгенодифракционных спектров покрытия, полученного при  $P_N = 0,1$  Па,  $U_b = -100$  В (обр. серии 3) до термического отжига  $600$  °С (1) и после (2).

зерен формируется межфазная прослойка, выполняющая роль склеивающей фазы.

Согласно исследованиям структурно-фазового состояния покрытий с различным содержанием легирующих элементов (Si, B, Al), проведенным с помощью дифракции электронов (ТЕМ), в системе TiN даже при высокой диффузионной подвижности атомов (т.е. при температуре осаждения  $400 - 500$  °С) формируется децентрированная двухфазная структура зерен. При этом зерна субмикронных размеров ( $0.2 \div 0.6$ ) мкм фрагментированы малоугловыми границами с углами разориентации до  $5^\circ$  и нанозернами размером до ( $20 \div 30$ ) нм [43].

Данные рентгенодифракционного анализа образца первой серии показывают, что при однофазном исходном состоянии формируется четкая текстура с осью (111) перпендикулярной плоскости роста (рис. 22). Из данных рентгеновской тензометрии установлено, что для образцов данной серии характерна максимальная величина периода решетки в ненапряженном сечении ( $a = 0.442$  нм), что хорошо коррелирует с результатами элементного анализа, согласно которым при высоком рабочем давлении в момент получения покрытий наблюдается самая высокая концентрация азота. В этом случае термический отжиг не приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния покрытий (рис. 22а), однако он несколько уменьшает деформированное состояние сжатия от величины деформации сжатия  $-2,76\%$  в исходном (постконденсационном состоянии) до значения  $-2.59\%$  после отжига.

В покрытиях, полученных при меньших давлениях  $P_N = 0.1$  Па (серия 3), наблюдается уменьшение периода решетки в ненапряженных сечениях до  $0.438$  нм, что можно объяснить меньшим содержанием атомов азота в покрытии. Отжиг этой серии образцов приво-

дит не только к значительному изменению напряженно-деформированного состояния, но и фазового состава (см. рис. 22б, кривая 2). Из рис. 22 видно, что для третьей серии покрытий наблюдается уменьшение интенсивности (сравним спектры 1 и 2 на рис. 22б) от текстурированных рефлексов ГЦК (fcc) металлической кристаллической решетки (атомы азота в этом случае располагаются в виде fcc подрешетки со смещением на  $1/2$  пространственной диагонали), образуя так называемый структурный тип решетки NaCl) и появление рефлексов на малых углах, соответствующих образованию окислов  $TiO_2$  (JCPDS 01-0562) и окисла типа  $MeTiO_4$ , где Me – соответствует содержанию Zr и Hf. По структурному типу такой окисел подобен изоструктурным  $ZrTiO_4$  (JCPDS 07-0290) и  $HfTiO_4$  (JCPDS 14-0103). При отжиге в образце наблюдается уменьшение деформированного состояния сжатия от  $-1.9\%$  (до отжига) до  $-0.7\%$  (после отжига).

В работах [43 – 45] показано, что с ростом содержания малорастворимых (в равновесных условиях) легирующих элементов при достижении их критической концентрации и/или диффузионной подвижности происходит обогащение данными элементами границ растущих кристаллов, размеры зерен соответственно уменьшаются [46]. Данный эффект, наряду с неравновесностью условий осаждения, способствует формированию хаотически ориентированных нанокристаллитов. Необходимо отметить также то, что максимальное значение нанотвердости  $H = 58$  ГПа получено для образцов с покрытием первой серии, при этом модуль упругости достигает значений  $E = 618$  ГПа. Для второй и третьей серии образцов эти значения несколько ниже, и составляют  $52$  ГПа и  $46$  ГПа соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, из анализа полученных результатов следует то, что при получении наноструктурных покрытий из Ti-Si-N; Ti-Hf-Si-N; (Ti-Hf-Zr-Nb-V)N общим является появление сжимающих напряжений величиной от нескольких процентов, которые являются сдерживающим фактором (в случае термического отжига) для процесса диффузии кислорода и азота, т.е. уменьшается склонность к формированию оксидных пленок в объеме наноструктурного покрытия. В покрытиях формируются фазы твердого раствора с нанокристаллическими зернами, размер которых для разных систем различный. Можно с уверенностью заявить то, что метод позитронной аннигиляции (измерения S-параметра кривых Доплеровского уширения аннигиляционного пика) позволяет анализировать дефектную структуру на тройных стыках нанозерен, а также контролировать процесс перемещения дефектов, а метод  $\mu$ -PIXE (микроручка протонов) позволяет наблюдать и изучать процессы диффузии и сегрегации примесных атомов по границам и субграницам нанокристаллитов (нанозерен).

Основное отличие от двух других покрытий, для Ti-Hf-Si-N является то, что при определенных условиях получения покрытий в них формируется нанокомпозит (т.е. как минимум две фазы – твердый раствор и аморфная фаза, последняя обволакивает зерна монослоем из  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Это позволяет получить сверхтвердые покрытия с  $H_i$  48 ГПа. Однако следует обратить внимание на то, что в процессе отжига в этих покрытиях на поверхности формируется тонкая оксидная пленка толщиной до (15 ÷ 20) нм которая, по-видимому, защищает наноструктуры (нанокомпозит) от дальнейшего окисления (т.е. мешая тем самым диффузии кислорода вглубь покрытия).

Последнее противоречит теоретическим предпосылкам Стена Вепрека [39], полученных для гетероструктур, в которых показано, что небольшая концентрация кислорода значительно уменьшает твердость покрытия. Хотя в пользу наших выводов свидетельствуют результаты других экспериментаторов, например работ А.Д. Коротаева с соавторами и Е.А. Левашева с Д.В. Штанским [37, 43, 44].

Можно обратить внимание на то, что во всех покрытиях обнаружены хорошие три-

ботехнические характеристики, которые говорят о высоком потенциале данных покрытий для использования их в машиностроении, химической и авиационных отраслях.

## ВЫВОДЫ

1. В результате анализа, можно сказать то, что в процессе отжига изменяется дефектная структура на стыках нанозерен (электронная структура), изменяется размер шероховатостей (уменьшение средних размеров) и увеличивается на 20% нанотвердость по сравнению с исходным состоянием, что коррелирует с нашими предыдущими работами и работами других авторов в этой области исследований, а коэффициент трения уменьшается на 25%.
2. В этой работе были исследованы новые сверхтвердые наноструктурные покрытия (пленки) на основе Ti-Hf-Si-N и обнаружено, что при уменьшении размера нанозерен (Ti, Hf)N от 6.7 до 5 нм и формировании  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (аморфной фазы, как прослойки между нанозернами) нанотвердость возрастает, от 42.7 ГПа до 48.4 ÷ 1.6 ГПа. Определено, что при повышении напряжения до -200 В с сепарацией при осаждении, формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов до 5.0 нм. В случае понижения давления до 0.3 Па, происходит увеличение содержания тяжелых Hf атомов (в твердом растворе) покрытия, а при уменьшении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов.
3. Также, адгезионные и трибологические испытания позволили определить адгезионную прочность, фрикционные и деформационные характеристики покрытия Ti-Hf-Si-N на подложке из стали. Полученные покрытия имели высокую степень твердости, износостойкости и адгезии с подложкой, а также низкие модули упругости и коэффициент трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами в машиностроении.
4. В работе получены оригинальные результаты, раскрывающие механизмы формирования интерфейсов в многокомпонентных покрытиях и особенности формирования напряженного состояния нанокристаллов, а также их влияние на диффузию (термодиффузию атомов) азота и кисло-



рода. Показана возможность с помощью изменения условий осаждения покрытий управлять термической стабильностью и твердостью многокомпонентных наноструктурных покрытий.

- Показано влияние миграции дефектов в процессе отжига на торможение процесса роста нанокристаллитов при повышении температуры отжига. Высокоэнтропийные сплавы и нитридные наноструктурные покрытия, полученные из них, включают в себя только одну фазу твердого раствора, структура которой состоит из субмикронных зерен размером (0.3 ÷ 0.8) мкм, на границах которых формируется прослойка из примесных атомов, а в субмикронных зернах формируется фрагментированная нанозеренная структура размером (40 ÷ 60) нм с субграницами из нитридной фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий// УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-63.
- Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанообъектов//УФН. – 2012. – Т. 182, № 3. – С. 287-321.
- Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А., Байдак В.С., Комаров Ф.Ф., Каверин М.В., Махмудов Н. and Колесников Д.А. Адгезионная прочность и сверхтвердость, фазовый и элементный состав наноструктурных покрытий, сформированных на основе Ti-Hf-Si-N//ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1882-1890.
- Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Дмитренко А.Е. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 19. – С. 103-110.
- Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy//Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 117, № 1. – P. 142-147.
- Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization//Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, № 11. – P. H1161-H1165.
- Li A., Zhang X. Acta Metallurgica Sinica//English Letters. – 2009. – Vol. 22, № 3. – P. 219-224.
- Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов/Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5-20.
- Pogrebnyak, A.D. Uglov, V.V. Il'yashenko, M.V. Beresnev, V.M. Shpak, A.P. Kaverin, M.V. Erdybaeva, N.K. Kunitskyi, Yu.A. Tyurin, Yu.N. Kolisnichenko, O.V. Makhmudov, N.A. Shylyenko, A.P. Nano-Microcomposite and Combined Coatings on Ti-Si-NAA/C-Co-Cr/Steel and Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> Base: Their Structure and Properties//Ceramic Engineering and Science Proceedings, Wiley. – 2010. – Vol. 31, № 7. – P. 115-126.
- Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N//ФММ. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199-206.
- Musil J., Vlcek J. and Zeman P. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C//Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Vol. 107, № 3. – P. 148-154.
- Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк О.Д., Литовченко С.В., Иванов О.Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография.– Сумы: Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.
- Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения: Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. – М.: URSS, 2012. – 368 с.
- Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрик Р. Эволюция вакансионных дефектов в поверхностных слоях металла при импульсном воздействии электронным пучком//Письма в ЖЭТФ. – 1997. – № 65. – С. 618-622.
- Ремпель С.В., Гусев А.И. Поверхностная сегрегация в распадающихся карбидных твердых растворах//Письма в ЖЭТФ. – 2008. – № 88. – С. 508-513.
- Simnra.com.
- Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Komarov F.F., Melnik S.S., Kaverin M.V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nano-

- structured Ti-Hf-N(Fe) coatings// Technical Physics Letters.– 2012. – Vol. 38, No. 7. – P. 623-626.
18. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. – New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – P. 387.
  19. Pogrebnyak A.D., Il'yashenko M.V., Kaverin M.V., Shypulyenko A.P., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Kirik G.V., Erdybayeva N.K., Makhmudov N.A., Kollisnichenko O.V., Tyurin Yu.N., Shpak A.P. Physical and mechanical properties of the nanocomposite and combined Ti-N-Si/WC-Co-Cr/ and Ti-N-Si/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> coatings//Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 66-77.
  20. Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N//ФММ. – 2011. – Т. 112, №2. – С.199-206.
  21. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом// Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, Вып. 13. – С. 41-48.
  22. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий// УФН. – 2009. – Т. 179. – С. 35-64.
  23. Смитлз К. Дж. Металлы: справ. Издан./Пер. с англ. Справочник. Издание 5-е, 1980. – 447 с.
  24. Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М. Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr (Ti) -Si-N, полученных ионно-плазменными методами// Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – С. 103-110.
  25. Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunitskii Yu.A. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects//Physics-Uspekhi. – 2012. – Vol. 55. – P. 270-300.
  26. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
  27. Коротаев А.Д., Борисов В.Д., Мошков В.Ю. Упруго-напряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий//Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-91.
  28. <http://www.iso.org>.
  29. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Hellgren N., Sandstrom P., Штанский Д.В. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок//ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 9. – P. 1624-1627.
  30. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур//УФН. – 2009. – Т. 179, № 4. – С. 337-358.
  31. Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures//Phys. Rev. – 2009. – Vol. 79. – P. 245426.
  32. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends: in Book Plasma Surface Engineering and its Practical Applications/ Edit. R. Wei, Research Singpost. Publ, 2007.
  33. Uglov V.V., Anischik V.M., Zlotskij S.V., Abadias G., Dub. S.N. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings// Surf. and Coat. Tech. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
  34. Shaefer H.-E. Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 102, Iss. 1. – P. 47-65.
  35. Ремпель С.В., Гусев А.И. Поверхностная сегрегация в распадающихся карбидных твердых растворах //Письма в ЖЭТФ, 2008. – Т. 88, Вып. 7. – С. 508-513.
  36. Wüschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. Thermal Vacancy Formation and Self-Diffusion in Intermetallic Fe<sub>3</sub>Si Nanocrystallites of Nanocomposite Alloys Phys. Rev. Lett. 1997. – Vol. 79, Iss. 24. – P. 4918-4921.
  37. Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Шандрик Р. Локальные поверхностные сегрегации имплантированного алюминия в слабдефектном кристалле железа//Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 65, Вып. 1. – С. 86-89.
  38. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
  39. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature//Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522, – P. 274-282.
  40. Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. Positron Annihilation on Semiconductors. Study of Defects// Springer-Verlag, Berlin. Series "Solid-State Sciences". – 1999. – Vol. 127. – P. 378.
  41. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitsky Yu.A., Sobol O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shypulyenko A.P., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings

- Zr-Ti-Si-N Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12, №12. – P. 9213-9219.
42. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham/Sci. Publ., Bentham e books. – 2012. – P. 158.
  43. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мешков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Наноконпозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N//Изв. Вузов. Физика. – 2007. –Т. 50, № 10. – С. 13-23.
  44. Коротаев А.Д., Борисов В.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н. Упругонапряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий//Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-92.
  45. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness//Surf. and Coat. Tech. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
  46. Misaelides P., Hadzidimitrion A., Noli F., Pavlidou E., Pogrebnjak A.D.//Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252 (23). – P. 8043-8049.
- LITERATURA**
1. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij//UFN. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-63.
  2. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunickij Yu.A. Primenenie mikro- i nanozondov dlya analiza malorazmernih 3D materialov, nanosistem i nanoob'ektov//UFN. – 2012. – Т. 182, № 3. – С. 287-321.
  3. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Dem'yanenko A.A., Bajdak V.S, Komarov F.F., Kaverin M.V., Mahmudov N. and Kolesnikov D.A. Adgezionnaya prochnost' i sverhtverdest', fazovyy i 'elementnyj sostav nanostrukturnykh pokrytij, sformirovannykh na osnove Ti-Hf-Si-N//FTT. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1882-1890.
  4. Pogrebnjak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Dub S.N., Kirik G.V., Dmitrenko A.E. Osobennosti strukturnogo sostoyaniya i mekhanicheskikh svojstv pokrytij ZrN i Zr(Ti)-Si-N, poluchennykh ionno-plazmennymi metodami//Pis'ma v ZhTF. – 2009. – Т. 35, № 19. – С. 103-110.
  5. Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy//Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 117, № 1. – P. 142-147.
  6. Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization//Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, № 11. – P. H1161-H1165.
  7. Li A., Zhang X. Acta Metallurgica Sinica//English Letters. – 2009. – Vol. 22, № 3. – P. 219-224.
  8. Firstov S.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Pechkovskij 'E.P. Uprochnenie i mekhanicheskie svojstva lityh vysoko'entropijnykh splavov//Kompozity i nanostrukturny. – 2011. – № 2. – S. 5-20.
  9. Pogrebnjak, A.D. Uglov, V.V. Il'yashenko, M.V. Beresnev, V.M. Shpak, A.P. Kaverin, M.V. Erdybaeva, N.K. Kunitskiy, Yu.A. Tyurin, Yu.N. Kolisnichenko, O.V. Makhmudov, N.A. Shpylenko, A.P. Nano-Microcomposite and Combined Coatings on Ti-Si-NAA/C-Co-Cr/Steel and Ti-Si-N/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> Base: Their Structure and Properties//Ceramic Engineering and Science Proceedings, Wiley. – 2010. – Vol. 31, № 7. – P. 115-126.
  10. Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Vliyanie uslovij polucheniya na fazovyy sostav, strukturu i mekhanicheskie harakteristiki vakuumnodugovykh pokrytij sistemy Zr-Ti-Si-N/FMM. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199-206.
  11. Musil J., Vlcek J. and Zeman P.. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °C//Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Vol. 107, № 3. – P. 148-154.
  12. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Pogrebnjak O.D., Litovchenko S.V., Ivanov O.N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifirovannoj poverhnosti: monografiya. – Sumy: Sumskij gosudarstvennyj universitet, 2012. – 683 с.
  13. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnjak A.D., Kolesnikov D.A. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy: Osnovy polucheniya. Svojstva. Oblasti primeneniya: Osobennosti sovremennogo nanostrukturnogo napravleniya v nanotehnologii. – M.: URSS, 2012. – 368 с.
  14. Lavrent'ev V.I., Pogrebnjak A.D., Shandrik R. 'Evoluciya vakansionnykh defektov v poverhnostnykh sloyah metalla pri impul'snom vozdejstvii 'elektromnym puchkom//Pis'ma v Zh'ETF. – 1997. – № 65. – С. 618-622.
  15. Rempel' S.V., Gusev A.I. Poverhnostnaya segregaciya v raspadayuschihsyah karbidnykh tverdykh rastvorah//Pis'ma v Zh'ETF. – 2008. № 88.– С. 508-513.
  16. Simnra.com.
  17. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Komarov F.F., Mel'nik S.S., Kaverin M.V. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings//Technical Physics Letters. – 2012. – Vol. 38, No. 7. – P. 623-626.
  18. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. – New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – P. 387.

19. Pogrebnjak A.D., Il'yashenko M.V., Kaverin M.V., Shpylenko A.P., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Kirik G.V., Erdybayeva N.K., Makhmudov N.A., Kollisnichenko O.V., Tyurin Yu.N., Shpak A.P. Physical and mechanical properties of the nanocomposite and combined Ti-N-Si/WC-Co-Cr/ and Ti-N-Si/(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)<sub>75</sub>-(NiCr)<sub>25</sub> coatings//Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 66-77.
20. Sobol' O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Vliyaniye usloviy polucheniya na fazovyy sostav, strukturu i mekhanicheskie harakteristiki vakuumno-dugovykh pokrytij sistemy Zr-Ti-Si-N//FMM. – 2011. – T. 112, №2. – S.199-206.
21. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Stolbovoj V.A., Serdyuk I.V., Fil'chikov V.E. O vosproizvodimosti odnofaznogo strukturnogo sostoyaniya mnogo'elementnoj vysoko'entropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf i vysokotverdykh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom//Pis'ma v ZhTF. – 2012. – T. 38, Vyp. 13. – S. 41-48.
22. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdykh nanokompozitnykh pokrytij//UFN. – 2009. – T. 179. – S. 35-64.
23. Smiltz K. Dzh. Metally: sprav. Izdan./Per. s angl. Spravochnik. Izdanie 5-e, 1980. – 447 c.
24. Pogrebnjak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M. Osobennosti strukturnogo sostoyaniya i mekhanicheskikh svojstv pokrytij ZrN i Zr (Ti) -Si-N, poluchennykh ionno-plazmennymi metodami//Pis'ma v ZhTF. – 2009. – T. 35. – S. 103-110.
25. Pogrebnjak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunitskii Yu.A. Application of micro- and nano-probes to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects//Physics-Uspkhi. – 2012. – Vol. 55. – P. 270-300.
26. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
27. Korotaev A.D., Borisov V.D., Moshkov V.Yu. Uprugo-napryazhennoe sostoyanie mnogo'elementnykh sverhtverdykh pokrytij//Fizicheskaya mezomehanika. – 2009. – T. 12, № 4. – S. 79-91.
28. <<http://www.iso.org>>.
29. Andrievskij R.A., Kalinnikov G.V., Hellgren N., Sandstrom P., Shtanskij D.V. Nanoindentirovanie i deformacionnye harakteristiki nanostrukturnykh boridonitridnykh plenok//FTT. – 2000. – T. 42, № 9. – P. 1624-1627.
30. Andrievskij R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur//UFN. – 2009. – T. 179, № 4. – S. 337-358.
31. Zhang R.F., Argon A.S., Veprék S. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures//Phys. Rev. – 2009. – Vol. 79. – P. 245426.
32. Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends: in Book Plasma Surface Engineering and its Practical Applications/ Edit. R. Wei, Research Singpost. Publ, 2007.
33. Uglov V.V., Anisichik V.M., Zlatskij S.V., Abadias G., Dub. S.N. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings// Surf. and Coat. Tech. – 2008. – Vol. 202. – P. 2394-2398.
34. Shaefer H.-E. Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 102, Iss. 1. – P. 47-65.
35. Rempel' S.V., Gusev A.I. Poverhnostnaya segregaciya v raspadayuschisya karbidnykh tverdykh rastvorah//Pis'ma v Zh'ETF, 2008. – T. 88, Vyp. 7. – S. 508-513.
36. Wüschum R., Farber P., Dittmar R., Scharwaechter P., Frank W., Schaefer H.-E. Thermal Vacancy Formation and Self-Diffusion in Intermetallic Fe<sub>3</sub>Si Nanocrystallites of Nanocomposite Alloys//Phys. Rev. Lett. 1997. – Vol. 79, Iss. 24. – P. 4918-4921.
37. Lavrent'ev V.I., Pogrebnjak A.D., R. Shandrik, Lokal'nye poverhnostnye segregacii implantirovannogo alyuminiya v slabodefektnom kristalle zheleza//Pis'ma v Zh'ETF. – 1997. – T. 65, Vyp. 1. – S. 86-89.
38. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostrukturny, nanotekhnologii. – M.: FIZMATLIT, 2005. – 416 c.
39. Veprék S., Veprék-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature//Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 522, – P. 274-282.
40. Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. Positron Annihilation on Semiconductors. Study of Defects// Springer-Verlag, Berlin. Series "Solid-State Sciences". – 1999. – Vol. 127. – P. 378.
41. Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Kunitsky Y u.A., Sobol O.V., Uglov V.V., Komarov F.F., Shpylenko A.P., Demyanenko A.A., Baidak V.S., Grudnitskii V.V. Effect of Thermal Annealing in Vacuum and Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr-Ti-Si-N Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12, №12. – P. 9213-9219.
42. Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham//Sci. Publ., Bentham e books. – 2012. – P. 158.
43. Korotaev A.D., Borisov D.P., Meshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V. i dr. Nanokompozitnye i nanostrukturnye sverhtverdye pokrytiya sistemy Ti-Si-B-N// Izv. Vuzov. Fizika. – 2007. – T. 50, № 10. – C. 13-23.

44. Korotaev A.D., Borisov V.D., Moshkov V.Yu., Ovchinnikov S.V., Pinzhin Yu.P., Tyumencev A.N. Uprugonapryazhennoe sostoyanie mnogo'elementnyh sverhtverdyh pokrytij//Fizicheskaya mezomehanika. – 2009. – Т. 12, № 4. – S. 79-92.
45. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness//Surf. and Coat. Tech. – 2012. – Vol. 207. – P. 50-65.
46. Misaelides P., Hadzidimitrion A., Noli F., Pavlidou E., Pogrebnyak A.D.//Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252 (23). – P. 8043-8049.

## ТОПОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТОНКИХ ОКСИДНИХ ПЛІВОК CdO, СФОРМОВАНИХ НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ ПОВЕРХНЯХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ InSe ТА GaSe

**З.Р. Кудринський**

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення  
Україна*

Надійшла до редакції 02.04.2013

Методом магнетронного розпилення отримано тонкі плівки CdO на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів InSe та GaSe. Структура плівок досліджена методом рентгеноструктурного аналізу. За допомогою атомно-силової мікроскопії проведено дослідження топології поверхні отриманих плівок. Встановлено, що їх поверхня є наноструктурованою, проте характер нарощування плівок на підкладках InSe та GaSe відрізняється. На InSe спостерігаються наноутворення у вигляді окремих пагорбів та їх скупчень. Густина таких наноутворень становить  $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Особливістю поверхневої топології плівок CdO на GaSe є те, що наноутворення розміщені рівномірно та мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня. Оцінка густини такого типу наноутворень показує, що вона становить  $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

**Ключові слова:** тонкі оксидні плівки, шаруваті кристали, топологія поверхні, атомно-силова мікроскопія.

## ТОПОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК CdO, СФОРМИРОВАННЫХ НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ InSe И GaSe

**З.Р. Кудринский**

Методом магнетронного распыления получены тонкие пленки CdO на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов InSe и GaSe. Структура пленок исследована методом рентгеноструктурного анализа. С помощью атомно-силовой микроскопии проведено исследование топологии поверхности полученных пленок. Установлено, что их поверхность является наноструктурированной, однако характер наращивания пленок на подложках InSe и GaSe отличается. На InSe наблюдаются нанообразования в виде отдельных холмов и их скоплений. Плотность таких нанообразований составляет  $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Особенностью поверхностной топологии пленок CdO на GaSe является то, что нанообразования размещены равномерно и имеют куполообразный вид, причем склонность к образованию скоплений у них отсутствует. Оценка плотности такого типа нанообразований показывает, что она составляет  $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

**Ключевые слова:** тонкие оксидные пленки, слоистые кристаллы, топология поверхности, атомно-силовая микроскопия.

## SURFACE TOPOLOGY OF CdO THIN OXIDE FILMS FORMED ON VAN DER WAALS SURFACES OF InSe AND GaSe LAYERED CRYSTALS

**Z.R. Kudrinckij**

Thin films of CdO were fabricated by dc reactive magnetron sputtering onto van der Waals surfaces of InSe and GaSe layered crystals. The structure of the films was studied by X-ray diffraction method. Surface topology of the obtained films was investigated by atomic force microscopy. It was established that the surface is nanostructured, but the growth of the films differs on InSe and GaSe substrates. On InSe substrate one can observe nanoobjects in the form of separate hills and their clusters. The density of such nanoobjects is  $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . The peculiarity of surface topology of CdO films on GaSe is that the nanoobjects are distributed uniformly and have domelike shape. There is no tendency to formation of clusters of such nanoobjects. It was estimated that the density of these nanoobjects is  $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

**Keywords:** thin oxide films, layered crystals, surface topology, atomic force microscopy.

### ВСТУП

Шаруваті напівпровідникові кристали, до яких належать моноселеніди індію (InSe) та галію (GaSe), володіють анізотропними властивос-

тями, які обумовлені наявністю двох видів зв'язків між атомами в кристалі [1]. Кожен шар шаруватих кристалів (ШК) містить чотири атомні площини Se – In (Ga) – In (Ga) – Se,

розташовані перпендикулярно вісі симетрії *C* гексагонального кристала. Всередині шарів зв'язок має іонно-ковалентний характер, сусідні шари зв'язані слабкими зв'язками типу Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Низька густина об'єднаних зв'язків на ВдВ-поверхні дозволяє використовувати їх як підкладки для вирощування молекулярних [2], металевих [3] наноструктур, а також гетеропереходів (ГП) на основі напівпровідникових матеріалів з різною симетрією і періодом кристалічної ґратки [4, 5].

Оксид кадмію (CdO) є одним з найбільш перспективних прозорих провідних оксидів [6] та має *n*-тип провідності. Останнім часом особливий інтерес викликає практичне використання CdO як широкозонного "вікна" для отримання ГП [7 – 9].

Дослідження закономірностей росту тонких оксидних плівок CdO та топології їх поверхні необхідно для оптимізації фотоелектричних параметрів гетероструктур з їх використанням, зокрема *n*-CdO-*p*-InSe та *n*-CdO-*p*-GaSe.

Метою даної роботи є вивчення кристалічної структури та топології поверхні оксидних плівок CdO, сформованих на підкладках ШК InSe і GaSe.

**ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**  
Монокристали InSe та GaSe вирощувалися методом Бріджмена. Для отримання *p*-типу провідності монокристали InSe легувалися домішкою кадмію.

Тонкі оксидні плівки CdO були напилені на ВдВ поверхні ШК InSe та GaSe методом магнетронного розпилення за методикою, описаною в роботі [10].

Дослідження кристалічної структури гетероструктур CdO-InSe та CdO-GaSe проводилися методом рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-3, зібраній за схемою Брегг-Брентано, в монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-KARTA.

Поверхневу топологію тонких плівок CdO досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з допомогою обладнання Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

**РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Дифрактограма гетероструктури CdO-InSe показана на рис. 1., де крім відбивань підкладки InSe зареєстровані також 111, 200, 220, 311, 222 відбивання сполуки CdO. З проведеного аналізу встановлено, що параметри ґратки підкладки InSe становлять:  $a = 4,002 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,9678 \text{ \AA}$ . Плівка CdO є полікристалічною з кубічною кристалічною структурою та наступним параметром ґратки  $a = 4,6954 \text{ \AA}$ , що співпадає з літературними значеннями [11].

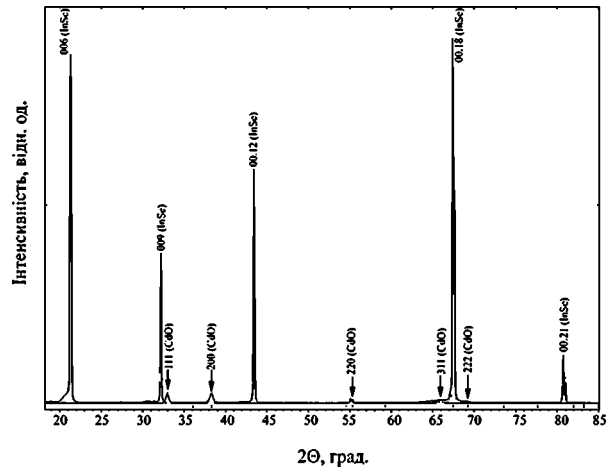


Рис. 1. Дифрактограма гетероструктури CdO-InSe. Стрілками вказані піки CdO.

На рис. 2 показано дифрактограму гетероструктури CdO-GaSe, де крім відбивань підкладки GaSe зареєстровані також 111, 200, 220, 311, 222 відбивання сполуки CdO. Встановлено, що параметри ґратки підкладки GaSe становлять:  $a = 3,7542 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,9526 \text{ \AA}$ . Плівка CdO є полікристалічною з кубічною кристалічною структурою та наступним параметром ґратки  $a = 4,6949 \text{ \AA}$ , що узгоджується з літературними даними [11].

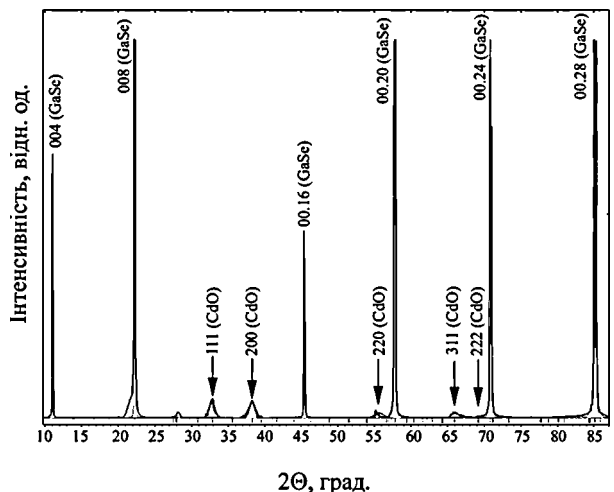


Рис. 2. Дифрактограма гетероструктури CdO-GaSe. Стрілками вказані піки CdO.

Топологія поверхні тонких плівок CdO досліджувалась за допомогою АСМ-зображень. На рис. 3 показано тривимірне зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe.

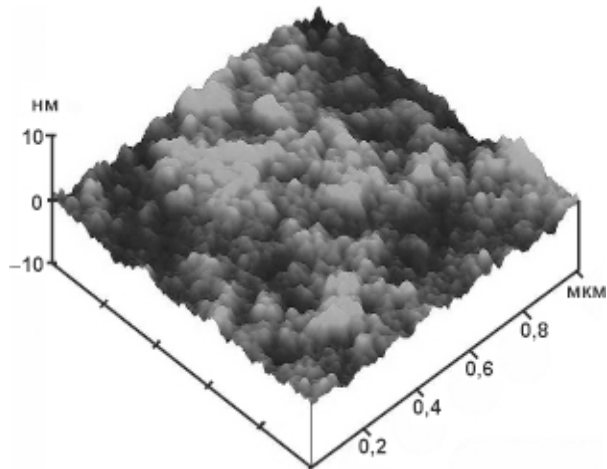


Рис. 3. Тривимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe.

З рис. 3 випливає, що поверхня оксиду не є гладкою. Вона характеризується певною шорсткістю у вигляді нанооб'єктів, які мають вигляд окремих пагорбів, скупчених у різні форми.

Слід зазначити, що поверхня шаруватих кристалів представляє собою природний скол. Оскільки зв'язок між шарами є ВдВ типу, тому розірваних хімічних зв'язків обмаль, або їх роль незначна. Така специфіка зв'язків визначає інертні властивості поверхні. Попередні дослідження топології природних поверхонь ШК InSe і GaSe свідчать, що вони близька до атомарної гладкості [12, 13].

Формування оксиду CdO на поверхні InSe свідчить, навпаки, про те, що нарощування шарів молекул оксиду відбувається не за компланарним принципом. Як видно з рис. 3 окисні ділянки (світлі плями) мають вигляд пагорбів, які розміщені над недоокисленими ділянками (темні плями). Пагорби оксиду існують як у вигляді окремих ділянок поверхні, так і у вигляді скупчень різної густини та форми. Така структура топології оксиду вказує на те, що кінетика зародження фаз оксиду має характер хаотичного зародження острівців оксиду з подальшим їх злиттям в більші скупчення. При цьому кінцева форма топології оксиду набуває вигляду пагорбів з різними розмірами.

Для оцінки підвищень оксиду у вигляді пагорбів було проведено аналіз довільного поперечного перерізу поверхні, що зображено на рис. 4.

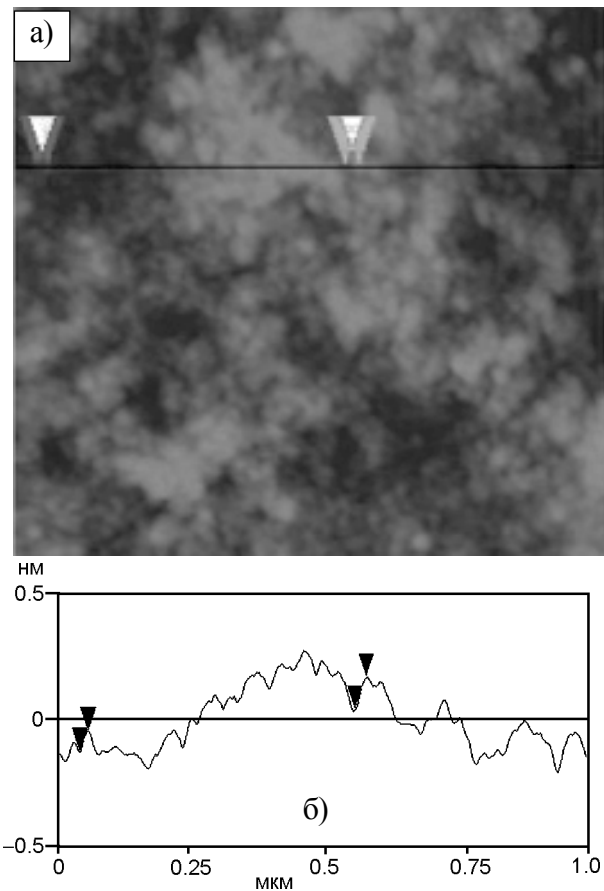


Рис. 4. Двовимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК InSe (а), та її поперечний переріз (б).

Як видно з рис. 4 відхилення підвищень від базової площини становлять  $< 5$  нм, що на порядок вище атомних розмірів оксиду. Рис. 4 дозволяє з'ясувати орієнтовну густину наноутворень у вигляді похилих конусів на поверхні оксиду. На відстані 1 мкм їх кількість становить – 15 пагорбів. Тому густина наноутворень досягає величини  $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Хоча кристали GaSe і InSe мають багато схожих фізичних властивостей, які зумовлені їх анізотропією, нарощування плівок оксиду у них відрізняється. Цю різницю можна пов'язати з тим, що перед нарощуванням плівок оксиду кадмію має місце формування тонких шарів власних оксидів. Але якщо для кристалів GaSe власним оксидом є  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , що володіє діелектричними властивостями, то для InSe –  $\text{In}_2\text{O}_3$  з провідними властивостями.



На рис. 5 зображено тривимірні АСМ-зображення поверхневих нанотворень оксиду CdO на ВдВ поверхні ШК GaSe. Їх особливістю є те, що вони рівномірно розміщені по фрагменту досліджуваної поверхні. Слід відзначити, що їх форма також відрізняється від форм поверхневих нанотворень CdO на ВдВ поверхні InSe. Нанотворення мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня.

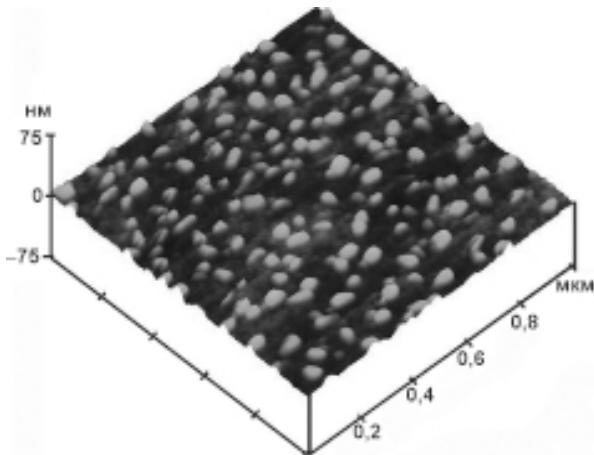


Рис. 5. Тривимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК GaSe.

Особливості геометричних розмірів нанотворень CdO на GaSe добре видно з рис. 6, на якому представлено довільний фрагмент поверхні в двовимірному зображенні і довільний поперечний переріз цієї поверхні. Оцінка густини такого типу нанотворень показує, що вона становить  $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Висота куполів досягає розмірів  $\sim 8 - 9 \text{ нм}$ , а радіус їх основ –  $\sim 35 - 40 \text{ нм}$ .

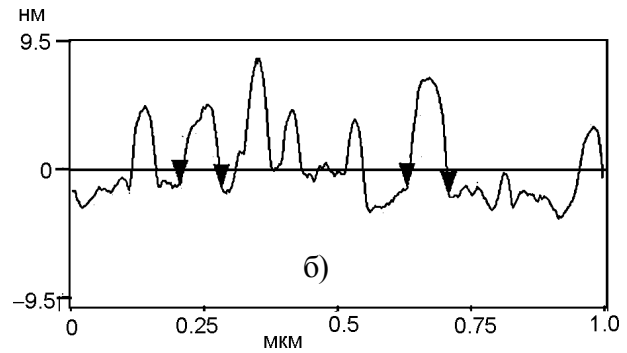
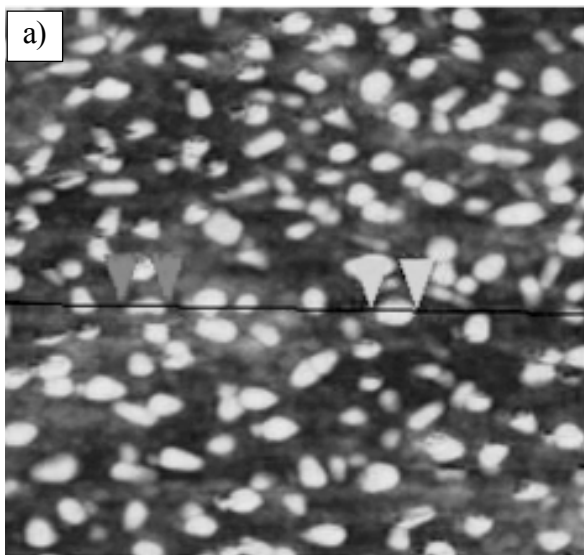


Рис. 6. Двовимірне АСМ-зображення довільного фрагмента поверхні плівки CdO, напленої на ВдВ поверхню ШК GaSe (а), та її поперечний переріз (б).

## ВИСНОВКИ

Вперше отримані гетероструктури CdO-InSe та CdO-GaSe. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру плівок CdO. Проведено дослідження їх поверхонь методом АСМ. Встановлено, що поверхні оксидних плівок CdO, сформованих на підкладках ШК InSe та GaSe, є наноструктурованими.

Формування оксиду CdO на ВдВ поверхні InSe свідчить про те, що нарощування шарів молекул оксиду відбувається не за компланарним принципом. Окисні ділянки мають вигляд пагорбів, які розміщені над недоокисленими ділянками. Пагорби оксиду існують як у вигляді окремих ділянок поверхні, так і у вигляді скупчень різної густини та форми. Така структура топології оксиду вказує на те, що кінетика зародження фаз оксиду має характер хаотичного зародження острівців оксиду з подальшим їх злиттям в більші скупчення. При цьому кінцева форма топології оксиду набуває вигляду пагорбів з різними розмірами. Встановлено, що густина нанотворень досягає величини  $\sim 2,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Особливістю поверхневої топології оксиду CdO на ВдВ поверхні GaSe є те, що нанотворення розміщені рівномірно по фрагменту досліджуваної поверхні. Їх форма також відрізняється від форм поверхневих нанотворень CdO на ВдВ поверхні InSe. Нанотворення мають куполоподібний вигляд, причому схильність до утворення скупчень у них відсутня. Оцінка густини такого типу нанотворень показує, що вона становить  $\sim 6,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Різний характер нарощуванням плівок оксиду кадмію на підкладках InSe і GaSe пов'язується з тим, що перед нарощування цих

плівки мало місце формування тонких шарів власних оксидів, яких важко уникнути. Власні оксидні плівки,  $\text{In}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , сильно відрізняються за своїми властивостями, а тому мають різний вплив на нарощування плівок  $\text{CdO}$ .

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Terhell I.C.I. Polytypism in the III-VI layer compounds//Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1983. – № 7. – P. 55-110.
2. Ueno K., Sasaki K., Saiki K., Koma A. A novel method to fabricate a molecular quantum structure: selective growth of  $\text{C}_{60}$  on layered material heterostructures//Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 38, № 1B. – P. 511-514.
3. Jaegermann W., Pettenkofer C., Parkinson B.A. Cu and Ag deposition on layered *p*-type  $\text{WSe}_2$ : approaching the Schottky limit//Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 12. – P. 7487-7495.
4. Wisotzki N., Klein A., Jaegermann W. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 380, № 1-2. – P. 263-265.
5. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Самоорганизация нано-структур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)// Письма ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
6. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium//Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 84, № 2-3. – P. 238-242.
7. Caglar M., Yakuphanoglu F. Fabrication and electrical characterization of flower-like  $\text{CdO/p-Si}$  heterojunction diode//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42, № 4. – P. 045102(1)-045102(5).
8. Karatas S., Yakuphanoglu F. Analysis of electronic parameters of nanostructure copper doped cadmium oxide/*p*-silicon heterojunction//Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 537. – P. 6-11.
9. Sravani C., Reddy K.T.R., Hussain O.Md., Jayarama Reddy P. Investigations on *n*- $\text{CdO/p-CdTe}$  thin film heterojunctions//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 339-343.
10. Брус В.В., Илащук М.И., Хомяк В.В., Ковалюк З.Д., Марьянчук П.Д., Уляницкий К.С. Электрические свойства анизотипных гетеропереходов *n*- $\text{CdZnO/p-CdTe}$ //ФТП. – 2012. – Т. 46, № 9. – С. 1175-1180.
11. Новоселова А.В., Лазарев В.Б., Медведева З.С. и др. Физико-химические свойства

по-лупроводниковых веществ: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 339 с.

12. Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д. Топология и особенности электросопротивления оксидной пленки InSe //Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 834-837.
13. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/*p*-GaSe//ФТП. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.

#### LITERATURA

1. Terhell I.C.I. Polytypism in the III-VI layer compounds//Progress in Crystal Growth and Characterization. – 1983. – № 7. – P. 55-110.
2. Ueno K., Sasaki K., Saiki K., Koma A. A novel method to fabricate a molecular quantum structure: selective growth of  $\text{C}_{60}$  on layered material heterostructures//Japanese Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 38, № 1B. – P. 511-514.
3. Jaegermann W., Pettenkofer C., Parkinson B.A. Cu and Ag deposition on layered *p*-type  $\text{WSe}_2$ : approaching the Schottky limit//Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 12. – P. 7487-7495.
4. Wisotzki N., Klein A., Jaegermann W. Quasi van der Waals epitaxy of ZnSe on the layered chalcogenides InSe and GaSe//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 380, № 1-2. – P. 263-265.
5. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur telluridov svinca i olova na Van-der-Vaal'sovoj poverhnosti selenida galliya (0001)// Pis'ma ZhTF. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
6. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium//Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 84, № 2-3. – P. 238-242.
7. Caglar M., Yakuphanoglu F. Fabrication and electrical characterization of flower-like  $\text{CdO/p-Si}$  heterojunction diode//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42, № 4. – P. 045102(1)-045102(5).
8. Karatas S., Yakuphanoglu F. Analysis of electronic parameters of nanostructure copper doped cadmium oxide/*p*-silicon heterojunction//Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 537. – P. 6-11.
9. Sravani C., Reddy K.T.R., Hussain O.Md., Jayarama Reddy P. Investigations on *n*- $\text{CdO/p-CdTe}$  thin film heterojunctions//Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 339-343.

10. Brus V.V., Ilaschuk M.I., Homyak V.V., Kovalyuk Z.D., Mar'yanchuk P.D., Ulyanickij K.S. 'Elektricheskie svojstva anizotipnyh geteroperedov *n*-CdZnO/*p*-CdTe//FTP. – 2012. – Т. 46, № 9. – S. 1175-1180.
11. Novoselova A.V., Lazarev V.B., Medvedeva Z.S. i dr. Fiziko-himicheskie svojstva poluprovodnikovyh veschestv: Spravochnik. – M.: Nauka, 1979. – 339 s.
12. Katerinchuk V.N., Kovalyuk Z.D. Topologiya i osobennosti 'elektrosoprotivleniya oksidnoj plenki InSe//Neorganicheskie materialy. – 2011. – Т. 47, № 7. – S. 834-837.
13. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Litvin O.S. 'Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metal)-(sloistyj poluprovodnik) Ni/*p*-GaSe//FTP. - 2010. – Т. 44, № 2. – S. 180-193.

## РАЗОГРЕВ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В НЕСИММЕТРИЧНОМ $p$ - $n$ -ПЕРЕХОДЕ, НАХОДЯЩЕМСЯ В СВЧ ПОЛЕ

М.Г. Дадамирзаев

Наманганский инженерно-педагогический институт

Физико-технический институт Академии наук Республики Узбекистан (Ташкент)  
Узбекистан

Поступила в редакцию 10.04.2013

Исследованы токи и ЭДС, возникающие в  $p$ - $n$ -переходах при воздействии сильного СВЧ поля с учетом одновременного разогрева электронов и дырок. Выявлено что, в несимметричном  $p$ - $n$ -переходе в сильном СВЧ поле для анализа напряжения и токов необходимо, учитывать как разогрев электронов, так и дырок. Установлено что, полный ток и генерируемое напряжение определяется не температурой горячих электронов, а температурой тех носителей, которые являются доминирующими.

**Ключевые слова:** горячий электрон, несимметричный  $p$ - $n$ -переход, термоЭДС, коэффициент неидеальности.

## РОЗІГРІВ ЕЛЕКТРОНІВ І ДІРОК У НЕСИМЕТРИЧНОМУ $p$ - $n$ -ПЕРЕХОДІ, ЯКИЙ ЗНАХОДИТЬСЯ В СВЧ ПОЛІ

М.Г. Дадамирзаєв

Досліджено струми та ЕДС, які виникають в  $p$ - $n$ -переходах за умови впливу сильного СВЧ поля з урахуванням одночасного розігріву електронів і дірок. Виявлено що, у несимметричному  $p$ - $n$ -переході в сильному СВЧ полі для аналізу напруги та струмів необхідно, враховувати як розігрів електронів, так і дірок. Установлено що, повний струм і напруга, яка генерується визначається не температурою гарячих електронів, а температурою домінуючих носіїв.

Ключові слова: гарячий електрон, несимметричний  $p$ - $n$ -перехід, термоЕДС, коефіцієнт неідеальності.

## THE HEATING OF ELECTRONS AND HOLES IN AN ASYMMETRIC $p$ - $n$ -JUNCTION, LOCATED IN THE MICROWAVE FIELD

M.G. Dadamirzaev

Studied currents and EMF arising pn-junctions under the influence of a strong microwave field with the simultaneous heating of electrons and holes. Revealed that, in asymmetric  $p$ - $n$ -junction in a strong microwave field for the analysis of voltage and current necessary to consider both the heating of the electrons and holes. Found that the total current and the generated voltage is not the temperature of hot electrons, and the temperature of the media, which are dominant.

**Keywords:** hot electron asymmetric  $p$ - $n$ -transition Seebeck coefficient of coupling

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] исследован несимметричный  $p$ - $n$ -переход в сильном СВЧ поле, когда концентрация дырок  $p_p$  в  $p$ -области гораздо больше концентрации электронов  $n_n$  в  $n$ -области. Однако, в работе [1] не учтено изменение температуры дырок  $T_h$ , считая эти изменения малыми по сравнению с изменениями температуры электронов  $T_e$ . В работе [2] исследовано влияние разогрева электронов и дырок на коэффициент неидеальности вольтамперной характеристики  $p$ - $n$ -перехода в сильном СВЧ поле. Выявлено, что в кремниевых образцах, несмотря на то, что температура элек-

тронов выше, чем температура дырок, коэффициент неидеальности ВАХ диода определяется температурой дырок. На основе теоретических исследований в [3] показано, что напряжение холостого хода  $U_{oc}$  несимметричного  $p$ - $n$ -перехода ( $p_p \gg n_n$ ), расположенного в СВЧ поле, определяется модуляцией высоты потенциального барьера, а также температурой дырок, несмотря на то, что  $T_e > T_h$ . В работах [2, 3] при исследовании температурной зависимости коэффициента неидеальности ВАХ диода  $m = f(T_e)$  считалось, что  $T_h = \text{const}$  а при исследовании зависимости  $m = f(T_h)$  считалось  $T_e = \text{const}$ . Также при исследовании

температурной зависимости напряжения холостого хода от температуры электронов и дырок делались такие же предположения. Они в реальном эксперименте никогда не выполняются. В самом деле, одновременно изменяются как температура электронов, так и температура дырок. Поэтому при анализе экспериментальных результатов необходимо учитывать одновременный разогрев как, электронов так и дырок.

Целью настоящей работы является исследование токов и ЭДС, возникающих в *p-n*-переходах при воздействии сильного СВЧ поля с учетом одновременного разогрева электронов и дырок.

### ВЛИЯНИЕ РАЗОГРЕВА ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК НА ВАХ НЕСИММЕТРИЧНОГО *p-n*-ПЕРЕХОДА

При больших мощностях СВЧ волны, когда  $T_e \neq T_h \neq T$ , ВАХ *p-n*-перехода определяется по формуле [3]:

$$\bar{j} = j_{se} \left\{ \left( \frac{T_e}{T} \right)^{1/2} e^{\left( \frac{e\phi_0 - e(\phi_0 - U)}{kT} \right)} \int_0^{2\pi} e^{\left( \frac{-eU_B \cos(\omega t)}{kT_e} \right)} \frac{d(\omega t)}{2\pi} - 1 \right\} + j_{sh} \left\{ \left( \frac{T_h}{T} \right)^{1/2} e^{\left( \frac{e\phi_0 - e(\phi_0 - U)}{kT} \right)} \int_0^{2\pi} e^{\left( \frac{-eU_B \cos(\omega t)}{kT_h} \right)} \frac{d(\omega t)}{2\pi} - 1 \right\}, \quad (2)$$

где,  $j_{se} = \frac{eD_e n_p}{L_e}$ ,  $j_{sh} = \frac{eD_h p_n}{L_h}$ ,  $U$  – напряже-

ние, возникающее на диоде,  $U_B = - \int_0^d E_B dx$  –

переменное напряжение падающей волны, созданное на барьере диода,  $T$  – температура решетки,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_e$  и  $T_h$  – температуры электронов и дырок,  $E_B$  – напряженность электрического поля волны,  $e$  – заряд электрона,  $D_e$  и  $D_h$  – коэффициенты диффузии электронов и дырок,  $L_e$  и  $L_h$  – длины диффузии электронов и дырок,  $n_p$  и  $p_n$  – концентрации неосновных носителей заряда.

Если значения коэффициента диффузии, длины диффузии, подвижности и концентрации электронов и дырок для кремниевых *p-n*-переходов принять как в работах [3, 4], то формулу (2) можно записать в следующем виде:

$$\bar{j} = \sqrt{\frac{ekT_e}{\tau_e} T^{3,4}} \cdot 10^9 \frac{3 \cdot 10^{33} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{p_p} \times \left\{ \left( \frac{T_e}{T} \right)^{1/2} e^{\left( \frac{e\phi_0 - e(\phi_0 - U)}{kT} \right)} \int_0^{2\pi} e^{\left( \frac{-eU_B \cos(\omega t)}{kT_e} \right)} \frac{d(\omega t)}{2\pi} - 1 \right\} + \sqrt{\frac{ekT_h}{\tau_h} T^{3,7}} \cdot 2,5 \cdot 10^8 \frac{1,5 \cdot 10^{33} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{n_n} \times \left\{ \left( \frac{T_h}{T} \right)^{1/2} e^{\left( \frac{e\phi_0 - e(\phi_0 - U)}{kT} \right)} \int_0^{2\pi} e^{\left( \frac{-eU_B \cos(\omega t)}{kT_h} \right)} \frac{d(\omega t)}{2\pi} - 1 \right\}. \quad (3)$$

С помощью формулы (3) будем исследовать влияние разогрева электронов и дырок на ВАХ *p-n*-перехода в сильном СВЧ поле. Сначала считая, температуру дырок постоянной рассмотрим ВАХ при изменении температуры электронов. Поверхность для ВАХ *p-n*-перехода в трехмерном пространстве  $j$ ,  $U$ ,  $T_e$  приведена на рис. 1.

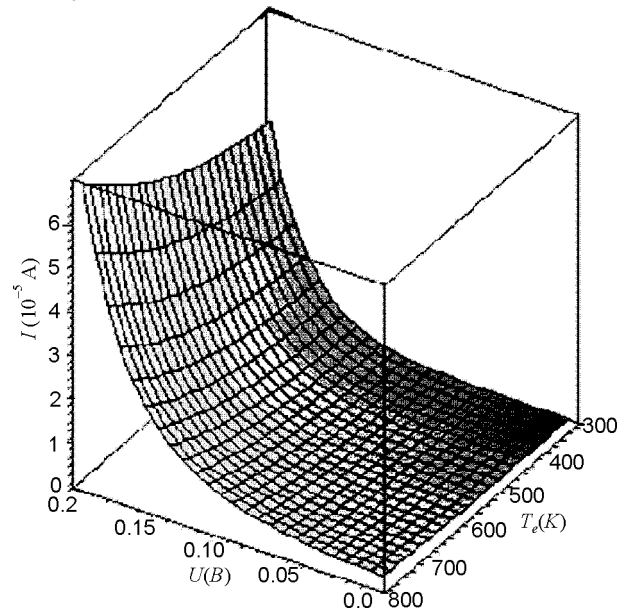


Рис. 1. Поверхность для ВАХ *p-n*-перехода в трехмерном пространстве ( $j$ ,  $U$ ,  $T_e$ ) при постоянной температуре дырок ( $T_h = \text{const}$ ).

Как видно из рис. 1 в интервале температуры электронов 300 – 800 К ток изменяется всего на 50%. Отсюда следует, что увеличение тока горячих носителей в несимметричном *p-n*-переходе ( $p_p \gg n_n$ ) почти не зависит от температуры электронов. На рис. 2 приведена ВАХ *p-n*-перехода в трехмерном пространс-

тве ( $j$ ,  $U$ ,  $T_h$ ) при постоянной температуре электронов ( $T_e = \text{const}$ ).

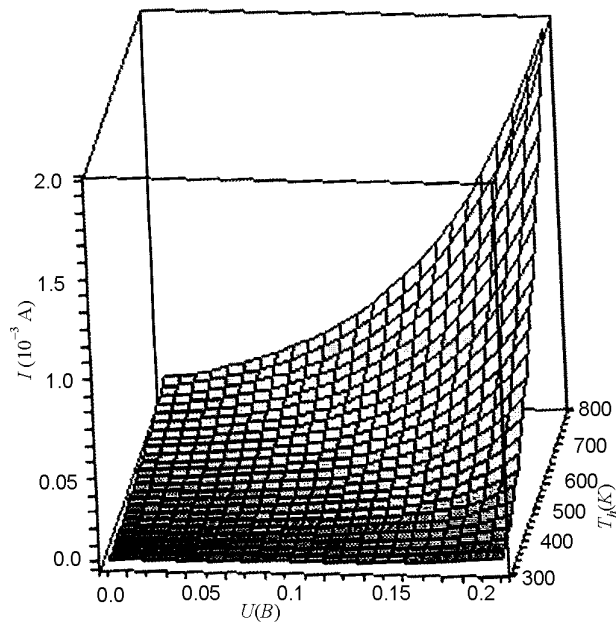


Рис. 2. ВАХ  $p$ - $n$ -перехода в трехмерном пространстве ( $j$ ,  $U$ ,  $T_h$ ) при постоянной температуре электронов ( $T_e = \text{const}$ ).

Как видно из рис. 2, при увеличении температуры дырок с 300 К до 800 К сила тока увеличивается больше чем на порядок. Такая сильная зависимость тока от температуры дырок свидетельствует о том, что основной ток определяется дырочным током. Линия пересечения поверхностей рис. 1 и рис. 2 должна давать реальный ВАХ  $p$ - $n$ -перехода для различных мощностей СВЧ волны. Из рис. 1 видно, что при  $T_h = \text{const}$  и  $n_n \ll p_p$  ВАХ диода почти не меняется, несмотря на то, что температура электронов увеличивается в три раза. Такая, нечувствительность ВАХ к температуре электронов объясняется тем, что ток через  $p$ - $n$ -переход определяется дырочным током ( $j_n \ll j_p$ ), температура дырок на таком же интервале влияет на ВАХ примерно, на порядок.

Анализ ВАХ  $p$ - $n$ -перехода в трехмерном пространстве ( $j_{кз}$ ,  $T_e$ ,  $T_h$ ) показал, что ток короткого замыкания сильно зависит от температуры дырок и почти не зависит от температуры электронов, и он лежит на приведенной поверхности  $f(j_{кз}, T_e, T_h)$ .

## СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В работе [3] получены зависимости напряжения холостого хода  $U_{xx}$  от температуры элект-

ронов при постоянной температуре дырок  $T_h$ , а также зависимости напряжения холостого хода  $U_{xx}$  от температуры дырок при постоянной температуре электронов  $T_e$ . Однако, в этой работе теоретические расчеты не сравнивались результатами эксперимента. Проанализируем экспериментальные результаты работы [1], в этой работе приведены зависимости температуры электронов  $T_e$  и напряжения холостого хода  $U_{xx}$  от мощности СВЧ волны. Используя эти экспериментальные данные находим зависимость напряжения холостого хода  $U_{xx}$  от температуры электронов  $T_e$  (рис. 3).

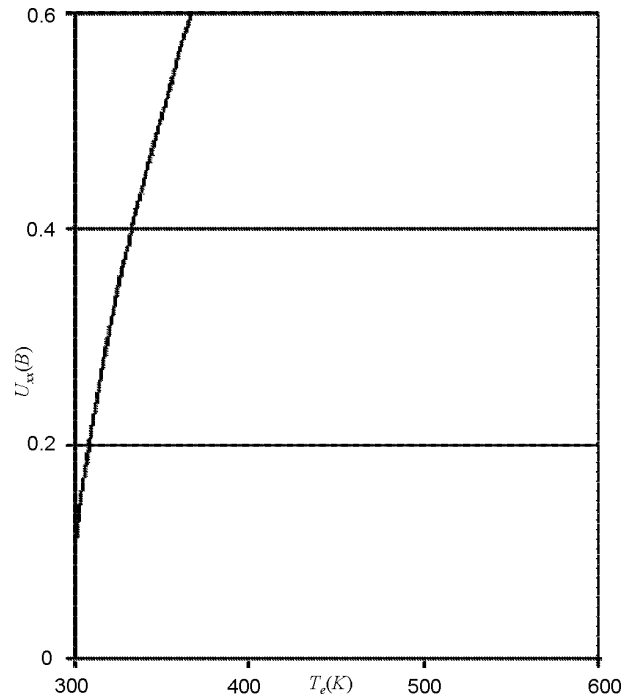


Рис. 3. Зависимость напряжения холостого хода  $U_{xx}(B)$  от температуры электронов  $T_e(K)$ .

Зависимость напряжения холостого хода  $U_{xx}(B)$  от температуры электронов  $T_e(K)$  (рис. 3) совпадает с полученными теоретическими результатами [3]. Для токов в  $p$ - $n$ -переходе, помещенной в сильное СВЧ поле, определяющей является температура дырок.

## ВЫВОДЫ

На плоскости  $T_e - T_h$  зависимость температур  $T_e$  и  $T_h$  от мощности дает некую кривую. Каждая точка в этой кривой соответствует одному единственному значению мощности СВЧ волны –  $P$ . С ростом мощности СВЧ волны температура электронов и дырок растет.

Отсюда следует, что  $\frac{\partial T_e}{\partial P} > 0$  и  $\frac{\partial T_h}{\partial P} > 0$ . С другой стороны с ростом мощности волны положение точки сдвигается в сторону высоких температур (рис. 4).

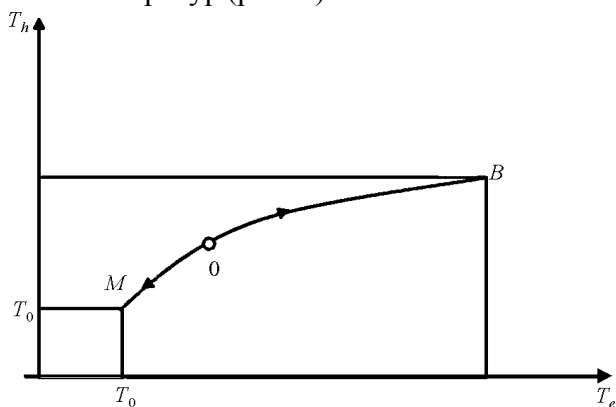


Рис. 4. Кривая, связывающая  $T_e$  и  $T_h$  для разных мощностей СВЧ волны.

С ростом мощности  $P$  точка 0 перемещается в сторону  $B$ , а при уменьшении  $P$  точка 0 сдвигается в сторону  $M$ . Если известна кривая  $MOB$  на плоскости  $T_e - T_h$  как функция мощности, то легко вычислить и сравнить с экспериментом  $U_{xx}$  как функции мощности.

Таким образом, в несимметричном  $p$ - $n$ -переходе в сильном СВЧ поле для анализа напряжения и токов необходимо, учитывать как разогрев электронов, так и дырок. Полный ток

и генерируемое напряжение определяется не температурой горячих электронов, а температурой тех носителей, которые являются определяющими.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аблязимова Н.А., Вейнгер А.И., Питанов В.С. //ФТП. – 1988. – Т. 22. – С. 2001.
2. Шамирзаев С.Х., Гулямов Г., Дадамирзаев М.Г., Гулямов А.Г.//ФТП. – 2009. –Т. 43, № 5.
3. Дадамирзаев М.Г.//ФТП. – 2011. – Т. 45. – С. 299.
4. Баранский П., Клочков В., Потыкевич И. Полупроводниковая электроника. Справочник. – К.: Наукова Думка, 1975. – 704 с.

#### LITERATURA

1. Ablyazimova N.A., Vejnger A.I., Pitanov V.S.// FTP. – 1988. – Т. 22. – S. 2001.
2. Shamirzaev S.H., Gulyamov G., Dadamirzaev M.G., Gulyamov A.G.//FTP. – 2009. –Т. 43, № 5.
3. Dadamirzaev M.G.//FTP. – 2011. – Т. 45. – S. 299.
4. Baranskij P.I., Klochkov V.P., Potykevich I.V. Poluprovodnikovaya 'elektronika. Spravochnik. – К.: Naukova Dumka, 1975. – 704 s.

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ НА  
ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$**

**Г. Гулямов, Н.Ю. Шарибаев, У.И. Эркабоев**

*Наманганский инженерно-педагогический институт (Наманган)*

*Узбекистан*

Поступила в редакцию 29.03.2013

Исследовано влияние изменения эффективной массы носителей зарядов на температурную зависимость ширины запрещенной зоны в полупроводниках. С помощью численных экспериментов, с использованием экспериментальных результатов получены графики температурной зависимости ширины запрещенной зоны.

**Ключевые слова:** ширина запрещенной зоны, эффективная масса плотности состояний, энергетический спектр, численный эксперимент и моделирование.

**ВПЛИВ ЕФЕКТИВНОЇ МАСИ ГУСТИНИ СТАНІВ НА ТЕМПЕРАТУРНУ  
ЗАЛЕЖНІСТЬ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ**

$p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

**М. Гулямов, Н.Ю. Шарибаев, У.И. Эркабоев**

Досліджено вплив зміни ефективної маси носіїв зарядів на температурну залежність ширини забороненої зони в напівпровідниках. За допомогою чисельних експериментів, з використанням експериментальних результатів отримані графіки температурної залежності ширини забороненої зони.

**Ключові слова:** ширина забороненої зони, ефективна маса густин станів, енергетичний спектр, чисельний експеримент і моделювання.

**INFLUENCE EFFECTIVE MASS DENSITY OF STATES AT TEMPERATURE  
DEPENDENCE OF BAND GAP IN SOLID SOLUTIONS  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$**

**G. Gulyamov, N.Yu. Sharibayev, U.I. Erkaboyev**

It is investigated influences of change of effective mass of carriers of charges on temperature dependence of width of the band gaps in semiconductors. By means of numerical experiments, with use of experimental results of a temperature drawing of temperature dependence of width of the band gaps.

**Keywords:** band gap, effective mass density of state, power a spectrum, numerical experiment and modelling.

**ВВЕДЕНИЕ**

Температурная зависимость энергетического спектра полупроводников хорошо объясняется термическим уширением дискретных энергетических уровней [1 – 4]. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны рассматривается как уширение энергетических состояний зоны проводимости и валентной зоны. В этих работах предполагалось, что эффективная масса плотности состояний не зависит от температуры. Однако как показали эксперименты [5 – 6] эффективная масса плотности состояний зависит от температуры. Эти изменения эффективной массы меняют температурную зависимость ширины запрещенной зоны.

Целью настоящей работы является исследование влияния изменения эффективной массы плотности состояний на температурную зависимость ширины запрещенной зоны в полупроводниках.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ**

При определении ширины запрещенной зоны, значения плотности состояний, соответствующей энергии краев запрещенной зоны  $E_c$  и  $E_v$ , обозначим через  $W_k$ , температурная зависимость плотности состояний может быть исследована с помощью разложения плотности состояний в ряд по  $GN(E, E, T)$ -функциям производной вероятности ионизации дискре-



тных состояний по энергии. Разложение имеет следующий вид: [1 – 4]

$$N_{ss}(E, T) = \sum_{i=1}^n N_{ssi}(E_i) GN(E_i, E, T), \quad (1)$$

оно, получено в свою очередь из интегрального выражения:

$$N(E_0, T) = \int_{E_v}^{E_c} N(E) \rho(E_0, E, T) dE, \quad (2)$$

где  $N(E_0)$  – число электронов, генерированных с квантовых состояний с энергией меньше  $E_0$ , при непрерывном распределении уровней по энергиям. Применим этот метод разложения для исследования плотности состояний в зоне проводимости полупроводника. Для квадратичного закона дисперсии плотности состояний для зоны проводимости равно [7]

$$N(E) = N_{n0} \sqrt{E - E_c},$$

$$N_{n0} = 4\pi (2m_n^*/h^2)^{3/2}. \quad (3)$$

Аналогично для валентной зоны

$$N(E) = N_{p0} \sqrt{E_p - E},$$

$$N_{p0} = 4\pi (2m_p^*/h^2)^{3/2}. \quad (4)$$

Как и в теории некристаллических полупроводников [8, 9] для определения разрешенных и запрещенных энергетических зон, будем пользоваться понятием плотности состояний. Подстановкой (3) и (4) в (2) получим модель, которая описывает температурную зависимость плотности энергетических состояний вблизи краев зон.

Учитывая вышесказанное, разложим  $N_s(E, T)$  в ряд по  $GN(E_i, E, T)$ -функциям в следующем виде:

для зоны проводимости:

$$N_{sn}(E, T) = \sum_{i=1}^n N_{n0} \sqrt{E_i - E_c} GN(E_i, E, T) \Delta E \quad (5)$$

при  $E > E_c$ ;

для валентной зоны:

$$N_{sp}(E, T) = \sum_{i=1}^n N_{p0} \sqrt{E_p - E_i} GN(E_i, E, T) \Delta E \quad (6)$$

при  $E > E_v$ ;

для запрещенной зоны:

$$N_{ss}(E) = 0 \text{ при } E > E_c > E_v, \quad (7)$$

где  $\Delta E = 1/n$ .

Здесь, при математическом моделировании процесса изменения ширины запрещенной зоны с температурой, мы воспользуемся понятием ширины запрещенной зоны [8, 9]. Значения плотности состояний, соответствующей энергии краев запрещенной зоны  $E_c$  и  $E_v$  обозначим через  $N_k$ . Тогда энергетическое положение краев запрещенной зоны определяются решением следующих трансцендентных уравнений

$$\sum_{i=1}^n N_{sn}(E_i) GN(E_i, E, T) \Delta E = N_k,$$

$$\sum_{i=1}^n N_{sp}(E_i) GN(E_i, E, T) \Delta E = N_k, \quad (8)$$

где  $\Delta E = 1/n$ .

Решение уравнения (8) при заданной  $N_k$  определяет значения границы запрещенной зоны  $E_c(T)$  и  $E_v(T)$ , как функции температуры  $T$ .  $N_k$  – является параметром задачи и определяется из эксперимента. Тогда ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  при заданной температуре определяется как разница значений  $E_c(T)$  и  $E_v(T)$

$$E_g(T) = E_c(T) - E_v(T). \quad (9)$$

Здесь  $E_c(T)$  – энергия дна зоны проводимости,  $E_v(T)$  – энергия потолка валентной зоны.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

В работе [6] установлено что, в твердых растворах  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  эффективная масса плотности состояний в валентной зоне сильно зависит от температуры. На рис. 1 приве-

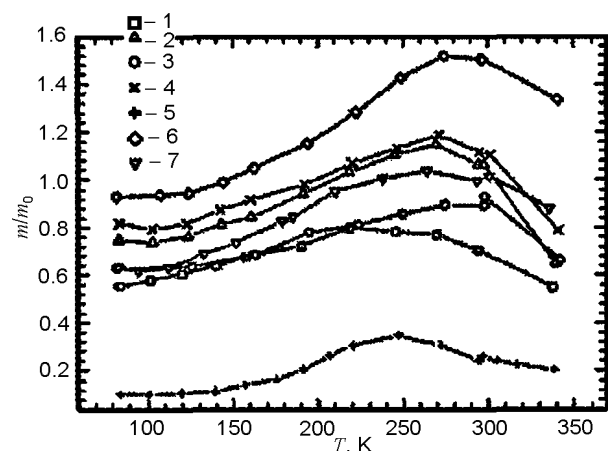


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  в твердых растворах  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ . 1 –  $x=1, y=0.06$ ; 2 –  $x=1.1, y=0.06$ ; 3 –  $x=1.2, y=0.06$ ; 4 –  $x=1.2, y=0.09$ ; 5 –  $x=1.3, y=0.09$ ; 6 –  $x=1.3, y=0.07$ ; 7 –  $x=1.5, y=0.09$  [6].

дена температурная зависимость эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  в твердых растворах  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  из работы [6].

Используя данные рис. 1 с помощью модели вычислены изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры.

На рис. 2 приведены графики плотности состояний при температурах  $T = 100$  К и  $T = 300$  К.

Из рис. 2 учет изменения эффективной массы плотности состояний существенно влияет на плотность состояний вблизи валентной зоны. На рис. 3 приведены графики температурной зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  с учетом изменения эффективной массы плотности состояний взятой из рис. 3 [6].

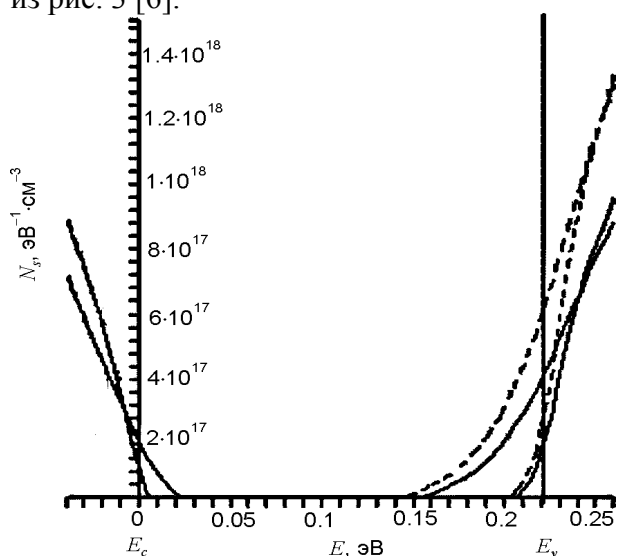


Рис. 2. Графики плотности состояний при температурах  $T = 100$  К,  $300$  К. —  $m_p^* = \text{const}$ , - - -  $m_p^* = m(T)$ .

В табл. 1 приведены значения ширины запрещенной зоны для разных температур в интервале  $100 - 300$  К с учетом и без учета изменения эффективной массы плотности состояний валентной зоны.

Как видно из табл. 1 изменение эффективной массы плотности состояний существенно влияет на значения ширины запрещенной зоны. Например, для твердого раствора  $p\text{-Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$  изменение ширины запрещенной зоны за счет изменения эффективной массы при температуре  $T = 100$  К равна

$$\Delta E_g(100) = \Delta E_g(100, m_p^* = 0.93) - \Delta E_g(100, m_p^* = \text{const}) = 0.001 \text{ эВ.}$$

Таблица 1

$T, \text{ К}$	$p\text{-Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$	$p\text{-Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$	$p\text{-Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$	$p\text{-Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$	$p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$	$p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$	
	$m_p^* = \text{const}$ учун $E_g, \text{ эВ}$	$m/m_0$ $E_g, \text{ эВ}$	$m/m_0$ $E_g, \text{ эВ}$	$m/m_0$ $E_g, \text{ эВ}$	$m/m_0$ $E_g, \text{ эВ}$	$m/m_0$ $E_g, \text{ эВ}$	
100	0.213	0.93	0.214	0.80	0.216	0.64	0.217
120	0.209	0.94	0.210	0.81	0.213	0.64	0.214
140	0.205	0.98	0.205	0.86	0.208	0.66	0.210
160	0.200	1.03	0.200	0.91	0.202	0.69	0.206
180	0.196	1.10	0.193	0.96	0.197	0.74	0.200
200	0.191	1.18	0.186	1.01	0.191	0.79	0.195
220	0.186	1.27	0.179	1.07	0.184	0.81	0.190
240	0.181	1.37	0.171	1.12	0.178	0.85	0.184
260	0.176	1.46	0.163	1.16	0.171	0.88	0.178
280	0.172	1.52	0.156	1.17	0.166	0.90	0.173
300	0.167	1.52	0.150	1.12	0.162	0.91	0.168

При увеличении температуры до  $T = 300$  К изменяется ширина запрещенной зоны за счет изменения эффективной массы плотности состояний и составляет

$$\Delta E_g(300) = \Delta E_g(300, m_p^* = 1.35) - \Delta E_g(300, m_p^* = \text{const}) = 0.0165 \text{ эВ.}$$

Отсюда видно, что уменьшение ширины запрещенной зоны за счет изменения эффективной массы с увеличением температуры от  $100$  К до  $300$  К увеличивается больше чем на порядок. На рис. 3 приведены графики температурной зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  с учетом изменения эффективной массы плотности состояний взятой из рис. 1. Таким образом, изменение эффективной массы плотности состояний с температурой может сильно повлиять на температурную зависимость ширины запрещенной зоны.

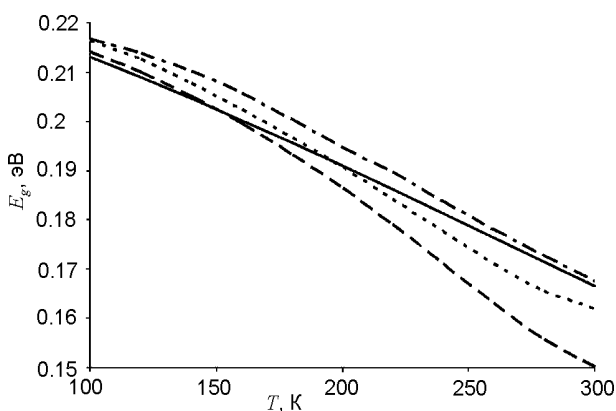


Рис. 3. График  $E_g(T)$  – температурной зависимости ширины запрещенной зоны. —  $m_p^* = \text{const}$ ; - - -  $m_p^* = m(T)$ . Для  $p\text{-Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ ; .....  $m_p^* = m(T)$ . Для  $p\text{-Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$  - · - ·  $m_p^* = m(T)$ , для  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$ .

**ВЫВОДЫ**

В результате исследований температурной зависимости энергетического спектра плотности состояний твердых растворов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  с учетом температурной зависимости эффективной массы плотности состояний в валентной зоне с помощью численных экспериментов показано, что при температурах  $T > 120$  К изменение эффективной массы плотности состояний с увеличением  $T$  существенно влияет на температурную зависимость ширины запрещенной зоны.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//ФТП. – 2011. – Т. 45, Вып. 2. – С. 178-182.
2. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//Поверхность. – 2012. – № 9. – С. 13-17.
3. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю., Эркабоев У.И.//ФИП. – 2012. Т. 10, № 4. – С. 308-312.
4. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//ФИП. – 2012. Т. 10, № 2. – С. 4-8.
5. Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н., Константинов П.П.//ФТП. – 2000. – Т. 34, Вып. 4. – С. 389-393.
6. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Константинов П.П.//ФТТ. – 2005. – Т. 47, Вып. 2. – С. 224-228.

7. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
8. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
9. Бонч-Бруевич В.Б. и др. Электронная теория некристаллических полупроводников. – М.: Наука, 1981. – 384 с.

**LITERATURA**

1. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//FTP. – 2011. – Т. 45, Вып. 2. – С. 178-182.
2. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//Poverhnost'. – 2012. – № 9. – С. 13-17.
3. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu., 'Erkaboev U.I. //FIP. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308-312.
4. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//FIP. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 4-8.
5. Kutasov V.A., Luk'yanova L.N., Konstantinov P.P.//FTP. – 2000. – Т. 34, Вып. 4. – С. 389-393.
6. Luk'yanova L.N., Kutasov V.A., Konstantinov P.P.//FTT. – 2005. – Т. 47, Вып. 2. – С. 224-228.
7. Shalimova K.V. Fizika poluprovodnikov. – М.: 'Energoatomizdat, 1985. – 392 s.
8. Mott N., Devis 'E. 'Elektronnyye processy v nekrystallicheskih veschestvah. Т. 1. – М.: Mir, 1982. – 664 s.
9. Bonch-Bruevich V.B. i dr. 'Elektronnaya teoriya nekrystallicheskih poluprovodnikov. – М.: Nauka, 1981. – 384 s.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДУЛЯЦИИ БАЗОВОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЕВОЙ $p^+p-n^+$ -СТРУКТУРЫ

Д.М. Ёдгорова, А.В. Каримов, А.А. Каримов

Физико-технический институт НПО “Физика-Солнце” АН РУз (Ташкент)  
Узбекистан

Поступила в редакцию 20.03.2013

Проведены исследования зависимости емкости кремниевых  $p^+p-n^+$ -структур от запирающего напряжения. Экспериментально показано, что в двухсторонне-диффузионных структурах вольт-емкостные характеристики подчиняются кубическому закону за счет линейного распределения примесей в базовой области, при этом приращения емкости от запирающего напряжения имеют постоянную величину. В диффузионно-эпитаксиальных структурах наблюдается резкое снижение емкости в интервале напряжений от 0 до 5 вольт, что четко проявляется в зависимости динамической емкости от запирающего напряжения. Наблюдаемые зависимости объясняются равномерной модуляцией базовой области в двухсторонне-диффузионной структуре и сильной модуляцией базы в диффузионно-эпитаксиальной структуре за счет образования  $p^+p^0-n^+$ - и  $p^+p^0-i-n^+$ -структур в технологических процессах получения  $p-n$ -перехода.

**Ключевые слова:** кремниевая  $p^+p-n^+$ -структура; процесс модуляции базы; зависимость емкости от напряжения; двухсторонне-диффузионная  $p^+p^0-n^+$ -структура; диффузионно-эпитаксиальная  $p^+p^0-i-n^+$ - структура.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МОДУЛЯЦІЇ БАЗОВОЇ ОБЛАСТІ КРЕМНІЄВОЇ $p^+p-n^+$ -СТРУКТУРИ

Д.М. Ёдгорова, А.В. Каримов, А.А. Каримов

Проведено дослідження залежності ємності кремнієвих  $p^+p-n^+$ -структур від замикаючої напруги. Експериментально показано, що у двосторонньо-дифузійних структурах вольтемнісні характеристики відповідають кубічному закону за рахунок лінійного розподілу домішок у базовій області, при цьому прирощення ємності від замикаючої напруги мають постійну величину. У дифузійно-епітаксиальних структурах спостерігається різке зниження ємності в інтервалі напруг від 0 до 5 вольтів, що чітко проявляється в залежності динамічної ємності від замикаючої напруги. Залежності, які спостерігаються пояснюються рівномірною модуляцією базової області у двосторонньо-дифузійній структурі та сильній модуляції бази в дифузійно-епітаксиальній структурі за рахунок утворення  $p^+p^0-n^+$ - і  $p^+p^0-i-n^+$ -структур у технологічних процесах одержання  $p-n$ -переходу.

**Ключові слова:** кремнієва  $p^+p-n^+$ -структура; процес модуляції бази; залежність ємності від напруги; двосторонньо-дифузійна  $p^+p^0-n^+$ -структура; дифузійно-епітаксиальна  $p^+p^0-i-n^+$ -структура.

## RESEARCH OF MODULATION BASE REGION PROCESSES IN $p^+p-n^+$ -SILICON STRUCTURE

D.M. Yodgorova, A.V. Karimov, A.A. Karimov

The research of depends of  $p^+p-n^+$ -silicon structures volume on locked voltage. Experimentally shown that in two-way-diffusion structures volt-ampere characteristics accept to cubic law by linear distribution of impurities in the base. The increments of capacity from locked voltage are constant. In the diffusion-epitaxial structures a sharp decline in the capacity range of voltages from 0 to 5 volts, which is clearly manifested in the dependence of the dynamic capacity of the locked voltage. The observed depends are explained by the uniform modulation of the base region in a two-sided-diffusion structure and strong modulation of the base in the diffusion-epitaxial structure by forming  $p^+p^0-n^+$ - and  $p^+p^0-i-n^+$ -structures in technological processes of  $p-n$ -junction.

**Keywords:**  $p^+p-n^+$ -silicon structure; modulation of base process; capacity depends on voltage;  $p^+p^0-n^+$ -two-site-diffusion structure;  $p^+p^0-i-n^+$ -diffusion-epitaxial structure.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время  $p-i-n$ -диоды стали широко использоваться в ВЧ и СВЧ диапазонах для

управления уровнем и фазой СВЧ сигналов, коммутации высокочастотной и сверхвысокочастотной мощности в линиях передач, для

защиты радиотехнической аппаратуры от случайных высокочастотных импульсов, для стабилизации СВЧ мощности, а также в аттенуаторах высокочастотного диапазона. Практически  $p-i-n$ -диоды оказываются вне конкуренции, а из-за фактической невозможности их совмещения на чипе с другими элементами не вытесняются и интегральными схемами [1]. В частности,  $p-i-n$ -диоды в которых в режиме запираания удельная емкость очень мала и не зависит от напряжения смещения (параметров управляющего сигнала) представляют интерес для использования в модуляторах. В них колебания мощности падающего СВЧ сигнала и температуры не приводят к значительным изменениям характеристик модулятора. В случае, когда емкость  $p-i-n$ -диода существенно меняется от рабочего напряжения, она представляет интерес как варакторный диод для управления резонансной частотой генераторов [2]. Варакторные диоды, так называемые варикапы, находят широкое применение в различных устройствах, где используется их главное свойство – возможность безынерционного изменения и модуляции барьерной емкости [3].

В  $p-i-n$ -диодах в зависимости от технологии получения сильнолегированных областей профиль распределения примесей у границы выпрямляющего перехода может приобрести различный характер. Переход может быть плавным, резким или сверхрезким и т.д. [4], что определяется профилем распределения примеси в базовой области. Для получения заданного распределения примесей можно привлечь метод молекулярно-лучевой эпитаксии в сочетании с ионной имплантацией [5]. Однако такая технология является сложной и дорогостоящей. По предварительным данным [6, 7] используя модифицированную диффузионную технологию или методы эпитаксиального роста и диффузии в едином процессе можно получать структуры с необходимым набором распределения примесей по толщине базовой области.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов модуляции базовой области кремниевых  $p^+p-n^+$ -структур полученных двухсторонне-диффузионной и диффузионно-эпитаксиальной технологиями.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУР

В исследуемых структурах в качестве базовой области использован монокристаллический кремний  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением 1.5 кОм·см толщиной 500 мкм для диффузионных структур и 300 мкм для диффузионно-эпитаксиальных. Диффузионные структуры получены одновременной диффузией бора и фосфора на каждую из поверхностей базового кремния на глубину 5 – 10 мкм при 1100 °С в течение 3 часов. Диффузионно-эпитаксиальные структуры получены диффузией бора на одну поверхность  $p$ -кремния при 1100 °С, а затем выращиванием при 1180 °С на другую поверхность подложки эпитаксиального слоя  $n^+$ -типа толщиной ~10 мкм легированного фосфором.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1а в зависимости от технологии получения структуры его емкостные характеристики ведут себя по-разному. В двух-

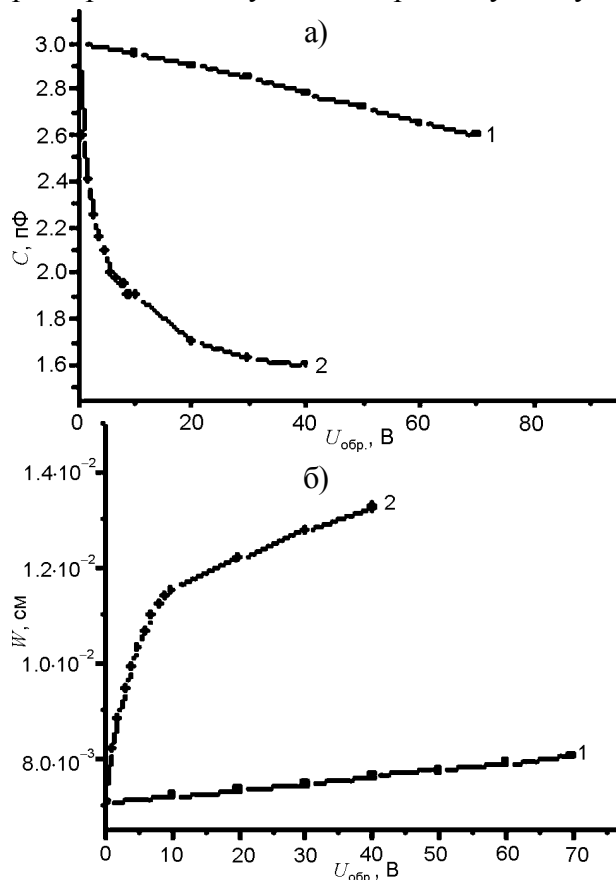


Рис. 1. Зависимости емкости (а) и (б) толщины слоя объемного заряда от напряжения в  $p^+p-n^+$ -структуре: 1 – двухсторонне-диффузионная  $p^+p-n^+$ -структура; 2 – диффузионно-эпитаксиальная  $p^+p-n^+$ -структура.

сторонне-диффузионной  $p^+p-n^+$ -структуре (кривая 1) изменение емкости от запирающего напряжения носит монотонный характер и при малых смещениях относительное изменение удельной емкости (пФ/см<sup>2</sup>) незначительно. Аналогично изменение толщины слоя объемного заряда от запирающего напряжения носит линейный характер и увеличивается с малым шагом, что соответствует плавным переходам и в координатах  $U \sim C^{1/3}$  создает сменяющие друг друга два линейных участка, что можно объяснить различием соответствующих концентраций носителей до и после 30 вольт.

Относительно диффузионно-эпитаксиальной  $p^+p-n^+$ -структуры можно отметить, что его емкость при малом напряжении (1 В, кривая 2) резко уменьшается. Далее она постепенно нелинейно уменьшается до достижения 10 В и затем процесс снижения замедляется. Начиная с 10 вольт, как емкости, так и обедненные слои от запирающего напряжения становятся практически неизменными, что характерно варикапным структурам [3]. Для четкого представления динамики изменения емкости от напряжения введем понятие “динамической емкости” чувствительности, которую можно выразить формулой

$$s_U = \frac{C_2 - C_1}{U_2 - U_1} \text{ пФ/В.} \quad (1)$$

Рассчитанная по формуле (1) зависимость чувствительности от рабочего напряжения приведена на рис. 2. Видно, что участок эффективной модуляции емкости расположен в области напряжений 0 ÷ 5 вольт.

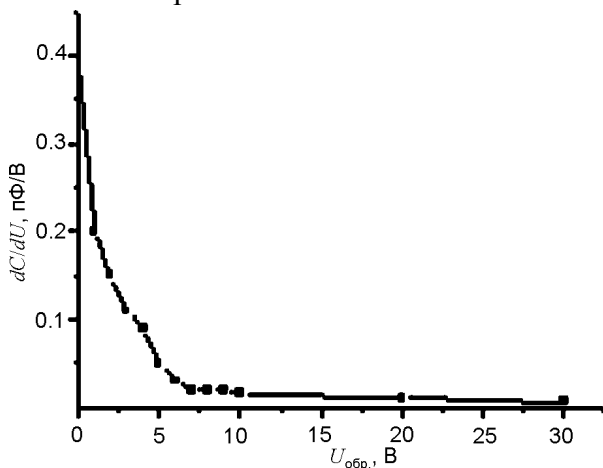


Рис. 2. Зависимости динамической емкости от запирающего напряжения.

Наблюдаемое поведение вольтемкостных характеристик можно объяснить диффузионными процессами происходящими в процессе формирования эпитаксиального выпрямляющего  $p-n^+$ -перехода. Так как при диффузии бора к кремнию  $p$ -типа на поверхности до глубины порядка 10 мкм создается сильнолегированный слой  $p^+$ -типа, то создаваемый на границе  $p^+-p$ -перехода профиль распределения примесей бора практически не влияет на свойства  $p-n^+$ -перехода. Однако в последующем этапе роста легированного фосфором эпитаксиального слоя при температуре 1180 °С возможно обеднение базовой области за счет испарения легирующей примеси бора из базы [6] и внедрение фосфора приводящего к частичной компенсации приграничного с эпитаксиальным слоем участка. В результате возможно образование  $i$ -слоя, который при малых напряжениях порядка 1 В сразу охватывается объемным зарядом (до 11 мкм) и приводит к резкому снижению емкости эпитаксиально-диффузионной  $p^+p-n^+$ -структуры, рис. 3, а процесс модуляции продолжается до 10 вольт, затем как изменение емкости (рис. 2) также изменение толщины объемного заряда прекращается.

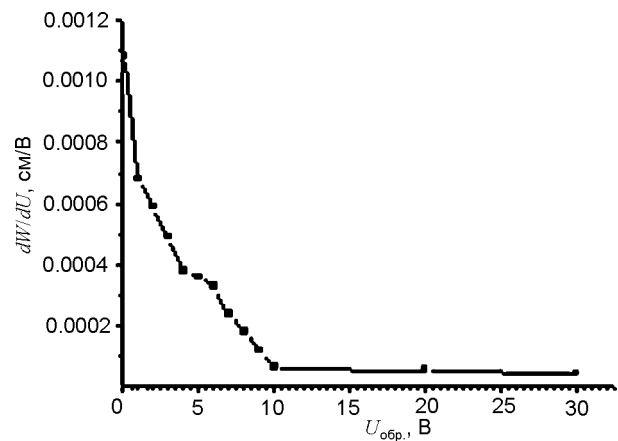


Рис. 3. Зависимости модулируемой толщины от запирающего напряжения в диффузионно-эпитаксиальной структуре.

На основе данных зависимости емкости от напряжения с помощью формул (2) и (3) был определен профиль распределения концентрации носителей у границы  $p-n^+$ -перехода [8]:

$$d_x = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{C(U)}; \quad (2)$$



$$N_{dx} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q S^2} \frac{dU}{d(1/C^2)} \quad (3)$$

Оказалось, что действительно концентрация носителей в базе до глубины 0.011 см имеет низкие значения  $1.5 \div 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и далее увеличивается в три раза, приближаясь к величине исходной концентрации базовой области, рис. 4.

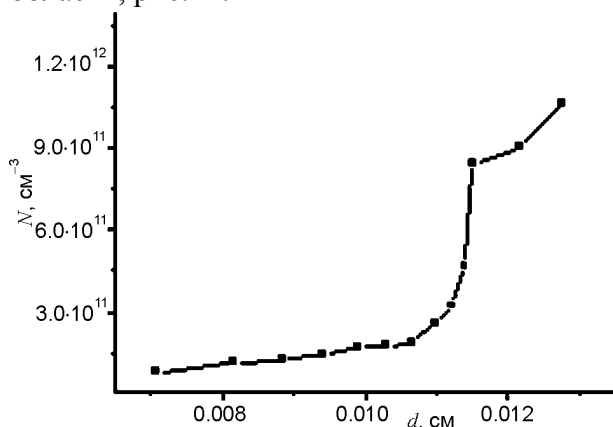


Рис. 4. Данные распределения концентрации носителей от границы  $p-n$ -перехода.

В соответствие с полученными данными по зависимости емкости и обедненного слоя  $p^0-n^+$ -перехода от запирающего напряжения были построены качественные энергетические зонные диаграммы двухсторонне-диффузионных и диффузионно-эпитаксиальных  $p^+p^-n^+$ -структур. Реально после технологических операций получают  $p^+p^0-n^+$ - и  $p^+p^0-i-n^+$ -структуры (рис. 5), которые могут быть использованы для высокочастотных модуляторов и генераторов соответственно.

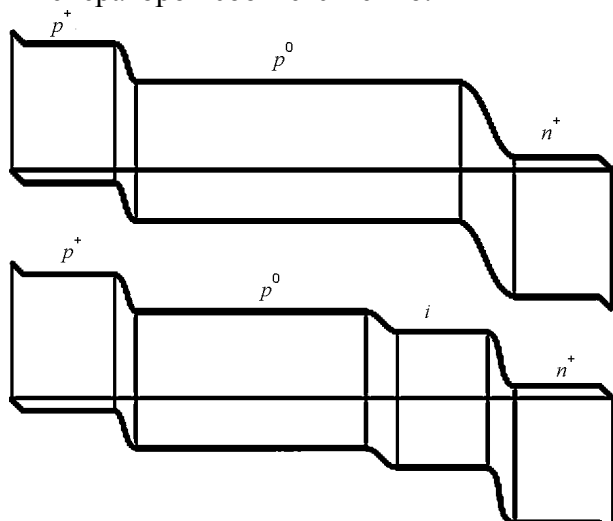


Рис. 5. Энергетические зонные диаграммы двухсторонне-диффузионной и диффузионно-эпитаксиальной  $p^+p^-n^+$ -структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что в  $p^+p^-n^+$ -структурах можно управлять профилем распределения примесей в базовой области и обеспечить неизменные значения емкости либо их резкую зависимость от запирающего напряжения за счет совмещения диффузионной и эпитаксиальной технологий получения  $p-n$ -перехода, что является дополнительным инструментом управления параметрами базовой области  $p-i-n$ -структур. Введено понятие “динамической емкости” которое позволяет определить глубину модуляции базовой области  $p-n$ -перехода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Резников В., Губырин Л. Высокочастотные и СВЧ  $p-i-n$ -диоды. <http://rf.atnn.ru/s6/pin-diod.htm>.
2. Лебедев И.В., Поляков М.Ю. Частотные свойства ступенчатых варакторных структур//Радиотехника и электроника. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 498-503.
3. Степанов Б. Особенности применения варикапов. [http://www.radioradar.net/hand\\_book/documentation/varikap.html](http://www.radioradar.net/hand_book/documentation/varikap.html)
4. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. Часть 1. – М.: Мир. – С. 123-125.
5. Соловьев В.А., Головяшкин А.Н. Варикап на основе сверхрезкого-перехода//Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2001. – № 1. – С. 28-30.
6. Башмаков А.В., Овчаров В.В. Моделирование процесса удаления примесей из полупроводниковых пластин в неоднородном температурном поле//Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, Вып. 5. – С. 54-59.
7. Патент РУз №IAP03930. Устройство для получения диффузионных и эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений  $A^3B^3$ // Официальный бюллетень. – 2009. – № 5.
8. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы/ Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.

## LITERATURA

1. Reznikov V., Gubyurin L. Vysokochastotnye i SVCh  $p-i-n$ -diody. <http://rf.atnn.ru/s6/pin-diod.htm>.
2. Lebedev I.V., Polyakov M.Yu. Chastotnye svoystva stupenchatyh varaktornyh struktur//Radio-tehnika i elektronika. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 498-503.

3. Stepanov B. Osobnosti primeneniya varikapov. [http://www.radoradar.net/hand\\_book/documentation/varikap.html](http://www.radoradar.net/hand_book/documentation/varikap.html)
4. Zi S.M. Fizika poluprovodnikovyh priborov. Chast' 1. – M.: Mir. – S. 123-125.
5. Solov'ev V.A., Golovyashkin A.N. Varikap na osnove sverhrezkogo-perehoda//Tehnologiya i konstruirovaniye v 'elektronnoj apparature. – 2001. – № 1. – S. 28-30.
6. Bashmakov A.V., Ovcharov V.V. Modelirovaniye processa udaleniya primesej iz poluprovodnikovyh plastin v neodnorodnom temperaturnom pole//Pis'ma v ZhTF. – 2004. – T. 30, Vyp. 5. – S. 54-59.
7. Patent RUz №IAP03930. Ustrojstvo dlya polucheniya diffuzionnyh i 'epitaksial'nyh sloev poluprovodnikovyh soedinenij A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>//Oficial'nyj byulleten'. – 2009. – № 5.
8. Farenbruh A., B'yub R. Solnechnye 'elementy/Per. s angl. – M.: 'Energoatomizdat, 1987. – 280 s.



## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ, ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

**В.М. Береснев<sup>1,2</sup>, П.В. Турбин<sup>1,2</sup>, В.В. Грудницкий<sup>1</sup>, И.Н. Торяник<sup>1</sup>,  
А.Е. Дмитренко<sup>3</sup>, А.Ю. Кропотов<sup>1,2</sup>, В.И. Гриценко<sup>1</sup>,  
Л.В. Маликов<sup>2</sup>, С.С. Гранкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

<sup>2</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина

<sup>3</sup>Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",  
Украина

Поступила 29.04.2013

Изложены методы формирования и результаты применения многокомпонентных катодов, получаемых электронно-лучевым плавлением для формирования сверхтвердых покрытий на основе Zr, Ti, Si и N и Ti, Hf, Si и N способом вакуумно-дугового осаждения. Исследовано соответствие элементного состава синтезированных покрытий составу распыляемого катода.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговой метод осаждения, катод, наноккомпозитные покрытия, электронно-лучевое плавление.

## ЗАСТОСУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КАТОДІВ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ПЛАВЛЕННЯМ, ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НАДТВЕРДИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ

**В.М. Береснев, П.В. Турбін, В.В. Грудницький, І.М. Торяник, О.Є. Дмитренко,  
О.Ю. Кропотов, В.І. Гриценко, Л.В. Маликов, С.С. Гранкін**

Викладені методи формування і результати застосування багатоконпонентних катодів, отриманих електронно-променеви́м плавленням для формування надтвердих покриттів на основі Zr, Ti, Si і N та Ti, Hf, Si і N способом вакуумно-дугового осадження. Досліджено відповідність елементного складу синтезованих покриттів складу розпиленого катоду.

**Ключові слова:** вакуумно-дуговий метод осадження, електронно-промене́ве плавлення, катод, наноккомпозитні покриття.

## APPLICATION OF MULTI-CATHODE RECEIVED ELECTRON BEAM MELTING TO FORM A SUPERHARD NANOCOMPOSITE COATINGS

**V.M. Beresnev, P.V. Turbin, V.V. Grudnitskii, I.N. Toryanik, A.Ye. Dmitrenko,  
A.Yu. Kropotov, V.I. Gritsenko, L.V. Malikov, S.S. Grankin**

Methods for obtaining and results of the application of multi-component cathodes produced electron-beam melting to form a super-hard coatings on the basis of Zr, Ti, Si and N and Ti, Hf, Si and N means of vacuum arc deposition. Investigated compliance with the elemental composition of the synthesized coating composition of the sputtering cathode.

**Keywords:** vacuum arc deposition method, a cathode nanocomposite coating, electron-beam melting.

### ВВЕДЕНИЕ

Электронно-лучевое плавление (ЭЛП) [1] характеризуется способностью к очистке и позволяет в значительных пределах изменять параметры источника нагрева. Данная технология успешно применяется для переплавки и очистки металлов и сплавов в условиях высокого вакуума с применением медных форм, охлаждаемых водой. В настоящее время процесс ЭЛП широко применяется для

производства тугоплавких и химически активных металлов, таких как тантал, ниобий, молибден, вольфрам, ванадий, гафний, цирконий, титан, а также их сплавов. ЭЛП играет важную роль в производстве сверхчистых материалов для катодов и сплавов, используемых в электронике, при переработке титанового лома, для изготовления распыляемых катодов, из которых синтезируются защитные покрытия на основе тугоплавких металлов.

Электронный луч в процессе ЭЛП формируется электронно-лучевой пушкой. Электронно-лучевые пушки являются высокотемпературными источниками нагрева, при помощи которых в точке фокусировки луча можно получить температуру плавления и даже испарения любого материала. Применение магнитной фокусировки и быстрое сканирование с высокой частотой электронного луча позволяет эффективно направлять тепловое воздействие на объекты различной формы и является наиболее гибким источником нагрева в технологиях переплава. Электронный луч создает на объекте обычной плотности удельную энергию в 100 кВт/см<sup>2</sup>. В зависимости от материала выход по передаче мощности составляет от 50 до 80 %. Поскольку при электронно-лучевой плавке нагревается только поверхность, образуется только мелкий слой расплавленного металла при допустимых скоростях плавки, что положительно влияет на структуру слитка относительно пористости, ликваций и прочего. Так как расплавленный металл находится в вакууме, уровня от 1 до 0,001 Па происходит высокая дегазация расплавленного материала. Металлические и неметаллические включения с давлением испарения выше, чем у основного материала избирательно испаряются, что позволяет получить слиток желаемой степени чистоты. В других случаях это может привести к потере желаемых легирующих элементов, количество которых должно рассчитываться.

В данной работе метод электронно-лучевой плавки используется для изготовления экспериментальных катодов формирования вакуумно-дуговым способом многокомпонентных защитных покрытий на основе нитридов тугоплавких металлов. Исследуется корреляция элементного состава формируемых покрытий и распыляемых катодов.

## МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

Для получения многокомпонентного экспериментального материала использовался метод ЭЛП [3]. Процесс электронно-лучевого переплава заключается в расплавлении исходных компонентов в вакууме и получение материала в виде слитка. Тройные сплавы

Zr+Ti+Si, Ti+Hf+Si выплавлялись методом многократного переплава для получения равномерного перемешивания компонентов на установке “УПМ-1”. В процессе переплава происходила очистка от углерода и кислорода и летучих металлических примесей. Такой способ получения сплава нами был использован для исключения попадания нежелательных примесей на стадии получения сплава. Схема установки для получения многокомпонентных сплавов методом ЭЛП представлена на рис. 1.

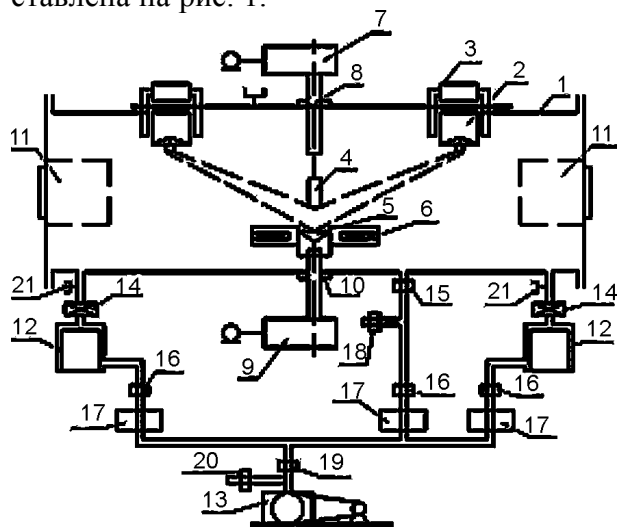


Рис. 1. Схема установки ЭЛП металлов: 1 – корпус установки; 2 – электронно-лучевая пушка; 3 – магнитная отклоняющая система; 4 – переплавляемый электрод; 5 – слиток; 6 – кристаллизатор; 7, 8 – механизм подачи электрода; 9, 10 – механизм вытягивания слитка; 11 – геттеро-ионный насос; 12 – диффузионный насос; 13 – форвакуумный насос; 14 – 20 – вакуумные затворы; 21 – манометрические датчики.

Установка электронно-лучевой плавки металлов “УПМ-1” предназначена для ЭЛП в вакууме ( $10^{-4} \div 10^{-6}$  Па) тугоплавких, редких и рассеянных металлов: ниобия, циркония, ванадия, тантала и др., а также получения сплавов на основе этих металлов. Установка изготовлена из нержавеющей стали и собрана на металлических уплотнениях. Это позволяет прогревать стенки камеры и ее внутренние части с целью удаления нежелательных газов. Данная установка имеет шесть электронно-лучевых пушек, расположенных на кольцеобразной станине, мощность электронно-лучевых пушек 60 кВт, диаметр кристаллизатора 45 мм. Система предварительной откачки состоит из двух паромасляных насосов с азот-

ными ловушками производительностью  $0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  и предназначена для откачки установки во время прогрева.

При плавке откачка осуществлялась двумя геттеро-ионными насосами ГИН-5 со скоростью откачки  $5,0 \text{ м}^3/\text{с}$  каждый, для улучшения вакуумных условий во время плавки, один из насосов был заменен титановым сублимационным насосом. Предельный вакуум установки составляет  $10^{-8} \text{ Па}$ , в процессе плавки в камере поддерживался вакуум в пределах  $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ Па}$ . В момент фокусировки энергия волны сжимает и нагревает газ по оси разрядной камеры, в результате чего происходит диссоциация молекулярного газа. Более того, во время этого процесса, также происходит принудительное разрушение токового канала искрового разряда. После диссоциации молекулярного газа атомарный газ, вылетая из разрядной трубки, адиабатически расширяется в технологическом объеме без рекомбинации.

Цельнометаллический материал в виде слитков  $\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Si}$ ,  $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Si}$  получали в дуговой вакуумной печи для выплавки в медном охлаждаемом кристаллизаторе (рис. 2).

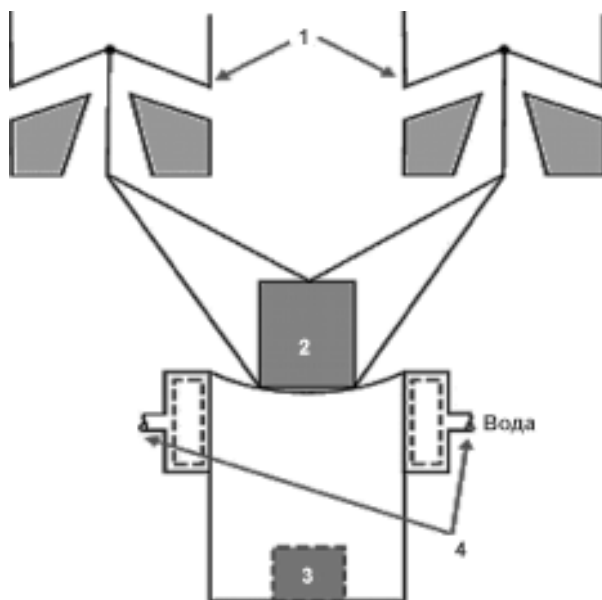


Рис. 2. Схема вакуумной дуговой печи с кристаллизатором: 1 – электронная пушка; 2 – образец; 3 – поддон; 4 – охлаждаемый кристаллизатор.

Физической основой процесса электронно-лучевой плавки является превращение кинетической энергии электронов, разогнанных в электрическом поле до скоростей  $104 \div 105 \text{ м/с}$ , в тепловую при их торможении в

поверхностном слое металла. Устройство, формирующее поток ускоренных электронов (электронный луч), называется электронно-лучевой пушкой.

Источником свободных электронов в пушке является термокатод. Им могут быть нагретые до высокой температуры проволока, стержень или таблетка из материала с низкой работой выхода электронов, например, вольфрам. Эмитированные электроны ускоряются в электрическом поле, создаваемом между катодом и анодом (разность потенциалов поддерживают равной  $20 \div 45 \text{ кВ}$ ), далее через отверстие в аноде сформированный пучок электронов подается в лучевод, где электромагнитные линзы обеспечивают фокусировку электронного луча и его отклонение в заданном направлении. Так как при столкновении с атомами и молекулами газовой среды электроны теряют свою энергию и рассеиваются, то внутреннее пространство электронной пушки откачивают вакуумными насосами до давления  $10^{-2} \div 10^{-3} \text{ Па}$ , а камеры плавки – до давления  $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Па}$ .

Плавка проводилась классическим капельным методом по схеме: нагрев → оплавление → плавка → кристаллизация. Плавка осуществлялась на медный охлаждаемый водой поддон, образцы получались в виде цилиндрических слитков весом около  $100 \text{ г}$ .

Элементный состав образцов до и после ЭЛП определялся с помощью энерго-массанализатора ЭМАЛ-2 [2]. Предельная чувствительность этого метода анализа по металлическим примесям  $\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ ат. \%}$ .

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрyтия на основе  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{N}$  и  $\text{Ti}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{N}$  формировались методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной ВЧ стимуляции на полированные поверхности образцов из стали 45 диаметром  $10 \text{ мм}$  и толщиной  $3 \text{ мм}$ . В среде молекулярного азота распылялись цельнолитые катоды  $\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Si}$ ,  $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Si}$  прямоточным пучком и с применением магнитной сепарации. Толщина покрытий получалась в пределах  $1,5 - 3 \text{ мкм}$  [4, 5].

Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора импульсами затухающих колебаний с частотой < 1 МГц, длительностью каждого импульса ~60 миллисекунд, с частотой повторений импульсов ~10 КГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла 2 кВ в начале импульса и снижалась на конечном участке импульса до 100 В.

Методом вакуумно-дуговой переплавки изготавливались материалы с разным элементным составом для двух типов катодов. Первый тип катода содержал: Zr – 78 ат.%; Ti – 10 ат.%; Si – 12 ат.%; второй тип катода состоял из: Zr – 65 ат.%; Ti – 25 ат.%; Si – 10 ат.%. Покрытия первой и второй серий формировались прямотруйным способом из двух типов катодов соответственно, третья серия покрытий формировалась из катода второго типа с применением сепарации ионно-плазменного потока. Влияние физических параметров осаждения на элементный состав и морфологию поверхности покрытий осуществлялся путем варьирования давления рабочего газа  $P$  и потенциала смещения  $U_{См}^{ВЧ}$  (энергии частиц).

Данные энергодисперсионного анализа первой экспериментальной серии синтезированных покрытий на основе Ti, Zr, Si и N, приведенные в табл. 1, и результирующие средние значения элементного микроанализа покрытия показывают хорошее соответствие состава материала покрытия составу расплавленного катода по тяжелым элементам (без учета составляющей атомов азота): 2,1 ÷ 2,7 ат.%

Таблица 1  
Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (первый тип)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат.%				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	78,0	12,0	10,0	–	–
$P = 0,3$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -200$ В	60,5	5,4	4,6	24,8	3,8
$P = 0,3$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -100$ В	61,9	5,3	4,2	24,8	3,8
$P = 0,7$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -200$ В	62,2	5,1	3,8	25,1	3,8

кремния, 3,5 – 5,2 ат.% титана и 93,5 ÷ 95 ат.% циркония.

Особенностью второй серии образцов является повышение содержания сильного нитридообразующего элемента – титана (табл. 2). По данным энергодисперсионного анализа его содержание в осажденных покрытиях также достаточно велико, а влияние потенциала смещения на селективное распыление титановых атомов проявляется в меньшей степени по сравнению с покрытиями, полученными в первой серии (табл. 1).

Таблица 2  
Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (второй тип)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат.%				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	–	–
$P = 0,3$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -200$ В	42,7	22,1	2,6	29,0	3,6
$P = 0,3$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -100$ В	40,0	23,3	2,1	31,0	3,6
$P = 0,7$ Па, $U_{См}^{ВЧ} = -200$ В	41,0	21,6	1,9	32,0	3,5

При этом если из полученных массовых процентов оценить концентрацию атомов титана в покрытии, то по сравнению с первой серией содержание в покрытии титановых атомов изменилось от ~5 ат.% до ~50 ат.% (при условии, что учитываются только металлические атомы в покрытии).

Данные результатов элементного микроанализа покрытия также показывают относительное снижение содержания кремниевых атомов в покрытии при большем  $U_{См}^{ВЧ} = -200$  В по сравнению с  $U_{См}^{ВЧ} = -100$  В и увеличение при этом доли атомов азота в покрытии. В среднем для  $P = 0,3$  Па и  $U_{См}^{ВЧ} = -100$  В в покрытии содержится 35 ÷ 39 ат.% азота, 2,2 ÷ 2,4 ат.% кремния 29 ÷ 31 ат.% титана и 32 ÷ 34 ат.% циркония. При увеличении  $U_{См}^{ВЧ}$  до –200 В среднее содержание элементов в покрытии меняется следующим образом: 37 ÷ 41 ат.% N, 1,9 ÷ 2,2 ат.% Si, 27 ÷ 30 ат.% Ti, 34 ÷ 37 ат.% Zr.

Таким образом, увеличение по модулю  $U_{См}^{ВЧ}$  от –100 В до –200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покры-

тия и более интенсивной их ионизации, что стимулирует, при этом, интенсивное протекание химической реакции образования нитрида. При этом в результате баллистического распыления легких атомов кремния и, в значительно меньшей степени – титана, происходит обеднение данными элементами растущего покрытия при увеличении по модулю  $U_{См}^{ВЧ}$ .

Приведенные выше результаты свидетельствуют, что в случае невысокой теплопроводности распыляемых материалов, свойственной как титану, так и цирконию  $\lambda_{400}(Ti) = 20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_{400}(Zr) = 22 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [7] усиливается генерация макрочастиц, что приводит к высокой плотности в покрытиях капельной фракции.

Увеличение давления газа приводит к тому, что количество и размер макрочастиц уменьшается, особенно существенно при наличии в вакуумной камере активных газов, образующих с испаряемым материалом тугоплавкие соединения.

Применение сепарированного плазменного потока позволяет осветить вопрос разделения элементов в покрытии (см. табл. 3) в зависимости от парциального давления азота.

Как свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа (табл. 3) отличительной особенностью этой серии образцов является значительное уменьшение относительного содержания в покрытиях легких элементов и, в особенности, кремниевой составляющей.

Таблица 3

Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (третья серия с применением сепарации ионно-плазменного потока)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат.%				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	–	–
$P = 0,8 \text{ Па}$ , $U_{См}^{ВЧ} = -150 \text{ В}$	59,9	17,8	1,3	17,5	3,5
$P = 0,1 \text{ Па}$ , $U_{См}^{ВЧ} = -150 \text{ В}$	57,8	19,7	1,2	17,9	3,4

В табл. 4 приведен (в пересчете для тяжелых атомов, составляющих конденсат) элементный состав рассматриваемого покрытия,

полученный с использованием методов энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного элементного анализа.

Таблица 4

Элементный состав исследуемого конденсата

Метод исследования	Si, ат.%	Ti, ат.%	Zr, ат.%
Энергодисперсионная спектроскопия	3,5	6,5	90
Рентгенофлуоресцентный элементный анализ	2,5	3,0	94,5

Как видно из табл. 4, данные об элементном составе, полученные с помощью энергодисперсионной спектроскопии достаточно хорошо согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного элементного анализа покрытий, и демонстрируют очень близкие значения состава материала второй серии образцов. По сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение в пересчете по тяжелым атомам присуще атомам кремния и титана.

Таким образом, используемые режимы получения покрытий приводят к существенному обеднению конденсата относительно легкими элементами катода: кремнием и титаном. Причем, преимущественно обедняется конденсат наиболее легкими атомами кремния.

Для образцов второй серии относительное обеднение кремневыми атомами происходит еще более значительно, приводя к среднему составу  $1,5 \div 1,7 \text{ ат.}\%$  кремния,  $7,5 \div 8,8 \text{ ат.}\%$  титана,  $89,5 \div 91 \text{ ат.}\%$  циркониевых атомов. Также повышается и среднее значение попадающих из распыляющей атмосферы атомов азота, содержание которых в конденсате становится близким к стехиометрическому  $XN$  (где  $X = Zr+Si+Ti$ ) составу. По-видимому, с более эффективным взаимодействием титановых атомов с азотными атомами, в приповерхностной области, можно связать увеличение содержания титановых атомов по сравнению с кремневыми в конденсатах второй серии, осаждаемых при более высоком давлении  $N_2$  атмосферы.

Сравнивая элементный состав конденсатов покрытий второй и третьей серий можно увидеть, что у образцов второй серии коли-

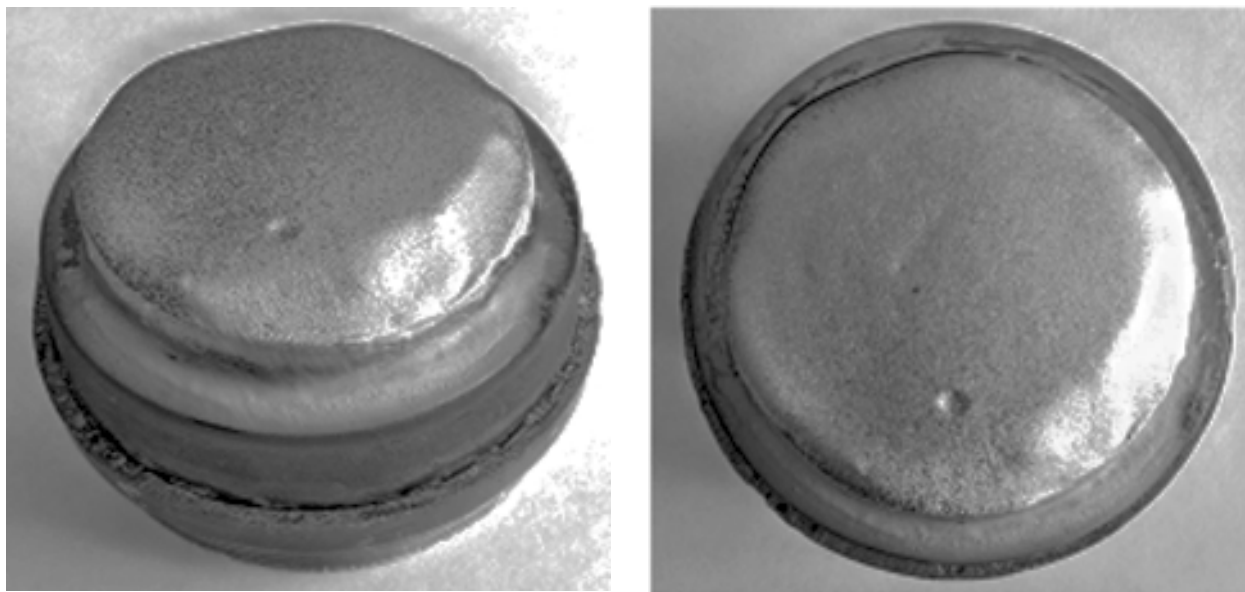


Рис. 3. Снимок многокомпонентного катода Ti+Hf+Si после распыления.

чество атомов кремния и титана практически совпадают. Для образцов третьей серии, полученных при более высоком давлении  $N_2$  атмосферы, характерно существенное увеличение доли атомов титана и некоторое уменьшение доли атомов кремния. При этом содержание атомов циркония для образцов обеих серий осталось практически неизменным.

Увеличение содержания атомов титана в конденсатах третьей серии объясняется повышением эффективности взаимодействия атомов титана с азотом в приповерхностной области.

С целью определения обобщающих характеристик покрытий на основе нитридов тугоплавких металлов, поиска покрытий с более совершенными физико-механическими и термическими показателями исследовались покрытия на основе твердого раствора нитридов титана и гафния.

Покрытия на основе Ti, Hf, Si и N формировались из цельнолитых катодов Ti+Hf+Si, полученных методом ЭЛП. Ниже приведены результаты исследований элементного состава покрытий на основе Ti, Hf, Si и N, полученных путем распыления катода Ti (58 ат.%), Hf (12 ат.%) и Si (30 ат.%) в зависимости от основных физико-технологических параметров осаждения (энергии осажденных частиц и давления рабочего газа).

На рис. 3 приведены снимки катода Ti + Hf + Si после распыления. Наблюдается не-

равномерность расходования материала, что объясняется недостаточной степенью однородности катода по причине слабого перемешивания в процессе формирования катода методом ЭЛП.

Анализ элементного состава покрытия на основе Ti, Hf, Si и N свидетельствует об отсутствии кислорода. При этом количество азота в покрытии составляет 43,0 ат.%, титана 35,55 ат.%, кремния 8,0 ат.%, гафния 9,0 ат.%. Присутствие железа составляет 4,45 ат.% и объясняется диффузией от стальной подложки.

Для образцов с покрытием на основе Ti, Hf, Si и N ( $P = 0,3$  Па,  $U_{См}^{ВЧ} = 100$  В) получена первая серия со следующей стехиометрией покрытия Ti – 40 ат.%; Hf – 9,0 ат.%; Si – 8,0 ат.%; N – 43 ат.% при толщине пленки  $(1 \pm 0,012)$  мкм.

Увеличивая импульсный потенциал смещения до 200 В при повышении давления азота в камере до 0,7 Па, была получена вторая серия образцов с покрытием на основе Ti, Hf, Si и N (Ti – 28 ат.%; Hf – 18,0 ат.%; Si – 9,0 ат.%; N – 45 ат.%).

Приведенный экспериментальный результат объясняется увеличением давления рабочего газа (азота), что вызывает плавное снижение концентрации кремния, обусловленное с одной стороны [5] тем, что средняя кинетическая энергия вылетающих из катода

ионов титана (122 эВ) выше, чем у ионов кремния (97 эВ). Таким образом, в результате столкновений с газовой мишенью, происходит “обеднение” плазменного потока менее энергичными частицами. С другой стороны, этому процессу также способствует селективное распыление кремния налетающим потоком частиц [6]. При дальнейшем увеличении давления азота происходит значительное повышение содержания Si в покрытии. Повышение величины потенциала смещения на подложке, влияет на энергию конденсируемых частиц и на концентрацию кремния.

Таким образом, изменяя физико-технологические параметры осаждения (импульсный ВЧ потенциал смещения, парциальное давление азота) можно изменять процентное содержание компонентов покрытий.

## ВЫВОДЫ

Получены результаты зависимости элементного состава сверхтвердых нанокompозитных защитных покрытий от физико-технологических параметров вакуумно-дугового осаждения с импульсной ВЧ стимуляцией.

Обобщающей закономерностью является значительное баллистическое распыление легких элементов в процессе осаждения, что определяет обеднение покрытия указанными формирующими элементами.

Регулирование давления реакционного газа позволяет контролировать концентрацию легких элементов в составе синтезированного покрытия.

Результаты экспериментов указывают на существенное соответствие элементного состава формируемого покрытия и распыляемого катода.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору Сумского государственного университета А.Д. Погребняку и профессору Национального технического университета “Харьковский политехнический институт” О.В. Соболю за участие в обсуждении результатов и поддержку работы.

Работа частично выполнена по темам НИР 0112U006974 и 0113U001079, финансируемых

Министерством образования и науки Украины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патон Б., Тригуб Н., Козлитин Д. Электронно-лучевая плавка. – К.: Наукова думка, 1997. – 264 с.
2. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрокопия. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.
3. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Болков А.Ф., Лахов А.М., Линдт К.А., Мухачев А.Л., Попов В.И. Электронно-лучевая плавка титана, циркония и гафния//ВАНТ, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – № 6 (82). – С. 95-99.
4. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Береснев В.М., Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде//ПЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 13. – С. 91-97.
5. Yushkov G., Anders A., Oks E.M., Brown I.G. Ion velocities in vacuum arc plasmas//J. of Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88, No. 10. – P. 5618-5622.
6. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Соболев О.В., Грудницкий В.В., Маликов Л.В. Получение методом вакуумно-дугового осаждения и исследование структурно-фазового состояния пленок (Ti-Hf-Si)N//Матер. 4-ой Междунар. науч. конф. “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур, ФММН’2010”. (Харьков, Украина). – 2010. – С. 500-502.
7. Ho C.Y., Powel R.W., Liley P.E. Thermal Conductivity of the Elements//J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1, No. 2. – P. 279-421.

## LITERATURA

1. Paton B.E., Trigub N.P., Kozlitin D.A. ‘Elektronno-luchevaya plavka. – K.: Naukova dumka, 1997. – 264 s.
2. Bykovskij Yu.A., Nevolin V.N. Lazernaya mass-spektroskopiya. – M.: ‘Energoatomizdat, 1985. – 128 s.
3. Azhazha V.M., V’yugov P.N., Lavrinenko S.D., Pilipenko N.N., Bolkov A.F., Lahov A.M., Lindt K.A., Muhachev A.L., Popov V.I. ‘Elektronno-luchevaya plavka titana, cirkoniya i gafniya//VANT, Seriya: Fizika radiacion-nyh povrezhdenij i radiacionnoe materialo-vedenie. – 2002. – № 6 (82). – S. 95-99.



4. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Stehiometriya, fazovyy sostav i svoystva sverhtverdyh nanostrukturnykh plenok Ti-Hf-Si-N, poluchennykh s pomosh'yu vakuumno-dugovogo istochnika v vysokochastotnom razryade//PZhTF. – 2011. – T. 37, № 13. – S. 91-97.
5. Yushkov G., Anders A., Oks E.M., Brown I.G. Ion velocities in vacuum arc plasmas//J. of Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88, No. 10. – P. 5618-5622.
6. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Sobol' O.V., Grudnickij V.V., Malikov L.V. Poluchenie metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya i issledovanie strukturno-fazovogo sostoyaniya plenok (Ti-Hf-Si)N//Mater. 4-oj Mezhdunar. nauch. konf. "Fiziko-himicheskie osnovy formirovaniya i modifikacii mikro- i nanostruktur, FMMN'2010". (Har'kov, Ukraina). – 2010. – S. 500-502.
7. Ho C.Y., Powel R.W., Liley P.E. Thermal Conductivity of the Elements//J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1, No. 2. – P. 279-421.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В ОБЪЕМЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Л.О. Олимов, М. Муйдинова, Ф.Л. Омонбоев

Андижанский Государственный университет, им. З.М. Бабура  
Узбекистан

Поступила 15.03.2013

В работе изучены геометрические параметры и электрические свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния. Обнаружено изменение направления температурной зависимости проводимости межзеренных границ в интервале температуры  $\sim 300 \div 900$  К. Это объясняется проявлением рекомбинационных центров. Предложенные соображения и полученные результаты представляют интерес при исследовании поликристаллических и нанокристаллических полупроводников.

**Ключевые слова:** межзеренные границы, поликристаллический кремний, полная проводимость ловушек, рекомбинационные центры.

## ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІЖЗЕРНОВИХ ГРАНИЦЬ В ОБ'ЄМІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Л.О. Олімов, М. Муйдінова, Ф.Л. Омонбоев

У роботі вивчені геометричні параметри та електричні властивості міжзернових границь в об'ємі полікристалічного кремнію. Виявлено зміну напрямку температурної залежності провідності міжзернових границь в інтервалі температури  $\sim 300 \div 900$  К. Це пояснюється проявом рекомбінаційних центрів. Запропоновані міркування та отримані результати становлять інтерес при дослідженні полікристалічних і нанокристалічних напівпровідників.

**Ключові слова:** міжзернові границі, полікристалічний кремній, повна провідність пасток, рекомбінаційні центри.

## ELECTRICAL PROPERTIES OF INTER GRAIN BOUNDARIES IN VOLUME OF POLYCRYSTALLINE SILICON

L.O. Olimov, M. Muydinova, F.L. Omonboev

In work geometric parameters and the electrical properties of grain boundaries in volume polycrystalline silicon studied. The Found changing the direction of the temperature dependence of the conductivity of grain boundaries in the temperature range  $\sim 300 \div 900$  K. This is explained by the manifestation of recombination centers. The proposed ideas and the results are of interest in the study of polycrystalline and nanocrystalline semiconductors.

**Keywords:** inter grain boundaries, polycrystalline silicon, conductivity, traps, recombination centers.

Известно, что электрические свойства межзеренных границ (МЗГ) в объеме поликристаллического кремния (ПК) можно считать достаточно широко изученными как с экспериментальной, так и теоретической точек зрения [1 – 8]. Надежно установлено, что переход носителей заряда (НЗ) происходит от одного зерна к другому, в результате чего наблюдается захват и эмиссия НЗ (рис. 1а, б). При этом суммарный ток  $J_{th}$  основных носителей, текущий слева направо определяется в следующем виде [1]:

$$J_{th} = A^* T^2 \exp(\beta(\zeta + \phi))(1 - \exp(-\beta U)). \quad (1)$$

Здесь,  $\beta = e/kT$  – обратная термическая разность потенциалов,  $e$  – заряд электрона,

$k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $A^*$  – эффективная постоянная Ричардсона,  $U$  – приложенное напряжение. Смещенный в прямом направлении (левый) барьер обозначен через  $e\phi$ , а  $e\zeta$  – зависящий от концентрации легирования уровень Ферми в кристаллических зернах.

Как показано на рис. 1а, б, дырки захватываются состояниями на поверхности раздела, лежащими выше уровня Ферми  $E_p$ , т.е. в области МЗГ. Соответствующий положительный заряд компенсируется отрицательно заряженными акцепторами в области пространственного заряда. Термоэлектронная эмиссия создаёт ток  $J_{th}$ , текущий слева направо. Кроме

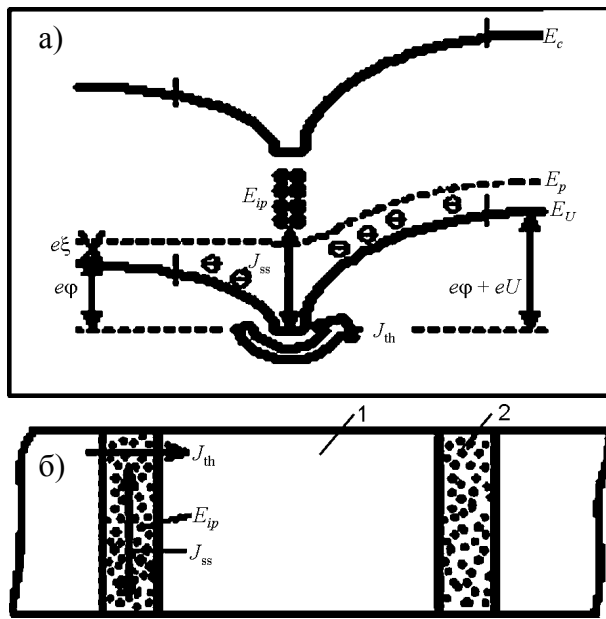


Рис. 1. Зонная диаграмма (а) и упрощенная схема (б) области МЗГ. 1 – зерно ПК, 2 – область МЗГ.

тока  $J_{th}$  на МЗГ, есть ещё и второй ток  $J_{ss}$ , показанный на рис. 1а, б. Этот ток  $J_{ss}$  равен разности между интенсивностями захвата и эмиссии дырок. Ток  $J_{ss}$  равен:

$$J_{ss} = Y_{ss} \delta\phi. \quad (2)$$

Ток  $J_{ss}$  тождественно равен производной по времени от связанного на поверхности раздела заряда. На МЗГ должно возникать следующее явление [1]: в соответствии с процессами захвата и эмиссии НЗ на поверхности раздела, чтобы сохранить полную электронейтральность, должна меняться ширина области пространственного заряда. А это, в свою очередь, влияет на всю зонную диаграмму (рис. 1а) и на изменение высоты барьера  $\delta\phi$ . Между токами  $J_{ss}$  и изменением высоты барьера  $\delta\phi$  имеется обратная связь. Колебательные свойства этой обратной связи полностью определяются свойствами ловушек, а сама связь возникает из-за изменения температуры. Например, в работе [3, 7] определен обратный ход кривых зависимости высоты потенциального барьера от температуры, от 0,3 эВ до 0,8 эВ в интервале температур 20 ÷ 300 °С, при её росте и уменьшении. Кроме того, в (2)  $J_{ss}$  – характерная полная проводимость ловушек, зависящая от их сечения захвата, распределения по энергиям и положения в пространстве. Следует отметить, что полная проводимость ловушек и ее влияние на процесс переноса НЗ до настоящего время

не изучена. В связи с этим представляет интерес исследование полной проводимости ловушек в области МЗГ.

Принципиальная новизна нашего подхода заключается в применении и объяснении в рамках модели термоэлектронной эмиссии [1] переноса НЗ в МЗГ (рис. 1), выборе в качестве объекта исследования пластин ПК при повышенных температурах.

Важно отметить тип проводимости и структуру образцов, используемых в настоящей работе. Для исследования выбраны образцы *p*-типа проводимости, размером зерен ~250 мкм и толщиной образца 200 мкм. На рис. 2а представлена упрощенная схема подобных структур. В этом случае, НЗ не двигаются от одного зерна к другому, они захватываются на ловушках и двигаются по  $E_{ip}$  уровням, находящимся на МЗГ, так возникают наблюдаемые  $J_{ss}$  токи. Эквивалентная электрическая схема такой структуры представлена на рис. 2б. Видно, что эквивалентная электрическая схема состоит из параллельно соединенных сопротивлений зерен ( $R_1$ ) и МЗГ ( $R_2$ ).

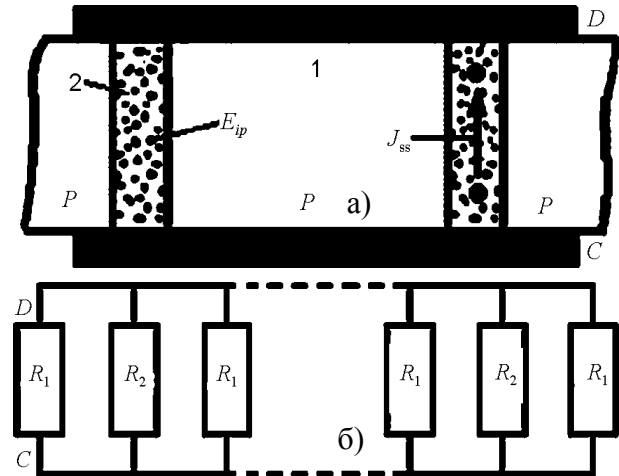


Рис. 2. Упрощенная схема области МЗГ (а) и её эквивалентная электрическая схема (б). 1 – зерно ПК, 2 – область МЗГ. D и C – омические фронтальный и тыльный контакты.  $R_1$  и  $R_2$ , соответственно, сопротивления зерен и МЗГ.

На рис. 3 приведены температурные зависимости проводимости образцов литого ПК и КДБ-10.

Из рис. 3 видно, что проводимость образцов обоих типов увеличивается с ростом температуры. Т.к. структура зерна монокристаллическая, можно определить проводимость

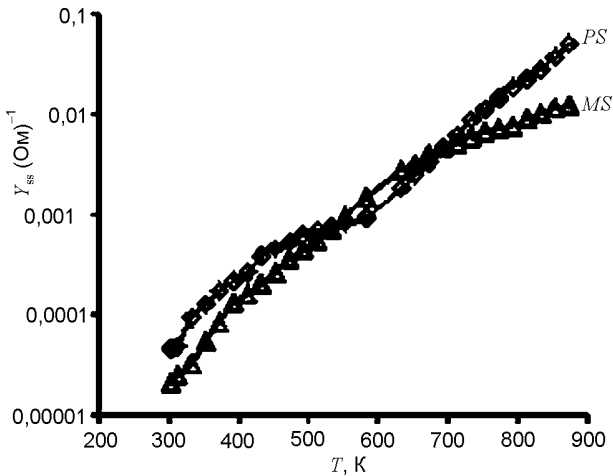


Рис. 3. Зависимость проводимости образцов от температуры. PS – вторичный “литой” ПК, MS – монокристаллический кремний.

МЗГ, из эквивалентной электрической схемы (рис. 2б):

$$Y_{ss(IGB)} = Y_{ss(PS)} - Y_{ss(MS)}. \quad (3)$$

На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости МЗГ, т.е. полной проводимости ловушек ( $Y_{ss(IGB)}$ ) в области МЗГ. Видно, что  $Y_{ss(IGB)}$  изменяется немонотонно с температурой. Немонотонные изменения  $Y_{ss(IGB)}$  совпадают с экспериментально определенными нами данными [4, 8], т.е., в этом температурном интервале наблюдается скачкообразное изменение концентрации и подвижности НЗ. Например, после монотонного роста  $Y_{ss(IGB)}$  в интервале  $\sim 325 \div 343$  К, наблюдается резкий рост этой величины, что соответствует усредненным уровням ловушек  $E \approx 0,15$  эВ и  $E \approx 0,17$  эВ, а также её резкий рост в интервале  $\sim 325 \div 343$  К, что соответствует проявлению уровня  $E \approx 0,36$  эВ. А затем наблюдается резкое падение и изменение направления  $Y_{ss(IGB)}$ , т.е. эффект температурного переключения, что соответствует проявлению уровня  $E \approx 0,3$  эВ. При дальнейшем повышении температуры,  $\geq 643$  К, наблюдается резкий рост и изменение направления  $Y_{ss(IGB)}$ . Абсолютная величина  $Y_{ss(IGB)}$  при втором переключении, в  $\sim 1000$  раз больше чем при первом.

В процессе изменения температуры наблюдается захват и эмиссия НЗ на ловушках. В этом случае, в работе [7] для направления тока  $J_{ss}$  нами предложены следующие условия: при количестве захватов НЗ больше,

чем их эмиссия, заряд движется по уровням ловушек вдоль границы двух контактирующих зерен, и идет увеличение полной проводимости ловушек. Это направление тока  $J_{ss}$  условно обозначено знаком “минус”. Если эмиссия превалирует над захватом, то заряд движется в противоположном направлении, и направление тока  $J_{ss}$  условно обозначено знаком “плюс”. В первом случае основные НЗ движутся по уровням ловушек вдоль границы двух контактирующих зерен, во втором случае они движутся в противоположном направлении, в обоих случаях проводимость ловушек увеличивается.

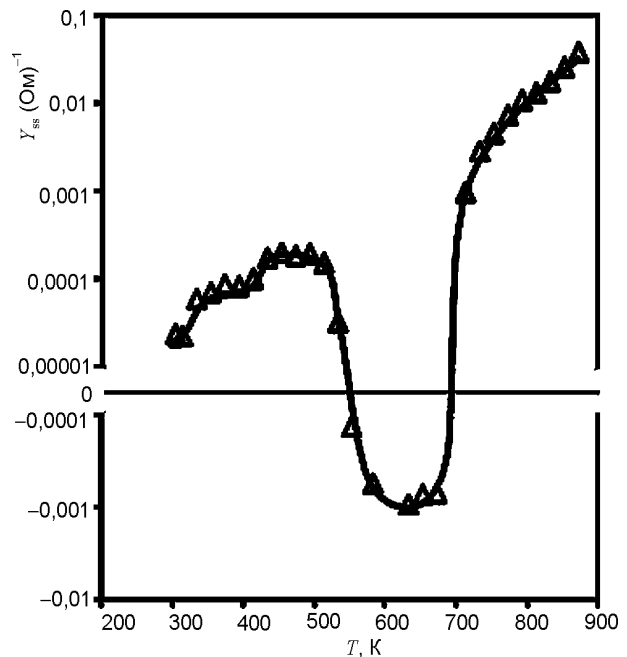


Рис. 4. Зависимость полной проводимости ловушек ( $Y_{ss}$ ) в области МЗГ от температуры.

Если известна высота потенциального барьера ( $\phi$ ) и концентрация НЗ ( $n$ ), можно определить толщину обедненных слоев ( $W$ ) по обе стороны МЗГ [1]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi}{eN_G}}. \quad (4)$$

Здесь  $\epsilon$  – электрическая постоянная,

$$N_G = \left( \sqrt{n} + \frac{2}{\langle a \rangle} \sqrt{\frac{2\epsilon\phi}{e}} \right)^2.$$

Для расчета  $W$  использованы значения  $\phi$  и  $n$  из работы [4, 7, 8]. В нашем случае, определена  $W \sim 7$  нм, т.е. длина  $R_2$  равна

$\sim 2 \cdot 10^4$  нм, а его толщина составляет  $\sim 7$  нм. Видно, что геометрические параметры  $R_2$  находятся в нанометровом диапазоне.

Из полученных результатов следует, что переключение или изменение движения НЗ происходит только в области МЗГ, т.е. в структуре нанометровых размеров. В подобных структурах движение НЗ сопровождается кванторазмерными эффектами. Это означает, что в области МЗГ поликристаллических полупроводников кванторазмерные эффекты отсутствуют.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения/Пер. с англ. Под ред. Харбек Г. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
2. Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки. Физика и применения/Пер. с англ. Под ред. Л. Казмерски. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
3. Олимов Л.О. Влияние межзеренных границ на перенос носителей заряда в поликристаллическом кремнии//Узбекский Физический Журнал. – 2005. – № 3. – С. 231-233.
4. Zaynabidinov S., Aliev R., Olimov L.O. High temperature features of the polycrystalline silicon physical properties. ISSN 0503-1265//Ukr. J. Phys. – 2006. – Vol. 51, No. 7. – P. 699-702.
5. Олимов Л.О. Исследование структуры и электрофизических свойств межзеренных границ поликристаллического кремния//Узбекский Физический Журнал. – 2007. – № 5-6. – С. 361-365.
6. Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О., Абдуразаков Ф.С. Микроструктура межзеренных границ в поликристаллическом кремнии и её влияние на перенос носителей заряда//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, №.1. – С. 72-76
7. Олимов Л.О. Модель межзеренной границы в  $p$ - $n$ -структурах на основе поликристаллических полупроводников//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, №.2. – С. 173-179.
8. Abdurakhmanov B.M., Olimov L.O., Saidov M. Electrophysical Properties of Solar Polycrystalline Silicon and Its  $n^+$ - $p$ -Structures at Elevated Temperatures//Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. – 2008. – Vol. 44, No. 1. – P. 46-52.

#### LITERATURA

1. Polikristallicheskie poluprovodniki. Fizicheskie svojstva i primeneniya/Per. s angl. Pod red. Harbek G. – M.: Mir, 1989. – 344 s.
2. Tonkie polikristallicheskie i amorfnye plenki. Fizika i primeneniya/Per. s angl. Pod red. L. Kazmerski. – M.: Mir, 1983. – 304 s.
3. Olimov L.O. Vliyanie mezhzerennyh granic na perenos nositelej zaryada v polikristallicheskom kremnii//Uzbekskij Fizicheskij Zhurnal. – 2005. – № 3. – S. 231-233.
4. Zaynabidinov S., Aliev R., Olimov L.O. High temperature features of the polycrystalline silicon physical properties. ISSN 0503-1265//Ukr. J. Phys. – 2006. – Vol. 51, No. 7. – P. 699-702.
5. Olimov L.O. Issledovanie struktury i 'elektrofizicheskikh svojstv mezhzerennyh granic polikristallicheskogo kremniya//Uzbekskij Fizicheskij Zhurnal. – 2007. – № 5-6. – S. 361-365.
6. Abdurahmanov B.M., Olimov L.O., Abdurazakov F.S. Mikrostruktura mezhzerennyh granic v polikristallicheskom kremnii i ee vliyanie na perenos nositelej zaryada//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2010. – T. 8, №.1. – S. 72-76
7. Olimov L.O. Model' mezhzerennoj granicy v  $p$ - $n$ -strukturah na osnove polikristallicheskih poluprovodnikov//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. 2010. – T. 8, №. 2. – S. 173-179.
8. Abdurakhmanov B.M., Olimov L.O., Saidov M.S. Electrophysical Properties of Solar Polycrystalline Silicon and Its  $n^+$ - $p$ -Structures at Elevated Temperatures//Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. – 2008. – Vol. 44, No. 1. – P. 46-52

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ДЕТЕКТОРНЫЕ CdTe-СТРУКТУРЫ С БАРЬЕРОМ ШОТТКИ

**Ш.А. Мирсагатов, А.С. Ачилов, Б.Н. Заверюхин**

*Физико-технический институт, Научно-производственное объединение*

*“Физика-Солнце” Академии наук Узбекистана (Ташкент)*

*Узбекистан*

Поступила в редакцию 25.04.2013

Для детекторов короткопробежных частиц созданы пленочные CdTe-детекторные структуры с барьером Шоттки. Структуры изготовлены на основе крупноблочных *p*-CdTe пленок с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^7$  Ом·см. Кристаллиты пленок расположены ортогонально к плоскости Mo-подложки, на которой они сформированы. Исследованы вольт-фарадные, вольтамперные и шумовые характеристики структур. Структуры регистрировали  $\alpha$ -частицы с энергией 5.482 МэВ от источника Am<sup>241</sup>. Энергетическое разрешение *R*-структур составляет величину  $22 \div 29$  кэВ при напряжениях смещения  $V = 5 - 8$  В и  $T = 293$  К. При повышении величины  $V$  происходит инжекция неосновных носителей в базу структур. Установлено, что источником инжекции электронов в базу является Mo-контакт и соединение MoO<sub>3</sub> вблизи него.

**Ключевые слова:** полупроводник, пленка, ядерное излучение, детектор, барьер Шоттки, энергетическое разрешение.

## ТОНКОПЛІВКОВІ ДЕТЕКТОРНІ CdTe-СТРУКТУРИ З БАР'ЄРОМ ШОТТКИ

**Ш.А. Мірсагатов, А.С. Ачілов, Б.Н. Заверюхін**

Для детекторів короткопробіжних частинок створені плівкові CdTe-детекторні структури з бар'єром Шоттки. Структури виготовлені на основі великоблочних *p*-CdTe плівок з питомим опором  $\rho \sim 10^7$  Ом·см. Кристаліти плівок розташовані ортогонально до площини Mo-підкладки, на якій вони сформовані. Досліджені вольт-фарадні, вольтамперні та шумові характеристики структур. Структури реєстрували  $\alpha$ -частинки з енергією 5.482 MeV від джерела Am<sup>241</sup>. Енергетичний можливий розподіл *R*-структур становить величину  $22 \div 29$  кеВ при напругах зсуву  $V = 5 - 8$  В і  $T = 293$  К. При підвищенні величини  $V$  відбувається інжекція неосновних носіїв у базу структур. Установлено, що джерелом інжекції електронів у базу є Mo-контакт і з'єднання MoO<sub>3</sub> поблизу нього.

**Ключові слова:** напівпровідник, плівка, ядерне випромінювання, детектор, бар'єр Шоттки, енергетичний дозвіл.

## THIN FILM CdTe-STRUCTURES WITH BARRIER SCHOTTKY

**Sh.A. Mirsagatov, A.S. Achilov, B.N. Zaveryukhin**

At first for registration of nuclear radiation film CdTe-detector structures with Schottky barrier were created. The structures are made on the basis of large block-*p*-CdTe films with resistivity  $\rho \sim 10^7$  Ом·см. Crystallites of the films are orthogonal to plane of Mo-substrate on which they are formed. The capacitance-voltage, current-voltage characteristics and an energy resolution of the structures were measured and transport mechanisms of current carriers were defined for different values of bias voltage. The structures registried  $\alpha$ -particles with energy 5.482 MeV from source Am<sup>241</sup>. Energy resolution *R* of the structures was  $22 \div 29$  keV at  $T = 293$  K. It is established that improving of the characteristics of the detector structures associated with removal processes of an electron injection in region of back Mo-contact. It was found that source of the electron injection at high bias voltages are Mo-contact and oxide MoO<sub>3</sub> between the film and the molybdenum contact.

**Keywords:** semiconductor, film, nuclear radiation, detector, barrier Schottky, energy resolution.

## ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы теллурида кадмия (CdTe) широко применяют для создания детекторов различных ядерных излучений. Большие атомные номера компонент этого материала

и его ширина запрещенной зоны обеспечивают более высокую эффективность регистрации ядерных излучений неохлаждаемыми CdTe-детекторами по сравнению с монокристаллическими Si и Ge-детекторами. Следует

упомануть, что также созданы и пленочные детекторы на основе GaAs и SiC [1, 2]. В последние годы на основе CdTe и  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ -монокристаллов начали интенсивно создавать детекторы с барьером Шоттки. Существенным преимуществом таких детекторов являются малые темновые обратные токи ( $\sim 10^{-7}$  А) и высокие рабочие температуры ( $T \geq 300$  К). Кроме этого, такие детекторы с барьером Шоттки могут эффективно регистрировать электромагнитные кванты (гамма и рентгеновские) с энергиями до 1 МэВ и выше [3 – 6]. Известно, что монокристаллы соединений  $A^2B^6$ , используемые для создания детекторов ядерных излучений, имеют недостатки. Основным недостатком  $A^2B^6$ -монокристаллов является наличие в них значительного количества дефектов различной природы, которые понижают времена жизни носителей заряда и ухудшают характеристики детекторов [7]. Кроме этого, технология получения этих монокристаллов весьма сложная и имеет высокую стоимость. Негативное влияние дефектов можно существенно уменьшить, если в качестве базового материала использовать крупноблочные поликристаллические CdTe-пленки со столбчатой структурой зерен (кристаллиты). В этих пленках зерна охватывают всю их толщину. Положительным аргументом в пользу применения таких поликристаллических пленок для создания детекторов является то, что пленки в направлении своего роста обладают свойствами монокристаллов, а в горизонтальном направлении свойствами поликристаллов. Границы зерен служат стоками для дефектов различного рода, что приводит к увеличению времени жизни носителей заряда в кристаллитах [8]. С другой стороны эти границы могут шунтировать кристаллиты и быть основным источником токов утечек. Поэтому пассивация межкристаллитных границ имеет первостепенное значение для поликристаллических полупроводниковых материалов, используемых для создания твердотельных электронных приборов. В этом направлении нами разработана технология, которая позволяет выращивать крупноблочные поликристаллические CdTe-пленки с различными удельными сопротивлениями, толщинами и

значениями времени жизни  $\tau \sim 10^{-7} - 10^{-6}$  с неосновных носителей заряда. В этих пленках кристаллиты ориентированы перпендикулярно к плоскости металлической подложки, на которой они сформированы.

Ранее нами были созданы пленочные CdTe-детекторы на основе металл-окисел-полупроводник-структура [9]. Эти детекторы показали довольно хорошие спектрометрические характеристики при регистрации низкоэнергетического рентгеновского излучения (X). Несмотря на достигнутые при этом технические успехи, особенности механизмов переноса носителей тока, определяющих спектрометрические и электрические характеристики пленочных CdTe-детекторов, остаются невыясненными. Механизмы переноса же носителей в детекторных структурах с барьером Шоттки на основе монокристаллического CdTe довольно хорошо изучены [10].

Целью настоящей работы является изготовление пленочных структур с барьером Шоттки на основе крупноблочных поликристаллических CdTe-пленок для создания на их основе детекторов короткопробежных ядерных частиц. Отметим также, в частности, что наличие барьера Шоттки позволяет исследовать и влияние приконтактных областей тылового контакта на характеристики CdTe-пленочных детекторных структур (ПДС).

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

**Образцы.** Для достижения поставленной цели была поставлена задача: а) изготовить пленочные детекторные структуры с барьером Шоттки, в которых кристаллиты (зерна) пленок располагаются перпендикулярно к поверхности тылового металлического контакта, б) исследовать электрофизические и спектрометрические характеристики ПДС при регистрации ими  $\alpha$ -частиц с энергией  $\sim 5.5$  МэВ. Пленочные CdTe-детекторные структуры создавались по следующей технологии: барьер Шоттки формировался путем напыления алюминия (толщиной  $\sim 350 - 500$  Å) в вакууме ( $P \sim 10^{-5}$  Торр) на поверхность крупноблочных CdTe-пленок  $p$ -типа, выращенных на молибденовой (Mo) подложке толщиной 300 микрон, так как между Mo и пленками



*p*-CdTe существует хорошая адгезия. Подложка также исполняла роль тылового электрического контакта. Выращенные кристаллиты пленок располагались перпендикулярно к поверхности Mo-подложки. Пленки имели столбчатую структуру зерен и в направлении роста представляли собой практически монокристалл с ориентацией (111). Размеры зерен в поперечнике составляли от 100 мкм до 150 мкм. Толщина *p*-CdTe-пленок составляла  $L \approx 30 - 150$  мкм, так что зерна пронизывали всю толщину пленок, которые являлись компенсированным материалом. Схема структуры представлена на рис. 1. Известно, что одним из основных требований, предъявляемых к детекторным материалам, является их высокое удельное сопротивление и поэтому мы взяли для структур пленки с удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^7$  Ом·см имевших времена жизни неосновных носителей  $10^{-7} - 10^{-6}$  с. Площадь входного окна структуры с Al-контактом составляла  $\sim 0.07$  см<sup>2</sup>. Изготовлено и исследовано всего 25 структур, имевших схожие характеристики.

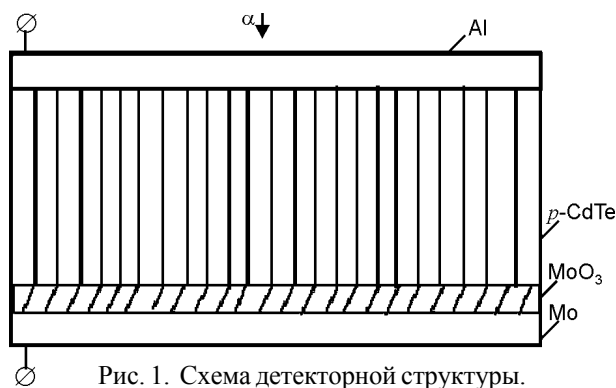


Рис. 1. Схема детекторной структуры.

В детекторных структурах между пленками *p*-CdTe и Mo-контактами существовал тонкий ( $\sim 30$  Å) слой MoO<sub>3</sub>. Этот слой формировался в процессе роста пленок *p*-CdTe на Mo-подложке для пассивации пленочных поверхностных состояний. Пассивация преследовала цель улучшения характеристик структур.

В связи с этим также возникла необходимость изучения влияния приконтактных областей с MoO<sub>3</sub>-слоями на характеристики CdTe-структур.

**а) Спектрометрия  $\alpha$ -частиц детекторными структурами.** Пленочные детекторные структуры оказались способными регистрировать короткопробежные ядерные час-

тицы. Для регистрации частиц использовалась стандартная спектрометрическая линейка (зарядочувствительный предусилитель, основной усилитель, многоканальный амплитудный анализатор, прецизионный генератор импульсов). В этих детекторных структурах, находившихся в вакууме, неравновесные носители заряда генерировались  $\alpha$ -частицами с энергией 5.482 МэВ от источника Am<sup>241</sup>. Энергетическое разрешение  $R$  отдельных структур составляло величину  $22 \div 29$  кэВ при оптимальных напряжениях смещения  $V = 7 - 8$  В и температуре  $T = 293$  К. Исследовалось также поведение емкости, тока и шума детекторных структур от обратного напряжения смещения  $V_{см}$  (отрицательный потенциал прикладывался к Mo-подложке).

**б) Анализ электрофизических и шумовых характеристик детекторных структур.** Данный анализ позволяет выявить и понять механизмы переноса носителей тока оказывающих влияние на функциональные характеристики детекторов на основе ПДС.

Измеренная на частоте 100 кГц вольт-фарадная характеристика  $C(V)$  детекторной Al-*p*-CdTe-Mo-структуры №12 представлена в традиционных координатах  $1/C^2 = f(V_{см})$  (рис. 2). Возрастающий участок этой характеристики имеет излом и состоит из двух прямых линий 1 и 2, соответственно. Наличие прямых линий 1 и 2 свидетельствует о неоднородности приповерхностного *p*-CdTe-слоя.

Характеристика  $C(V)$  выходит на плато при напряжениях смещения  $V_{см} \sim 3$  В – 4В.

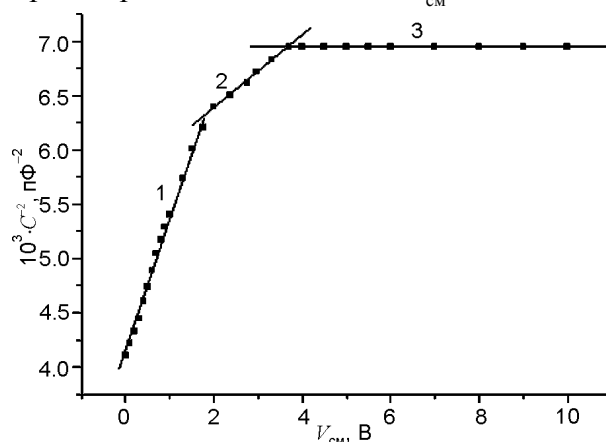


Рис. 2. Вольт-фарадная характеристика CdTe-детекторной структуры № 12 с барьером Шоттки в координатах  $C^{-2}(V)$ . Частота тестового сигнала  $f = 100$  кГц.  $T = 293$  К. Удельное сопротивление базы детекторной структуры  $\rho \approx 10^7$  Ом·см.

Это означает, что объемный заряд при этих напряжениях уже полностью охватывает всю толщину базы Al-p-CdTe-Mo-структуры. На плато  $C(V)$ -характеристики электрическая емкость структуры  $C \approx 12.2$  пФ. Оценка толщины слоя объемного заряда “ $d$ ” по известной формуле плоского конденсатора дает величину  $d \sim 45.7$  мкм (при значениях:  $\epsilon = 9$  [11],  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$  Ф·с<sup>-1</sup>,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника и вакуума, соответственно, при площади входного окна (фронтальный Al-контакт) детекторной структуры  $S \approx 7 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>), что практически соответствует толщине p-CdTe-пленки  $L = 46$  мкм.

В этой структуре при  $V_{см} = 0$  электрическая емкость  $C = 16.8$  пФ, а толщина слоя объемного заряда составляет  $d \sim 33$  мкм. В таком слое объемного заряда полностью укладывается пробег  $R$   $\alpha$ -частиц с энергией 5.482 МэВ в CdTe равный порядка 25 мкм.

Вольтамперная характеристика (ВАХ) пленочной CdTe-детекторной структуры с барьером Шоттки описывается выражением для тока  $I = V^\alpha$  ( $A^*$  и  $\alpha$  безразмерные коэффициенты) и состоит из четырех участков (рис. 3): 1.  $I = AV^{\alpha_1}$ ,  $\alpha_1 \approx 0.55$ ; 2.  $I = AV^{\alpha_2}$ ,  $\alpha_2 \approx 1$ ; 3.  $I = AV^{\alpha_3}$ ,  $\alpha_3 \approx 2$ ; 4.  $I = AV^{\alpha_4}$ ,  $\alpha_4 \approx 3.9$ . На первом участке ВАХ ток ограничивается генерационным током в слое объемного заряда, так как она неплохо описывается формулой [11]

$$I_r = \frac{n_i}{2\tau_0} \left( \frac{2q\epsilon\epsilon_0}{N_{A,eff}} \right)^{1/2} \Phi_k - \frac{n_i}{2\tau_0} \left( \frac{2q\epsilon\epsilon_0}{N_{A,eff}} \right)^{1/2} V^{1/2}, \quad (1)$$

где  $n_i$  – собственная концентрация носителей,  $q$  – заряд электрона;  $N_{A,eff}$  – эффективная концентрация заряженных акцепторных центров;  $\Phi_k$  – контактная разность потенциалов,  $\tau_0 = \tau_n = \tau_p$  – время жизни носителей заряда в собственном полупроводнике.

Из наклона прямой 1 (рис. 3) при помощи формулы (1) определялась величина времени жизни носителей заряда. Эта величина, определенная таким путем, имела значение  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  с при следующих значениях параметров:  $n_i \approx 10^6$  см<sup>-3</sup> собственная концентрация в CdTe кубической модификации при  $T = 293$  К,  $\epsilon = 9$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$  Ф/см,

$S = 0.07$  см<sup>2</sup> и  $N_{A,eff} = 2.1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а при  $N_{A,eff} = 3.5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> величина  $\tau_0 \approx 3.3 \cdot 10^{-7}$ . Величины  $N_{A,eff}$  были определены из  $C(V)$  характеристик.

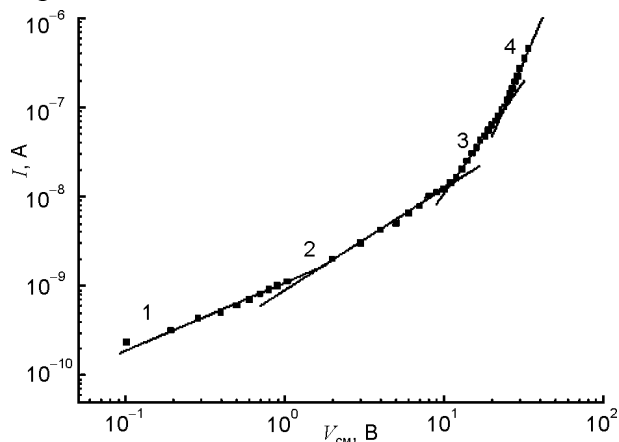


Рис. 3. Вольтамперная характеристика CdTe-детекторной структуры № 12 с барьером Шоттки в двойном логарифмическом масштабе,  $T = 293$  К.

Для детекторных структур с барьером Шоттки, изготовленных на основе p-CdTe-пленок с  $\rho \approx 10^5$  Ом·см, величина  $\tau_0 \approx 4 \cdot 10^{-8}$  с. Отсюда следует, что с увеличением  $\rho$  базы повышается и время жизни носителей заряда. Известно, что увеличение удельного сопротивления пленок теллурида кадмия связано с повышением температуры синтеза, при которой повышается вероятность появления и скопления свободных атомов теллура (Te) на поверхности кристаллитов [12]. Атомы Теллегко образуют соединение  $TeO_2$ , которое является хорошим диэлектриком. Этот диэлектрик, способствует пассивации межкристаллитных границ. В результате такой пассивации происходит уменьшение концентрации поверхностных состояний и увеличение времени жизни носителей.

Рассмотрим второй участок ВАХ, на котором поведение тока от напряжения описывается линейной зависимостью. Из этого участка ВАХ было определено, что величина  $\rho \approx 4 \cdot 10^{10}$  Ом·см при значениях:  $L = 46$  мкм и  $S = 0.07$  с<sup>2</sup> (площадь верхнего Al-контакта). Такое значение  $\rho$  практически совпадает со значением удельного сопротивления для кубической модификации теллурида кадмия собственной проводимости. Это обстоятельство является подтверждением того, что объемным зарядом охвачена вся толщина p-CdTe пленки.

Появление квадратичного закона тока от напряжения (участок 3 ВАХ) обусловлено монополярной инжекцией электронов из области тылового контакта. Результаты проведенного рентгенофазного анализа показали и подтвердили, что между *p*-CdTe-пленкой и Mo-подложкой сформировался окисный слой MoO<sub>3</sub>. Этот слой представляет собой полупроводник *n*-типа проводимости и является источником монополярной инжекции. Оценка времени диэлектрической релаксации производилась по формуле  $t_{\Omega} \approx 10^{-12} \rho$  [11]. Проведенные также оценки для эффективной подвижности ( $\mu_{\text{eff}}$ ) по напряжению перехода  $V_x$  от закона Ома к квадратичному закону [12] ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и по наклону квадратичного участка тока от напряжения дали следующие значения подвижностей ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\mu_{\text{eff}} \approx 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно. Это обстоятельство показывает, что в детекторной структуре образуется объемный заряд подвижных носителей заряда. Таким образом, в исследуемой структуре механизм переноса тока определяется закономерностями монополярной инжекции. Эти результаты также подтверждают, что подавляющая часть инжектированных электронов находится на мелких ловушках (уровнях прилипания). Четвертый участок ВАХ, где ток растет резко ( $I = AV^{3.9}$ ), появляется при монополярной инжекции, когда уровень прилипания ( $E_i$ ) пересекается с квазиуровнем Ферми ( $E_f$ ) или они находятся на очень близком расстоянии [13].

Теперь проанализируем зависимость шума  $E_n$  детекторной структуры от обратного напряжения смещения ( $V_{\text{см}}$ ) (на рис. 4 представлен энергетический эквивалент шума от  $V_{\text{см}}$ ).

Как видно из рис. 4, шум структуры достигает наименьшего значения  $E_n \sim 16$  кэВ при  $V_{\text{см}} = 4$  В, которое сохраняется почти до  $V_{\text{см}} = 8$  В, после чего он вновь начинает расти. Сопоставление зависимости  $E_n(V_{\text{см}})$  с вольт-фарадной характеристикой показывает, что шум достигает наименьшей величины при том напряжении смещения, при котором объемный заряд полностью охватывает всю толщину детекторной базы (*p*-CdTe-слой) структуры. При этом область постоянства

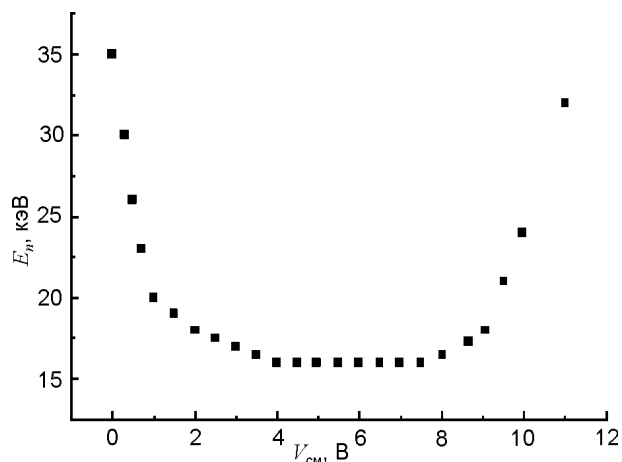


Рис. 4. Зависимость шума от напряжения смещения CdTe-детекторной структуры № 12 при  $T = 293$  К.

зависимости  $E_n(V_{\text{см}})$  соответствует линейной области вольтамперной характеристики.

Это означает, что в области наименьшего значения шума отсутствует инжекция электронов либо их концентрации намного меньше, чем концентрации  $n_i$ , то есть  $n_i > n$ . При этом следует отметить, что значение напряжения смещения ( $V_x$ ) и вид ВАХ (в области ее перехода от закона Ома к квадратичному закону) совпадают со значением  $V_{\text{см}}$ , при котором начинает возрастать шум детекторной структуры. Если учесть, что при  $V_x$  концентрация инжектированных электронов ( $n$ ) начинает превышать концентрацию  $n_i$  и они образуют объемный заряд подвижных носителей в базе, то становится очевидным, что инжектированные электроны из приконтактной области (слой MoO<sub>3</sub>) и тылового контакта являются основным источником шумов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе крупноблочных *p*-CdTe-пленок с удельными сопротивлением  $\rho \sim 10^7$  Ом·см созданы детекторные структуры с барьером Шоттки чувствительные к ионизирующему излучению. Кристаллиты в этих структурах расположены перпендикулярно к плоскости пластинки металлического контакта (Mo), на которой они сформированы. В таких структурах при напряжениях смещения  $V_{\text{см}}$ , приводящих к полному обеднению базы, механизм переноса носителей заряда определяется процессами тепловой генерации носителей в слое объемного заряда базы.

Режим обеднения базы обеспечивает создание в ней электрического поля необходимого для эффективного сбора неравновесных носителей заряда. При оптимальных рабочих напряжениях смещения и комнатных температурах детекторные структуры имеют хорошие спектрометрические характеристики. При более высоком напряжении смещения  $V_{см}$ , когда уровень Ферми и уровень прилипания пересекаются, механизм переноса носителей заряда в базе начинает определяться процессами инжекции в нее электронов из Мо-контакта и его приконтактной  $MoO_3$ -области. Устранение источников инжекции позволит улучшить спектрометрические характеристики детекторных структур.

Проведенные исследования дают основание полагать, что создавая более “толстые” структуры “металл-CdTe-пленка-металл” можно изготавливать на их основе детекторы не только для эффективной регистрации короткопробежных ядерных частиц, но и для регистрации жестких рентгеновских и гамма излучений. Кроме этого, исследованные структуры весьма перспективны для разработок инжекционных фотодетекторов видимого диапазона электромагнитного излучения и фотодетекторов твердотельных детектирующих систем на основе сцинтилляторов. Авторы выражают благодарность Н.Н. Заверюхиной за дискуссию и советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ботнарчук В.М., Жилиев Ю.В., Иванов А.М., Строкан Н.Б., Федоров Л.М. Особенности эпитаксиальных слоев GaAs как детекторов  $\alpha$ -частиц//Письма ЖТФ. – 1998. – Т. 24, Вып. 7. – С. 8-15.
2. Строкан Н.Б., Иванов А.М., Савкина Н.С., Давыдов Д.В., Богданова Е.В., Лебедев А.А. Применение SiC-триодных структур как детекторов ядерных частиц//ФТП. – 2002. – Т. 36, Вып. 3. – С. 375-378.
3. Takahashi T., Watanabe S.//IEEE Trans. Nucl. Sci., – 2001. – Vol. 48. – P. 950.
4. Watanabe S., Takahashi T., Okada Y., Sato G., Kouda M., Mitani T., Kabayashi Y., Nakazawa K., Kuroda Y., Onishi M.//IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2002. – Vol. 49. – P. 210.
5. Tanaka T., Kabayashi T., Mitani T., Nakazawa K., Oonuki K., Sato G., Takahashi T., Watanabe S.//New Astronomy Reviews. – 2004. – Vol. 48. – P. 309.
6. Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Масляничук О.Л., Грушко Е.В., Гнатюк В.А., Аоки Т. Hatanaka Y. Особенности электрических характеристик диодов Шоттки на основе CdTe с почти собственной проводимостью//Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, Вып. 24. – С.29-37.
7. Hermon H., Shieber M., James R.B. Journal of Electronic Materials. – 1999. – Vol. 28. – P. 688-702.
8. Поликристаллические полупроводники/Под ред. Г. Харбеке. – М.: Мир, 1989. – 341 с.
9. Заверюхин Б.Н., Мирсагатов Ш.А., Заверюхина Н.Н., Володарский В.В., Заверюхина Е.Б. Пленочные детекторы ядерных излучений из теллурида кадмия//Письма ЖТФ. – 2003. – Т. 29, Вып. 22. – С. 80-87.
10. Косяченко Л., Масляничук О., Склярчук В. Особенности переноса заряда в диодах Шоттки на основе полуизолирующего CdTe//ФТП. – 2005. – Т. 39, Вып. 6. – С. 754-761.
11. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Советское радио, 1980. – 296 с.
12. Zanio K. Semiconductors and Semimetals//Acad. Press, N.Y. – 1978. – Vol. 13. – P. 210.
13. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: Мир, 1973. – 210 с.

#### LITERATURA

1. Botnaryuk V.M., Zhilyaev Yu.V., Ivanov A.M., Strokhan N.B., Fedorov L.M. Osobennosti ‘epitaksial’nyh sloev GaAs kak detektorov  $\alpha$ -chastic //Pic’ma ZhTF.– 1998.– Т. 24, Вып. 7.– С. 8-15.
2. Strokhan N.B., Ivanov A.M., Savkina N.S., Davydov D.V., Bogdanova E.V., Lebedev A.A. Primenenie SiC-triodnyh struktur kak detektorov yadernykh chastic//FTP. – 2002. – Т. 36, Вып. 3. – С. 375-378.
3. Takahashi T., Watanabe S.//IEEE Trans. Nucl. Sci., – 2001. – Vol. 48. – P. 950.
4. Watanabe S., Takahashi T., Okada Y., Sato G., Kouda M., Mitani T., Kabayashi Y., Nakazawa K., Kuroda Y., Onishi M.//IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2002. – Vol. 49. – P. 210.
5. Tanaka T., Kabayashi T., Mitani T., Nakazawa K., Oonuki K., Sato G., Takahashi T., Watanabe S.//New Astronomy Reviews. – 2004. – Vol. 48. – P. 309.
6. Kosyachenko L.A., Sklyarchuk V.M., Maslyanchuk O.L., Grushko E.V., Gnatyuk V.A., Aoki T. Hatanaka Y. Osobennosti ‘elektricheskikh harakteristik diodov Shottki na osnove CdTe s pochti

- sobstvennoj provodimost'yu//Pis'ma v ZhTF. – 2006. – T. 32, Вып. 24. – S.29-37.
7. Hermon H., Shieber M., James R.B. Journal of Electronic Materials. – 1999. – Vol. 28. – P. 688-702.
  8. Polikristallicheskie poluprovodniki/Pod red. G. Harbeke. – M.: Mir, 1989. – 341 s.
  9. Zaveryuhin B.N., Mirsagatov Sh.A., Zaveryuhina N.N., Volodarskij V.V., Zaveryuhina E.B. Plenochnye detektory yadernyh izluchenij iz tellurida kadmiya//Pis'ma ZhTF. – 2003. – T. 29, Вып. 22. – S. 80-87.
  10. Kosyachenko L., Maslyachuk O., Sklyarchuk V. Osobennosti perenosa zaryada v diodah Shottki na osnove poluizoliruyushego CdTe//FTP. – 2005. – T. 39, Вып. 6. – S. 754-761.
  11. Vikulin I.M., Stafeev V.I. Fizika poluprovodnikovyh priborov. – M.: Sovetskoe radio, 1980. – 296 c.
  12. Zanio K. Semiconductors and Semimials//Acad. Press, N.Y. – 1978. – Vol. 13. – P. 210.
  13. Lampert M., Mark P. Inzhekcionnye toki v tverdyh telah. – M.: Mir, 1973. – 210 s.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ In-CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Si-In-СТРУКТУРЫ

И.Б. Сапаев

Физико-технический институт Академия наук Узбекистана (Ташкент)  
Узбекистан

Поступила в редакцию 12.04.2013

Изготовлено гетеропереходы  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  методом вакуумного напыления пленки твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$  на поверхность монокристаллического  $n/Si$ . Исследованы основные электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов. Определены значения постоянной кристаллической решетки твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$  на границе гетероструктуры  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ .

**Ключевые слова:** твердый раствор, пленка, спектр, фоточувствительность.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ І ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ In-CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Si-In-СТРУКТУРИ

І.Б. САПАЄВ

Виготовлено гетеропереходи  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  методом вакуумного напилювання плівки твердого розчину  $CdS_xTe_{1-x}$  на поверхню монокристалічного  $n/Si$ . Досліджено основні електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів. Визначено значення постійних кристалічних ґраток твердого розчину  $CdS_xTe_{1-x}$  на границі гетероструктури  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ .

**Ключові слова:** твердий розчин, плівка, спектр, фоточутливість.

## RESEARCH OF ELECTRIC AND PHOTO-ELECTRIC PROPERTIES In-CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Si-In STRUCTURES

I.B. Sapayev

It is made heterojunction  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  by a method of a vacuum dusting of a film of firm solution  $CdS_xTe_{1-x}$  on a surface monocrystalline  $n/Si$ . The basic electric and photo-electric properties of heterojunction are investigated. Values of a constant crystal lattice of firm solution  $CdS_xTe_{1-x}$  on heterostructure border  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  are defined.

**Keywords:** solid solution, film, spectrum, photosensitivity.

### ВВЕДЕНИЕ

Представляет научный и практический интерес получения гетероперехода на основе кремния (Si) и полупроводниковыми соединениями  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$ . Это позволило бы более эффективно использовать потенциальные возможности кремния и полупроводниковых соединений  $A^2B^6$  и  $A^3B^5$  в твердотельной электронике, фотовольтаике и фотоэнергетике. В данной работе рассматриваются определенные конструктивные вопросы в технологии получения эффективного гетероперехода на основе Si и теллурида кадмия CdTe без поверхностных состояний. Однако известно [1], что постоянные кристаллических решеток кремния ( $\alpha = 5,43 \text{ \AA}$ ) и теллурида кадмия CdTe ( $\alpha = 6,477 \text{ \AA}$ ) резко отличаются, поэтому, чтобы создать эффективный гетеропереход между этими полупроводниковыми материалами необходимо использовать про-

межуточный полупроводниковый материал, который согласовал бы, их постоянные кристаллических решеток. Таким материалом может быть твердый раствор (ТР)  $CdS_xTe_{1-x}$ , который является непрерывным и в нем постоянные решетки изменяется от значения  $\alpha = 5,84 \text{ \AA}$  сульфида кадмия до  $\alpha = 6,477 \text{ \AA}$  теллурида кадмия. В этом твердом растворе можно найти такой состав, в котором постоянная решетка соответствовал бы постоянной решетки кремния. С этой целью на поверхности кремния формировали ТР  $CdS_xTe_{1-x}$  различного состава. Для этого в кварцевый тигель помещали порошки CdS и CdTe в весовых отношениях 10:1 и напыляли на поверхность кремния в вакууме  $10^{-5}$  торр. При этом источник – тигель нагревался в пределах  $950 \text{ }^\circ\text{C} - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , а подложка (Si) находилась при температуре  $150 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Гетеропереходы  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  нами были созданы путем напыления индия в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Торр с толщиной  $\sim 400 - 500 \text{ \AA}$  на поверхность высокоомных пленок  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^5 - 10^6 \text{ \Omega}\cdot\text{см}$  с толщиной  $\sim 4 \text{ \mu м}$ .

Полученные гетероструктуры имеют наиболее приемлемые параметры: напряжение холостого хода и ток короткого замыкания при температуре  $t_s = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Структуры  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ , полученные при  $t_s = 465 \text{ }^\circ\text{C}$ , имеют электрофизические характеристики, в частности вольтамперные характеристики, как у  $n-i-n$ - структур с длинной базой, где  $d/L = 14 - 55$  (толщина  $i$ -слоя,  $L$  – длина диффузии неосновных носителей тока).

С увеличением температуры  $t_s$  толщина слоя  $CdS_xTe_{1-x}$  возрастает, а выходные параметры гетероструктур  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$  ухудшаются. Поэтому в данной структуре исследования проведены при  $t_s = 400$  и  $465 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$  исследовали с помощью фотоэлектрического метода. Спектральное распределение фоточувствительности измерено в вентильном режиме на монохроматоре ЗМР-3 при комнатной температуре. Источником излучения служила ксеноновая лампа типа ДКСШ-1000 со световым потоком  $53000 \text{ лм}$ , яркостью до  $120 \text{ Мкд/м}^2$  с центральным световым пятном, работающим в режиме минимально допустимой мощности. Излучение отградуировано в абсолютных единицах при помощи термоэлемента с кварцевым окошком РТЭ-9. Лампа ДКСШ-1000 в УФ- и видимой областях имеет сплошной спектр, а в ближней ИК-области ( $800 - 820 \text{ нм}$ ) – мощные линии излучения. В этом методе большое значение имеет установление размеров входных и выходных щелей и разрешающей способности монохроматора, позволяющие корректно измерять параметры образца. Проведенная оценка показала [2], что ширина щели должна составлять  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Однако в эксперименте была установлена более широкая щель, чтобы обеспечить достаточную фоточувствительность исследуемого образца, сохраняя при этом возможность исследования тонких явлений. При этом разрешающая способность

монохроматора не превышает 3% в исследуемой области спектра.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Одним из важных вопросов является исследование состава твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$ . На рис. 1а и 1б показаны спектральные распределения фоточувствительности гетероструктур  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ , полученные для структур, выращенных при температурах подложки  $t_s = 400$  и  $465 \text{ }^\circ\text{C}$ . В спектральном распределении фоточувствительности между краями собственного поглощения  $CdS$  и  $CdTe$  для гетероструктуры  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ , полученной при температуре  $t_s = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдаются явные пики  $\lambda_{1\text{max}} = 0,735 \text{ мкм}$  и  $\lambda_{2\text{max}} = 0,930 \text{ мкм}$  (рис. 1а). В спектральном распределении фоточувствительности гетероструктуры  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ , полученной при

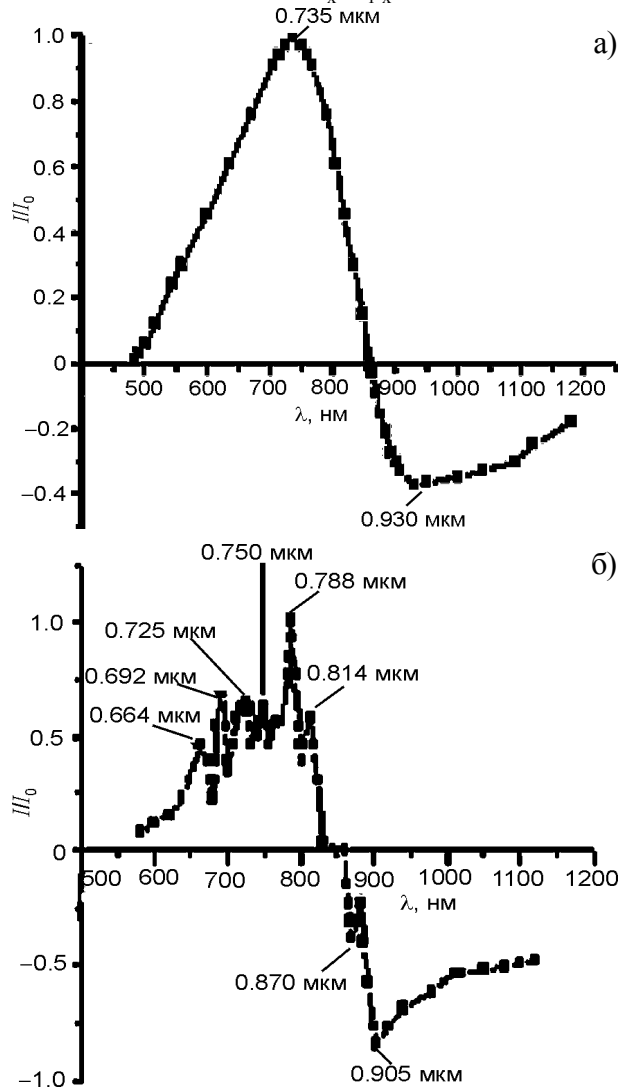


Рис. 1. Спектральное распределение фоточувствительности гетеропереходов  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ , выращенных при температуре  $t_s = 400$  (а) и  $465 \text{ }^\circ\text{C}$  (б).



температуре  $t_s = 465$  °С, имеются несколько пиков при  $\lambda_1^{\max} = 0,664$  мкм,  $\lambda_2^{\max} = 0,692$  мкм,  $\lambda_3^{\max} = 0,725$  мкм,  $\lambda_4^{\max} = 0,750$  мкм,  $\lambda_5^{\max} = 0,788$  мкм,  $\lambda_6^{\max} = 0,814$  мкм,  $\lambda_7^{\max} = 0,870$  мкм и  $\lambda_8^{\max} = 0,905$  мкм (рис. 1б).

Для обнаруженных пиков в спектральной зависимости распределения fotocувствительности определены соответствующие края фундаментального поглощения  $\lambda_{c.f.a}$  с помощью экстраполяции длинноволнового края максимумов fotocувствительности на ось  $\lambda$ . Используя значения краев фундаментального поглощения для обнаруженных пиков в спектре fotocувствительности, определены ширины запрещенных зон  $E_g$  твердых растворов (ТР), формируемых на гетерогранице  $n/Si-n/CdS_xTe_{1-x}$ .

На основе зависимости между составом ТР и шириной запрещенной зоны  $E_g(x)$  [3] определен состав ТР  $CdS_xTe_{1-x}$  для найденных значений  $E_g$ . Определение значения края фундаментального поглощения  $\lambda_{c.f.a}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g$ , состав  $x$  ТР для всех обнаруженных пиков на спектре fotocувствительности при  $t_s = 400$  и  $465$  °С приводятся в табл. 1. Значение постоянной кристаллической решетки  $a_0(x)$  для обнаруженных ТР  $CdS_xTe_{1-x}$ , которые оценены по эмпирической формуле  $a_0(x) [Å] = 0,6477 - 0,0657x$  [3], также приводятся в табл. 1.

Следует отметить, что при определении состава ТР  $CdS_xTe_{1-x}$  с  $E_g = 1,44$  эВ по эмпирической формуле  $E_g [эВ] = 1,74x^2 - 1,01x + 1,51$  [4] получается значение для  $x$  в виде двух положительных величин. Для других значений  $E_g$  ТР получается только одна

Таблица 1

Зависимость постоянной решетки  $a_0(x)$ , средней ширины запрещенной зоны  $E_g^{av}$ , а также края фундаментального поглощения  $\lambda_{c.f.a}$  твердого раствора  $CdS_xTe_{1-x}$

$\lambda_{\max}$ , нм	$\lambda_{c.f.a}$ , нм	$E_g$ , эВ	$x$	$a_0(x)$ , Å
664	680	1,82	0,8	5,95
692	718	1,73	0,75	5,98
725	755	1,64	0,69	6,02
750	780	1,59	0,65	6,05
788	802	1,546	0,61	6,13
814	830	1,53	0,56	6,158
735	858	1,44	0,5	6,192
			0,28	6,3174
870	881	1,407	0,45	6,2

положительная величина для  $x$ . По-этому в табл. 1 для ТР с  $E_g = 1,44$  эВ приводятся два значения состава, а для других  $E_g$  одно значение состава  $x$ .

ТР с составом  $x = 0,8$  более близок по составу к слоям CdS, а ТР с составом  $x = 0,28$  – к слоям CdTe. Оценка показывает, что величина  $a_0(x)$  для Si и ТР с составом  $x = 0,8$  отличаются на 8%, а  $a_0(x)$  для пленок CdS и ТР с  $x = 0,8$  отличаются всего на 2%.

Исследованы распределения химических элементов по поверхности полученных слоев. Анализы выполнены на микроаналитическом комплексе Jeol-JXA-8900 с помощью ЭДС LINK ISIS (энерго-дисперсионный спектрометр); погрешность  $\pm 2,0\%$ . Условия съемки:  $V = 20$  кВ,  $I = 10$  нА. Эталоны: самородные Cd, Te и Si, для S – синтетический FeS.

Результаты измерений и микрофотография приведены на рис. 2а) и б).

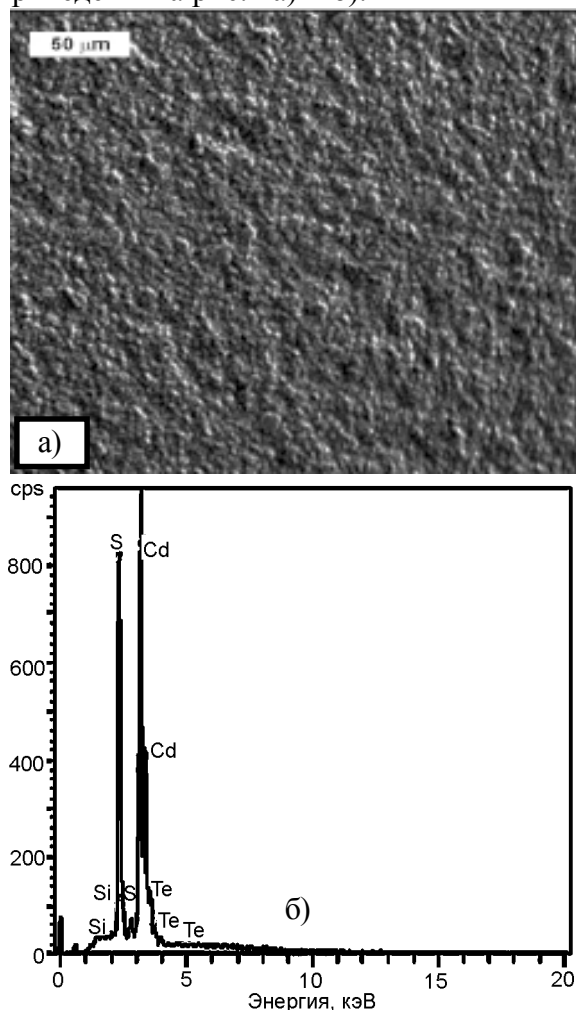


Рис. 2. Микроснимок с поверхности слоев а) и распределения химических элементов по поверхности слоев б).

Количественный анализ химических компонентов поверхности слоев ( $n/Si-CdS_xTe_{1-x}-n/CdS$ )

Elmt	Spect. type	Element %	Atomic %	Elmt	Spect. type	Element %	Atomic %	Elmt	Spect. type	Element %	Atomic %
SiK	ED	0.07*	0.20*	SiK	ED	0.07*	0.17*	SiK	ED	0.03*	0.09*
SK	ED	20.31	47.05	SK	ED	22.34	50.14	SK	ED	22.53	50.56
CdL	ED	78.62	49.33	CdL	ED	77.06	49.33	CdL	ED	76.74	49.14
TeL	ED	1.35	0.79	TeL	ED	0.64	0.36	TeL	ED	0.39	0.22
Total	–	100.35	100.00	Total	–	100.10	100.00	Total	–	99.69	100.00

Как видно из рис. 2б интенсивности вторичных электронных эмиссий элементов кадмия и сульфида выбитых с поверхности слоев, максимальные. Это означает, что поверхность пленок в основном состоит из сульфида кадмия. Следующий слой состоит из твердого раствора сульфида кадмия и теллурида кадмия далее слой теллурида кадмия и твердого раствора теллурида кадмия и кремния.

На рис. 3а) и б) приведены микроснимки, сделанные со скола слоев, а также зависимости распределения химических элементов от толщины слоев. Измерение проводилось по нескольким точкам. Результаты исследований зависимости химических элементов от толщины показывают, что во всех измеренных направлениях распределение химических элементов почти одинаковые и средний разброс не более ~5%. Из рис. 3б), также видно каков ход зависимостей слоев по толщине пленок. Самый верхний микроснимок соответствует кремниевой подложке. Следующие микроснимки показывают распределения химических элементов сульфида, кадмия и теллурида в слоях. Из рис. 3 также можно оценить соответствующие толщины каждого состава. Например, толщина сульфида кадмия примерно составляет одну треть толщины теллурида кадмия (бугорок третий микроснимок начиная с верхнего). Плато соответствует слою теллурида кадмия (снизу второй микроснимок с левой стороны после бугорка).

Из рис. 3б) также можно оценить примерную толщину твердых растворов (спады).

Анализ полученных результатов показывают, что между кремнием и теллуридом кадмия, а также теллуридом кадмия и сернистым кадмием образуется твердый раствор с толщиной примерно до 2 мкм и до 1 мкм

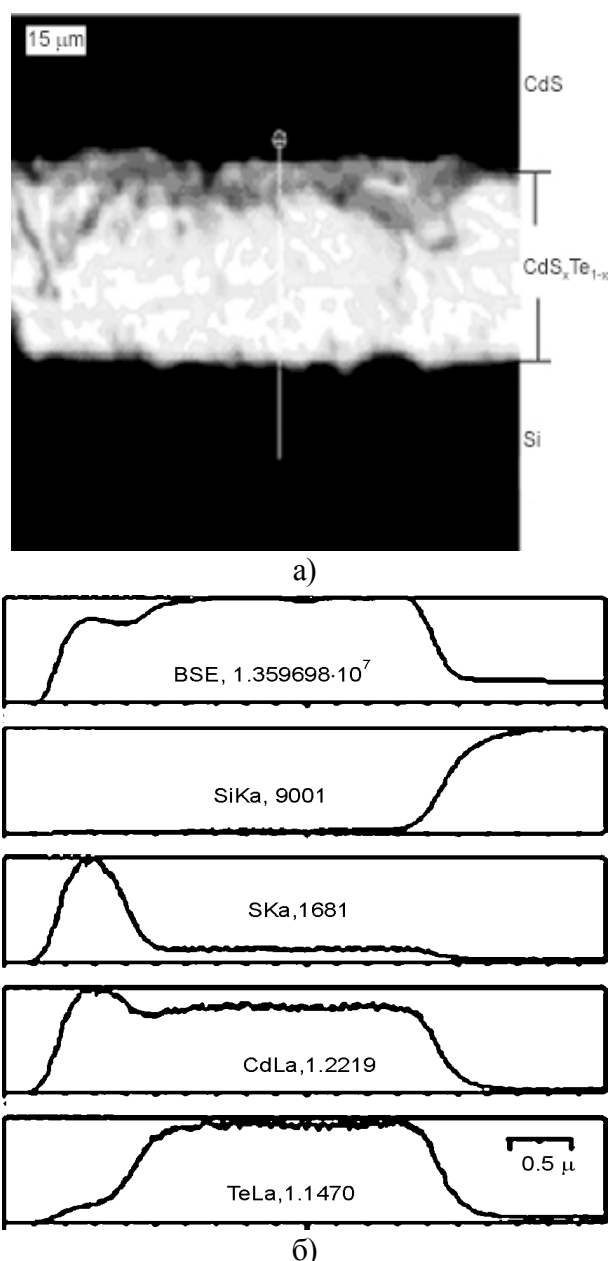


Рис. 3. Микроснимки, сделанные со скола слоев а) и ход зависимостей распределения химических элементов от толщины пленок б).

соответственно (рис. 3). По данным авторов [1], на основе соединений  $A^2B^6$  в системах  $A^2B^6$  образуются области твердых растворов

(области гомогенности), протяженность которых может быть значительно больше, чем у соединений  $A^3B^5$ . Составом твердых растворов на основе соединений  $A^2B^6$  можно управлять, задавая условия их получения или обработки. Физические и физико-химические свойства твердых растворов меняются с изменением состава, причем характер изменения может быть как линейным, так и более сложным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: МИСИС, 2003.
2. Лабораторные оптические приборы/ Под ред. А.А. Новицкого. – М.: Машиностроение, 1979. – 448 с.
3. Ohata K., Sarate J., Tanaka T.//Jpn. J. Appl. Phys. – 1973. – № 12. – С. 1641.
4. Bonnet D., Rabenhorst H.//Proc. Int. Conf. Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunction and Layer Structure. Hungary, Budapest, Akademiai Kiado. – 1971. – Vol. 1. – P. 119.

#### LITERATURA

1. Gorelik S.S., Dashevskij M.Ya. Materialovedenie poluprovodnikov i di'elektrikov. – М.: МИСИС, 2003.
2. Laboratornye opticheskie pribory/Pod red. A.A. Novickogo. – М.: Mashinostroenie, 1979. – 448 s.
3. Ohata K., Sarate J., Tanaka T.//Jpn. J. Appl. Phys. – 1973. – № 12. – S. 1641.
4. Bonnet D., Rabenhorst H.//Proc. Int. Conf. Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunction and Layer Structure. Hungary, Budapest, Akademiai Kiado. – 1971. – Vol. 1. – P. 119.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Si И Ge С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ

Н.Ю. Шарibaев

Наманганский инженерно-технологический институт  
Узбекистан

Поступила в редакцию 25.04.2013

С помощью модели разложения плотности состояния в ряд по  $GN(E_p, E_r, T)$ -функциям производной вероятности ионизации дискретных состояний по энергии исследована температурная зависимость ширины запрещенной зоны для Si и Ge. Результаты численных экспериментов указывают на то, что ширина запрещенной зоны для Si и Ge, если в запрещенной зоне отсутствуют энергетические уровни, при низких температурах шире чем значения, полученные в эксперименте: Si – 0.018 эВ, Ge – 0.008 эВ.

**Ключевые слова:** модель плотности состояний, ширина запрещенной зоны при низких температурах, температурная зависимость энергетического спектра.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ Si ТА Ge ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛІ

Н.Ю. Шарibaев

За допомогою моделі розкладання щільності стану в ряд по  $GN(E_p, E_r, T)$ -функціях похідної ймовірності іонізації дискретних станів за енергією досліджена температурна залежність ширини забороненої зони для Si і Ge. Результати числових експериментів вказують на те, що ширина забороненої зони для Si і Ge, якщо у забороненій зоні відсутні енергетичні рівні, за низьких температур ширша ніж значення, отримані в експерименті: Si – 0.018 eV, Ge – 0.008 eV.

**Ключові слова:** модель густини станів, ширина забороненої зони за низьких температур, температурна залежність енергетичного спектра.

### THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE BAND GAP OF Si AND Ge BY THE MODEL

N.Yu. Sharibaev

The model decomposition of the density of states in a series of  $GN(E_i, E_t, T)$ -derivative functions of discrete states of the ionization energy The temperature dependence of the band gap of Si and Ge. Numerical results indicate that the band gap of Si and Ge in the ideal case, if the band gap energy levels available at low temperatures greater than the experimental results: Si – 0.018 eV, Ge – 0.008 eV.

**Keywords:** band gap at low temperatures, the density of states of the model, the temperature dependence of the energy spectrum.

### ВВЕДЕНИЕ

В исследовании характеристик полупроводниковых материалов используются различные методы. Для исследования спектра плотности поверхностных состояний удачно использовалась модель разложения плотности состояния в ряд по  $GN(E_p, E_r, T)$ -функциям производной вероятности ионизации дискретных состояний по энергии [1 – 3]. Хорошее согласие при сравнении численных результатов с экспериментальными значениями позволяют считать, что модель пригодна для исследований температурной зависимости ширины запрещенной зоны полупроводников [4]. Использование в модели параметров полупроводников дает возможность исследовать

температурные зависимости ширины запрещенной зоны конкретных материалов [5]. Следовательно, модель можно применить для исследования температурной зависимости ширины запрещенной зоны конкретно для Si и Ge.

### МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Учитывая квадратичный закон дисперсии плотности состояний верны следующие соотношения [6]:

для зоны проводимости имеем

$$N(E) = N_{n_0} \sqrt{E - E_c}, \quad N_{n_0} = 4\pi (2m_n^*/h^2)^{3/2}, \quad (1)$$

аналогично для валентной зоны

$$N(E) = N_{p0} \sqrt{E_p - E}, \quad N_{p0} = 4\pi (2m_p^* / h^2)^{3/2}. \quad (2)$$

Аналогично теории некристаллических полупроводников [8, 9] для определения разрешенных и запрещенных энергетических зон, будем пользоваться понятием плотности состояний.

Учитывая приведенное выше, разложим  $N_s(E, T)$  в ряд по функциям  $GN(E_i, E, T)$ . Получим следующую модель температурной зависимости плотности состояний в виде ниже следующих соотношений [5]:

для зоны проводимости при  $E > E_c$ :

$$N_{sn}(E, T) = \sum_{i=1}^n N_{n0} \sqrt{E_i - E_c} GN(E_i, E, T) \Delta E, \quad (3)$$

для валентной зоны при  $E > E_v$ :

$$N_{sp}(E, T) = \sum_{i=1}^n N_{p0} \sqrt{E_p - E_i} GN(E_i, E, T) \Delta E. \quad (4)$$

Для определенного материала  $N_{n0}$  и  $N_{p0}$  являются конкретными, следовательно для исследования Si и Ge применяются соответствующие им значения  $N_{n0}$  и  $N_{p0}$ .

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Воспользуемся понятием ширины запрещенной зоны [7, 8]. Значения плотности состояний, соответствующих энергии краев запрещенной зоны  $E_c$  и  $E_v$  обозначим через  $N_k$ . Тогда энергетическое положение краев запрещенной зоны определяется решением следующих трансцендентных уравнений [6].

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_{sn}(E_i) GN(E_i, E, T) \Delta E &= N_k, \\ \sum_{i=1}^n N_{sp}(E_i) GN(E_i, E, T) \Delta E &= N_k, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Delta E = 1/n$ .

Решение уравнения (5) при заданной  $N_k$  определяет значения границы запрещенной зоны  $E_c(T)$  и  $E_v(T)$ , как функции температуры  $T$ .  $N_k$  является параметром задачи и определяется из эксперимента. Тогда ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  при заданной температуре определяется как разница значений  $E_c(T)$  и  $E_v(T)$

$$E_g(T) = E_c(T) - E_v(T). \quad (6)$$

Здесь  $E_c(T)$  – энергия дна зоны проводимости,  $E_v(T)$  – энергия потолка валентной зоны.

### ИССЛЕДОВАНИЕ Si И Ge

С помощью построенной модели, используя значения параметров Si и Ge [6], в работе проведены расчеты рис.1.

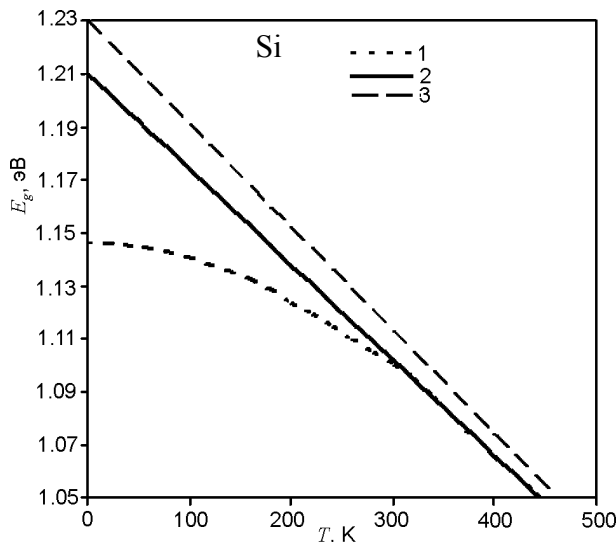


Рис. 1. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны Si.

Получены графики температурной зависимости ширины запрещенной зоны для Si (рис. 1) и для Ge (рис. 2) (на указанных рис. 1 и рис. 2 температурная зависимость представлена линией 3). В большинстве экспериментов получены кривые, аналогичные кривой 1. При температуре, превышающей 200 К наблюдается прямая линия, а при низких температурах появляется нелинейность. По ре-

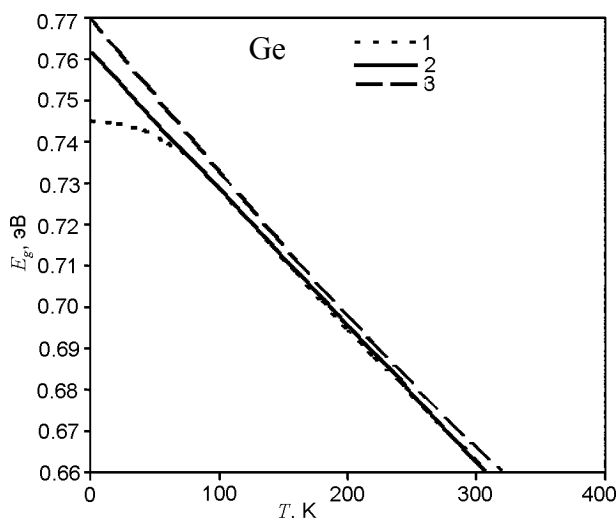


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны Ge.

зультатам численных исследований, указанный эффект может быть объяснен наличием дополнительных уровней в запрещенной зоне [4, 5]. При обработке экспериментальных данных обычно получают линию 2 для определения ширины запрещенной зоны в абсолютном нуле продолжением линии, полученной при высоких температурах. Опираясь на численный анализ полученных спектров можно сделать вывод, что ширина запрещенной зоны Si и Ge в идеальном случае, при абсолютном нуле, шире чем в результатах, полученных при обработке экспериментальных данных. Определенные значения ширины запрещенной зоны для Si составляют 0.018 эВ, а для Ge – 0.008 эВ.

### ВЫВОДЫ

В результате исследований температурной зависимости ширины запрещенной зоны для Si и Ge установлено что, при низких температурах полученные экспериментальные данные и численные значение модели хорошо согласуются при наличии дискретных уровней в запрещенной зоне. Если считать что, материал идеально чистый, без энергетических уровней в запрещенной зоне, то картина меняется. Так как ширина запрещенной зоны для Si и Ge при низких температурах отклоняется от линейности и в этом есть доля наличием дискретных уровней, то можно сделать вывод, что идеальная ширина запрещенной зоны полупроводниковых материалов при низких температурах шире чем значения, полученные в эксперименте.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//ФИП. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 53-58.
2. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//ФТП. – 2011. – Т. 45, Вып. 2. – С. 178-182.
3. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//Поверхность. – 2012. – № 9. – С. 13-17.
4. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.//ФИП. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 221-225.
5. Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю., Эркабоев У.И./ФИП. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308-312.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 392 с.
7. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
8. Бонч-Бруевич В.Б., и др. Электронная теория некристаллических полупроводников. – М.: Наука, 1981. – 384 с.

### LITERATURA

1. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//FIP. – 2010. – Т. 8, № 1. – S. 53-58.
2. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//FTP. – 2011. – Т. 45, Vyp. 2. – S. 178-182.
3. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//Poverhnost'. – 2012. – № 9. – S. 13-17.
4. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu.//FIP. – 2012. – Т. 10, № 2. – S. 221-225.
5. Gulyamov G., Sharibaev N.Yu., 'Erkaboev U.I.// FIP. – 2012. – Т. 10, № 4. – S. 308-312.
6. Shalimova K.V. Fizika poluprovodnikov. – М.: 'Energoatomizdat, 1985. – 392 s.
7. Mott N., Devis 'E. 'Elektronnyye processy v nekrystallicheskih veschestvah. Т. 1. – М.: Mir, 1982. – 664 s.
8. Bonch-Bruevich V.B., i dr. 'Elektronnaya teoriya nekrystallicheskih poluprovodnikov. – М.: Nauka, 1981. – 384 s.

**ТЕРМООКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ****Н.Н. Пилипенко, А.А. Дробышевская, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, И.Г. Танцюра***Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,**Украина*

Поступила в редакцию 24.05.2013

Приведены результаты исследований влияния температуры воздушно-термического оксидирования на процесс образования металлооксидной пленки на поверхности циркониевых материалов. Проанализированы изменения микроморфологии, структуры и свойств термооксидных покрытий на цирконии и сплаве Zr1%Nb при различных температурах обработки. Определена кинетика образования покрытий при 500 – 800 °С в течение времени до 10 ч.

**Ключевые слова:** цирконий, циркониевый сплав, окисление, коррозия, свойства, структура.

**ТЕРМООКСИДНІ ПОКРИТТЯ НА ЦИРКОНІЄВИХ МАТЕРІАЛАХ****М.М. Пилипенко, А.О. Дробишевська, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, І.Г. Танцюра**

Приведено результати досліджень впливу температури повітряно-термічного оксидування на процес утворення металооксидної плівки на поверхні цирконієвих матеріалів. Проаналізовано зміни микроморфології, структури та властивостей термооксидних покриттів на цирконії та сплаві Zr1%Nb при різних температурах обробки. Визначено кінетику утворення покриттів при 500 – 800 °С протягом часу до 10 г.

**Ключові слова:** цирконій, цирконієвий сплав, окислення, корозія, властивості, структура.

**THERMAL OXIDE COATINGS ON THE ZIRCONIUM MATERIALS****M.M. Pylypenko, A.A. Drobyshevskaya, R.V. Azhazha, Yu.S. Stadnik, I.G. Tantsyura**

The results of the effect of air-thermal oxidation temperature on the metal oxide film formation on the surface of the zirconium material are given. The changes of the micromorphology, structure and properties of thermal oxide coatings on the zirconium and alloy Zr1%Nb at different temperatures treatment are analyzed. The kinetics of coatings formation at 500 – 800 °C for up to 10 h is defined.

**Keywords:** zirconium, zirconium alloy, oxidation, corrosion, properties, structure.

**ВВЕДЕНИЕ**

Цирконий и его сплавы благодаря своим свойствам находят широкое применение в различных сферах науки и техники. [1 – 6]. Основное применение циркония – в атомной энергетике в связи с малым сечением захвата нейтронов, высокой радиационной и коррозионной стойкостью и механической прочностью при высоких температурах. Кроме атомной энергетике, металлический цирконий широко применяется в качестве конструкционного материала в химическом машиностроении вследствие высокой коррозионной стойкости в кислотах и водных средах. Цирконий инертен в биологических средах, и это свойство позволяет использовать его в медицине в качестве имплантатов в стоматологии и травматологии, для изготовления хирургического инструментария.

В процессе эксплуатации поверхностный слой различных изделий подвергается сильному механическому, тепловому и химичес-

кому воздействию. Потеря работоспособности в большинстве случаев происходит в результате повреждения их поверхности вследствие износа, коррозии, эрозии и т.п. Значительный ресурс повышения эффективности работы различных конструкций заключен в материале, из которого изготавливают детали. Для увеличения ресурса работы изделий зачастую не требуется повышение их объемных свойств, так как для улучшения механических и физико-химических свойств достаточно поверхностного упрочнения материала за счет создания защитных барьерных покрытий. Применение таких покрытий обуславливает долговечную работоспособность изготавливаемых деталей.

Известно, что с помощью процессов газотермического оксидирования металлов и сплавов в различных реакционных средах (воздух, перегретый водяной пар, смеси инертных и окислительных газов) возможно получение металлооксидных покрытий с высо-



кими функциональными свойствами. Чтобы обладать защитными свойствами, оксидная пленка должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой, химически инертной к агрессивной среде, иметь высокие твердость, износостойкость, адгезию к металлу.

Целью работы является исследование влияния воздушно-термического оксидирования в области температур 500 – 800 °С на кинетику окисления, поверхностную структуру и механические свойства металлооксидных покрытий, формируемых на образцах циркония и сплава Zr1%Nb.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методами горячейковки и прокатки были приготовлены образцы циркония и сплава Zr1%Nb в виде пластин размерами 15×15×1 мм и прутков диаметрами 40, 50, 55 мм, длиной 250 – 300 мм. Исходным материалом для изготовления образцов являлись слитки циркония и сплава Zr1%Nb. Химический состав слитков сплава представлен в табл. 1. Контроль слитков на наличие внутренних дефектов проводился ультразвуковым методом при помощи прибора марки УД-270 с набором излучателей, который позволяет фиксировать дефекты величиной от 100 мкм.

Для получения защитного оксидного покрытия подготовленные образцы подвергались воздушно-термическому оксидированию в лабораторной электропечи сопротивления при температурах 500 – 800 °С со взвешиванием в начале и в конце испытаний на микроаналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,5 мг, после чего были исследованы их механические и коррозионные свойства. Время выдержки образцов в указанном диапазоне температур составляло от нескольких минут до 10 ч. Параметрами оценки коррозионных свойств образцов являлись: характеристика внешнего вида (сплошность,

однородность цвета оксидных плёнок) и скорость коррозии, определяемая привесом образца на единице поверхности за период испытаний.

Поверхностная структура получаемых покрытий и их элементный состав исследовались на растровом автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Микроструктура образцов исследовалась стандартным металлографическим методом на оптическом микроскопе ММР-4. Измерения микротвердости осуществлялись на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г, твёрдость по Бринеллю (НВ) определялась при нагрузке 1000 кг на приборе ТШ-2.

Для измерения параметров шероховатости поверхности образцов использовался переносной профилометр-профилограф TR200 производства компании Time Group Inc, с помощью которого определяли величину  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля поверхности в соответствии с международным стандартом ISO 4287.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, у металлов и сплавов морфология, состав и структура определяют износостойкость и коррозионную стойкость, предел выносливости и жаростойкость. Поэтому были проведены электрономикроскопические исследования на окисленных образцах и рассмотрены закономерности формирования рельефа и структуры чистого циркония и циркониевого сплава Zr1%Nb в результате теплового влияния.

На рис. 1 приведены изображения поверхности образцов чистого циркония и сплава Zr1%Nb после окисления при разных температурах и длительности изотермической выдержки 8 ч. Видно, что имеют место морфологические изменения.

Таблица 1

Содержание примесей в циркониевых слитках, мас.%

Элемент	N	C	O	Fe	Si	Ni	Ti	Al	Ca	Cr	Mn	Hf	Nb	Содержание Zr с Nb, не менее
мас.%	0,006	0,016	0,14	0,03	0,01	0,01	0,001	0,003	0,03	0,001	0,0005	0,024	1,0	99,7

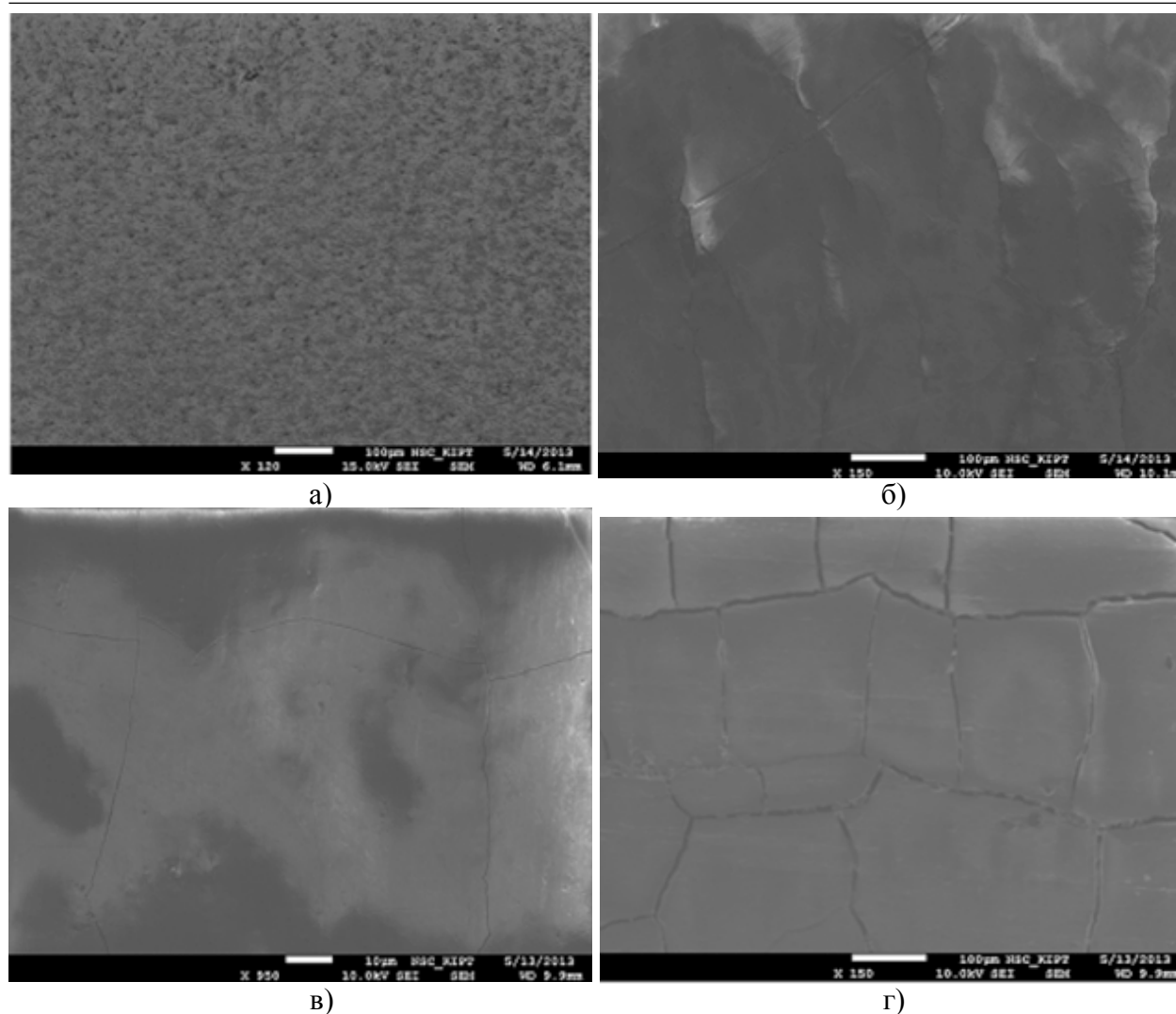


Рис. 1. Морфология поверхности сплава Zr1%Nb (а,б) и чистого Zr (в, г) после окисления в течение 8 ч при 600 °С (а), 700 °С (в) и 800 °С (б, г).

На образцах из сплава Zr1%Nb, прошедших отжиг в воздушной среде при 500 °С, наблюдается структура, характерная для деформированного материала. После окисления при 600 °С появилась сплошная оксидная плёнка черного цвета, трещины не обнаружены (рис. 1а). Такое морфологическое строение покрытия свидетельствует о хорошем качестве образца. При 700 °С толщина оксидной плёнки увеличивается, появляются небольшие растрескивания и белёсый слой. А при 800 °С образуется неоднородная структура, с некоторым разделением на фрагменты (рис. 1б).

Образцы чистого циркония после оксидирования при 500 °С покрыты глянцевой плёнкой однородной структуры. Увеличение температуры отжига до 600 °С существенного изменения во внешний и структурный вид не внесло, каких-либо дефектов в оксидных плёнках или их отслаивания не отмечено.

Кроме того, сравнительный анализ показал, что пластины циркония и сплава Zr1%Nb после окисления при 600 °С практически идентичны, существенного различия по внешнему виду между образцами из сплава Zr1%Nb и из чистого циркония не обнаружено, плёнки в этой области температур прочно сцеплены с поверхностью образцов. На пластинах, отожженных при 700 °С, хорошо заметен такой же белёсый слой, как и у пластин Zr1%Nb при 700 °С, а в оксидном слое едва заметны трещины (рис. 1в). И при 800 °С на образцах формируется белая оксидная пленка, видны трещины уже с чёткими границами (рис. 1г). Очевидно, что покрытие с такими морфологическими характеристиками не может обеспечить эффективной защиты поверхности.

Результаты испытаний показали, что структура оксидного слоя во многом опре-

деляется температурой и продолжительностью процесса [7]. Также существенно влияет химический состав. От состава оксидных пленок зависят их механические и, соответственно, защитные свойства, поскольку плотная сплошная оксидная пленка может защитить металл от дальнейшего окисления. При исследовании процесса окисления было обнаружено, что для чистого циркония и циркония, легированного ниобием, температура начала растрескивания оксидной пленки разная. После отжига при 500 – 600 °С все образцы покрыты сплошной глянцевой пленкой, в то время как при 800 °С для сплава Zr1%Nb образуется неоднородная структура, с некоторым разделением на фрагменты, а для чистого циркония отчетливо заметны трещины вследствие образования меньшего количества тетрагональной фазы в оксидном слое (см. рис. 1). Из-за низкой объемной доли тетрагонального оксида вязкость разрушения оксидного слоя становится значительно ниже, оксидный слой восприимчив к микротрещинам, теряет свою прилегающую защитную структуру [8]. В структуре сплава Zr1%Nb после окисления наблюдается присутствие значительного количества светлой, то есть тетрагональной фазы, поэтому образование микротрещин в слое оксида происходит не так интенсивно, как в случае чистого циркония.

При комплексном исследовании функциональных оксидных покрытий на циркониевых материалах было установлено влияние температуры воздушно-термического оксидирования на морфологию и состав модифицированных поверхностей. Так при температуре до 600 °С на поверхности циркония и его сплава образуется прочная черная оксидная пленка однородной структуры. Дальнейшее увеличение температуры до 800 °С приводит к повышению содержания кислорода и росту оксидной пленки, при этом происходит образование трещин и ее разрушение. Объем оксидной пленки в 1,5 раза превышает объем окисленного металла, что приводит к возникновению внутренних напряжений, которые увеличиваются с ростом толщины пленки и могут вызвать ее разрушение [9]. В оксидной пленке возникают напряжения сжатия, а в металле – растяжения. Поэтому с

увеличением толщины оксидной пленки наблюдается резкое изменение коррозионной стойкости. Длительные времена окисления и более высокие температуры окисления нарушают целостность покрытия, образуется белая осыпающаяся оксидная пленка.

Минимальная толщина пленки, необходимая для защиты металла и стабилизации процесса коррозии, зависит от многих факторов: температуры, химического состава и структуры, способа изготовления и подготовки поверхности образца и др. Исследования кинетики окисления циркониевых материалов, которая определялась методом периодического взвешивания образцов, показали, что с повышением времени выдержки прирост массы образцов увеличивается и значительно зависит от температуры.

На рис. 2 приведены результаты этих исследований, представлена зависимость прироста массы образцов сплава Zr1%Nb при окислении от продолжительности отжига при определенных температурах.

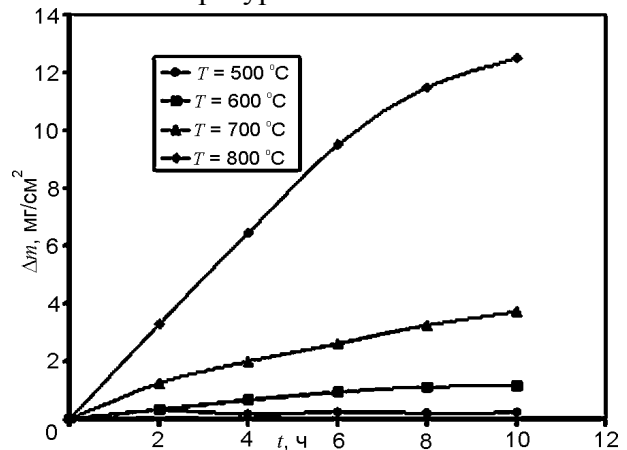


Рис. 2. Увеличение массы образца Zr1%Nb при воздушно-термическом оксидировании в зависимости от времени при различных температурах.

Видно, что скорость окисления циркониевого сплава непрерывно возрастает по мере увеличения толщины образующейся пленки, наибольшая интенсивность прироста массы образцов происходит при температуре 800 °С, что отражено в табл. 2.

Анализ кинетических кривых процесса коррозии показал, что рост оксидной пленки в изотермических условиях в интервале температур 500 – 700 °С описывается параболической или кубической зависимостью “привес-время”, что говорит об эффективном защит-

Таблица 2  
Содержание кислорода, привес ( $\Delta m$ ), шероховатость ( $R_a$ ) и микротвердость ( $H_{\mu}$ ) покрытий, сформированных на циркониевых образцах

Значения	Образцы					
	Zr			Zr1%Nb		
$T, ^\circ\text{C}$	600	700	800	600	700	800
$t, \text{ч}$	8	10	8	8	10	8
$\text{O}_2, \text{мас.}\%$	22,7	26,2	32	23,13	24,5	26,17
$\Delta m, \text{мг}$	4,1	43,9	62,9	4,4	15,95	51,7
$R_a, \text{мкм}$	0,072	0,270	1,981	0,100	0,632	1,848
$H_{\mu}, \text{МПа}$	3720	7340	7880	5190	8240	8350

ном действии образующихся оксидных пленок. В соответствии с параболическим законом скорость процесса окисления обратно пропорциональна толщине оксидной пленки. Этот закон соблюдается, когда на поверхности металла при его окислении образуется пленка, обладающая защитными свойствами, т.е. сплошная и непористая.

Результаты проведенных исследований образующихся на поверхности циркониевых образцов оксидных пленок показали, что процесс роста толщины оксидного покрытия зависит от времени выдержки и температуры нагрева. Толщина оксидного покрытия, сформированного при 600 °С, составляет 2 – 7 мкм, параметр шероховатости  $R_a$  не более 0,1 мкм. При испытании циркониевых материалов в более тяжелых условиях (повышенная температура) образуется более толстая оксидная пленка, шероховатость увеличивается (см. табл. 2).

Значение величины твердости по Бринеллю увеличивается с 2500 МПа для исходных образцов сплава Zr1%Nb до 2770 МПа для всех образцов после окисления. Значения микротвердости образцов после окисления при различных температурах нагрева и временах отжига значительно отличаются. Результаты измерений показывают, что с повышением температуры значение микротвердости увеличивается. Например, микротвердость циркониевых прутков, нагретых при 500 °С в течение 5 ч, составляла 2970 МПа, при 600 °С в течение 3 ч – 3830 МПа, при 700 °С в течение 1 ч возрастает более чем в 2 раза и достигает 6420 МПа. Микротвердость исходных образцов составляла 2360 МПа.

Значения микротвердости для циркониевых пластин, а также результаты определения количества кислорода, привеса и шероховатости образцов, представлены в табл. 2.

Следует отметить, что, несмотря на то, что коррозия является деструктивным процессом, формирование плотных оксидных пленок на поверхности циркониевых материалов может приводить к позитивным эффектам за счет создания защитного барьера на пути дальнейшей деградации материала.

Таким образом, выбор оптимальных значений температуры и времени окисления позволяет создать на поверхности циркониевых материалов плотные оксидные покрытия. Защитная оксидная пленка определенной толщины и совершенной структуры (без трещин, пор) на поверхности циркония и сплава Zr1%Nb препятствует дальнейшему проникновению коррозионной среды в более глубокие слои и потому предохраняет металл от дальнейшей деградации.

## ВЫВОДЫ

Показано, что воздушно-термическое оксидирование циркония и сплава Zr1%Nb при температурах выше 500 °С приводит к образованию на их поверхности металлооксидных покрытий. Процесс роста толщины оксидного покрытия на циркониевых образцах зависит от времени выдержки и температуры окисления. Кинетика процесса образования покрытий определяется параболическим или кубическим законом.

Исследовано влияние температуры воздушно-термического оксидирования на микроморфологию, структуру и состав модифи-

цированных поверхностей. Установлено, что при температуре 500–600° С образуются покрытия, характеризующиеся высокой прочностью и плотностью. Повышение температуры оксидирования до 700° С и выше приводит к образованию и росту микропор и трещин в структуре покрытий на циркониевых материалах, а, следовательно, к снижению их защитных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошников Ю.Г., Шерепо К.М. и др. Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии// Ортопедия, травматология и протезирование. – 1993. – № 1. – С. 31-33.
2. Шиков А.К., Никулин А.Д., Никулина А.В. и др. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них//Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 5-14.
3. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
4. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 453 с.
5. Неклюдов И.М. Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины. Прогресивні технології: В 2-х т. – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 1. – С. 277-295.
6. Ластман Б., Керзе Ф. Металлургия циркония. Пер. с англ., под ред. Г.А. Меерсона и Ю.В. Гагаринского. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 219 с.
7. Пилипенко Н.Н., Ажажа Р.В., Танцюра И.Г., Ковтеба Д.В., Стадник Ю.С. Влияние температуры на процесс образования оксидной пленки на поверхности сплава Zr1%Nb//Материалы Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – 2012. – С. 241.
8. Пилипенко Н.Н. Влияние фтора на восприимчивость сплавов Zr-Nb к высокотемператур-

ному окислению//ВАНТ. Серия: “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. – 2011. – № 6 (76). – С. 18-23.

9. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. – М.: Атомиздат, 1967. – 260 с.

#### LITERATURA

1. Shaposhnikov Yu.G, Sherepo K.M. i dr. Cirkonij dlya ‘eksplantatov v travmatologii i ortopedii// Ortopediya, travmatologiya i protezirovanie. – 1993. – № 1. – S. 31-33.
2. Shikov A.K., Nikulin A.D., Nikulina A.V. i dr. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva cirkoniya i ego splavov i izdelij iz nih//Fizika i himiya obrabotki materialov. – 2001. – № 6. – S. 5-14.
3. Duglas D. Metallovedenie cirkoniya. – M.: Atomizdat, 1975. - 360 s.
4. Zajmovskij A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.G. Cirkonievye splavy v atomnoj ‘energetike. – M.: ‘Energoatomizdat, 1994. – 453 s.
5. Neklyudov I.M. Problemy rabotosposobnosti materialov osnovnogo oborudovaniya A‘ES Ukrainy. Progresivni tehnologii: V 2-h t. – K.: Akademperiodika, 2003. – T. 1. – S. 277-295.
6. Lastman B., Kerze F. Metallurgiya cirkoniya/ Per. s angl., pod red. G.A. Meersona i Yu.V. Gagarinskogo. – M.: Izd-vo inostr. lit., 1959.–219 s.
7. Pilipenko N.N., Azhazha R.V., Tancyura I.G., Kovteba D.V., Stadnik Yu.S. Vliyanie temperatury na process obrazovaniya oksidnoj plenki na poverhnosti splava Zr1%Nb//Materialy Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh yavlenij i radiacionnomu materialovedeniyu. – 2012. – S. 241.
8. Pilipenko N.N. Vliyanie ftora na vospriimchivost’ splavov Zr-Nb k vysokotemperaturnomu okisleniyu//VANT. Seriya: “Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki”. – 2011. – №6 (76). – S. 18-23.
9. Parfenov B.G., Gerasimov V.V., Venediktova G.I. Korroziya cirkoniya i ego splavov. – M.: Atomizdat, 1967. – 260 s.

## ВПЛИВ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНАМИ ГЕЛІЮ НА ФОРМУ ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ У ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ МОНОКРИСТАЛІВ ГГГ

І.П. Яремій, У.О. Томин, М.М. Уманців, В.І. Кравець

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (Івано-Франківськ)  
Україна*

Надійшла до редакції 05.04.2013

Досліджено трансформацію кристалічної ґратки в іонно-імплантованих шарах монокристалів галій-гадолінієвого гранату. Встановлено, що у площині пластин монокристалів ГГГ при імплантації іонами  $\text{He}^+$  деформація кристалічної ґратки в імплантованому шарі відбувається тільки у перпендикулярному до площини пластин напрямку, а елементарна комірка понижує свою симетрію з кубічної до ромбоєдричної.

**Ключові слова:** профіль деформації, іонна імплантатія, гадоліній-галієвий гранат, елементарна комірка.

## ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА ФОРМУ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГГГ

И.П. Яремий, У.А. Томин, М.М. Уманцев, В.И. Кравець

Исследовано трансформацію кристаллической решетки в ионно-имплантированных слоях монокристаллов галлий-гадолиниевый граната. Установлено, что в результате имплантации ионами  $\text{He}^+$  деформация кристаллической решетки в имплантированном слое монокристаллов галлий-гадолиниевый граната происходит только в перпендикулярном к плоскости пластин направлении, а элементарная ячейка снижает свою симметрию с кубической к ромбоэдрической.

**Ключевые слова:** профиль деформации, ионная имплантация, гадолиний-галлиевый гранат, элементарная ячейка.

## EFFECT OF IMPLANTATION BY HELIUM IONS ON THE SHAPE OF THE UNIT CELL IN THE SUBSURFACE LAYERS OF GGG SINGLE CRYSTALS

I.P. Yaremiy, U.O. Tomyn, M.M. Umantsiv, V.I. Kravets

The transformation of the crystal lattice in ion-implanted layers of gadolinium gallium garnet single crystals was investigated. It was determined that the deformation of the crystal lattice in the implanted layer as a result of implantation by  $\text{He}^+$  ions occurs only in the perpendicular to the plane of plates direction, and unit cell reduces its symmetry from cubic to rhombohedral.

**Keywords:** deformation profile, ion implantation, gadolinium gallium garnet, unit cell.

### ВСТУП

Для виготовлення сучасних мікроелектронних і оптоелектронних пристроїв, в яких використовуються гетероструктури, надзвичайно важливим є наявність точних даних про атомну концентрацію легуючих елементів, їх розподіл та створені ними напруження в ґратці. Так, наприклад, деформація ґратки пластин монокристалів ГГГ впливає на показник заломлення хвильового шару і є важливим чинником при виготовленні елементів на їх основі [1, 2]. Одним з найпоширеніших методів цілеспрямованої модифікації приповерхневих шарів монокристалів є іонна імплантатія, основними позитивними характеристиками якої є можливості точного контролю кількості введених атомів, використання для

будь-яких комбінацій іон-мішень, а також можливість керування розподілом по глибині іонів-імплантатів, зміщених іонів матриці, механічних напруг та деформації [3].

Метою даної роботи було вивчення деформацій, які виникають в приповерхневих шарах монокристалів галій гадолінієвого гранату після їх імплантації іонами  $\text{He}^+$ .

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Пластини монокристалів гадоліній-галієвого гранату ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) вирощувалися методом Чохральського. Післяростова обробка включала механічну шлі-фовку, механічну, хіміко-механічну та хімічну поліровки; поверхня підкладок відповідала 14 класу чистоти. Імплантатія проводилася на установці МРВ-202 фір-

ми "Balzers" в режимі, що виключає каналювання (під кутом  $\sim 7^\circ$  від нормалі до поверхні зразка). Щоб звести до мінімуму ефект самовідпалу густина іонного струму під час імплантації не перевищувала  $0,2 \text{ мкА/см}^2$ .

X-променеві дифрактометричні дослідження здійснювалися в бездисперсійній двокристалній схемі в геометрії Брега в  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3. В якості монохроматора використовувався досконалий монокристал ГГГ з площиною зрізу (111). Міжплощинна відстань визначалася методом Бонда.

З експериментально одержаних кривих дифракційного відбивання (КДВ) розраховувалися профілі відносної деформації  $\Delta d/d(z)$ . Дані розрахунки проводилися шляхом моделювання поширення X-променів в неідеальному кристалі засобами динамічної теорії розсіяння X-променів у формі рівнянь Такагі [4, 5]. У зв'язку з тим, що при іонній імплантації у приповерхневому шарі міжплощинна відстань не є сталою по глибині величиною, весь порушений шар розділявся на підшари, в межах яких вона вважалася незмінною. Амплітуда інтенсивності дифрагованої хвилі обчислювалася за допомогою рекурентних співвідношень, одержаних для випадку бікристалу, при цьому для кожного наступного підшару використовувалася амплітуда інтенсивності дифрагованої хвилі від всіх нижчезалегаючих підшарів.

### АНАЛІЗ НАПРУЖЕНОГО СТАНУ ІОННО-ІМПЛАНТОВАНИХ ШАРІВ ГГГ ЗА ДОПОМОГОЮ КАРТ ОБЕРНЕНОГО ПРОСТОРУ

Якщо зміну відносної деформації по товщині монокристалу ГГГ можна отримати із КДВ для симетричних (444) і (888) відбивань, то зміну міжплощинної відстані в площині пластини (визначає напружений стан шаруватої структури) через відсутність достатньої точності досить складно визначити навіть із асиметричних відбивань.

При імплантації кристалічна ґратка може спотворюватись як у нормальному до поверхні напрямку, так і в паралельній до поверхні площині. У випадку однакового у всіх напрямках спотворення відхилення дифрагованого променя від брегівського напрямку для будь-якої відбиваючої площини в недеформованій частині кристалу задається умовою

$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} \text{tg}\Theta_B$ , де  $\Delta d/d$  – відносна зміна міжплощинної відстані. Форма елементарної комірки при цьому не змінюється. В іншому крайньому випадку, коли деформація відбувається тільки в нормальному до поверхні напрямку, змінюються не тільки відстані між сусідніми відбиваючими площинами, але й кут нахилу непаралельних до поверхні площин, що призводить до зміни кутового відхилення дифрагованого променя:

$$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} (\text{tg}\Theta_B \pm \text{tg}\psi),$$

де  $\psi = \Theta_B - \Theta_{\text{in}}$ ,  $\Delta d/d$  – відносна зміна міжплощинної відстані косої площини,  $\Theta_{\text{in}}$  – кут ковзання падаючого променя. При цьому елементарна комірка для кристала кубічної сингонії із площиною зрізу (111) з кубічної перетворюється в ромбоєдричну із змінними по глибині сталою ґратки та кутом при вершині ромбоєдра. У більш загальному випадку, коли і нормальна  $\Delta d^\perp/d$ , і тангенціальна  $\Delta d^\parallel/d$  складові деформації залежать від глибини, кутове відхилення

$$\Delta\Theta = -\left(\frac{\Delta d^\perp}{d} + \frac{\Delta d^\parallel}{d} \frac{\text{tg}\Psi}{\cos\Psi}\right) \text{tg}\Theta_B \pm \left(\frac{\Delta d^\perp}{d} - \frac{\Delta d^\parallel}{d}\right) \text{tg}\Psi.$$

Звичайно, для симетричної зйомки при обчисленні профілю деформації не має значення, чи елементарна комірка розширюється в боки, однак і інформацію про таке розширення одержати неможливо. Що ж до асиметричної зйомки, то виникає проблема: котрий з трьох вище вказаних випадків реалізується у досліджуваному матеріалі, оскільки від цього залежить спосіб обчислення профілю деформації.

Для одержання необхідної інформації виконувалися детальні вимірювання карт оберненого простору (КОП), які зображають розподіл розсіяної зразком інтенсивності як функцію координат в оберненому просторі.

Картографія оберненого простору застосовується для збільшення точності і розширення області використання високороздільної X-променевої дифрактометрії (дослідження ступеня релаксації та вимірювання розподілу напруг у шаруватих структурах, встановлення вкладу мозаїчності структури кристалу, гра-



дієнта механічних напруг і дифузного розсіяння у фізичне уширення дифракційних ліній і т.п. [6 – 8]). Для отримання карт оберненого простору використовувалася позиційно-чутливий детектор. При розташуванні даного детектора перпендикулярно напрямку дифрагованої хвилі, в оберненому просторі відразу реструється сектор сфери Евальда (комбінація  $\omega/2\theta$ - та  $\omega$ -сканування), який зазвичай розглядають у системі осей  $q_y, q_x$  – відповідно по нормалі і вздовж поверхні кристалічної пластини. Варто зауважити, що в симетричній геометрії Брега КОП не несуть якої-небудь нової інформації, в порівнянні з їх перерізами (кривими  $\omega$ - і  $\omega/2\theta$ -сканування) [9]. Релаксація шаруватих структур фіксується на картах розподілу інтенсивності навколо вузлів оберненої ґратки, що відповідають асиметричним брегівським відбиванням [10], для яких вектор дифракції становить деякий кут з нормаллю. Якщо на розподілі інтенсивності центри, що відповідають двом сусіднім шарам або шару і підкладці, розташовані на нормалі (вздовж осі  $q_y$ ), то між ними не відбулося релаксації і гетерограниця когерентна, якщо ні, – то це вказує на релаксацію. Релаксація буде повною, якщо вузли лежать вздовж напрямку вектора оберненої ґратки.

На рис. 1 представлені карти оберненого простору імпантованих іонами  $\text{He}^+$  монокристалів ГТТ. Карти для дози  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наведені в роботі [9]. Із даних карт можна зробити висновок, що, незважаючи на значну зміну міжплощинної відстані в перпендикулярному до площини пластини напрямі (до 2,5%), міжплощинна відстань вздовж площини імпантованого шару практично залишається незмінною.

Таким чином, стан іонно-імпантованих шарів монокристалів ГТТ у площині пластини є повністю напруженим.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТРАНСФОРМАЦІЇ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ ПРИ ІОННІЙ ІМПАНТАЦІЇ МЕТОДАМИ ВИСОКОРОЗДІЛЬНОЇ Х-ПРОМЕНЕВОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

Повну інформацію про параметри ґратки в іонно-імпантованих шарах монокристалів можна отримати з аналізу КДВ від ряду асиметричних рефлексів [10 – 12].

Як вже було сказано, деформація приповерхневих іонно-імпантованих шарів моно-

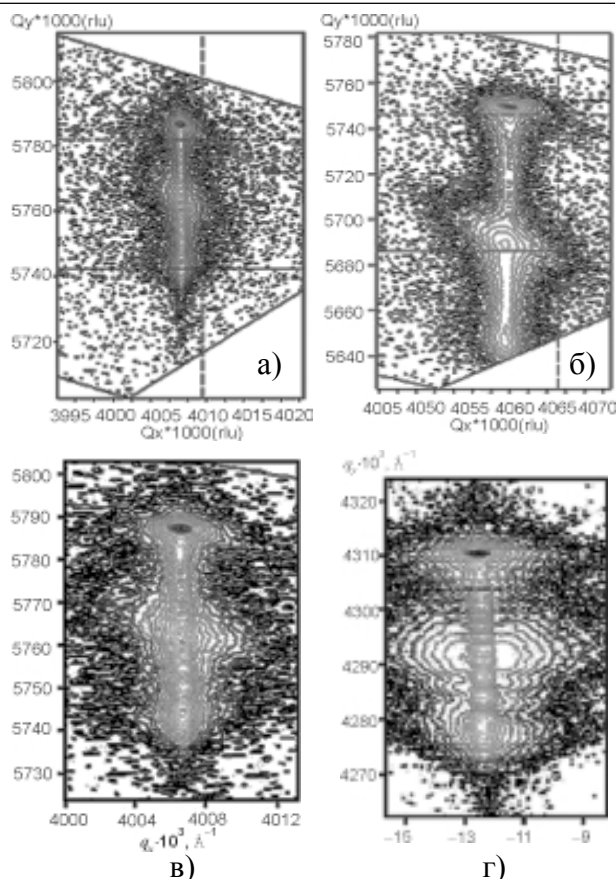


Рис. 1. Карти оберненого простору для імпантованих іонами  $\text{He}^+$  монокристалів ГТТ: а), б), в) – поблизу вузла (880) з дозою опромінення  $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  та  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  відповідно; г) – поблизу вузла (444),  $D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

кристалів ГТТ із площиною зрізу (111) приводить до трансформації кристалічної ґратки із кубічної в ромбоєдричну. Для визначення параметрів трансформованої кристалічної ґратки іонно-імпантованого шару було отримано КДВ (рис. 2) від площини (111) (відбивання (444) та (888)) і площини (110) (відбивання (880)), яка розміщена під кутом  $\sim 35^\circ$  до площини зрізу зразка.

Для визначення профілів деформації використовується спеціально складена на мові  $\text{C}^{++}$  Builder програма, яка дозволяє проводити обробку всіх експериментальних КДВ від даного зразка одночасно, тобто моделювати дифракцію Х-променів у кристалі одночасно для декількох відбивань. При обчисленні теоретичних КДВ від іонно-імпантованих монокристалів для розрахунку відхилення дифрагованого променя, виходячи з аналізу КОП, використовувалася формула, яка описує деформацію тільки по нормалі до поверхні порушеного шару. Для наближених теоретичних КДВ



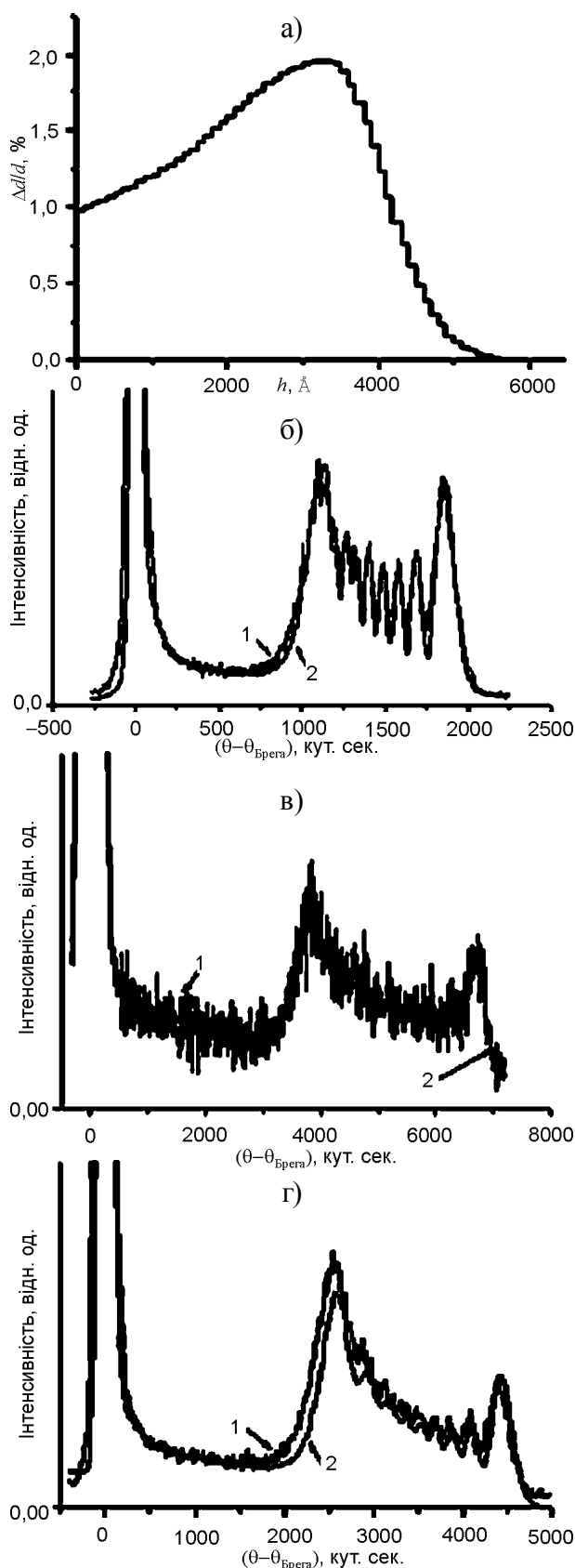


Рис. 2. Профіль відносної деформації в приповерхневому шарі ГГ, імплантованому іонами He<sup>+</sup> ( $E = 100$ кеВ,  $D = 6 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$ ) – а), та експериментальні (1) і теоретичні (2) КДВ для відбивань (444) – б), (888) – в), (880) – г). На вставці – залежність максимальної деформації в порушеному шарі від дози опромінення.

до експериментальних використовується одночасне поєднання кількох методів мінімізації функцій багатьох змінних [13, 14]. Обчислені із експериментальних КДВ профілі відносної деформації для кожної з доз є однотипними, товщина порушеного шару із збільшенням дози практично не змінюється, а максимальна деформація – зростає. Приклад обчисленого профілю та експериментальні і теоретичні КДВ для різних відбивань представлені на рис. 3.

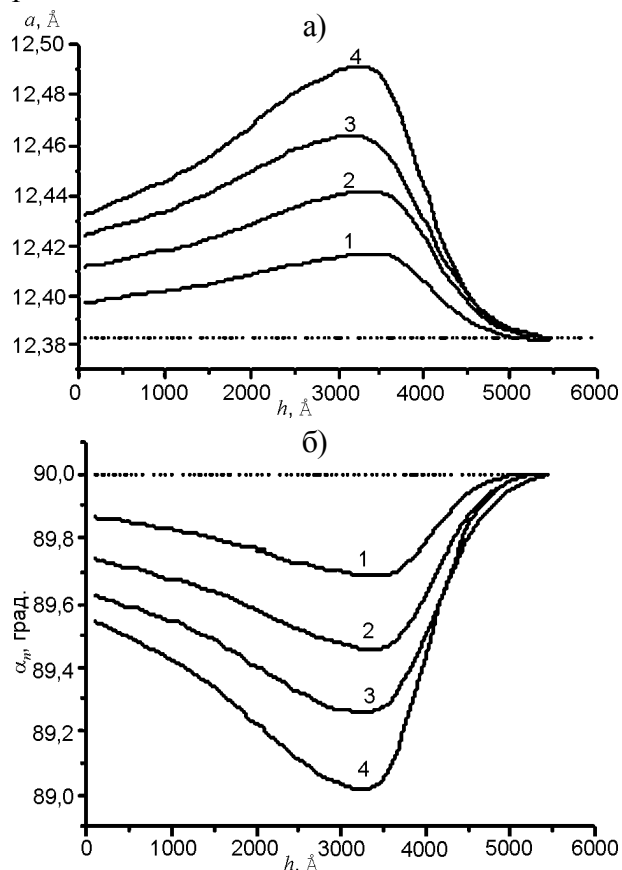


Рис. 3. Зміна сталої ґратки  $a_p$  в приповерхневому шарі монокристалів ГГ імплантованому іонами He<sup>+</sup> ( $E = 100$ кеВ,  $D = 2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  – 1,  $4 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  – 2,  $6 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$  – 3,  $1 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$  – 4) – (а), та кута  $\alpha$  при вершині ромбоєдра – (б) з глибиною.

За обчисленими профілями відносної деформації розраховувалися профілі сталих ґратки ромбоєдра  $a_p$  та значення кута  $\alpha$  при вершині ромбоєдра в деформованому іонно-імплантованому шарі (рис. 3). Як показали розрахунки, в усій товщині порушеного шару  $a_p$  є меншою за аналогічні сталі ґратки, обчислені в псевдокубічному наближенні ( $a_K = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ), а кут  $\alpha$  менший  $90^\circ$ .

Розрахована в псевдокубічному наближенні стала ґратки є зручною характеристикою деформації в перпендикулярному до площини зрізу зразка напрямі ( $\Delta a_k/a_0 = \Delta d_{444}/d_{444}$ , де  $a_0$  і  $d_0$  – відповідно стала ґратки і міжплощинна відстань у недеформованій частині кристалу) Із ростом дози опромінення у максимально деформованому шарі стала ґратки  $a_p$  зростає, а кут  $\alpha$  при вершині ромбоєдра зменшується, тобто ґратка за рахунок радіаційних дефектів витягується вздовж нормалі до площини зрізу (рис. 4).

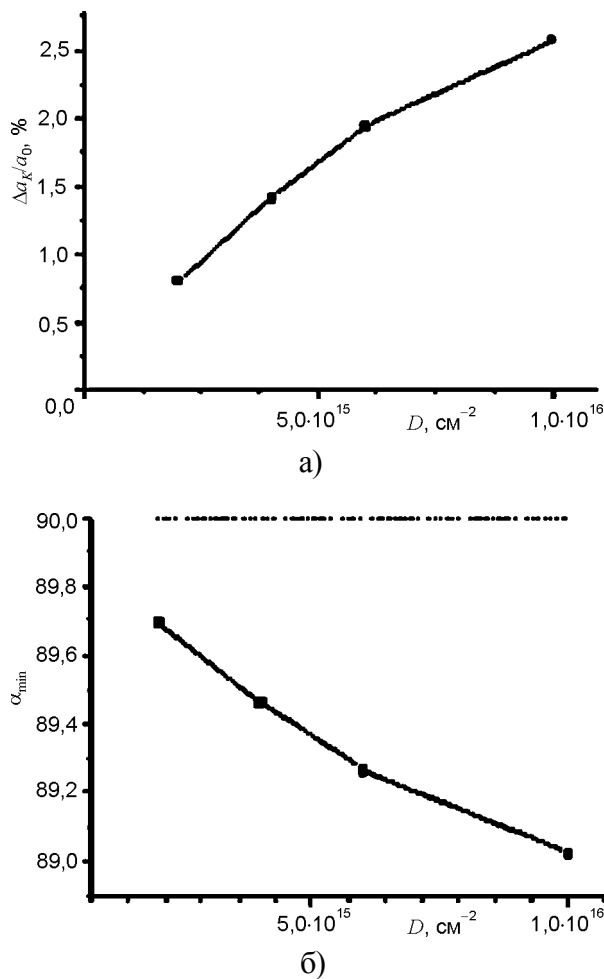


Рис. 4. Залежність значення відносної зміни сталої ґратки (а) та кута при вершині ромбоєдра (б) в максимально деформованому шарі від дози опромінення іонами гелію.

Варто зауважити, що хоча зміна міжплощинної відстані в перпендикулярному до площини зрізу зразка напрямку досягає  $\approx 2,6\%$ , зміна сталої ґратки майже в 3 рази менша (див. рис. 4а). Цей факт, очевидно, сприяє тому, що ґратка в порушеному шарі деформується, змінює сингонію, але не руйнується.

## ВИСНОВКИ

За результатами аналізу параметрів елементарних комірок у деформованих приповерхневих шарах монокристалів ГТТ можна зробити наступні висновки:

1. Стан приповерхневих порушених шарів у площині пластин імплантованих іонами  $\text{He}^+$  монокристалів ГТТ є повністю напруженим. При цьому деформація кристалічної ґратки в імплантованому шарі відбувається тільки у перпендикулярному до площини пластин напрямку.
2. Імплантація монокристалів ГТТ іонами  $\text{He}^+$  приводить до пониження симетрії кристалічної ґратки деформованого шару з кубічної до ромбоєдричної.
3. В імплантованих іонами  $\text{He}^+$  шарах монокристалів ГТТ кут  $\alpha$  при вершині ромбоєдра є меншим  $90^\circ$ , причому із ростом дози опромінення величина даного кута зменшується, а стала ромбоєдрично деформованої ґратки зростає.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Kaladzedze L. Influence of Implantation on the Magneto-Optical Properties of Garnet Surface// Trans. Magn. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 3293-3295.
2. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.
3. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация.– М.: Наука, 1983. – 320 с.
4. Ковальчук М.В., Кон В.Г., Лобанович Э.Ф. Измерение малых деформаций в тонких эпителиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской//ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 11. – С. 3379-3387.
5. Vartanyants I.A., Kovalchuk M.V. Theory and applications of x-ray standing waves in real crystals//Rep. Prog. Phys.– 2001. – Vol. 64. – P. 1009.
6. Nesterets Ya.I., Punegov V.I. The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal space mapping//Acta Cryst. A. – 2000. – Vol. 56. – P. 540-548.
7. Kaganer V.M., Koller R., Schmidbauer M. et. al. X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures//Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, № 55. – P. 1793-1810.
8. Heinke H., Moller M., Hommel D. et. al. Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers

- studied by high resolution X-ray diffraction//J. Cryst. Growth. – 1994. – Vol. 135, № 1-2. – P. 41-52.
9. Єфанов О.М., Кладько В.П., Мачулін В.Ф., Молодкін В.Б. Динамічна дифракція Х-променів у багат шарових структурах. – К.: Наукова думка, 2008. – 220 с.
  10. Хапачев Ю.П., Чуховский Ф.Н. Деформации и напряжения в многослойных эпитаксиальных кристаллических структурах. Рентгенодифракционные методы их определения// Кристаллография. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 776-800.
  11. Рентгенодифракционная диагностика упруго-напряженного состояния наногетероструктур/Под. ред. Б.С. Карамурзова, Ю.П. Хапачева. – Кабардино-Балкарский государственный университет. – Нальчик, 2008. – 205 с.
  12. Fewster P.E. X-ray diffraction from low-dimensional structures//Semicond. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 8. – P. 1915-1934.
  13. Кравець В.І., Пилипів В.М. Моделювання профілів деформації поверхневих шарів монокристалів//Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Прикладна математика. – 2000. – № 411. – С. 192-196.
  14. Яремій І.П., Кравець В.І., Пилипів В.М., Яремій С.І. Структурна діагностика приповерхневих шарів іонно-імплантованих монокристалів та плівок із структурою гранату//Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2007. – Вип. III. – С. 59-65.
  5. Vartanyants I.A., Kovalchuk M.V. Theory and applications of x-ray standing waves in real crystals//Rep. Prog. Phys. – 2001. – Vol. 64. – P. 1009.
  6. Nesterets Ya.I., Punegov V.I. The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal space mapping//Acta Cryst. A. – 2000. – Vol. 56. – P. 540-548.
  7. Kaganer V.M., Koller R., Schmidbauer M. et. al. X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures//Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, № 55. – P. 1793-1810.
  8. Heinke H., Moller M., Hommel D. et. al. Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction//J. Cryst. Growth. – 1994. – Vol. 135, № 1-2. – P. 41-52.
  9. Efanov O.M., Klad'ko V.P., Machulin V.F., Molodkin V.B. Dinamichna difrakciya H-promeniv u bagatosharovih strukturah. – K.: Naukova dumka, 2008. – 220 s.
  10. Hapachev Yu.P., Chuhovskij F.N. Deformacii i napryazheniya v mnogoslojnyh ‘epitaksial’nyh kristallicheskih strukturah. Rentgenodifrakcionnye metody ih opredleniya//Kristallografiya. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 776-800.
  11. Rentgenodifrakcionnaya diagnostika uprugonapryazhennogo sostoyaniya nanogeterostruktur/ Pod. red. B.S. Karamurzova, Yu.P. Hapacheva. – Nal'chik: Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyj universitet, 2008. – 205 s.
  12. Fewster P.E. X-ray diffraction from low-dimensional structures//Semicond. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 8. – P. 1915-1934.
  13. Kravec' V.I., Pilipiv V.M. Modelyuvannya profiliv deformacii poverhnevih shariv monokristaliv// Visnik Nacional'nogo universitetu “L'vivs'ka politehnika”. Prikladna matematika. – 2000. – № 411. – С. 192-196.
  14. Yaremij I.P., Kravec' V.I., Pilipiv V.M., Yaremij S.I. Strukturna diagnostika pripoverhnevih shariv ionno-implantovanih monokristaliv ta plivok iz strukturoyu granatu//Visnik Prikarpats'kogo universitetu. Matematika. Fizika. – 2007. – Vip. III. – С. 59-65.

## LITERATURA

1. Kaladzedze L. Influence of Implantation on the Magneto-Optical Properties of Garnet Surface// Trans. Magn. – 2008. – Vol. 44, № 11. – P. 3293-3295.
2. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.
3. Rissel H., Ruge I. Ionnyaya implantaciya. – M.: Nauka, 1983. – 320 s.
4. Koval'chuk M.V., Kon V.G., Lobanovich 'E.F. Izmerenie malyh deformacij v tonkih ‘epitaksial’nyh plenkah kremniya metodom foto‘elektronnoj ‘emissii, vzbuzhdennoj stoyachej rentgenovskoj//FTT. – 1985. – Т. 27, № 11. – С. 3379-3387.

## ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ

Г. Гулямов, А.Г. Гулямов, Г.Н. Мажидова

*Наманганский инженерно-педагогический институт*

*Узбекистан*

Поступила 28.01.2013

В работе предложена модель тензочувствительной полупроводниковой пленки, согласно которой, пленка рассматривается как система потенциальных барьеров. Рассмотрена тензочувствительность системы потенциальных барьеров. Показано, что модель согласно которой при деформации меняется только ширина потенциального барьера может объяснить аномально большие значения коэффициента тензочувствительности тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , полученных вакуумным напылением.

**Ключевые слова:** тензочувствительность, прозрачность потенциального барьера, полупроводниковые тензочувствительные пленки.

## ТЕНЗОРЕЗИСТИВНИЙ ЕФЕКТ У СИСТЕМІ ПОТЕНЦІЙНИХ БАР'ЄРІВ У НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВКАХ

Г. Гулямов, А.Г. Гулямов, Г.Н. Мажидова

У роботі запропонована модель тензочутливої напівпровідникової плівки, відповідно до якої, плівка розглядається як система потенційних бар'єрів. Розглянута тензочутливість системи потенційних бар'єрів. Показано, що модель відповідно до якої при деформації міняється тільки ширина потенційного бар'єру може пояснити аномально більші значення коефіцієнта тензочутливості тонких плівок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , отриманих вакуумним напилюванням.

**Ключові слова:** тензочувствительность, прозорість потенційного бар'єра, напівпровідникові тензочувствительные плівки.

## TENSORESISTIVE EFFECT IN THE SYSTEM POTENTIAL BARRIERS IN SEMICONDUCTOR FILMS

G. Gulyamov, A.G. Gulyamov, G.N. Mazhydova

In the work proposed model of the tensosensitive semiconductor film according to which, the film is considered as system of potential barriers. It is considered tensosensitive systems of potential barriers. It is shown that the model according to which at deformation varies only width of a potential barrier can explain is abnormal great values of factor tensosensitive thin film  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , receptions by a vacuum dusting.

**Keywords:** tensosensitive, transparency of potential barrier, semiconductor tensosensitive thin films.

### ВВЕДЕНИЕ

В некоторых полупроводниковых плёнках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , полученных вакуумным напылением, наблюдается аномально большая тензочувствительность [1]. Условия напыления сильно влияют на электрические свойства полученных плёнок. В работе [1] свойства плёнок, полученных вакуумным напылением, объясняются привлечением модели наночастиц. В этой работе предполагается, что размеры поликристаллических зерен составляет порядка нескольких десятков нанометров. В этих условиях между наночастицами могут возникать потенциальные барьеры. Целью настоящей работы является исследование тензочувствительности систе-

мы потенциальных барьеров. Разумно предположить, что расположение кристаллитов, таково, что между зёрнами образуются потенциальные барьеры толщиной несколько нанометров. Через такие барьеры проникают туннельные и термоэмиссионные токи. За счёт случайного расположения кристаллитов, потенциальные барьеры между ними имеют случайные толщины. Ток, проходящий через такие структуры, вычисляется по теории протекания [2]. При этом уровень протекания определяет сопротивление потенциальных барьеров. Эти барьеры расположены как случайная сетка сопротивлений. Расчёт такой задачи в общем случае достаточно сложен, а иногда невозможен из за отсутствия доста-

точной информации о параметрах барьеров. Поэтому для анализа задачи рассмотрим простой пример.

### ПОТЕНЦИАЛ ДЕФОРМАЦИИ В ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЕ

Сначала рассмотрим одномерную потенциальную яму с потенциалом  $U$  и шириной  $l_0$ . Предположим, для простоты, что деформация меняет только ширину потенциальной ямы.

В потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, энергия электронов принимает следующие дискретные значения [3]

$$E_n(l) = \frac{(2\pi\hbar)^2 n^2}{2m_0 l^2}. \quad (1)$$

Здесь  $n = 1, 2, 3, \dots$  – натуральные числа,  $m_0$  – масса электрона.

При воздействии деформации, ширина барьера  $l_0$  увеличится на  $dx$ . При этом изменение энергии, обусловлено деформацией, равно:

$$dE_n = E_n(l_{n_0}) \left( \frac{l_0^2}{l^2} - 1 \right) = E_n(l_{n_0}) \left( \frac{1}{(1+d\varepsilon)^2} - 1 \right) \approx \approx E_n(l_{n_0}) (-2d\varepsilon), \quad (2)$$

здесь  $d\varepsilon = dx/l$  – относительная деформация.

Согласно определению, константа деформационного потенциала равна:

$$\Delta_d = \frac{dE_n}{d\varepsilon}, \quad \Delta_d = \frac{(2\pi\hbar)^2}{ml^2} n^2.$$

Отсюда следует, что константа деформационного потенциала потенциальной ямы равна значению удвоенной энергии электронов в яме. Таким образом, деформация наночастицы изменяет ее энергетические уровни. Это меняет степень заполнения энергетических уровней в этих дискретных состояниях. Коэффициент  $\Delta_d$  зависит от квантового числа  $n$ , размера ямы  $l$  и эффективной массы электрона в яме  $m$ .

### ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СИСТЕМЫ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ

Рассмотрим тензочувствительность одного потенциального барьера.

Пусть волна Блоха падает на потенциальный барьер с высотой  $U$  и шириной  $l$ . Будем считать, что деформация меняет ширину барьера.

Туннельный ток  $j$  через потенциальный барьер пропорционален прозрачности барьера  $j = en \vartheta D$ . Здесь  $n$  – концентрация,  $\vartheta$  – скорость электронов,  $D$  – прозрачность потенциального барьера. Будем предполагать, что деформация меняет только прозрачность барьера  $D$ . В ВКБ (Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна) приближении тензочувствительность барьера при постоянном напряжении определяется по формуле [3]:

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{2}{\hbar} \int_0^l \sqrt{2m(U-E)} dx.$$

Тензочувствительность потенциальной ямы равняется [4]:

$$K_0 = \frac{dj/j}{d\varepsilon} = \frac{d \ln D}{d\varepsilon} = - \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} \frac{dl_0}{d\varepsilon} = = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} \cdot l_0.$$

Рассмотрим тензочувствительность системы последовательных потенциальных барьеров. В этом случае предположим, что расстояние между барьерами остаётся постоянным, деформация меняет только ширину барьера  $l_0$ . Тогда для коэффициента тензочувствительности  $K$  получим следующее выражение:

$$K = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)} \cdot l_0 \frac{a+l_0}{l_0} = K_0 \frac{a+l_0}{l_0}.$$

Здесь  $l_0$  – ширина потенциального барьера,  $a+l_0$  – период решетки. Если толщина барьера мала  $l_0 \ll a$ , то при значениях,  $\frac{a+l_0}{l_0} = 10^3$

и  $K_0 = 10^2$  тензочувствительность системы потенциальных барьеров достигает  $10^5$ .

Такая аномально большая тензочувствительность наблюдается в тонких полупроводниковых пленках с наночастицами.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, модель последовательной системы потенциальных барьеров может объяснить аномально большие значения коэффициента тензочувствительности в тонких

пленках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , полученных вакуумным напылением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шамирзаев Х., Юсупова Д.А., Мухамедиев Э.Д., Онармулов К.Э. // Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 1-2. – С. 86-90.
2. Шкловский Б., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974.
4. Киреев П.С. Физика полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975.
5. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. – К.: Наукова думка, 1975.

#### LITERATURA

1. Shamirzaev H., Yusupova D.A., Muhamediev 'E.D., Onarkulov K. 'E. // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2006. – T. 4, № 1-2. – С. 86-90.
2. Shklovskij B., 'Efros A.L. 'Elektronnye svojstva legirannyh poluprovodnikov. - M.: Nauka, 1979.
3. Landau L.D., Lifschic E.M. Kvantovaya mehanika. – M.: Nauka, 1974.
4. Kireev P.S. Fizika poluprovodnikov. – M.: Vysshaya shkola, 1975.
5. Baranskij P.I., Klochkov V.P., Potykevich I.V. Poluprovodnikovaya 'elektronika. Spravochnik. – K.: Naukova dumka, 1975.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, не публиковавшиеся ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, предоставляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинский, русский, английский. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.

2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа; заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах; экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины); внешняя рецензия, подписанная доктором наук.

3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК); название статьи; инициалы и фамилия автора (авторов); полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа; аннотация; ключевые слова; текст; список цитируемой литературы; набор иллюстраций; подписи к рисункам и таблицам.

4. Название статьи, инициалы и фамилия автора (авторов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: английском (для всех авторов), русском (для граждан СНГ) и украинском (для граждан Украины). Объем аннотации не превышает 100 слов.

5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: **ВВЕДЕНИЕ**, кратко формулирующее предысторию проблемы и цель данного исследования. **Основная часть** публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. **Заключение**, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.

6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60-ти страниц, оригинальной статьи – 20 страниц, краткого сообщения – 5-ти страниц.

7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.

8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы: **формат** – А4 (210×297 мм). **Поля**: справа – 10 мм, остальные – 20 мм. **Шрифт**: Times New Roman, междустрочный интервал – полуторный. **Название статьи** – прописными, кегль 14. Авторы, аннотация, текст рукописи, формулы, список литературы, подписи к рисункам и таблицам – кегль 12.

9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Office Word (версии – не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Micro-

soft Equation с параметрами: основной математический символ – 12 пт, индекс – 6 пт. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы – прямые).

10. Электронный вариант иллюстраций представляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые или с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.

11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисуночная надпись и фамилия первого автора.

12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).

13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адрес, телефон, факс, e-mail, указывают с кем из авторов предпочтительнее вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, а/я 4499, Украина,

E-mail: journal\_pse@ukr.net

### Приложение

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Серета Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем//УФЖ.– 1985.– Т.30, № 7. – С. 1030-1032.
2. Зыков А.В., Качанов Ю.А., Фареник В.И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса// Письма в ЖТФ. – 1986. – Т. 12, вып. 10. – С. 593-596.
3. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451-1453.
4. Источник ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 Н01J 25/34С./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. Егоренков В.Д., Лисовский В.А., Красников О.Б., Фареник В.И. Влияние растущих поли-мерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах//Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Ивано-Франковск. – 1993. – С. 154.
6. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике.– К.: «МП Леся», 2002. – 376 с.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

У поданій роботі чітко й послідовно викладаються оригінальні, отримані автором (авторами) результати, що раніше не публікувалися. Рукопис не має перебувати на розгляді до публікації в іншому видавництві.

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однією з мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.

2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.

3. Послідовність розміщення матеріалу рукопису: індекс за універсальною десятковою класифікацією (УДК); назва статті; ініціали й прізвище автора (авторів); повні поштові адреси установ, у яких виконана робота; анотація та ключові слова; текст; перелік посилань; ілюстрації; підписи до рисунків і таблиць.

4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подається українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) і англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.

5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: ВСТУП, де коротко формулюються передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.

6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті – 20 сторінок, короткого повідомлення – 5-ти сторінок.

7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.

8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат – А4 (210×297 мм). Поля: праворуч – 10 мм, інші – 20 мм. Шрифт: Times New Roman, міжрядковий інтервал – полуторний. Назва статті – прописними, кегль 14. Автори, анотація, текст рукопису, формули, перелік посилань, підписи до рисунків і таблиць – кегль 12.

9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Office Word (версії – не вище MS Word 2003). Для запису формул бажано застосувати вбудований редактор формул Microsoft Equation з параметрами: основний математичний символ – 12 пт; індекс – 6 пт. Формат змінних у

тексті й формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи – прямі).

10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах одним із форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та поійменовані прізвищем першого автора.

11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.

12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України на бібліографічний опис (див. додаток).

13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвище, ім'я, по батькові, службова й домашня адреси, телефон, факс, E-mail, указують автора з ким зручніше вести переписку.

Рукописи надсилаються на адресу:

Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України, м. Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна

E-mail: journal\_pse@ukr.net

## Додаток

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Серeda Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем//УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1030-1032.
2. Зыков А.В., Качанов Ю.А., Фареник В.И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса //Письма в ЖТФ. – 1986. – Т. 12, вып. 10. – С. 593-596.
3. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451-1453.
4. Источник ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 Н01J 25/34С./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. Егоренков В.Д., Лисовский В.А., Красников О.Б., Фареник В.И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах/ Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Ивано-Франковск. – 1993. – С. 154.
6. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике.– К.: «МП Леся», 2002. – 376 с.



---

## INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpublished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article – 15000 words and brief report – 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sequential line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210×297 mm). The font is Times New Roman.

Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract and keywords. Main text. Acknowledgements. Appendices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract and keywords is represented in two languages: English and the paper language. Abstract is submitted in Ukrainian for the citizens of Ukraine. The length of Abstract does not exceed 100 words.

Main text. It is desirable to divide the Main text in the following sections: 1) Introduction. 2) Main part (Theoretical methods. Experimental details. Results. Discussion.). 3) Conclusion.

References. References should be numbered consecutively (in square brackets) through out the text and listed by number in the reference list. Listed references should be complete in all details including article titles. Please refer to the first issue of the journal or see: <http://www.pse.scpt.org.ua>. Appendix for examples.

Illustration. Illustrations are submitted in two copies. Illustrations should be prepared on white paper or can be photographs. The line drawing should be prepared in black Indian ink. The photographs should be originals with somewhat more contrast than is required in the printer version. The size of illustrations should not exceed the A4 format.

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor of Microsoft Equation for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr (CorelDraw 11) – black-white, for the microphotographs – with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via E-mail. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientific Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, box 4499, Ukraine.

E-mail: [journal\\_pse@ukr.net](mailto:journal_pse@ukr.net)

## Appendix

1. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451-1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hileret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment//7<sup>th</sup> European Particle Accelerator Conference.– Vienna (Austria). – 2000. – P. 217.
3. Raizer Y.P., Shneider M.N., Yatsenko N.A. Radio-Frequency Capacitive Discharges. – CRC Press: Boca Raton, 1995. – 300 p.

### **Тематичні напрямки:**

- фізика поверхні – модифікації, покриття, плівки, приповерхні і перехідні шари різних видів, як результат впливу плазми, корпускулярно-фотонних потоків і випромінювання;
- взаємодія різноманітних видів випромінювання з поверхнями металів, напівпровідників, діелектриків;
- фізика і техніка низькотемпературної плазми;
- фізика і техніка лазерів;
- фізичні властивості плівок і покриттів;
- нанофізика, мікро- і нанотехнології, мікро- і наноелектроніка;
- фізичні та технічні аспекти сучасних технологій обробки поверхні, діагностики і контролю технологічних процесів.

### **Тематические направления:**

- физика поверхности – модификации, покрытия, пленки, приповерхностные и переходные слои различных видов, как результат воздействия плазмы, корпускулярно-фотонных потоков и излучения;
- взаимодействие разнообразных видов излучения с поверхностями металлов, полупроводников, диэлектриков;
- физика и техника низкотемпературной плазмы;
- физика и техника лазеров;
- физические свойства пленок и покрытий;
- нанофизика, микро- и нанотехнологии, микро- и нанoeлектроника;
- физические и технические аспекты современных технологий обработки поверхности, диагностики и контроля технологических процессов.

### **Topic directions:**

- surface physics - modification, coating, film, near-surface and transient layers of different kinds, as outcome of influencing of plasma, corpuscular - photon flows and radiation;
- interaction of miscellaneous kinds of radiation with surfaces of metals, semiconductors, dielectrics;
- physics and engineering of low-temperature plasma;
- physics and engineering of lasers;
- physical characteristics of films and coatings;
- nanophysics, micro and nanoelectronics, micro and nanotechnologies;
- physical and engineering aspects of modern technologies of surfacing, diagnostic and control of technological processes.

Наукове видання  
Фізична інженерія поверхні  
Том 11, № 2, 2013

Українською, російською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Беляєва Т.М., Бурштинська Л.В., Дудіна Н.Г.  
Макет обкладинки Дончик І.М.

Підписано до друку 01.06.2013 р. Формат 60×84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.  
Ум. друк. арк. 11.4. Обл-вид. арк. 10,6. Тираж 100 пр. Ціна договірна.

---

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Інститут високих технологій

---

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61077, Харків, майдан Свободи, 4.  
Видавництво  
Тел. 705-24-32  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09



Lawrence Sanders is a well-known author and speaker. His book, *Witnesses*, is a powerful and moving work that explores the lives of people who have made a difference in the world. Sanders' writing is clear, concise, and deeply insightful. He draws on his own experiences and those of others to create a compelling narrative that resonates with readers. *Witnesses* is a must-read for anyone who is interested in the power of individual action and the impact of a single person.

Lawrence Sanders is a well-known author and speaker. His book, *Witnesses*, is a powerful and moving work that explores the lives of people who have made a difference in the world. Sanders' writing is clear, concise, and deeply insightful. He draws on his own experiences and those of others to create a compelling narrative that resonates with readers. *Witnesses* is a must-read for anyone who is interested in the power of individual action and the impact of a single person.