

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 3(176) ✧ 2015

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий
и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России,
в систему Российского индекса научного цитирования и реферируется в базе данных INSPEC

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н, проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

(Япония)

Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Агеев О. А., д.т.н., проф.

Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания)

Андриевский Р. А., д.х.н., проф.

Антонов Б. И.

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Быков В. А., д.т.н., проф.

Горнев Е. С., д.т.н., проф.

Градецкий В. Г., д.т.н., проф.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Колобов Ю. Р., д.т.н., проф.

Кузин А. Ю., д.т.н., проф.

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Петросянц К. О., д.т.н., проф.

Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Путилов А. В., д.т.н., проф.

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н., проф.

Тодуа П. А., д.т.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Егармин К. Н., Воронков Э. Н., Ануфриев Ю. В. Алгоритм программирования наноразмерных ячеек фазопеременной памяти для повышения их информационной надежности 3

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Александров П. А., Бударягин В. В., Жук В. И., Литвинов В. Л. Отказоустойчивость покомпонентно дублированной микросхемы при облучении 10

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Сибирмовский Ю. Д., Васильевский И. С., Виниченко А. Н., Еремин И. С., Коленцова О. С., Каргин Н. И. Самоорганизованные ансамбли наноструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$ методом капельной эпитаксии 24

Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н., Коханенко А. П., Лозовой К. А., Сатдаров В. Г. Оптические и фотоэлектрические свойства наногетероструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge 31

Глухова О. Е., Савостьянов Г. В., Слепченков М. М., Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Кондрашов В. А. Синтез тороидальных наноструктур в парах углеродсодержащего газа и прогнозирование их стабильности. . . 42

Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Казаков Ю. В. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя. 51

Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Влияние давления, накладываемого на жидкий металл, на формирование нанокристаллической структуры металлов 58

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2012 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493);

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва,

Стромынский пер., д. 4

e-mail: nmst@novtex.ru

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

№ 3

(176)

2015

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. — **CHIEF EDITOR**
Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) —
DEPUTY CHIEF EDITOR

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.,
Cor.-Mem. RAS
Surov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Antonov B. I.
Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Petrinin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V.
Grigorin-Ryabova E. V.

Our:

Web: www.microsystems.ru/eng;
e-mail: nmst@novtex.ru

To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica":
Tel: +7 (495) 672-7012
Fax: +7 (495) 306-3757
E-mail: import@periodicals.ru

The Journal is included in the list
of the Higher Attestation Commission
of the Russian Federation,
in the Russian system of science citation index
and INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENTS

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Egarmin K. N., Voronkov E. N., Anufriev Yu. V. Algorithm for
Programming of Nano-Sized Cells of Alternating-Phase Memo-
ries for Improvement of Their Information Reliability 7

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Aleksandrov P. A., Budaragin V. V., Zhuk V. I., Litvinov V. L.
Fault Tolerance of a Componentwise Duplicated Microcircuit
under Irradiation. 18

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

**Sibirmovsky Yu. D., Vasil'evskii I. S., Vinichenko A. N., Ere-
min I. S., Kolentsova O. S., Kargin N. I.** $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$
Nanostructure Ensembles Self-Organized by Droplet Epitaxy. . . 28

**Voitsekhovskiy A. V., Kulchitsky N. A., Melnikov A. A., Nesme-
lov S. N., Kokhanenko A. P., Lozovoy K. A., Satdarov V. G.**
Optical and photoelectrical Properties of Ge/Si Heterostruc-
tures with Ge Quantum Dots 38

**Gluhova O. E., Savostyanov G. V., Slepchenkov M. M., Bo-
brinetsky I. I., Nevolin V. K., Kondrashov V. A.** Synthesis of
Toroidal Nanostructures in Vapors of Carbon-Containing Gas
and Prediction of Their Stability 48

**Tikhonov R. D., Cheremisinov A. A., Generalov S. S., Gore-
lov D. V., Polomoshnov S. A., Kazakov Ju. V.** Obtaining of
Magnetic Field Concentrators with the Use of Electrochemical
Deposition of Permalloy 55

Korostelev V. F., Khromova L. P. Influence of the Pressure
Applied to a Liquid Metal on the Formation of its Nanocrystal
Structure 62

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 621.382

К. Н. Егармин¹, канд. техн. наук, преподаватель, **Э. Н. Воронков**¹, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Ю. В. Ануфриев², канд. техн. наук, науч. сотр.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ"

² Учреждение Российской академии наук институт нанотехнологий микроэлектроники РАН
e-mail: egarmin@bk.ru

АЛГОРИТМ ПРОГРАММИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЯЧЕЕК ФАЗОПЕРЕМЕННОЙ ПАМЯТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИНФОРМАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ

Поступила в редакцию 21.10.2014

В настоящее время энергонезависимая память на фазовых переходах прошла стадию успешной реализации прототипов [1, 2] и вышла на этап промышленного производства (Micron Technology и др.). Одним из наиболее интересных применений является использование фазопеременной памяти с произвольным доступом PCRAM (от англ., Phase Change Random Access Memory) в качестве основной памяти вместо динамической памяти DRAM или совместно с DRAM небольшого объема. Применение PCRAM позволит значительно увеличить объем оперативной памяти (ОЗУ) при значительном уменьшении энергозатрат на хранение информации. Последнее особенно важно для автономных устройств. В то же время применение PCRAM в ОЗУ требует повышения предельного числа циклов перезаписи и снижения вероятности сбоев при перезаписи информации. В данной работе рассмотрена одна из возможностей повышения информационной надежности и долговечности PCRAM за счет установления некоторых правил при перезаписи ячеек, которая позволит снизить локальный перегрев активных областей запоминающих ячеек.

Ключевые слова: энергонезависимая память, фазовая память, PCRAM

Модель работы ячеек PCRAM

Рассматриваемый вид памяти PCRAM хранит информацию в резистивных ячейках, которые могут иметь высокое либо низкое сопротивление. Аморфное высокоомное состояние активной области элемента памяти сменяется кристаллическим низкоомным под влиянием управляющих импульсов малой амплитуды (~1 В) и продолжительностью ~100 нс за счет переключения [3]. При обратном переходе ячейка памяти изменяет кристаллическое состояние на аморфное через плавление с последующим застыванием расплава. Для этого на закристаллизованную ячейку подается импульс напряжения большей, чем в первом случае, амплитуды и меньшей продолжительности (~50 нс). В ка-

честве активного материала памяти на фазовых переходах используется $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), поэтому представленные в работе расчеты основаны именно на его параметрах.

Каждое из описанных фазовых превращений происходит при определенных температурах и сопровождается значительным теплообменом с окружающей средой. Кристаллизация может происходить при температурах от $T_{\text{кр}} = 400$ К до $T_{\text{пл}} = 905$ К [4] и сопровождается выделением теплоты. Плавление идет при температурах ~ $T_{\text{пл}}$ и сопровождается поглощением теплоты. При перезаписи информации в целых массивах ячеек, расположенных на одной подложке, неизбежно возникает тепловое взаимодействие соседних элементов [1–3, 5], оно может

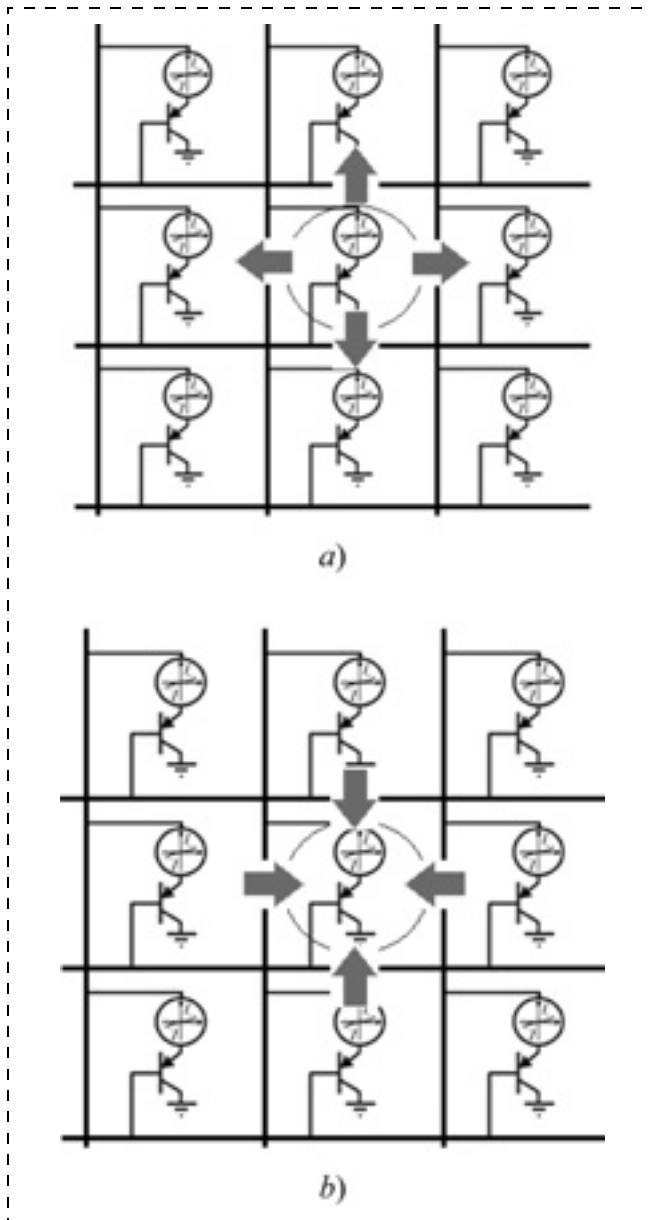


Рис. 1. Тепловое взаимодействие элементов: *a* — тепловое влияние центральной ячейки на соседние [6]; *b* — тепловое влияние соседних ячеек на центральную

Fig. 1. Thermal influence of the central cell on the neighboring cells [6] (a); thermal influence of the neighboring cells on the central cell (b)

влиять на их функционирование. Так, в работе [6] рассмотрено тепловое влияние одной центральной ячейки на все соседние (рис. 1, *a*). Однако при скоростной записи информации в целых массивах памяти существенной становится ситуация, когда перезапись идет не в одной центральной ячейке, а в окружающих ячейках, например, согласно рис. 1, *б*.

Теплота из активной ячейки, в которой выполняется запись информации, распространяется в соседние ячейки, что может повлиять на хранящиеся в них данные. Более значима ситуация, когда теплота из нескольких ячеек, находящихся в

активном состоянии (запись информации), будет распространяться в центральную ячейку с записанной информацией, на которую тепловое воздействие нежелательно. Из рис. 2 видно, что теплота, переходящая в центральную ячейку от всех соседних, суммируется. Это может приводить к смене ее фазового состава, т. е. к потере записанной информации. Для устранения теплового взаимодействия соседних ячеек существуют две возможности. Во-первых, можно увеличивать толщины теплоизолирующих слоев и расстояние между элементами. Этот способ используется на стадии проектирования схемы и оказывает значительное влияние на пространственную плотность ячеек на подложке. Во-вторых, можно так организовать схему управления записи в ячейки памяти, чтобы соседние ячейки никогда не перезаписывались одновременно, что значительно снизит требования к их тепловой изоляции. Этот подход достаточно эффективен, однако он требует некоторой модификации схемы управления с тем, чтобы обеспечить запись информации с учетом адресов ячеек.

Таким образом, необходимо определить допустимое число одновременно работающих соседних элементов, которое не будет приводить к перезаписи информации в центральной ячейке (см. рис. 1, *б*), для различных технологических норм и энергий записываемого импульса. Значение последнего, в свою очередь, зависит от конструкции и технологии запоминающей ячейки.

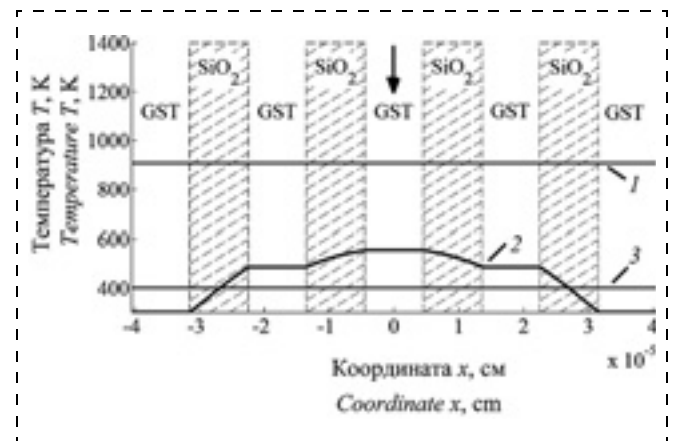


Рис. 2. Распределение температуры в окрестностях центральной ячейки после остывания боковых ячеек: 1 — температура плавления $T_{\text{пл}}$; 2 — профиль распределения температуры T ; 3 — температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$. Стрелкой обозначена центральная ячейка; штриховка показывает теплоизолирующие слои SiO_2

Fig. 2. Temperature distribution in the vicinity of the central cell after cooling of the side cells: 1 — melting temperature T_{melt} ; 2 — the profile of the temperature T distribution; 3 — the crystallization temperature T_{cryst} . The arrow indicates the central cell. Shading shows the insulating layers of SiO_2

Для решения поставленной задачи нужно считать для различной энергии, поставляемой в ячейку при ее перезаписи, какое количество этой энергии перейдет к ближайшим соседям. При этом стоит рассматривать только ячейки, находящиеся в аморфном состоянии, так как именно они в первую очередь будут терять информацию, переходя в кристаллическое состояние при нагревании до температуры кристаллизации $T_{кр}$. Ячейки, которые находятся в кристаллическом состоянии, нас не интересуют, так как для потери информации они должны быть нагреты до температуры плавления $T_{пл}$. Последнее маловероятно, если учесть, что на них действует только теплота, передаваемая через теплоизолирующий слой SiO_2 от ближайших соседей.

Для решения задачи о тепловом взаимодействии элементов используем уравнение теплопроводности, которое в полной мере отражает перераспределение теплоты при работе памяти:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + jE + \frac{\partial^2 Q_{ф.п}}{\partial t \partial V}, \quad (1)$$

где c — удельная теплоемкость ($c = 0,2$ Дж/(г · К) для GST [4] и $c = 0,7$ Дж/(г · К) для SiO_2); ρ — плотность ($\rho = 6,2$ г/см³ для GST [4] и $\rho = 2,2$ г/см³ для SiO_2); T — абсолютная температура; k — коэффициент теплопроводности ($k = 0,003$ Вт/(см · К) для GST [4] и $k = 0,001$ Вт/(см · К) для SiO_2); $j = \sigma E$ — плотность тока; $\sigma = 10$ Ом⁻¹ · см⁻¹ — удельная проводимость кристаллического GST; E — напряженность электрического поля; $Q_{ф.п}$ — теплота фазовых превращений ($Q_{ф.п} < 0$ при плавлении и $Q_{ф.п} > 0$ при кристаллизации); t — время; V — объем ячейки. Член, связанный с теплотой фазовых превращений в выражении (1) можно отбросить, так как нас интересует не сам фазовый переход, а лишь ситуация, к нему приводящая. Удельная мощность импульса тока jE , подаваемая в центральную ячейку, варьируется изменением амплитуды импульсов. Длительность их принимается равной 50 нс, что соответствует типичным значениям в промышленных схемах.

Решение уравнения (1) нужно проводить в двумерной системе координат, так как в одномерном приближении теплота, которая в реальной структуре растекается по всем направлениям, в этом случае будет растекаться по выбранной координате, что даст завышенные температуры.

Однако двумерное приближение в декартовой системе координат приведет к замедлению расчета. Это можно обойти, перейдя к полярной системе координат и придав задаче вращательную симметрию. Будем считать, что центральная ячейка окружена концентрическими чередующимися слоями

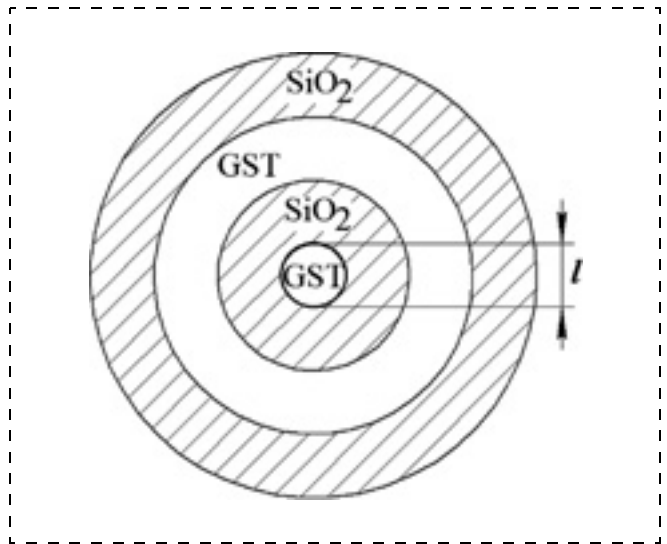


Рис. 3. Представление ячейки и ее соседей в полярной системе координат (l — технологическая норма). Штриховкой обозначены теплоизолирующие слои SiO_2

Fig. 3. Representation of the cell and its neighbors in the polar coordinate system (l — technological standard). The hatching shows SiO_2 insulating layers

теплоизоляции двуоксида кремния SiO_2 и активного материала памяти GST (рис. 3). В этом случае двумерная задача автоматически становится одномерной и для ее решения уравнение (1) можно переписать в виде

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{k}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + jE, \quad (2)$$

где член, связанный с фазовыми переходами, отброшен, а r — радиальная координата.

Удельная мощность тока jE может быть расписана более подробно, исходя из факта, что она индуцируется в элементе памяти записывающим импульсом

$$jE = \sigma E^2 = \sigma \left(\frac{U}{h} \right)^2, \quad (3)$$

где h — расстояние между электродами в активной области элемента памяти; U — амплитуда импульса напряжения.

При решении уравнения (2) необходимо соблюдать условие

$$Q = \int_0^{S_{\pi}} (c\rho h \Delta T) dS, \quad (4)$$

где Q — энергия записи, выделившаяся в центральную ячейку памяти начальным импульсом напряжения; S_{π} — площадь подложки, на которой размещен массив ячеек памяти; $\Delta T = T(r) - T_{к}$, где $T(r)$ — температура в данной точке r , $T_{к} = 300$ К — комнатная температура (начальная температура актив-

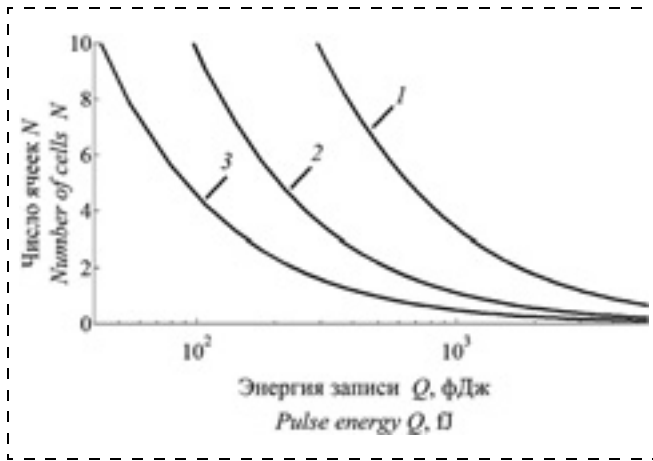


Рис. 4. Зависимость числа одновременно перезаписываемых соседних ячеек N , которые приведут к потере информации в тестируемой центральной ячейке, от энергии записи при разных нормах технологического процесса (1 — 90 нм; 2 — 45 нм; 3 — 22 нм)

Fig. 4. Dependence of the number of simultaneously recordable neighbor cells N , which lead to loss of information in the testing central cell, on recording energy of the different norms of the technology process (1 — 90 nm, 2 — 45 nm, 3 — 22 nm)

ного материала памяти); S — площадь, $dS = 2\pi r dr$ — элемент площади.

Условие (4) учитывает сохранение всей энергии, переданной в центральную ячейку, вне зависимости от конкретного перераспределения теплоты по структуре (рис. 3). Зная распределение теплоты по соседним слоям, можно определить число краевых ячеек N , информацию в которых можно одновременно перезаписывать в ячейках, приведенных на рис. 1, б, без существенного нагрева центрального элемента памяти. Для этого необходимо определить количество энергии, достаточной для перехода ячейки из высокоомного состояния в проводящее. Известно, что для полного перехода аморфной ячейки в кристаллическое состояние необходимо сообщить ячейке следующее количество теплоты:

$$Q_{кр} = c\rho h l^2 (T_{кр} - T_{к}), \quad (5)$$

где l — технологическая норма (размер ячейки).

Однако, как следует из теории перколяции [7], для перехода ячейки в проводящее состояние достаточно ~30 %-го заполнения аморфного объема вкраплениями кристаллической фазы и, следовательно, такой же доли энергии

$$Q'_{кр} = 0,3 Q_{кр}. \quad (6)$$

Теплоту, передаваемую в соседнюю ячейку, можно определить по формуле

$$Q_{яч} = c\rho h l \int \Delta T(r) dr. \quad (7)$$

Интегрирование в уравнении (7) ведется по всему элементу памяти. Можно записать следующее условие:

$$Q'_{кр} = N \cdot Q_{яч}. \quad (8)$$

Из выражения (8) можно определить максимальное число одновременно перезаписываемых соседних ячеек

$$N = 0,3 \frac{Q_{кр}}{Q_{яч}} = 0,3 \frac{(T_{кр} - T_{к})l}{\int \Delta T(r) dr}. \quad (9)$$

Для расчетов выбрана конструкция ячеек с активной областью в виде поры [3]. Проведя расчеты с использованием уравнений (2)—(9) для различной технологической нормы, получим число смежных ячеек N , теплота от которых может привести к потере информации за счет тепловой связи с ячейкой, выбранной в качестве тестируемой, при различных энергиях записывающего импульса.

В расчетах расстояние между электродами принимали равным 100 нм, выбор остальных параметров обсуждался ранее. Считалось, что ячейка теряет информацию, если ее температура превышает $T_{кр}$ кристаллизации активной области.

Расчетные зависимости приведены на рис. 4. Видно, что при сохранении энергии записи уменьшение нормы процесса приведет к снижению числа ячеек с близкими адресами (соседей), в которые можно одновременно записывать информацию. К тому же результату приведет увеличение энергии записи при сохранении технологической нормы.

Заключение

В результате работы получены зависимости, позволяющие оценить возможную потерю информации PCRAM за счет тепловой связи между соседними элементами в процессе функционирования. Показано, что повышение информационной надежности рассматриваемых схем за счет исключения тепловой связи элементов достигается при снижении степени их интеграции. В то же время степень интеграции микросхемы и, соответственно, емкость накопителя могут быть повышены в несколько раз за счет введения в управляющую схему блока, контролирующего адресацию записываемых ячеек. Применение такого режима перезаписи будет способствовать снижению вероятности отказов в ячейках, где температура превышает температуру кристаллизации, и в более отдаленных элементах, в которых повышение температуры может не достигать этих значений [8]. Ввод дополнительной функции в схемы управления PCRAM повысит информационную надежность

существующих устройств и позволит разработчикам перейти к следующей технологической норме, увеличив степень интеграции микросхемы за счет снижения требований к тепловой изоляции отдельных элементов.

Список литературы

1. Nardone M., Simon M., Karpov I. V., Karpov V. G. Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 071101.
2. Raoux S., Burr G. W., Breitwisch M. J., Rettner C. T., Chen Y.-C., Shelby R. M., Salinga M., Krebs D., Chen S.-H., Lung H.-L., Lam C. H. Phase-change random access memory; A scalable technology IBM // J. RES. & DEV. V. 52, no. 4/5, 2008. July/September.
3. Богословский Н. А., Цэндин К. Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных

полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, № 5. С. 577—608.

4. Ovonix. Ovonic Unified Memory. URL: <http://ovonix.com/technology/technology.pdf>

5. Lacaïta A. L. Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives // Solid-State Electronics. 2006. V. 50. P. 24—31.

6. Pirovano A., Redaelli A., Pellizzer F., Ottogalli F., Tosi M., Ielmini D., Lacaïta A. L., Bez R. Reliability Study of Phase-Change Nonvolatile Memories // IEEE Transactions on device and materials reliability. September 2004. V. 4, No. 3. P. 422—427.

7. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. С. 126—184.

8. Егармин К. Н., Воронков Э. Н., Козюхин С. А. Оценка информационной надежности ячейки фазовой памяти на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 9. С. 943—948.

К. Н. Егармин¹, Ph. D., Senior Teacher, **Е. Н. Воронков**¹, D. Sc, Professor,
Yu. V. Anufriev², Ph. D., Researcher,
e-mail: egarmin@bk.ru

¹ National Research University Moscow Power Engineering Institute (MPEI)

² Institute of Nanotechnologies of Microelectronics of RAS

Algorithm for Programming of Nano-sized Cells of Alternating-Phase Memories for Improvement of Their Information Reliability

Now the non-volatile memory on phase changes has passed the stage of successful realization of prototypes [1, 2] and entered the industrial production stage (Micron Technology, etc.). One of the most interesting application is the use of the Phase Change Random Access Memory (PCRAM) as the basic memory instead of the dynamic memory DRAM or together with DRAM of a small volume. Application of PCRAM will allow us to increase considerably the volume of random access memory (RAM) with a considerable reduction of the power inputs for information storage. The latter is especially important for the autonomous units. At the same time application of PCRAM in RAM demands an increase of the limiting number of cycles of rewriting and a decrease of probability of failures during information rewriting. The given work is devoted to one of the opportunities to increase the information reliability and durability of PCRAM due to establishment of certain rules for rewriting of cells which could lower the local overheat of the active areas of the remembering cells.

Keywords: non-volatile memory, phase memory, PCRAM

Model of PCRAM cells operation

The reviewed memory of PCRAM type stores information in the resistive cells that may have a high or low resistance. Amorphous high-resistance state of the active area of the memory element changes by a low-resistance crystallite state under the influence of the control impulses of a small amplitude (~ 1 V) and duration of ~ 100 ns due to the switching [3]. At the reversible transition, the memory cell changes the crystalline state to an amorphous by melting followed by solidification of the melt. For this, the voltage pulse with a higher amplitude and smaller duration (~ 50 ns) than in the first case is applied to a crystallized cell. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) is used for phase transition as an active

memory material, so the calculations presented in this paper is based on its parameters.

Each of the phase transformations described the paper occurs at certain temperatures and accompanied by a considerable heat exchange with the environment. The crystallization can occur at temperatures ranging from $T_{\text{cryst}} = 400$ K to $T_{\text{melt}} = 905$ K [4] and is accompanied by the heat emission. The melting goes at the temperatures $\sim T_{\text{melt}}$ and is accompanied by heat absorption. At overwriting of data in whole arrays of cells, arranged on the same substrate, a thermal interaction of neighboring elements inevitably occurs [1—3, 5]. It can affect on their operation. For example, the thermal influence of one central cell on all the neighboring cells is examined in [6]

(fig. 1, *a*). However, at hi-speed storing information in memory arrays, the entire situation becomes significant when overwriting goes not in one the central cell, but in the surrounding cells, for example, according to fig. 1, *b*.

The heat from the active cell, where the information recording proceeds, distributes into the neighboring cells, that may affect on the data saved in them. The situation is more important, where the heat from some cells that are in the active state (storing of information) will be distributed into the central cell with the recorded information, the thermal affection on which is not desirable. Fig. 2 shows that the heat passing into the central cell from all neighboring cells summarizes. This can lead to a change in its phase composition, i.e., to loss of the stored information. There are two possibilities to eliminate the thermal interaction between the neighboring cells. Firstly, it is possible to increase the thickness of the insulating layers and the distance between the elements. This method is used at the design stage of a circuit and has a significant effect on the spatial density of the cells on the substrate. Secondly, it is possible to organize a control circuit of data recording into the memory cell in such a way, that the neighboring cells will be never overwritten at the same time, that will significantly reduce the need for their thermal insulation. This approach is quite effective, but requires some modification of the control circuit so as to provide information storing taking into account the cell addresses.

Thus, it is necessary to determine the number of the allowed ganged neighboring elements, which will not lead to data overwriting in the central cell (fig. 1, *b*), for various technological standards and the energies of recording pulse. The value of the latter, in turn, depends on the design and technology of the memory cell.

To solve this issue you need to calculate how much of this energy will transfer to the nearest neighbors the amount of energy supplied into the cell at its rewriting. Only the cells should be considered that are in the amorphous state, since they will first lose the information, transferring into the crystalline state at heating to the crystallization temperature T_{cryst} . The cells that are in the crystalline state are not interesting for us, since to lost the data they must be heated to the melting temperature T_{melt} . The latter is improbable, taking into the account that they are only affected by the heat transferred through the SiO_2 heat insulating layer from the nearest neighbors.

To solve the issue of heat transfer between the elements let's use the heat-transfer equation, which fully reflects the redistribution of heat at work of memory:

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) + jE + \frac{\partial^2 Q_{\text{fp}}}{\partial t \partial V}, \quad (1)$$

where c — the specific heat ($c = 0,2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ for GST [4], and $c = 0,7 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ for SiO_2); ρ — density ($\rho = 6,2 \text{ g/cm}^3$ for GST [4] and $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ for SiO_2); T — absolute temperature; k — the coefficient of thermal con-

ductivity ($k = 0,003 \text{ W/(cm} \cdot \text{K)}$ for GST [4] and $k = 0,001 \text{ W/(cm} \cdot \text{K)}$ for SiO_2), $j = \sigma E$ — current density, $\sigma = 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ — the conductivity of crystalline GST; E — electric-field intensity, Q_{fp} — the heat of phase transformations ($Q_{\text{fp}} < 0$ during melting and $Q_{\text{fp}} > 0$ for crystallization); t — time; V — volume of the cell. The term associated with the heat of phase transformations in (1) can be discarded because we are not interested in the phase transition by itself, but rather a situation which leads to it. The specific power of current impulse jE , supplied to the central cell, varying by the amplitude of the impulses. Their duration is taken equal to 50 ns, which corresponds to the typical values in the industrial circuits.

The solution of equation (1) should be carried out in a two-dimensional coordinate system, since in the one-dimensional approximation the heat in the real structure spreads in all directions, in this case will spread on the selected coordinate that will give the excessive temperature.

However, the two-dimensional approximation in the Cartesian coordinate system will slow down the calculation. This can be circumvented by transferring to a polar coordinate system and giving the rotational symmetry to the task. We assume that the central cell is surrounded by a concentric alternating layers of insulation of silicon double-oxide SiO_2 and the active memory material GST (fig. 3). In this case, the two-dimensional issue automatically becomes one-dimensional, and to solve it, the equation (1) can be rewritten as

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{k}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + jE, \quad (2)$$

where the term associated with phase transitions is discarded, and r is a radial coordinate.

The specific power of jE current can be described in more detail on the basis of the fact that it is induced in the memory element by a recording impulse

$$jE = \sigma E^2 = \sigma \left(\frac{U}{h} \right)^2, \quad (3)$$

where h — the distance between the electrodes in the active region of the memory element; U — the amplitude of the voltage impulse.

The following condition must be satisfied when solving the equation (2)

$$Q = \int_0^{S_n} (c_p h \Delta T) dS, \quad (4)$$

where Q — the recording energy evolved into the central memory cell by the initial voltage impulse; S_n — the area of the substrate on which the array of memory cells is arranged; $\Delta T = T(r) - T_k$, where $T(r)$ — the temperature at the point r ; $T_k = 300 \text{ K}$ — the room temperature (initial temperature of the active material of memory); S — area, $dS = 2\pi r dr$ — the area element.

The condition (4) takes into account the conservation of the total energy transmitted to the central cell, regardless of the specific heat redistribution in a structure (fig. 3). Knowing the distribution of heat by the neighboring layers, it is possible to determine the number of boundary cells N , in which information can be overwritten at the same time in the cells at fig. 1, b , without significant heating of the central memory element. This requires to determine the amount of energy which is sufficient to switch the cell from the high-resistivity state to the conducting state. It is known that for a full transition of the amorphous cell to the crystalline state, the following amount of heat must be imposed to a cell

$$Q_{\text{cryst}} = c\rho h l^2 (T_{\text{cryst}} - T_k), \quad (5)$$

where l — is the technology standard (cell size).

However, as follows from the percolation theory [7], the transition of the cell into the conductive state needs only ~30 % filling of the amorphous volume by the crystalline phase inclusions, thus the same power share

$$Q_{\text{cryst}} = 0,3 Q_{\text{cryst}}. \quad (6)$$

The heat, transferred to the neighboring cell can be determined by the formula

$$Q_{\text{cell}} = c\rho h l \int \Delta T(r) dr. \quad (7)$$

The integration in equation (7) is over the whole memory element. You can write the condition

$$Q_{\text{cryst}} = N \cdot Q_{\text{cell}}. \quad (8)$$

From (8) we can determine the maximum number of simultaneously rewritable neighboring cells

$$N = 0,3 \frac{Q_{\text{cryst}}}{Q_{\text{cell}}} = 0,3 \frac{(T_{\text{cryst}} - T_k) l}{\int \Delta T(r) dr}. \quad (9)$$

The design of cells with an active area in the form of pores was chosen for calculations [3]. After the calculations using equations (2)—(9) for various technological standards, we will obtain the number of neighboring cells N , the heat from which may lead to data loss due to thermal coupling with the cell selected as a test at various energies of the recording impulse.

In calculation, the distance between the electrodes was taken equal to 100 nm, the choice of the other parameters was discussed previously. It was believed that the cell loses information if its temperature exceeds the temperature of crystallization T_{cryst} of the active region.

The calculated dependences are presented in fig. 4. It can be seen, that the reduction of the technological standard at keeping of recording energy will reduce the number of

cells with similar addresses (neighbors), which can simultaneously record information. The same result will be received at increase in the recording energy at keeping of the technological standards.

Conclusion

As a result, the dependencies were received allowing to assess the potential loss of information in PCRAM due to the thermal coupling between the neighboring elements in the process of functioning. It was shown, that an increase in the information reliability of the reviewed schemes by eliminating of the thermal coupling of elements is achieved by reducing of their integration degree. At the same time, the degree of ICs integration and, accordingly, the storage capacity can be increased by several times by introducing into the control circuit of a unit, which controls the addressing of recordable cells. The use of such overwriting mode will reduce the probability of failure in cells where the temperature exceeds the crystallization temperature and also in more distant cells, in which an increase in temperature can not reach those values [8]. Introduction of an additional functions in the control circuit of PCRAM will enhance the reliability of existing information devices and allow developers to move on the next technological standard, increasing the degree of integration of the chip by reducing of requirements for thermal insulation of the individual elements.

References

1. Nardone M., Simon M., Karpov I. V., Karpov V. G. Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory. *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 071101.
2. Raoux S., Burr G. W., Breitwisch M. J., Rettner C. T., Chen Y.-C., Shelby R. M., Salinga M., Krebs D., Chen S.-H., Lung H.-L., Lam C. H. Phase-change random access memory: A scalable, technology IBM. *J. RES. & DEV.* 2008. V. 52, N. 4/5 July/September.
3. Bogoslovskii N. A., Tsendin K. D. Fizika effektivov pereklyucheniya i pamyati v khal'kogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2012. V. 46, N. 5. P. 577—608.
4. Ovonyx. *Ovonic Unified Memory*. <http://ovonyx.com/technology/technology.pdf>
5. Lacaite A. L. Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives. *Solid-State Electronmcs.* 2006. V. 50. P. 24—31.
6. Pirovano A., Redaelli A., Pellizzer F., Ottogalli F., Tosi M., Ielmini P., Lacaite A. L., Bez R. Reliability Study of Phase-Change Nonvolatile Memories. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability.* September 2004. V. 4, N. 3. P. 422—427.
7. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Elektronnye svoystva legirovannykh poluprovodnikov*. M.: Nauka, Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoi literatury, 1979. C. 126—184.
8. Egarmin K. N., Voronkov E. N., Kozyukhin S. A. Otsenka informatsionnoi nadezhnosti yacheiki fazovoi pamyati na osnove $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *Neorganicheskie materialy.* 2013. V. 49, N. 9. P. 943—948.

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ Micro- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 539.23-022.53

П. А. Александров, д-р. физ.-мат. наук, директор Института информационных технологий НИЦ "Курчатовский институт", **В. В. Бударгин**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **В. И. Жук**, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., **В. Л. Литвинов**, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., НИЦ "Курчатовский институт", Москва, e-mail: alexsandrov.peter@kiae.ru

ОТКАЗОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОКОМПОНЕНТНО ДУБЛИРОВАННОЙ МИКРОСХЕМЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Поступила в редакцию 27.11.2014

Предлагается новый подход к оценке отказоустойчивости нано- и микроэлектронных интегральных схем в зависимости от действия облучения. Рассматривается применение этого подхода к оценке отказоустойчивости микросхем, построенных способом покомпонентного дублирования без использования логических блоков сравнения результатов, полученных на выходах логических компонентов микросхем. В этом подходе учитываются отказы не только электронных приборов, но и межсоединений. На основе этого подхода формально описывается новый метод оценки отказоустойчивости облучаемых микросхем, названный методом оценки "по площадям". Даются формулы оценок вероятности отказов микросхем в зависимости от параметров облучения и формулы оценки параметров радиационной стойкости микросхем.

Ключевые слова: наноэлектроника, микроэлектроника, отказоустойчивость, внезапный отказ, постепенный отказ, резервирование в электронных системах, дублирование, межсоединение, радиационная стойкость

Введение

В последнее десятилетие в связи с развитием наноэлектроники возрос интерес к способам повышения отказоустойчивости дискретной электронной аппаратуры, основанных на k -кратном ($k \geq 3$) покомпонентном резервировании [1, 2]. Однако для использования этих способов не решена проблема создания высоконадежных мажоритарных клапанов. Названные способы требуют большого увеличения затрат оборудования и снижения быстродействия при последовательном соединении групп резервируемых узлов. В методах оценки отказоустойчивости микросхем¹, построенных с использованием указанных способов, в известных работах [1, 2] не учитывается действие облучения на электронную аппаратуру.

На основе исследований отказов полупроводниковых приборов и межсоединений при воздействии облучения [3, 4] нами в [5–7] был предло-

жен способ постоянного покомпонентного дублирования, предназначенный для повышения отказоустойчивости микросхем в первую очередь при облучении в наноэлектронике. Отличия этого способа заключаются в том, что выходы дублирующих друг друга активных компонентов соединяют между собой непосредственно без использования логических блоков сравнения, межсоединения дублируют, а дублируемые компоненты (их составляющие логические элементы и межсоединения) располагают в микросхеме один относительно другого на расстоянии, превышающем размер области повреждения, созданной одной частицей излучения, чтобы она не могла вывести из строя сразу два дублирующих друг друга компонента. В [5–7] был предложен общий подход к этому новому виду дублирования, приведены примеры схемных решений активных дублирующих и дублированных компонентов и дана приблизительная оценка вероятности вызванного облучением отказа микросхемы с таким покомпонентным дублированием.

Указанные особенности предложенного способа дублирования позволяют применять его во многих случаях вместо троирования, требующего, как известно, использования мажоритарных клапанов,

¹ Здесь термин "микросхема" выбран в качестве краткого общего названия интегральной схемы, относящейся как к нано-, так и микроэлектронике; необходимость в таком общем названии обусловлена тем, что предлагаемый подход и основанные на нем способы резервирования предназначены для использования и в нано-, и в микроэлектронике.

которые тоже подвержены отказам и последовательное включение которых приводит к потере быстроедействия. В работе [7] кратко указывались различные области применения этого способа.

Для оценки отказоустойчивости микросхем в зависимости от действия излучения нами в [5, 6] был предложен новый метод оценки, который получил некоторое развитие в [7] и который будем называть методом оценки отказоустойчивости облучаемых микросхем "по площадям".

Для дальнейшего изучения предложенного способа дублирования и последующего сравнения его с другими способами резервирования представляет интерес совершенствование метода оценки отказоустойчивости облучаемых микросхем "по площадям", в первую очередь применительно к покомпонентно дублированным микросхемам, построенным с помощью этого способа. Ниже приводится более строгий подход к оценке "по площадям" отказоустойчивости таких микросхем при облучении, предлагается метод учета отказов межсоединений и даются формулы оценок вероятности отказов микросхем в зависимости от параметров облучения.

1. Вероятность отказа нерезервированной микросхемы

Сначала оценим вероятность отказа нерезервированной микросхемы, состоящей из N компонентов, на основе модели такой микросхемы, предлагаемой ниже.

Модель нерезервированной микросхемы

Для упрощения оценок отказоустойчивости микросхемы в зависимости от излучения представим объемную многослойную микросхему в виде эквивалентной ей планарной (плоской) микросхемы и будем рассматривать попадание потока облучающих частиц в компоненты этой эквивалентной микросхемы, представленные частями ее площади.

В нерезервированной микросхеме отказ одного из ее компонентов приводит к отказу всей микросхемы. Для упрощения задачи примем, что площадь нерезервированной планарной микросхемы разбита на соприкасающиеся "клетки" прямоугольной формы и одинаковых размеров. Будем называть эти клетки ячейками. Ячейки нерезервированной микросхемы имеют одинаковую площадь. Каждая ячейка содержит один компонент, который будем считать условным, поскольку будем абстрагироваться от его функций и содержания (в частности, схемы). Примем также, что все компоненты одинаковы и один компонент занимает площадь всей ячейки. Это позволяет отождествить ячейку с компонентом и считать, что нерезервированная микросхема полностью покрыта составляющими ее ком-

понентами-ячейками. Каждая такая ячейка может выйти из строя при попадании в нее одной частицы. При этом все эти компоненты-ячейки имеют одинаковую вероятность отказа при попадании в них частицы. Для удобства будем говорить об отказе ячейки, имея в виду отказ ее наполнения, т. е. отказ компонента.

Оценка вероятности отказа нерезервированной микросхемы

В [5—7] формула вероятности отказа нерезервированной микросхемы была дана без ее вывода, что затрудняло понимание механизма отказа микросхемы под действием потока облучающих частиц.

Сначала оценим вероятность отказа ячейки, а затем — вероятность отказа нерезервированной микросхемы.

Вероятность отказа ячейки. Число Q_z частиц, падающих на ячейку за время облучения, составляет

$$Q_{я,н} = \Phi_n s_{я,н}, \quad (1.1)$$

где Φ_n — флюенс, или иначе говоря, математическое ожидание числа частиц, попавших в 1 см^2 микросхемы за время облучения нерезервированной микросхемы; $s_{я,н}$ — площадь ячейки нерезервированной микросхемы в см^2 .

Флюенс — величину, характеризующую уровень облучения, для нерезервированной микросхемы представим в виде

$$\Phi_n = I t_{отк,н}, \quad (1.2)$$

где I — интенсивность излучения, представляющая число частиц, приходящееся на 1 см^2 в единицу времени (за 1 с); $t_{отк,н}$ — время облучения от начального момента, принятого за нуль, до момента отказа нерезервированной микросхемы с вероятностью, которая будет определена ниже.

Попавшая в микросхему частица может вызвать взаимодействие (соударение) с атомами ячейки с некоторой вероятностью W , которая будет рассмотрена ниже. Для упрощения примем, что это взаимодействие всегда вызывает повреждение ячейки, хотя в общем случае это необязательно. Повреждение каждой ячейки при облучении не влияет на повреждение остальных ячеек в микросхеме и определяется только ее характеристиками и параметрами излучения (энергией частиц, температурой и др.).

Повреждение ячейки либо вызывает ее внезапный отказ, либо может привести к ее постепенному отказу. Для упрощения задачи примем, что взаимодействие частицы с ячейкой всегда приводит к внезапному отказу ячейки, который в дальнейшем будем называть просто отказом.

Каждая ячейка может повреждаться разными частицами. Эти повреждения ячейки разными частицами являются независимыми, но совместными событиями. Поэтому математическое ожидание количества (среднее число) повреждений ячейки нерезервированной микросхемы при облучении ее флюенсом Φ_H частиц будет

$$a = Q_{я,н} W, \quad (1.3)$$

где W — вероятность повреждения одной ячейки при попадании в нее одной частицы (формула для вероятности W будет рассмотрена в следующем подразделе).

Пусть распределение количества ν повреждений ячейки в зависимости от их вероятности описывается законом Пуассона:

$$p_{я\nu} = (a^\nu \exp(-a)) / \nu!, \quad (1.4)$$

где $p_{я\nu}$ — вероятность отказа ячейки при ν повреждениях; ν — точное число повреждений ячейки; a — математическое ожидание числа повреждений ячейки.

Первое же повреждение ячейки (при $\nu = 1$) приводит к ее отказу. Поэтому вероятность такого отказа ячейки в нерезервированной микросхеме найдем при $\nu = 1$:

$$p_{я,н} = a \exp(-a), \quad (1.5)$$

откуда при $a \ll 1$ получим

$$p_{я,н} \approx a. \quad (1.6)$$

Вывод формулы вероятности отказа нерезервированной микросхемы. Отказы разных ячеек в микросхеме — события совместные и поэтому определим вероятность P_H отказа нерезервированной микросхемы, состоящей из N ячеек, как сумму вероятностей совместных событий, каждое из которых представляет собой отказ одной ячейки:

$$P_H = Np_{я,н} - C_N^2 (p_{я,н})^2 + C_N^3 (p_{я,н})^3 \dots \\ \dots (-1)^N (p_{я,н})^N, \quad (1.7)$$

где C_N^2 и C_N^3 — число сочетаний из N по 2 и по 3 соответственно.

Формула (1.7) выводится из формулы (3.2.4), приведенной в [8, с. 42], при одинаковых вероятностях $p_{я,н}$ отказа любых ячеек в нерезервированной микросхеме.

Подставив в (1.7) формулы для указанных сочетаний, получим

$$P_H \approx Np_{я,н} - (Np_{я,н})^2/2 + (Np_{я,н})^3/6, \quad (1.8)$$

откуда при $(Np_{я,н}) \ll 1$ получим

$$P_H \approx Np_{я,н}. \quad (1.9)$$

Очевидно, что площадь S_H нерезервированной микросхемы будет

$$S_H = Ns_{я,н}. \quad (1.10)$$

Подставив в (1.9) выражение (1.6), с учетом (1.3), (1.1) и (1.10) получим вероятность отказа нерезервированной микросхемы вследствие отказа любой ее ячейки:

$$P_H \sim \Phi_H S_H W. \quad (1.11)$$

Рассмотрим теперь вероятность W отказа одной ячейки при попадании в нее частицы. Эта вероятность может быть представлена в виде

$$W = \sigma n d f, \quad (1.12)$$

где σ — сечение взаимодействия облучающей частицы с атомами вещества микросхемы; n — число атомов вещества микросхемы в 1 см^3 ; d — средняя толщина материала ячейки; f — константа, учитывающая влияние множества факторов, к которым относятся, в частности, вид и энергия частиц, угол их падения на плоскость, где расположена микросхема, геометрия ячейки и тип материалов, из которых она изготовлена, электрические условия ее работы и др.

Сделаем некоторые замечания относительно величины f . Если $f = 1$, то каждая частица, испытавшая взаимодействие, т. е. попавшая в компонент микросхемы, вызывает его отказ. В действительности же $f < 1$ (или даже $f \ll 1$), т. е. не каждая частица вызывает отказ компонента микросхемы.

При выборе значения константы f важно учесть, что при попадании одной частицы в микросхему к внезапному отказу приводят не только неисправности типа обрыва или короткого замыкания, но и сильные изменения параметров компонентов микросхемы.

Расчет константы f сопряжен с большими неопределенностями. Поэтому в конкретных случаях целесообразно определять ее значение экспериментально. Ниже для оценки используем $f = 1$, хотя выбор другого значения этой константы принципиально ничего не меняет в рассматриваемом подходе.

Приведем пример вычисления вероятности W по формуле (1.12). Пусть частицы — это нейтроны, для которых характерное значение сечения взаимодействия составляет $\sigma = 10^{-24} \text{ см}^2$. Примем, что $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ атомов/см}^3$ (случай, когда веществом микросхемы является кремний), $d = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ (т. е. примерно 100 атомных слоев), $f = 1$. С учетом

этого вычислим $W = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Тогда при $S_H = 1 \text{ см}^2$ получим

$$P_H = \Phi_H \cdot 1,5 \cdot 10^{-7}. \quad (1.13)$$

Если требуемая вероятность безотказной работы микросхемы составляет

$$1 - P_H \approx 0,9999, \quad (1.14)$$

то из (1.13) получим, что допустимый флюенс Φ_H составит

$$\Phi_H = 10^3/1,5. \quad (1.15)$$

Теперь из (1.2) найдем значение времени $t_{\text{отк},H}$ облучения до момента отказа нерезервированной микросхемы при флюенсе (1.15) и, например, при интенсивности облучения $I = 10^3 \text{ частиц/см}^2 \cdot \text{с}$:

$$t_{\text{отк},H} = \Phi_H/I = 1/1,5 \sim 0,7 \text{ с}. \quad (1.16)$$

Для других частиц, например, протонов, тяжелых ядер, величина σ может увеличиться на 2—4 порядка. Тогда допустимый флюенс Φ_H уменьшится во столько же раз.

Полученное выше значение флюенса является очень малым и весьма далеким от требований, предъявляемых к условиям работы в применениях электроники, связанных с облучением, в частности, в атомной или космической области. Более того, естественный фон космического и земного происхождения оказывается сравнимым с этими значениями флюенса. Отсюда следует, что надежность нанoeлектронных систем сильно ограничена и явно недостаточна, если не принять специальные меры. Например, ненадежность электронной системы может быть вызвана действием тяжелых заряженных частиц. Даже редкие их попадания в элементы твердотельной электроники (в космосе) выводят последние из строя. Для нанoeлектроники такую же роль могут играть нейтроны, альфа-частицы и даже высокоэнергетические гамма-кванты и электроны.

2. Вероятность отказа дублированной микросхемы

Как сказано выше, согласно рассматриваемому подходу дублирующие друг друга компоненты являются соседними и расположены на расстоянии между ними, превышающим размер области повреждения микросхемы от одной частицы излучения, попадающей в нее, что предотвращает поражение обоих дублирующих друг друга компонентов действием одной частицы. Тогда отказ любого одного компонента микросхемы при попадании в него частицы не приводит к отказу микросхемы, поскольку продолжает оставаться исправным дублирующий его компонент.

Однако в предлагаемой ниже модели дублированной микросхемы указанное выше расстояние между дублирующими друг друга компонентами не конкретизировано, а учитывается принятием допущения, что одна частица может попасть только в одну ячейку и может привести к отказу только одной этой ячейки.

Модель дублированной микросхемы

Дублированная микросхема содержит N дублированных компонентов, каждый из которых состоит из двух дублирующих друг друга компонентов, т. е. она содержит $2N$ дублирующих компонентов.

Как и в случае нерезервированной микросхемы, для упрощения задачи примем, что дублированная микросхема — планарная и ее площадь S_d разбита на соприкасающиеся "клетки" прямоугольной формы одинаковых размеров. Будем называть эти клетки ячейками. Каждая такая ячейка содержит один дублирующий компонент. Ячейки дублированной микросхемы имеют одинаковую площадь $s_{я,д}$, которая больше площади $s_{я,н}$ ячейки нерезервированной микросхемы, поскольку дублирующий компонент в дублированной микросхеме содержит больше аппаратуры (например, больше транзисторов), чем компонент в нерезервированной микросхеме. Заметим, что в [5—7] для упрощения принималось, что компонент в нерезервированной микросхеме и дублирующий компонент в дублированной микросхеме занимают одинаковую площадь.

Как и в случае нерезервированной микросхемы, для упрощения задачи примем, что все дублирующие компоненты одинаковы и каждый из них занимает площадь всей ячейки. Дублированный компонент занимает пару соответствующих друг другу ячеек. Число соответствующих друг другу пар ячеек в дублированной микросхеме равно N , т. е. числу дублированных компонентов в ней.

Это позволяет отождествить ячейку с дублирующим компонентом и считать, что дублированная микросхема полностью покрыта составляющими ее дублирующими компонентами-ячейками. Каждая такая ячейка может выйти из строя при попадании в нее одной частицы. Примем также, что все эти дублирующие компоненты-ячейки имеют одинаковую вероятность отказа при попадании в них частицы. Для удобства будем говорить об отказе ячейки, имея в виду отказ ее наполнения, т. е. отказ дублирующего компонента.

Отказом дублированной микросхемы будем считать отказ любой пары соответствующих друг другу ячеек, т. е. пары ячеек, образующих вместе дублированный компонент.

Множество M_d всех $2N$ дублирующих ячеек дублированной микросхемы представим в виде двух

непересекающихся между собой подмножеств M_1 и M_2 , содержащих по N дублирующих ячеек, не объединяющихся между собой в пары, образующие дублированные компоненты. Иначе говоря, в каждом из этих подмножеств не содержатся никакие две ячейки, образующие пару, соответствующую дублированному компоненту. Отказом дублированной микросхемы является отказ любой пары соответствующих друг другу ячеек, одна из которых принадлежит подмножеству M_1 , а другая — подмножеству M_2 . При этом ячейки, образующие такую пару, могут отказаться под воздействием разных частиц либо в разное время, либо одновременно.

В течение времени облучения дублированной микросхемы от начального момента, принятого за ноль, но еще до наступления момента $t_{\text{отк,д}}$ отказа этой микросхемы с вероятностью, которая будет определена ниже, в каждом из подмножеств M_1 и M_2 может оказаться более одной отказавшей ячейки и числа отказавших ячеек в этих подмножествах могут быть неодинаковыми. Однако при этом дублированная микросхема продолжает работать верно. Она откажет только в момент $t_{\text{отк,д}}$ времени, когда появится хотя бы одна пара соответствующих друг другу отказавших ячеек, одна из которых принадлежит подмножеству M_1 , а другая — подмножеству M_2 . Заметим, что под воздействием разных частиц одновременно могут появиться несколько отказавших пар. Возможно, что в одних таких парах сначала откажет ячейка, содержащаяся в подмножестве M_1 , а в других таких парах сначала откажет ячейка, содержащаяся в подмножестве M_2 . Каждое из этих подмножеств можно рассматривать как гипотетическую нерезервированную микросхему, соответствующую половине ячеек дублированной микросхемы, содержащую N непарных ячеек, т. е. не составляющих ни одной пары ячеек, образующих дублированный компонент.

Оценка вероятности отказа дублированной микросхемы

Оценим сначала вероятность $P_{\text{п}}$ отказа хотя бы одной ячейки в одном из подмножеств, соответствующем половине ячеек дублированной микросхемы и содержащем N непарных ячеек, за время $t_{\text{отк,д}}$ облучения, или, иначе говоря, вероятность отказа хотя бы одной ячейки в каждом из подмножеств M_1 и M_2 ячеек за время $t_{\text{отк,д}}$ облучения. По аналогии с формулой $P_{\text{н}}$ (1.11) получим:

$$P_{\text{п}} = \Phi_{\text{д}} S_{\text{д,п}} W, \quad (2.1)$$

где $\Phi_{\text{д}}$ — флюенс для дублированной микросхемы за время $t_{\text{отк,д}}$ облучения; $S_{\text{д,п}}$ — площадь гипотетической нерезервированной микросхемы, содержащей N ячеек, равная половине площади дубли-

рованной микросхемы; W — вероятность отказа одной ячейки при попадании в нее частицы, определенная в (1.3).

Флюенс для дублированной микросхемы представим в виде

$$\Phi_{\text{д}} = I t_{\text{отк,д}}, \quad (2.2)$$

где I — интенсивность излучения; $t_{\text{отк,д}}$ — время облучения до момента отказа дублированной микросхемы с вероятностью, которая будет определена ниже. По аналогии с (1.10)

$$S_{\text{д,п}} = s_{\text{я,д}} N, \quad (2.3)$$

где $s_{\text{я,д}}$ — площадь ячейки в дублированной микросхеме; N — число ячеек,

$$s_{\text{я,д}} = b s_{\text{я,н}}, \quad (2.4)$$

где $b > 1$ — коэффициент, зависящий от того, как выполнен дублирующий компонент; $s_{\text{я,н}}$ — площадь ячейки в нерезервированной микросхеме.

Если компонент представлен трехходовым логическим элементом "ИЛИ-НЕ", то примем (с учетом числа транзисторов в этом дублирующем элементе "ИЛИ-НЕ") $b = 1,5$. Тогда

$$s_{\text{я,д}} = 1,5 s_{\text{я,н}}. \quad (2.5)$$

Подставив (2.5) в (2.3), получим

$$S_{\text{д,п}} = 1,5 s_{\text{я,н}} N. \quad (2.6)$$

Найдем теперь вероятность P_2 отказа дублированной микросхемы как вероятность того, что в одной из N пар ячеек дублированной микросхемы находится первый по времени отказа отказавший дублированный компонент:

$$P_2 = P_{\text{п}}^2 / N, \quad (2.7)$$

где вероятность $P_{\text{п}}$ определена выше в (2.1); $P_{\text{п}}^2$ — вероятность того, что одновременно в момент $t_{\text{отк,д}}$ времени первого отказа любого дублированного компонента, занимающего пару соседних соответствующих друг другу ячеек, в двух подмножествах M_1 и M_2 ячеек будет содержаться хотя бы по одной отказавшей ячейке, относящейся к одному и тому же отказавшему дублированному компоненту; N — число дублированных компонентов в дублированной микросхеме.

Оценим вероятность $P_{\text{п}}$ согласно (2.1). Как и в (1.13), примем $W = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Тогда с учетом (2.5), (1.10) и при $S_{\text{н}} = 1 \text{ см}^2$ в (1.13) получим из (2.1):

$$P_{\text{п}} = \Phi_{\text{д}} \cdot 2,25 \cdot 10^{-7}. \quad (2.8)$$

Подставив (2.8) в (2.7) для случая нейтронов найдем

$$P_2 = 5,06 \cdot 10^{-14} \Phi_d^2 / N. \quad (2.9)$$

Откуда для наноэлектронных микросхем при $N = 10^{12}$ получим

$$P_2 = 5,06 \Phi_d^2 \cdot 10^{-26}. \quad (2.10)$$

Для микросхемы с дублированием примем то же значение вероятности безотказной работы, которая была принята для нерезервированной микросхемы (1.14):

$$1 - P_2 \approx 0,9999. \quad (2.11)$$

Тогда с учетом (2.11) получим из (2.10), что допустимый флюенс для дублированной микросхемы составит

$$\Phi_d = 10^{11} / 2,25. \quad (2.12)$$

Из сравнения (2.12) и (1.15) следует, что допустимый флюенс для дублированной микросхемы возрос в $6,7 \cdot 10^7$ раз по сравнению с допустимым флюенсом для нерезервированной микросхемы.

Теперь из (2.2) найдем теперь значение времени $t_{\text{отк,д}}$ облучения до момента отказа дублированной микросхемы при флюенсе (2.12) и при интенсивности облучения $I = 10^3$ частиц/см²·с:

$$t_{\text{отк,д}} = \Phi_d / I = (10^8 / 2,25) \text{ с}, \quad (2.13)$$

что при работе по 24 ч в сутки составляет 500 суток или примерно 1,37 года.

Сравнение выражений (2.13) и (1.16) показывает, что при той же интенсивности I облучения время $t_{\text{отк,д}}$ облучения, т. е. время безотказной работы в случае выполнения условия (2.11), при облучении возросло в $6,7 \cdot 10^7$ раз.

3. Другой вариант вывода формулы вероятности отказа дублированной микросхемы

Представляет интерес также и метод вывода формулы вероятности отказа дублированной микросхемы исходя из вероятности отказа дублированного компонента.

Сначала оценим этим методом вероятность отказа ячейки такой микросхемы, а затем — вероятность отказа всей микросхемы, состоящей из N пар ячеек, т. е. из N дублированных компонентов.

Вероятность отказа ячейки дублированной микросхемы

По аналогии с формулами (1.1)—(1.6) напомним соответствующие формулы для дублированной микросхемы.

Число частиц, падающих на ее ячейку за время облучения, составляет

$$Q_{\text{я,д}} = \Phi_d S_{\text{я,д}}, \quad (3.1)$$

где Φ_d — флюенс для дублированной микросхемы; $S_{\text{я,д}}$ — площадь ячейки дублированной микросхемы. Здесь

$$\Phi_d = I t_{\text{отк,д}}, \quad (3.2)$$

где $t_{\text{отк,д}}$ — время облучения от начального момента, принятого за нуль, до момента отказа дублированной микросхемы с вероятностью, которая будет определена ниже.

Каждая ячейка может многократно повреждаться разными частицами. Эти повреждения ячейки разными частицами являются независимыми, но совместными событиями. Поэтому математическое ожидание числа (среднего) повреждений ячейки дублированной микросхемы при облучении ее флюенсом Φ_d будет

$$a_d = Q_{\text{я,д}} W, \quad (3.3)$$

где W — вероятность повреждения одной ячейки при попадании в нее одной частицы.

Пусть распределение количества ν повреждений ячейки дублированной микросхемы в зависимости от их вероятности описывается законом Пуассона:

$$p_{\text{я}\nu} = ((a_d)^\nu \exp(-a_d)) / \nu!, \quad (3.4)$$

где $p_{\text{я}\nu}$ — вероятность отказа ячейки при ν повреждениях; ν — точное число повреждений ячейки; a_d — математическое ожидание числа повреждений ячейки дублированной микросхемы.

Первое же повреждение ячейки (при $\nu = 1$) приводит к ее отказу. Поэтому вероятность отказа ячейки в дублированной микросхеме найдем при $\nu = 1$:

$$p_{\text{я,д}} = a_d \exp(-a_d), \quad (3.5)$$

откуда при $a_d \ll 1$ получим

$$p_{\text{я,д}} \approx a_d. \quad (3.6)$$

Вероятность отказа дублированной микросхемы

Отказы разных ячеек в микросхеме — события совместные. Поэтому определим вероятность P_2 отказа дублированной микросхемы как сумму вероятностей совместных событий, каждое из кото-

рых представляет собой отказ одного дублированного компонента:

$$P_2 = Np_{к,д} - C_N^2(p_{к,д})^2 + C_N^3(p_{к,д})^3 \dots (-1)^N(p_{к,д})^N, \quad (3.7)$$

где N — число дублированных компонентов в дублированной микросхеме; $p_{к,д}$ — вероятность отказа дублированного компонента; C_N^2 и C_N^3 — число сочетаний из N по 2 и по 3 соответственно.

Формула (3.7) выводится из формулы (3.2.4), приведенной в [8, с. 42], при одинаковых вероятностях $p_{к,д}$ отказа любых дублированных компонентов в дублированной микросхеме.

Подставив в (3.7) формулы для указанных сочетаний, получим

$$P_2 \approx Np_{к,д} - (Np_{к,д})^2/2 + (Np_{к,д})^3/6, \quad (3.8)$$

откуда при $(Np_{к,д}) \ll 1$ получим

$$P_2 \approx Np_{к,д}. \quad (3.9)$$

Вероятность отказа дублированного компонента, т. е. вероятность отказа пары соответствующих друг другу ячеек, будет определяться формулой

$$p_{к,д} = (p_{я,д})^2. \quad (3.10)$$

Подставив (3.10) в (3.9), найдем

$$P_2 \approx N(p_{я,д})^2. \quad (3.11)$$

Очевидно, что площадь $s_{я,д}$ ячейки дублированной микросхемы будет

$$s_{я,д} = S_d/(2N), \quad (3.12)$$

где S_d — площадь дублированной микросхемы, величина $2N$ — число ячеек в дублированной микросхеме. С учетом (3.1), (3.3), (3.12) найдем из (3.6):

$$p_{я,д} = \Phi_d S_d W/(2N). \quad (3.13)$$

Подставив в (3.13) выражение (3.11), найдем вероятность отказа дублированной микросхемы:

$$P_2 \approx [\Phi_d (S_d/2) W]^2/N. \quad (3.14)$$

Обозначив $\Phi_d (S_d/2) W = P_n$, получим из (3.14)

$$P_2 \approx P_n^2/N, \quad (3.15)$$

что практически совпадает с формулой (2.7).

Таким образом, два разных вывода формулы вероятности отказа дублированной микросхемы, дали одинаковый результат и подтвердили правильность этой формулы, приведенной в [5, 6, 8].

4. Учет вероятности отказа межсоединений

В приближительных оценках вероятности отказа микросхемы, приведенных в работе [7], и в оценках этой вероятности, предложенных выше в данной статье, не раскрыто содержание "ячеек" микросхемы или, иначе говоря, содержание условных компонентов, каждый из которых занимает одну ячейку. Для упрощения было принято, что все компоненты одинаковые. Подразумевалось, что сложность и функции компонентов могут быть различными и в качестве них могут выступать логические элементы или их составляющие, например, полупроводниковые приборы, а также межсоединения. Но для рассмотренного метода оценки вероятности отказа микросхемы под действием излучения не имеет значение конкретное функциональное наполнение ячейки, т. е. совершенно не нужно учитывать функции и схемы компонентов, размещаемых в ячейках. Однако необходимо учитывать различное действие излучения на материалы, из которых сделаны разные функциональные части ячейки. В рассмотренном выше примере оценки вероятности W отказа ячейки по формуле (1.12) для упрощения принято по умолчанию, что ячейка содержит только одно вещество (материал). В этом примере, а также в работе [7] не учитывается воздействие излучения на межсоединения.

В действительности же микросхема содержит не один, а несколько различных материалов. В общем случае можно выделить в ней k областей ее площади, каждая из которых может включать в себя в общем случае разрозненные и несоприкасающиеся между собой части, имеющие общий признак, характеризующий общую функцию этих частей и материал, покрывающий эти части области. К этим областям относятся, например:

- область, занятая электронными (полупроводниковыми) приборами;
- область, занятая межсоединениями.

Каждую из указанных областей в общем случае можно было бы подразделить на подобласти по покрывающему их материалу. Но для упрощения будем считать, что каждая область покрыта одним материалом.

Представим площадь S_n нерезервированной микросхемы как сумму площадей указанных выше областей микросхемы:

$$S_n = S_{n1} + \dots + S_{ni} + \dots + S_{nk}, \quad (4.1)$$

где S_{ni} — суммарная площадь i -й ($i = 1, \dots, k$) области нерезервированной микросхемы; i — номер области; k — число областей.

Доли R_i этих областей в суммарной площади S_H этой микросхемы будут:

$$R_i = S_{Hi}/S_H. \quad (4.2)$$

Величины R_i ($i = 1, \dots, k$) могут быть заданы для микросхемы. Примем, что попадание одной частицы одновременно в разные указанные области — события несовместные.

Будем считать, что все условные компоненты, содержащиеся в ячейках, одинаковы, но состоят из k частей — субкомпонентов. В качестве средних долей этих субкомпонентов в одной ячейке примем указанные выше величины R_i ($i = 1, \dots, k$).

При такой сложной структуре условного компонента и ячейки возникает вопрос, как выбрать число N ячеек. Вообще говоря, выбор значений величины N может быть довольно широким. Однако представляется удобным выбрать в качестве N число логических элементов в нерезервированной микросхеме.

Площадь ячейки, по-прежнему определяемую из (1.10), представим в виде

$$s_{я,н} = s_{я,н-1} + \dots + s_{я,н-i} + \dots + s_{я,н-k}, \quad (4.3)$$

где $s_{я,н-i}$ ($i = 1, \dots, k$) — площадь, занимаемая в ячейке i -м субкомпонентом,

$$s_{я,н-i} = R_i s_{я,н}. \quad (4.4)$$

С учетом (4.3) и (4.4) вероятность W отказа одной ячейки при попадании в нее частицы будет:

$$W = R_1 W_1 + \dots + R_i W_i + \dots + R_k W_k. \quad (4.5)$$

Вероятность W_i отказа одного субкомпонента i -го типа ($i = 1, \dots, k$) при попадании в него частицы может быть представлена аналогично формуле (1.12):

$$W_i = \sigma_i n_i d_i f_i, \quad (4.6)$$

где все величины в правой части формулы определены для формулы (1.12).

Материалами в ячейке могут быть полупроводники, металлы и диэлектрики.

В простейшем случае можно принять $k = 2$ и считать, что $i = 1$ соответствует области, занятой электронными приборами, а $i = 2$ соответствует области, занятой межсоединениями. Ширина межсоединений учитывается в площади их субкомпонентов и в коэффициентах f_i .

Будем использовать величины (4.5) и (4.6) при вычислении вероятности P_H по формуле (1.11), вероятности P_H по формуле (2.1) и вероятности P_2 отказа дублированной микросхемы по формуле (2.7). Таким образом, учет материалов компонентов микросхемы, в том числе учет межсоединений, про-

водится только в формуле вычисления вероятности W отказа одной ячейки при попадании в нее частицы и в формулах составляющих ее вероятностей W_i , а общие формулы вероятностей отказов нерезервированной и дублированной микросхем при этом не изменяются.

Заключение

Новый метод оценки отказоустойчивости нано- и микроэлектронных интегральных схем при их облучении, названный нами "методом площадей" и примененный к микросхемам, построенным на основе предложенного способа покомпонентного дублирования, позволяет учесть вероятностный процесс поражения микросхем потоком облучающих частиц. С помощью этого метода показано, что предложенный способ покомпонентного дублирования существенно увеличивает время безотказной работы микросхемы в условиях облучения и допустимый флюенс (в частности, более чем на 7 порядков). Этот метод может быть развит для оценки отказоустойчивости облучаемых электронных систем, построенных другими способами постоянного резервирования.

Список литературы

1. Han J., Junker P. A Fault-Tolerant Technique for Nano-computers: NAND Multiplexing. // Proc. ASCI 2002, The Eighth Annual Conference of the Advanced School for Computing and Imaging. 2002. P. 59—66.
2. Bhaduri D., Shukla S., Graham P., Gokhate M. Comparing Reliability-Redundancy Trade-offs for Two Von Neuman Multiplexing Architectures // IEEE Trans. on Nanotechnology. 2007, V. 6, N. 3. P. 265—279.
3. Александров П. А., Баранова Е. К., Баранова И. В., Бударгин В. В., Литвинов В. Л., Свечников А. Б. Некоторые вопросы действия излучения на наноэлектронные модели, приборы и схемы. Сравнение с микроэлектронными аналогами. Препринт ИАЭ-6681/11. М., 2011. 31 с.
4. Александров П. А., Баранова Е. К., Баранова И. В., Бударгин В. В., Литвинов В. Л., Свечников А. Б. Отличия воздействия излучения на наноэлектронные материалы, приборы, схемы и на их микроэлектронные аналоги // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 4. С. 2—11.
5. Александров П. А., Жук В. И., Литвинов В. Л. Способ постоянного поэлементного дублирования в дискретных электронных системах (варианты). Патент РФ на изобретение № 2475820 от 10.08.2011, классы МПК G06F11/16, H03K19/007.
6. Александров П. А., Бударгин В. В., Жук В. В., Литвинов В. Л., Свечников А. Б. Действие излучений на материалы, приборы и схемы наноэлектроники // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4, № 6. С. 590—596.
7. Александров П. А., Бударгин В. В., Жук В. В., Литвинов В. Л. Об отказоустойчивости наноэлектронных интегральных схем при облучении // Нано- и микросистемная техника. № 1. 2014. С. 1—14.
8. Вентцель Е. С. Теория вероятности. М.: Гос. издательство физико-математической литературы, 1958. 464 с.

P. A. Aleksandrov, D. Sc., Director of the Institute of Information Technologies, National Research Center Kurchatov Institute, **V. V. Budaragin**, Ph. D., Senior Researcher, **V. I. Zhuk**, Ph. D., Leading Researcher, **V. L. Litvinov**, D. Sc., Leading Researcher.
Institute of Information Technology, National Research Center Kurchatov Institute.

Fault Tolerance of a Componentwise Duplicated Microcircuit under Irradiation

A new approach is proposed for estimation of the fault tolerance of nano- and microelectronic integrated circuits depending on irradiation. This approach is applied to evaluation of the fault tolerance of the circuits designed on the basis of the proposed method of a componentwise duplication without the use of logic blocks for comparison of the results obtained at the outlets of the circuit logic components. This approach takes into consideration not only the failures of the electronic devices, but also the interconnection failures. On the basis of this approach a new method for estimation of the fault tolerance of the circuits under the effect of radiation, dubbed as "the area-based" method, is formally described. Formulas for estimation of a probability of failure of the circuits depending on the irradiation parameters and formula for estimation of the parameters of the circuits' radiation resistance are presented.

Keywords: nanoelectronics, microelectronics, fault-tolerance, sudden failure, gradual failure, redundancy in electronic systems, duplication, interconnection, radiation resistance

Introduction

Development of nanoelectronics increased interest to the methods allowing to increase the fault tolerance of the discrete electronic equipment, based on k -fold ($k \geq 3$) component-wise duplication. However, for their application the problem of development of highly reliable majority valves has to be solved. Such methods involve higher costs of the equipment and lower speed in case of a consecutive connection of the groups of the reserved units. The methods of estimation of the fault tolerance of the microcircuits¹ constructed with the use of the above methods in [1, 2] the action of irradiation on the electronic equipment is not taken into account. On the basis of investigation of the faults of the semi-conductor devices and interconnections due to irradiation [3, 4] in [5–7] we proposed a method of a constant component-wise duplication for improvement of the fault tolerance of the microcircuits, first of all, under irradiation in nanoelectronics.

Its specific features are the following: the outputs of the active components duplicating each other are connected between themselves directly, without the use of the logic comparison units, the interconnections are duplicated, and the duplicated components (their logic components and interconnections) are placed in a microcircuit from one another at the distance exceeding the size of the area of the damage created by one particle of irradiation, so that it could not destroy at once two components duplicating each other. In [5–7] a general approach to this kind of duplication is proposed, examples of the circuit solutions of the active duplicating and duplicated components are given, and estimation of a probability of a microcircuit fault caused by an irradiation with such a component-wise duplication is provided.

The specific features of the proposed method of duplication allow us to apply it in many cases instead of triplication, demanding the use of the majority valves, which are also subjected to faults and a consecutive connection of which results in a speed loss. In [7] various areas of its applications are specified.

¹ Here the term "microcircuit" is chosen as a short general name of the integrated circuit belonging to nano- and microelectronics; necessity for such a term was caused by the fact that the proposed approach and the methods of reservation based on it are intended for the use in nano- and microelectronics.

For estimation of the fault tolerance of the microcircuits under the action of irradiation in [5, 6] we offer a new method, which received a certain development in [7] and which we will call an "area-based" method for estimation of the fault tolerance of the irradiated microcircuits.

For the further studying of the proposed duplication and its subsequent comparison with the other ways of reservation, of interest is, first of all, improvement of the "area-based" method for estimation of fault tolerance of the irradiated microcircuits, primarily with reference to the component-wise duplicated microcircuits constructed by means of this method. Below is a more strict approach to the area-based estimation of the fault tolerance of such microcircuits under an irradiation, a method of taking into account the interconnection faults is offered, and the formulas for estimation of a probability of faults of microcircuits depending on irradiation parameters are given.

1. Fault probability of a nonredundant microcircuit

First of all let us estimate the fault probability of a nonredundant microcircuit consisting from N components on the basis of a model of such a microcircuit.

Model of a nonredundant microcircuit

In order to simplify estimation of the fault tolerance depending on irradiation let us present a three-dimensional multilayered microcircuit in the form of a planar (flat) microcircuit equivalent to it and consider a hit of a flow of the irradiating particles into the components of this equivalent circuit presented by parts of its area.

In a nonredundant microcircuit a fault of one of its components leads to an absolute fault. For a simplistic approach to the issue let us assume that the area of a nonredundant planar microcircuit is broken into the adjoining "cells" of a rectangular form and identical sizes. Let us call them "cells". The cells of a nonredundant microcircuit have equal areas. Each of them contains one component, which we will consider as a conditional one, because we will abstract from its functions and content (circuit, in particular). Let us also assume that all the components are identical, and one component occupies the area of the whole of a cell. This will allow us to identify the cell with a component and consider that the nonredundant microcircuit is completely covered by its components-cells. Each cell can fail, when hit by one particle. At that, all the

component cells have an identical fault probability, when hit by particles. For convenience purposes we will talk about a cell fault, meaning a fault of its filling, i.e. component fault.

Estimation of a fault probability of a nonredundant microcircuit

In [5–7] the formula of a fault probability of a nonredundant microcircuit is given without its derivation, which complicates understanding of the fault mechanism of the microcircuit under the influence of a flow of irradiating particles.

First, we will estimate a fault probability of a cell, and then — a fault probability of a nonredundant microcircuit.

Fault probability of a cell

Quantity Q_z of the particles falling on a cell during an irradiation

$$Q_{\text{я,н}} = \Phi_{\text{н}} s_{\text{я,н}}, \quad (1.1)$$

where $\Phi_{\text{н}}$ is fluence, or a mathematical expectation of the number of the particles which got into 1 cm^2 of a microcircuit during irradiation of a nonredundant microcircuit; $s_{\text{я,н}}$ — the cell area of a nonredundant microcircuit in 1 cm^2 . The fluence, characterizing the level of irradiation of a nonredundant microcircuit, we will present in the following form

$$\Phi_{\text{н}} = I t_{\text{отк,н}}, \quad (1.2)$$

where I is the intensity of irradiation, representing the number of particles, falling into 1 cm^2 in a time unit (during 1 s); $t_{\text{отк,н}}$ — a period of irradiation from the initial moment assumed as zero, till the moment of a fault of a nonredundant microcircuit with a probability which will be defined below.

The particle, which got into a microcircuit, can cause interaction (collision) with the atoms of a cell with a certain probability of W . For a simplistic approach to the problem we will accept, that this interaction always causes a cell damage, although generally it is not for sure. A cell damage under irradiation does not influence the damage of the other cells in a microcircuit and is defined only by its characteristics and radiation parameters (energy of particles, temperature, etc.).

Damage of a cell causes its sudden failure or can lead to its gradual failure. For a simplistic approach to the problem we will assume that an interaction of a particle with a cell always leads to its sudden failure, which we will name simply a fault.

Each cell can be damaged by different particles. These damages of a cell are independent, but connected events. Therefore, a mathematical expectation of the quantity (average number) of damages of a cell of a nonredundant microcircuit under irradiation of fluence of $\Phi_{\text{н}}$ particles will be:

$$a = Q_{\text{я,н}} W, \quad (1.3)$$

where W is a probability of damage of one cell, when hit by one particle (formula for W is discussed in the following subsection); the value of $Q_{\text{я,н}}$ was defined above.

Let the quantity distribution of ν damages of a cell depending on their probability be described by Poisson's law:

$$p_{\text{я}\nu} = (a^\nu \exp(-a)) / \nu!, \quad (1.4)$$

where $p_{\text{я}\nu}$ is a probability of a fault of a cell due to ν damages, ν is the exact number of damages of a cell, a is a mathematical expectation of the number of such damages.

The first damage of a cell (at $\nu = 1$) leads to its fault. Therefore, a probability of such a fault in a nonredundant microcircuit will be found at $\nu = 1$:

$$p_{\text{я,н}} = a \exp(-a), \quad (1.5)$$

from which at $a \ll 1$ we will get

$$p_{\text{я,н}} \approx a. \quad (1.6)$$

Derivation of a formula of a fault probability of a nonredundant microcircuit

Faults of different cells in a microcircuit are connected events, therefore we will define probability $P_{\text{н}}$ of a fault of a nonredundant microcircuit consisting from N cells as a sum of the probabilities of the connected events, each of which represents a fault of one cell:

$$P_{\text{н}} = N p_{\text{я,н}} - C_N^2 (p_{\text{я,н}})^2 + C_N^3 (p_{\text{я,н}})^3 \dots (-1)^N (p_{\text{я,н}})^N, \quad (1.7)$$

where C_N^2 and C_N^3 is a number of combinations from N by 2 and by 3, the rest of the values were defined above.

The formula (1.7) is deduced from the formula (3.2.4) presented in [8, p. 42], at identical probabilities $p_{\text{я,н}}$ of a fault of any cell in a nonredundant microcircuit.

By substituting in (1.7) of the formula for the above combinations, we will get

$$P_{\text{н}} \approx N p_{\text{я,н}} - (N p_{\text{я,н}})^2 / 2 + (N p_{\text{я,н}})^3 / 6, \quad (1.8)$$

from which at $(N p_{\text{я,н}}) \ll 1$ we will get

$$P_{\text{н}} \approx N p_{\text{я,н}}. \quad (1.9)$$

Obviously, the area of $S_{\text{н}}$ of a nonredundant microcircuit will be

$$S_{\text{н}} = N s_{\text{я,н}}. \quad (1.10)$$

By substituting in (1.9) expression (1.6), taking into account (1.3), (1.1) and (1.10) we will receive probability of a fault of nonredundant microcircuit due to a fault of any of its cells:

$$P_{\text{н}} \approx \Phi_{\text{н}} S_{\text{н}} W. \quad (1.11)$$

Let us consider probability W of a fault of one cell when hit by a particle. It can be presented in the following form:

$$W = \sigma n d f, \quad (1.12)$$

where σ is a cross-section of interaction of an irradiating particle with the atoms of the substance of a microcircuit; n is the number of such atoms in 1 cm^3 ; d is an average thickness of the material of a cell, f is a constant taking into account the influence of the numerous factors, to which belong the kind and energy of the particles, angle of incidence on a plane, where a microcircuit is located, cell geometry, type of materials of which it is made, electric conditions of its operation, etc.

Let us make some remarks regarding f . If $f = 1$, then each particle, subjected to interaction, i.e. each particle, which hits a microcircuit component, causes its failure.

Actually $f < 1$ (or $f \ll 1$), i.e. not each particle causes a failure of a component of a microcircuit.

When selecting a constant f it is important to consider the fact that, if one particle hits a microcircuit, a sudden failure can be caused by malfunctions like a breakage or a short circuit, and sharp changes of the parameters of the components of a microcircuit.

Calculation of constant f is connected with high uncertainties. Therefore, in concrete cases it is expedient to define it experimentally. Below for its estimation we use $f = 1$, although selection of another value of the constant essentially changes nothing in the considered approach.

Let us give an example of calculation of probability W in accordance with the formula (1.12). Let the particles-neutrons, for which a typical interaction cross-section is $\sigma = 10^{-24} \text{ cm}^2$. We will assume that $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ (the substance of a microcircuit is silicon), $d = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ (i.e. about 100 atomic layers), $f = 1$. With account of this $W = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Then at $S_H = 1 \text{ cm}^2$

$$P_H = \Phi_H \cdot 1,5 \cdot 10^{-7}. \quad (1.13)$$

If the demanded probability of a non-failure operation of a microcircuit is

$$1 - P_H \approx 0,9999, \quad (1.14)$$

then from (1.13) we get, that the acceptable fluence Φ_H is

$$\Phi_H = 10^3/1,5. \quad (1.15)$$

Now from (1.2) we will find out time $t_{\text{отк},H}$ of irradiation up to the moment of failure of the nonredundant microcircuit in case of fluence (1.15) and intensity of irradiation $I = 10^3 \text{ particles/cm}^2 \cdot \text{s}$:

$$t_{\text{отк},H} = \Phi_H/I = 1/1,5 \approx 0,7 \text{ s}. \quad (1.16)$$

For the other particles, for example, protons and heavy nuclei, the value of σ can increase by 2 or 4 orders. Then the admissible fluence Φ_H will decrease in the same proportions.

The obtained value of fluence is very little and rather far from the requirements to the working conditions in the applications of electronics, connected with an irradiation, in particular, in the nuclear or the space areas. Moreover, these values of fluence are comparable with the natural background of the space and the terrestrial background. From here it follows, that the reliability of the nanoelectronic systems is strongly limited and insufficient, and requires special measures. For example, unreliability of an electronic system can be caused by action of the heavy charged particles. Even if rare, their hits in the elements of the solid-state electronics (in space) disable them. For nanoelectronics such a role can be played by neutrons, alpha particles, even high-energy quanta and electrons.

2. Probability of a fault of a duplicated microcircuit

As it was mentioned above, according to the considered approach, the duplicating components are neighboring and located at a distance between them, exceeding the size of the area of damage of a microcircuit from one particle of irradiation hitting it, which prevents destruction of both components duplicating each other by action of one particle. Then a failure of one component of a microcircuit hit by a particle does not lead to a failure of the

component duplicating it, because it continues to remain serviceable. However, in the proposed model of a duplicated microcircuit the above distance between the components duplicating each other is not concretized, and is taken into account by an assumption, that one particle can hit only one cell and lead to a failure of only one such cell.

Model of a duplicated microcircuit

The microcircuit contains N of the duplicated components, each of which consists of two duplicating components, i.e., it contains $2N$ of the duplicating components.

Just like in case of a nonredundant microcircuit for a simplification of the problem we will assume that the duplicated microcircuit is a planar one, its area S_d is broken into the adjoining "cells" of a rectangular form and identical sizes. We will call them cells. Each cell contains one duplicating component. The cells of a duplicated microcircuit have an identical area $s_{я,д}$, which is more than $s_{я,н}$ cell of a nonredundant microcircuit, because a duplicating component in a duplicated microcircuit contains more equipment, for example, more transistors, than a component in a nonredundant microcircuit. It should be noticed that in [5–7] for simplification purposes it was assumed that a component in a nonredundant microcircuit and a duplicating component in a duplicated microcircuit occupy identical space areas.

Just like in case of a nonredundant microcircuit, for simplification reasons we will assume that the duplicating components are identical, and each of them occupies the space of the whole of the cell. They occupy a pair of cells corresponding to each other. The number of the corresponding pairs of cells in a duplicated microcircuit is equal to N , i.e. to the number of the duplicated components in it.

This allows us to identify a cell with a duplicating component and to consider, that a duplicated microcircuit is completely covered with the duplicating components-cells comprising it. Each cell can fail, when hit by of one particle. We assume that all the duplicating cells have an identical probability of a failure, if hit by a particle. For the purpose of convenience we will talk about a cell fault, meaning a fault of its filling, i.e. duplicating component.

As fault of a duplicated microcircuit we will consider a fault of any pair of the cells corresponding to each other and forming together a duplicated component.

Let us imagine a multitude of M_d of all $2N$ duplicating cells of a duplicating microcircuit in the form of two non-overlapping subsets of M_1 and M_2 , containing N number of the duplicating cells each and not integrating into the pairs forming duplicating components. In other words, each of these subsets does not contain any two cells forming a pair, corresponding to a duplicated component. A fault of a duplicated microcircuit is a fault of any pair of cells corresponding to each other, and one of which belongs to M_1 , and another to — M_2 . The cells forming such a pair, can fail under the influence of different particles at various times or simultaneously.

During the period of irradiation of a duplicated microcircuit from the initial moment assumed as zero, but before the moment of $t_{\text{отк},д}$ of a failure of this microcircuit with a probability, which will be defined lower, in each of the subsets of M_1 and M_2 more than one failed cell can appear, and the numbers of the failed cells in these subsets can be unequal. However, a duplicated microcircuit con-

tinues to work truly. It will fail during the moment $t_{\text{отк,д}}$ when at least one pair of the failed cells appear corresponding to each other, one of which belongs to M_1 , and another to — M_2 . It should be noticed, that under the influence of different particles several failed pairs can appear simultaneously. It is possible that in some of such pairs, at first, a cell containing in M_1 fails, but in other pairs, a cell containing in M_2 fails first. Each of these subsets can be considered as a hypothetical nonredundant microcircuit corresponding to a half of the cells of the duplicated microcircuit, containing N of unpaired cells, i.e. the cells not making any pairs forming a duplicated component.

Estimation of a probability of fault of a duplicated microcircuit

Let us estimate probability P_{Π} of a fault of at least one cell in their subset, corresponding to a half of cells of the duplicated microcircuit and containing N of unpaired cells, during time $t_{\text{отк,д}}$ of irradiation, or a probability of a fault of at least one cell in each of M_1 and M_2 cells during the time $t_{\text{отк,д}}$ of irradiation. Similar to formula P_H (1.11):

$$P_{\Pi} = \Phi_{\text{д}} S_{\text{д,п}} W, \quad (2.1)$$

where $\Phi_{\text{д}}$ is a fluence for a duplicated microcircuit during time $t_{\text{отк,д}}$ of irradiation; $S_{\text{д,п}}$ is the area of a hypothetical nonredundant microcircuit containing N of cells and equal to a half of the area of the duplicated microcircuit; W is a probability of fault of one cell when hit by a particle, defined in (1.3). We will present fluence for the duplicated microcircuit in the following form

$$\Phi_{\text{д}} = I t_{\text{отк,д}}, \quad (2.2)$$

where I is intensity of irradiation; $t_{\text{отк,д}}$ is a time of irradiation till the moment of a fault of the duplicated microcircuit with a probability, which will be defined below.

By analogy with (1.10)

$$S_{\text{д,п}} = s_{\text{я,д}} N, \quad (2.3)$$

where $s_{\text{я,д}}$ is the cell area in a duplicated microcircuit; N is the number of cells,

$$s_{\text{я,д}} = b s_{\text{я,н}}, \quad (2.4)$$

where $b > 1$ is the coefficient depending on how the duplicating component is made, $s_{\text{я,н}}$ is the cell area in a non-redundant microcircuit.

If the component is presented by a three-input logic element "OR-NO", then we will assume (taking into account the number of the transistors in this duplicating element of "OR-NO") $b = 1,5$. Then

$$s_{\text{я,д}} = 1,5 s_{\text{я,н}}. \quad (2.5)$$

By substituting (2.5) in (2.3), we will get

$$S_{\text{д,п}} = 1,5 s_{\text{я,н}} N. \quad (2.6)$$

Let us find probability P_2 of a fault of a duplicated microcircuit as a probability that in one of N pairs of its cells there is the first by time of the fault failed duplicated component:

$$P_2 = P_{\Pi}^2 / N, \quad (2.7)$$

where probability P_{Π} is defined in (2.1); P_{Π}^2 is the probability of that simultaneously during the moment of $t_{\text{отк,д}}$ of the time of the first fault of any duplicated component occupying a pair of the neighboring corresponding cells, in subsets M_1 and M_2 of cells there will be at least one failed cell belonging to the same failed duplicated component; N — is the number of the duplicated components in the duplicated microcircuit.

Let us evaluate probability P_{Π} in accordance with (2.1). Just like in (1.13), let us assume that $W = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Then with account of (2.5), (1.10) and with $S_{\text{н}} = 1 \text{ cm}^2$ in (1.13) we will get from (2.1):

$$P_{\Pi} = \Phi_{\text{д}} \cdot 2,25 \cdot 10^{-7}. \quad (2.8)$$

By substituting (2.8) in (2.7) for the case of neutrons we will find

$$P_2 = 5,06 \cdot 10^{-14} \Phi_{\text{д}}^2 / N. \quad (2.9)$$

from where for nanoelectronic microsystems at $N = 10^{12}$ we will get

$$P_2 = 5,06 \Phi_{\text{д}}^2 \cdot 10^{-26}. \quad (2.10)$$

For a microcircuit with duplication we will assume the same probability of a non-failure operation, which was accepted for a nonredundant microcircuit (1.14):

$$1 - P_2 \approx 0,9999. \quad (2.11)$$

Then with account of (2.11) we will get from (2.10) that an acceptable fluence for a duplicated microcircuit is

$$\Phi_{\text{д}} = 10^{11} / 2,25. \quad (2.12)$$

From comparison of (2.12) and (1.15) it follows, that an admissible fluence for a duplicated microcircuit increased $6,7 \cdot 10^7$ times in comparison with such a fluence for a nonredundant microcircuit.

From (2.2) we will find time $t_{\text{отк,д}}$ of irradiation up to the moment of fault of the duplicated microcircuit at fluence (2.12) and with intensity of irradiation $I = 10^3$ particles/cm² · sec:

$$t_{\text{отк,д}} = \Phi_{\text{д}} / I = (10^8 / 2,25) \text{ s}, \quad (2.13)$$

which means that in case of 24-hour a day operation it will be 500 days or approximately 1,37 years.

Comparison of (2.13) and (1.16) shows, that with the same intensity of I irradiation the period $t_{\text{отк,д}}$ of a faultless operation in case the condition (2.11) is met under irradiation increased $6,7 \cdot 10^7$ times.

3. Another version of derivation of the formula of a fault probability of a duplicated microcircuit

Also of interest is derivation of the formula of a fault probability of a duplicated microcircuit, proceeding from the probability of fault of a duplicated component. At first, we will estimate a probability of fault of a cell of such microcircuit, and then — a probability of fault of the whole of the microcircuit consisting from N pairs of cells, i.e. from N number of duplicated components.

Probability of a fault of a cell of a duplicated microcircuit

By analogy with (1.1)–(1.6) we will write formulas for a duplicated microcircuit. The number of particles falling on its cell during an irradiation is

$$Q_{я,д} = \Phi_{д} s_{я,д}, \quad (3.1)$$

where $\Phi_{д}$ is the fluence for the duplicated microcircuit; $s_{я,д}$ — is the area of its cell.

$$\Phi_{д} = I t_{отк,д}, \quad (3.2)$$

where $t_{отк,д}$ is the time of irradiation from the initial moment, assumed as zero, till the moment of a fault of the duplicated microcircuit with a probability, which will be defined below.

Each cell can be damaged repeatedly by different particles. Such damages of a cell are not dependent, but connected events. Therefore, a mathematical expectation of the number (average) of the damages of a cell of the duplicated microcircuit under its irradiation by fluence $\Phi_{д}$ is

$$a_{д} = Q_{я,д} W, \quad (3.3)$$

where W is probability of damage of one cell when hit by one particle.

Let the quantity distribution of ν damages of a cell of the duplicated microcircuit depending on their probability be described by Poisson's law:

$$p_{я\nu} = ((a_{д})^{\nu} \exp(-a_{д}))/\nu!, \quad (3.4)$$

where $p_{я\nu}$ is probability of a cell fault in case of ν damages, ν is the exact number of damages, $a_{д}$ is a mathematical expectation of the number of damages of a cell of a duplicated microcircuit.

The very first damage of a cell (at $\nu = 1$) results in its failure. Therefore, we will find the probability of a cell failure in a duplicated microcircuit at $\nu = 1$:

$$p_{я,д} = a_{д} \exp(-a_{д}), \quad (3.5)$$

from where at $a_{д} \ll 1$

$$p_{я,д} \approx a_{д}. \quad (3.6)$$

Fault probability of a duplicated microcircuit

Faults of different cells in a microcircuit are connected events. Therefore, we will define probability P_2 of a fault of a duplicated microcircuit as the sum of probabilities of the connected events, each of which represents a fault of one duplicated component:

$$P_2 = p_{к,д} - C_N^2 (p_{к,д})^2 + C_N^3 (p_{к,д})^3 \dots (-1)^N (p_{к,д})^N, \quad (3.7)$$

where N is a number of the duplicated components in the duplicated microcircuit; $p_{к,д}$ is fault probability of a duplicated component; C_N^2 and C_N^3 is the number of combinations from N by 2 and by 3 respectively.

The formula (3.7) is deduced from (3.2.4) at identical probabilities $p_{к,д}$ of fault of any duplicated components in a duplicated microcircuit [8, p. 42].

By substituting in (3.7) the formula for the specified combinations, we will receive

$$P_2 \approx N p_{к,д} - (N p_{к,д})^2 / 2 + (N p_{к,д})^3 / 6, \quad (3.8)$$

from where at $(N p_{к,д}) \ll 1$ we will get

$$P_2 \approx N p_{к,д}. \quad (3.9)$$

The fault probability of the duplicated component, i.e. pairs of the cells corresponding to each other, will be defined by formula

$$p_{к,д} = (p_{я,д})^2. \quad (3.10)$$

By substituting (3.10) in (3.9), we will find

$$P_2 \approx N (p_{я,д})^2. \quad (3.11)$$

It is obvious, that the area $s_{я,д}$ of a cell of a duplicated microcircuit is

$$s_{я,д} = S_{д} / (2N), \quad (3.12)$$

where $S_{д}$ is the area of the duplicated microcircuit, $2N$ is a number of cells in a duplicated microcircuit.

With account of (3.3), (3.1), (3.12) from (3.6):

$$p_{я,д} = \Phi_{д} S_{д} W / (2N). \quad (3.13)$$

By substituting in (3.13) (3.11) we will find fault probability of a duplicated microcircuit:

$$P_2 \approx [\Phi_{д} (S_{д} / 2) W]^2 / N. \quad (3.14)$$

By designating $\Phi_{д} (S_{д} / 2) W = P_{\pi}$, we will get from (3.14)

$$P_2 \approx P_{\pi}^2 / N, \quad (3.15)$$

which practically coincides with (2.7).

Thus, two different derivations of the formula of a fault probability of a duplicated microcircuit produce identical results and prove correctness of the formula in [5, 6, 8].

4. Account of a probability of fault of interconnections

The estimations of a fault probability of a microcircuit in [7] and the estimations of this probability offered in given article, do not reveal the content of "the cells" of a microcircuit or the content of the conditional components, each of which occupies one cell. For simplification reasons we assumed that all the components were identical. It was meant, that the complexity and the functions of the components can vary, and their role could be played by the logic elements or their components, for example, semiconductor devices, and also interconnections. But for the considered estimation of a fault probability of a microcircuit under the influence of irradiation a concrete functional filling of a cell has no importance, i.e. it is absolutely not necessary to take into account the functions and circuits of the components placed in the cells. However it is necessary to take into account various actions of irradiation on the materials of which different functional parts of a cell are made. In the considered example of estimation of probability W of a fault of a cell under the formula (1.12), for simplification reasons it is assumed, that a cell contains only one substance (material). In the example and also in [7] the influence of irradiation on the interconnections is not taken into account.

Actually, a microcircuit contains several different materials. Generally, it is possible to allocate in it k number of areas, each of which can include the parts generally separated and not adjoining among themselves, having a general sign, characterizing a common function of these

parts and their covering material. To such areas belong, for example:

- the area occupied with the electronic (semi-conductor) devices,
- the area occupied with interconnections.

Each of the above areas can be subdivided into subareas by the material covering them. For simplification reasons we will consider, that each area is covered by one material.

Let us present area S_H of a nonredundant microcircuit as the sum of the areas of the specified areas of a microcircuit:

$$S_H = S_{H1} + \dots + S_{Hi} + \dots + S_{Hk}, \quad (4.1)$$

where S_{Hi} is the total area of i ($i = 1, \dots, k$) area of a non-redundant microcircuit; i is the area number; k is the number of areas.

Shares R_i of these areas in area S_H of this microcircuit will be:

$$R_i = S_{Hi}/S_H, \quad (4.2)$$

where all the values and the bottom indexes were defined above.

Values of R_i ($i = 1, \dots, k$) can be set for a microcircuit. We will assume that a hit of one particle simultaneously in different specified areas are inconsistent events.

Let us consider, that all the conditional components in the cells are identical, but consist from k parts — subcomponents. As average shares of these subcomponents in one cell we will assume values of R_i ($i = 1, \dots, k$).

In case of such a complex structure of a conditional component and of a cell a question arises, how to choose the number N of the cells. Generally speaking, the choice of the value N can be wide enough. However it seems to be more convenient to choose as N the number of the logic elements in a nonredundant microcircuit.

The area of a cell still defined from (1.10) we will present in the following form:

$$s_{\text{я},H} = s_{\text{я},H-1} + \dots + s_{\text{я},H-i} + \dots + s_{\text{я},H-k}, \quad (4.3)$$

where $s_{\text{я},H-i}$ ($i = 1, \dots, k$) is the area, occupied in a cell by I subcomponent,

$$s_{\text{я},H-i} = R_i s_{\text{я},H}. \quad (4.4)$$

Taking into account (4.3) and (4.4), the probability W of a fault of one cell when hit by a particle is:

$$W = R_1 W_1 + \dots + R_i W_i + \dots + R_k W_k. \quad (4.5)$$

where all the values were defined above.

Probability W_i of a fault of one subcomponent of i -type ($i = 1, \dots, k$) when hit by a particle can be presented in a similar way (1.12):

$$W_i = \sigma_i n_i d_i f_i, \quad (4.6)$$

where all the values in the right part of the formula were defined for (1.12).

The materials in a cell can be semiconductors, metals and dielectrics.

In an elementary case it is possible to assume $k = 2$ and consider that $i = 1$ corresponds to the area occupied with the electronic devices, and $i = 2$ — to the area occupied

with interconnections. The width of the interconnections is taken into account in the area of their subcomponents and in coefficients f_i .

We will use (4.5) and (4.6) for calculation of probability P_H by (1.11), and probability P_n by (2.1) and probability P_2 of a fault of a duplicated microcircuit by (2.7). Thus, the account of the materials of the components of a microcircuit, including interconnections, is done only by the formula for calculation of probability W of a fault of one cell when hit by a particle, and in the formulas of the probabilities W_i , comprising it, at that, the general probabilities of a fault of a nonredundant and a duplicated microcircuits are not changed.

Conclusion

The method of estimation of a fault tolerance of the nano- and microelectronic integrated circuits during their irradiation, named as an area-based method and applied to the microcircuits constructed on the basis of the proposed way of a component-wise duplication, allows us to take into account a probability of damage of the microcircuits by a flow of irradiating particles. By its means it was demonstrated that the proposed method of a component-wise duplication essentially increases the period of a non-failure operation of a microcircuit in the conditions of an irradiation and admissible fluence (in particular, more, than by 7 orders). The method can be further developed for estimation of the fault tolerance of the irradiated electronic systems constructed by the other methods of constant reservation.

References

1. **Han J., Jonker P.** A Fault-Tolerant Technique for Nano-computers: NAND Multiplexing. *Proc. ASCI 2002, The Eighth Annual Conference of the Advanced School for Computing and Imaging*. 2002. P. 59—66.
2. **Bhaduri D., Shukla S., Graham P., Gokhate M.** Comparing Reliability-Redundancy Trade-offs for Two Von Neuman Multiplexing Architectures. *IEEE Trans. on Nanotechnology*. 2007. V. 6, N. 3. P. 265—279.
3. **Aleksandrov P. A., Baranova E. K., Baranova I. V., Budaragin V. V., Litvinov V. L., Svechnikov A. B.** Nekotorye voprosy deystviya izlucheniya na nanoelektronnye modeli, pribory i skhemy. *Sravnienie s mikroelektronnymi analogami*. Preprint IAE-6681/11. M., 2011. 31 p.
4. **Aleksandrov P. A., Baranova E. K., Baranova I. V., Budaragin V. V., Litvinov V. L., Svechnikov A. B.** Otlichiya vozdeystviya izlucheniya na nanoelektronnye materialy, pribory, skhemy i na ikh mikroelektronnye analogi. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2012. N. 4. P. 2—11.
5. **Aleksandrov P. A., Zhuk V. I., Litvinov V. L.** Sposob postoyannogo poelementnogo dublirovaniya v diskretnykh elektronnykh systemakh (varianty). Patent RF na izobretenie № 2475820 ot 10.08.2011, klassy MPK G06F 11/16, H03K 19/007.
6. **Aleksandrov P. A., Budaragin V. V., Zhuk V. I., Litvinov V. L., Svechnikov A. B.** Deystviya izlucheniya na materialy, pribory i skhemy nanoelektroniki. *Yadernaya fizika i inzhiniring*. 2013. V. 4, N. 6. P. 590—596.
7. **Aleksandrov P. A., Budaragin V. V., Zhuk V. I., Litvinov V. L.** Ob otkazoustoychivosti nanoelektronnykh integralnykh skhem pri obluchenii. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2014. N. 1. P. 1—14.
8. **Ventsel E. S.** *Teoriya veroyatnosti*. M.: Gos. izdatelstvo fiziko-matematicheskoy literatury, 1958. 464 p.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 538.91, 538.971, 538.911

Ю. Д. Сибирмовский, аспирант, e-mail: YDSibirmovsky@mephi.ru,

И. С. Васильевский, канд. физ.-мат. наук, доц., А. Н. Виниченко, инженер, И. С. Еремин, аспирант,

О. С. Коленцова, студент, Н. И. Каргин, д-р техн. наук, проф.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ АНСАМБЛИ НАНОСТРУКТУР $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$ МЕТОДОМ КАПЕЛЬНОЙ ЭПИТАКСИИ

Поступила в редакцию 06.11.2014

Исследован процесс капельной эпитаксии в системе материалов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$. Проанализированы результаты предшествующих работ в области капельной эпитаксии. Выращены образцы эпитаксиальных структур с ансамблями квантовых колец при различных условиях роста. Апробированы различные режимы заравнивания массивов квантовых колец. Исследована роль анизотропии поверхности $\text{GaAs}(001)$ в образовании парных квантовых точек.

Ключевые слова: капельная эпитаксия, квантовые кольца, GaAs , InGaAs , квантовые точки, молекулярно-лучевая эпитаксия, диффузия, наноструктуры, кластеры

Введение

Одно из направлений развития электроники — переход к квазиуменьшенным (0D) наноструктурам — квантовым точкам (КТ) и квантовым кольцам (КК). Температурная стабильность свойств и возможность управления спектральными характеристиками обеспечивают перспективность применения слоев КТ и КК в качестве активной зоны лазеров [1, 2] и фотодетекторов [3, 4].

У КК наблюдается эффект Ааронова—Бома в магнитном поле [5]. При наличии поляризации может возникать экситонный эффект Ааронова—Бома [6].

Одной из важнейших задач при получении массивов КК и КТ для фундаментальных исследований и приборных применений является управление по возможности независимо и в широких пределах их параметрами — поверхностной плотностью, размерами, формой, химическим составом.

Наиболее широкие возможности для создания массивов 0D наноструктур предоставляет капельная эпитаксия (КЭ) [7]. Это особый режим молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) для полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. КЭ сочетает разнообразие до-

ступных структур [8—25] с гибкостью в выборе материалов и подложек, независимым управлением поверхностной плотностью и размерами наноструктур [12]. Это выгодно отличает КЭ от режима роста Странски—Крастанова, основанного на упругих напряжениях и пригодного для решеточно-несогласованных систем материалов [1].

По результатам работ [8—25] и собственных исследований построена фазовая диаграмма морфологии наноструктур $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ в зависимости от температуры подложки и давления As_4 при их кристаллизации (рис. 1). Различными символами указаны одиночные КК, концентрические КК, нанодиски, нанократеры, КТ, парные КТ, а также наноструктуры с включением жидкого Ga, которые возникают при температурах ниже 200 °С. Изображения (сканы АСМ, СТМ и РЭМ) взяты из работ [9—11, 13, 19—24].

Несмотря на обширный экспериментальный материал по КЭ для $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$, слабее изучена КЭ в системе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$ [25—27]. Добавление In увеличивает глубину потенциальной ямы для носителей, что может быть полезно для оптических приложений. Кроме того, атомы In более подвижны в рассматриваемом диапазоне темпера-

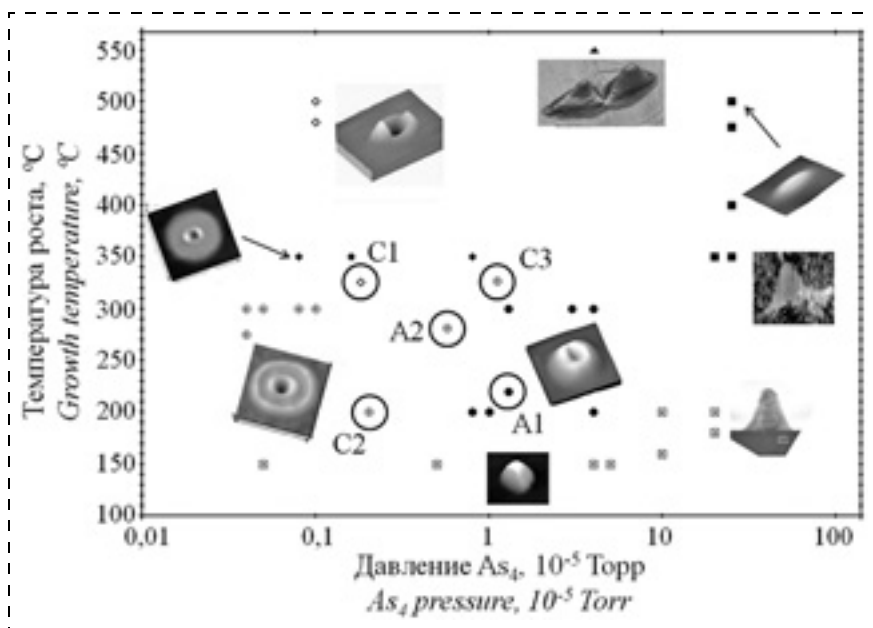


Рис. 1. Зависимость морфологии наноструктур GaAs, полученных КЭ, от параметров роста. Выделены образцы A1, A2, C1—C3, полученные в данной работе

Fig. 1. Dependence of morphology of GaAs nanostructures, obtained by DE from the growth parameters. The samples A1, A2, C1—C3, obtained in this work are emphasized

тур, чем Ga [28], что может влиять на процесс КЭ. В отличие от метода Странски—Крастанова при КЭ вносимое In напряжение не играет решающей роли в образовании наноструктур, что позволяет использовать сколь угодно малую долю In.

Условия роста и параметры образцов

Методом МЛЭ на полуизолирующих подложках GaAs с ориентацией (001) выращены образцы наногетероструктур с КК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [29, 30]. При температуре 580 °C выращивался слой $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ толщиной ~200 нм для создания потенциального барьера носителям тока, после чего температуру опускали до 200...325 °C и проводили КЭ:

1) осаждение около 5 МС (монослоев) Ga при закрытом источнике As_4 для формирования ансамбля наноразмерных капель;

2) включение потока As_4 для кристаллизации капель Ga в квантовые кольца GaAs (давление As_4 — 0,2...1,3 · 10⁻⁵ Торр).

Условия роста и результат отражены в таблице и на рис. 2, 3.

Для образцов A2 и B1—B4 поверх массива КК выращивали покровный слой $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$. Во избежание диффузионного размытия сформировавшегося ансамбля начальную стадию роста данного слоя проводили при низкой температуре подложки. После выращивания 6, 20 МС $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ для образцов A2 и B1—B4, соответственно, рост прерывался, и температуру подложки повышали. Дальнейшее выращивание $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ происходило при более высокой температуре. Для изу-

чения морфологии ансамбля массив КК воспроизведен на открытой поверхности при тех же условиях, что и внутренний слой (см. рис. 2).

Для образца A2 при низкотемпературном росте покровного слоя использовали режим МЛЭ с уменьшенной скоростью осаждения. Для образцов B1—B4 использовали миграционно-усиленную эпитаксию, которая позволяет получить совершенные кристаллические слои AlGaAs при температуре роста 250...350 °C [31]. Поступление потоков $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}$ и As_4 на поверхность чередовали, чтобы обеспечить атомно-слоевой рост. Длительность цикла осаждения As_4 варьировали: 1,1 с для образца B1, 1,2 с для B2 и 1,5 с для B3, B4, для $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}$ цикл составил 1 с для всех образцов.

Условия роста и оценочные параметры полученных образцов КК $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Growth conditions and estimated parameters of obtained samples of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QR

№	$X_{\text{In}}, \%$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{As}_4}, 10^{-5} \text{ Torr}$	Тип КК QR type	Средний диаметр The average diameter, nm		Концентрация, Concentration, μm^{-2}
						Внешнее кольцо Outer ring	Внутреннее кольцо Inner ring	
A1	0	220	220	1,3	Один. Single	51		141
A2	0	280	280	0,55	Двойн. Double	120	42	22
B1	5	250	250	5,0	Один. Single	75		51
B2	10	250	250	5,0	Один. Single	76		38
B3	20	250	250	5,0	Один. Single	78		34
B4	20	200	200	5,0	Один. Single	63		51
C1	0	325	325	0,2	Один. Single	22		32
C2	0	325	220	0,2	Двойн. Double	79	31	33
C3	0	325	325	1,0	Двойн. Double	69	27	73

(T_1 — температура подложки при осаждении капель, T_2 — температура роста колец)
(T_1 — the substrate temperature during the deposition of droplets, T_2 — temperature of rings growth)

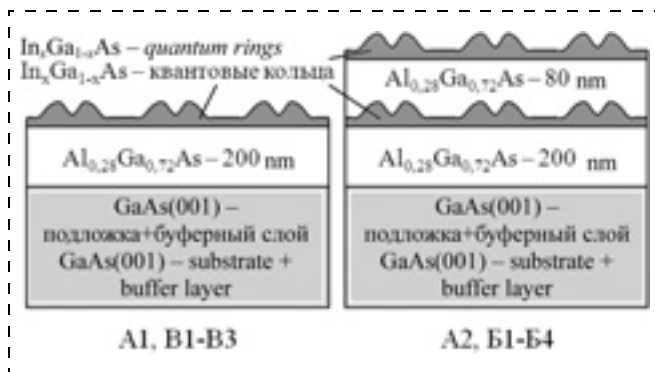


Рис. 2. Слоевая структура образцов
Fig. 2. Layered structure of the samples

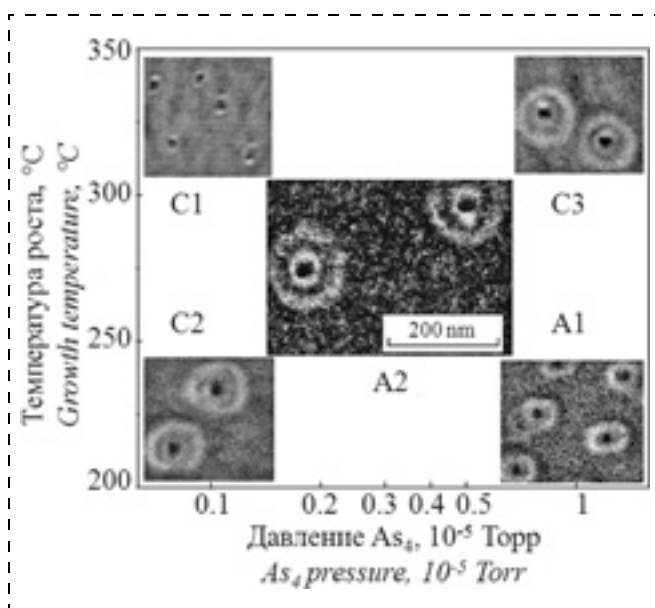


Рис. 3. Параметры роста и РЭМ-сканы поверхности образцов с КК GaAs
Fig. 3. Growth parameters and REM scans of the surface of the samples with GaAs QRs

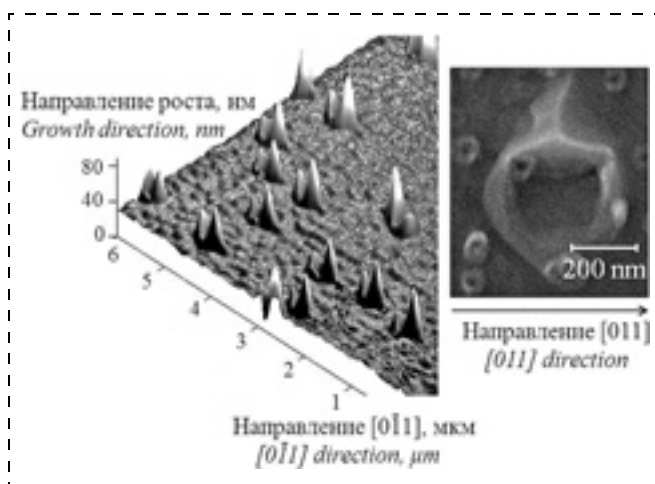


Рис. 4. Изображения ПКТ в образцах A2 (АСМ, слева) и B2 (РЭМ, справа)
Fig. 4. Images of PQD in the samples A2 (AFM, left) and B2 (REM, right)

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения, а также атомно-силовой микроскопии (АСМ). Как показали РЭМ-сканы (см. рис. 3), на поверхности образцов A1 и C1, а также B1–B4 (сканы последних не приведены) сформировались ансамбли одиночных КК, а на поверхности образцов A2, C2 и C3 — двойных КК. Механизмы формирования одиночных и двойных КК рассмотрены в работах [32, 33] и авторами [30]. Формирование одиночных и двойных КК можно объяснить, рассматривая диффузию атомов Ga (In) и As на поверхности и внутри капли. Результаты анализа хорошо согласуются с экспериментом.

Поверхностная концентрация колец измерена по РЭМ- и АСМ-сканам размером примерно 10×10 мкм. В результате сравнения образцов в пределах одной серии можно сделать вывод, что поверхностная концентрация зависит от температуры подложки на этапе формирования капель [12, 24, 29], уменьшаясь с ростом температуры. Также она уменьшается с увеличением содержания In в каплях [29], по-видимому, вследствие меньшего барьера диффузии для атомов In на поверхности GaAs(001) [28].

В дополнение к описанным структурам на поверхности некоторых образцов (A2 и B2) обнаружены более крупные и разреженные ансамбли парных КТ (ПКТ), ориентированных по кристаллографическому направлению $[0\bar{1}1]$ (рис. 4). Каждая пара состоит из большой и малой точек, причем большая представляет собой ярко выраженную трехгранную пирамиду. Высота пирамиды 50 и 60 нм, ширина основания в направлении $[011]$ 350 и 300 нм, плотность объектов на поверхности 0,61 и 0,25 $\mu\text{м}^{-2}$ для образцов A2 и B2, соответственно.

Появление этих объектов вероятно вызвано недостатком As при первоначальном росте покровного слоя для образцов, что приводит к образованию капель $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}$ и их сегрегации на поверхность. Этот механизм подтверждается сравнением режима первоначального роста покровного слоя с помощью миграционно-усиленной эпитаксии для образцов серии В. Уменьшение времени осаждения As за цикл на 0,1 с для B2 по сравнению с B1 привело к образованию ПКТ. Так как температура подложки при росте покровного слоя достигала 550 и 580 °C для A2 и B2 соответственно, концентрация капель уменьшалась при росте температуры в соответствии с законом Аррениуса $N \approx \exp(E_a/kT)$, а их размер увеличивался при сохранении количества материала.

Необычную структуру ПКТ мы связываем с анизотропией реконструкций поверхности GaAs(001) (таких как 2×4 и 4×6) [34], на которой формируются капли. Такая поверхность состоит из чередую-

щихся рядов в направлении $[0\bar{1}1]$ шириной ~ 1 нм, различающихся по высоте и соотношению Ga/As. По-видимому, наноразмерные капли металла вытягиваются вдоль этих рядов. Это аналогично поведению микрометровых капель воды на поверхности с чередующимися полосами сильного и слабого смачивания [35]. Капли воды вытягиваются в направлении полос, принимая форму, близкую к эллиптической, но с плоской границей вдоль большой полуоси.

Асимметрия ПКТ вероятно вызвана следующими причинами. При кристаллизации капля истощается, однако ее граница испытывает пиннинг вследствие линейного натяжения [36]. Это приводит к уменьшению краевого угла и увеличению напряжения в поверхностном слое. На некотором этапе происходит разрыв смачивающего слоя (*dewetting*) [37], причем для уменьшения поверхностной энергии образуется единичная капля с увеличенным краевым углом, которая становится наибольшей из ПКТ.

Заключение

В работе исследовано влияние условий роста методом КЭ на морфологию квантовых колец $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$. Проведены анализ и обобщение результатов предшествующих работ по КЭ в системе GaAs/AlGaAs. Показано, что одну и ту же процедуру можно использовать для создания массивов наноструктур различной формы и размера в зависимости от температуры роста и давления As_4 .

Продемонстрирована возможность независимо контролировать форму, поверхностную плотность и размеры наноструктур. Плотность наноструктур определяется температурой подложки на этапе осаждения капель, после чего температуру можно изменить для получения наноструктур желаемой морфологии.

Показано, как недостаток мышьяка при росте покровного слоя может приводить к образованию на поверхности упорядоченных наноструктур — асимметричных парных КТ, независимо сосуществующих с КК. Объяснен механизм их формирования, в основе которого лежит анизотропия поверхности GaAs(001). Использование для роста покровного слоя миграционно-усиленной эпитаксии дает возможность прецизионного контроля стехиометрии, позволяя избежать дефектов и чужеродных наноструктур.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках комплексного проекта шифр "2013-218-04-050"; постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 с использованием оборудования ЦКП "Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников" НИЯУ МИФИ.

Список литературы

1. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Шукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. 1998. Т. 32, № 4. С. 385—410.
2. Новиков И. И., Гордеев Н. Ю., Максимов М. В. и др. Инжекционные лазеры на квантовых точках с высоким оптическим усилением и длиной волны излучения более 1300 нм // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, № 23. С. 27—32.
3. Dai J.-H., Lin Y., Lee S.-Ch. Voltage-Tunable Dual-Band In(Ga)As Quantum-Ring Infrared Photodetector // IEEE Photonics Technology Letters. 2007. V. 19, N. 19. P. 1511—1513.
4. Wu J., Li Z., Shao P. et al. Multicolor photodetector based on GaAs quantum rings grown by droplet epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 171102.
5. Romer R. A., Raikh M. E. Aharonov-Bohm effect for an exciton // Phys. Rev. 2000. V. B 62, N. 11. P. 7045—7049.
6. Ding F., Akopian N., Li B. et al. Gate controlled Aharonov-Bohm-type oscillations from single neutral excitons in quantum rings // Phys. Rev. 2010. V. B 82. P. 075309.
7. Koguchi N., Takahashi S., Chikyow T. New MBE growth method for InSb quantum well boxes // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. P. 688—692.
8. Lee Ch.-D., Park Ch., Lee H. J. et al. Fabrication of self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dots by low temperature droplet epitaxy // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 7158—7160.
9. Mano T., Koguchi N. Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy // J. Cryst. Growth. 2005. V. 278. P. 108—112.
10. Mano T., Kuroda T., Sanguinetti S. et al. Self-Assembly of Concentric Quantum Double Rings // Nano Lett. 2005. V. 5, N. 3. P. 425—428.
11. Wang Zh. M., Holmes K., Mazur Y. I. et al. Self-organization of quantum-dot pairs by high-temperature droplet epitaxy // Nanoscale Res. Lett. 2006. V. 1, N. 1. P. 57—61.
12. Heyn Ch., Stemann A., Schramm A. et al. Regimes of GaAs quantum dot self-assembly by droplet epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 203105.
13. Wang Zh. M., Liang B. L., Sablon K. A. et al. Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodroplet on GaAs(100) // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 113120.
14. Watanabe K., Koguchi N., Gotoh Y. Fabrication of GaAs quantum dots by modified droplet epitaxy // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L79—L81.
15. Mantovani V., Sanguinetti S., Guzzi M. et al. Low density GaAs/AlGaAs quantum dots grown by modified droplet epitaxy // J. Appl. Phys. 2004. V. 96, N. 8. P. 4416—4420.
16. Wang Zh. M., Holmes K., Shultz J. L., Salamo G. J. Self-assembly of GaAs holed nanostructures by droplet epitaxy // Phys. Stat. Sol. A. 2005. V. 202, N. 8. P. R85—R87.
17. Huang S., Niu Z., Fang Z. et al. Complex quantum ring structures formed by droplet epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 031921.
18. Lee J. H., Wang Zh. M., Abuwaar Z. Y. et al. Evolution between self-assembled single and double ring-like nanostructures // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 3973—3976.
19. Mano T., Mitsuishi K., Nakayama Y. et al. Structural properties of GaAs nanostructures formed by a supply of intense As_4 flux in droplet epitaxy // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 7770—7773.
20. Kim J., Jo B., Lee K. J. et al. Different shape of GaAs quantum structures under various growth conditions // Thin Sol. Films. 2010. V. 518. P. 6500—6504.
21. Somaschini C., Bietti S., Koguchi N., Sanguinetti S. Shape control via surface reconstruction kinetics of droplet epitaxy nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 203109.
22. Jo M., Mano T., Sakoda K. Unstrained GaAs Quantum Dashes Grown on GaAs(001) Substrates by Droplet Epitaxy // Appl. Phys. Expr. 2010. V. 3. P. 045502.
23. Keizer J. G., Bocquel J., Koenraad P. M. et al. Atomic scale analysis of self assembled GaAs/AlGaAs quantum dots grown by droplet epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 062101.

24. **Somaschini C.** Development of advanced GaAs nanostructures by Droplet Epitaxy: PhD Thesis. — Milan, 2011. — P. 161.
25. **Gong Z., Niu Z. C., Huang S. S.** Formation of GaAs/AlGaAs and InGaAs/GaAs nanorings by droplet molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 093116.
26. **Noda T., Mano T., Jo M.** et al. Self-assembly of InAs ring complexes on InP substrates by droplet epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 063510.
27. **Pankaow N., Thainoi S., Panyakeow S.** et al. Surface morphology and photoluminescence of InGaAs quantum rings grown by droplet epitaxy with varying In_{0.5}Ga_{0.5} droplet amount // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 323. P. 282–285.
28. **Palma A., Semprini E., Talamo A.** et al. Diffusion constant of Ga, In and As adatoms on GaAs (001) surface: molecular dynamics calculations // *Materials Science and Engineering.* 1996. V. B37. P. 135–138.
29. **Васильевский И. С., Виниченко А. Н., Еремин И. С.** и др. Особенности формирования ансамблей квантовых колец GaAs/AlGaAs и InGaAs/AlGaAs методом капельной эпитаксии // *Вест. НИЯУ МИФИ.* 2013. Т. 2, № 3. С. 267–272.
30. **Сибирмовский Ю. Д., Васильевский И. С., Виниченко А. Н.** и др. Особенности диффузионных процессов при капельной эпитаксии квантовых колец // *Краткие сообщения по физике ФИАН.* 2014. Т. 41, № 9. С. 3–8.
31. **Horikoshi Y., Kawashima M. and Yamaguchi H.** Migration-enhanced epitaxy of GaAs and AlGaAs // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. P. 169–179.
32. **Li X. L.** Theory of controllable shape of quantum structures upon droplet epitaxy // *J. Cryst. Growth.* 2013. V. 377. P. 59–63.
33. **Reyes K., Smereka P., Nothern D.** et al. Unified model of droplet epitaxy for compound semiconductor nanostructures: Experiments and theory // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 165406.
34. **Ohtake A.** Surface reconstructions on GaAs(001) // *Surface Science Reports.* 2008. V. 63. P. 295–327.
35. **Bliznyuk O., Vereshchagina E., Kooij E. S.** et al. Scaling of anisotropic droplet shapes on chemically stripe-patterned surfaces // *Phys. Rev.* 2009. V. E79. N 4. P. 041601.
36. **Tadmor R.** Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 7659–7664.
37. **Bischof J., Scherer D., Herminghaus S.** et al. Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, N. 8. P. 1536.

Yu. D. Sibirmovsky, Post-Graduate Student, e-mail: YDSibirmovsky@mephi.ru,
I. S. Vasil'evskii, Ph. D., Associate Professor, **A. N. Vinichenko**, Engineer,
I. S. Eremin, Post-Graduate Student, **O. S. Kolentsova**, Student, **N. I. Kargin**, Ph. D., Professor.
 National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

In_xGa_{1-x}As/AlGaAs Nanostructure Ensembles Self-organized by Droplet Epitaxy

Droplet epitaxy was investigated in the system of materials of In_xGa_{1-x}As/AlGaAs. Previous studies in this area were analyzed. Epitaxial structures with quantum ring ensembles were grown in various conditions. Different regimes of low temperature cap layer growth were tested. The role of GaAs(001) surface anisotropy in formation of double quantum dots was investigated.

Keywords: droplet epitaxy, quantum rings, GaAs, InGaAs, quantum dots, molecular beam epitaxy, diffusion, nanostructures, clusters

Introduction

One of the areas of electronics development is transition to zero-dimensional (OD) nanostructures, quantum dots (QD) and quantum rings (QR). The temperature stability of the properties and ability to control the spectral characteristics provide a lot of promises for application of QD and QR layers as the core of lasers [1, 2] and photo-detectors [3, 4].

Aharonov-Bohm effect in a magnetic field is observed in QRs [5]. In the presence of polarization, exciton Aharonov-Bohm effect can occur [6].

One of the most important tasks in the preparation of arrays of QR and QD for basic research and device applications is to control their surface density, size, shape, chemical composition as much as possible independently and in a wide range of parameters.

Droplet epitaxy (DE) provides the greatest potential to create arrays of OD nanostructures [7]. This is a special mode of molecular beam epitaxy (MBE) for III–V semiconductors. DE combines a variety of available structures [8–25] with flexibility in the choice of materials and substrates, independent control of the surface density and size of the nanostructures [12]. This sets DE apart from the

Stransky-Krastanov mode of growth, which is based on elastic stresses and suitable only for lattice-mismatched material systems [1].

According to [8–25] and our research, the phase diagram of morphology of GaAs/AlGaAs nanostructures was constructed, depending on the substrate temperature and pressure As₄ at their crystallization (fig. 1). Different symbols specify a single QR, concentric QR, nanodiscs, nanocraters, QD, paired QD and nanostructures with the inclusion of liquid Ga, which occur at temperatures below 200 °C. The images (AFM, STM and SEM scans) were taken from [9–11, 13, 19–24].

Despite to the extensive experimental material on DE for GaAs/AlGaAs, DE in the In_xGa_{1-x}As/AlGaAs system [25–27] is poorly studied. Addition of In increases the depth of the potential well for carriers, which may be useful for optical applications. Furthermore, atoms of In are more mobile than Ga in the considered temperature range [28], which may affect the DE process. During DE process, unlike the Stransky-Krastanov method, the stress introduced by In does not play a decisive role in formation of the nanostructures which allows to use an arbitrarily small fraction of In.

Growth conditions and parameters of the samples

The samples of nanoheterostructures with $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ QR [29, 30] were grown by MBE method on semi-insulating GaAs substrates with orientation (001). The $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ layer with the thickness of ~ 200 nm was grown at 580°C for creating of a potential barrier to the charge carriers. Then the temperature was dropped to $200\ldots 325^\circ\text{C}$ and the DE was held:

1. The deposition of about 5 MLs (monolayers) of Ga at closed source of As_4 to form an ensemble of nanoscale droplets.

2. Introduction of the As_4 flux for crystallization of Ga drops into GaAs quantum rings (As_4 pressure — $0,2\ldots 1,3 \cdot 10^{-5}$ Torr).

Growth conditions and results are shown in the table and in figs. 2—3.

The $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ capping layer was grown over the QR array for the samples A2 and B1—B4. The initial stage of growth of the layer was carried out at a low temperature of the substrate to avoid diffusion blur of the formed ensemble. Then, after growth of 6, 20 MLs of $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$, for the samples A2 and B1—B4 respectively, the growth was interrupted and the substrate temperature was increased. Further growth of $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}\text{As}$ occurred at a higher temperature. To examine the morphology of the ensemble, the QR array was reproduced on the open surface under the same conditions as the inner layer (fig. 2).

MBE mode with reduced deposition rate was used for the sample A2 at a low temperature growth of the capping layer. The migration-enhanced epitaxy, which allows to get the perfect crystalline layers of AlGaAs at growth temperatures of $250\ldots 350^\circ\text{C}$ [31], was used for the samples B1—B4. Delivery of $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}$ and As_4 fluxes on the surface was alternated to provide the atomic-layer growth. The duration of As_4 deposition cycle was varied from 1,1 s for sample B1 to 1,2 s for B2 and 1,5 s for B3, B4; for $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}$ the cycle was 1 s for all the samples.

The surface morphology of the samples was examined by the scanning electron microscopy (SEM) of high resolution and by the atomic force microscopy (AFM). As the REM scans shown (fig. 3), the ensembles of single QRs were formed on the surface of the samples A1 and B1 (as well as the samples B1—B4 — the scans are not presented) and the double QRs were formed on the surface of the samples A2, B2 and B3. The mechanisms of formation of single and double QRs were discussed in the literature [32, 33] and by the authors [30]. Formation of single and double QRs can be explained by considering the diffusion of Ga (In) and As atoms on the surface and inside of the droplet. The analysis results are in good agreement with experiment.

The surface concentration of the rings was measured on REM and AFM scans with the size of about $10 \times 10 \mu\text{m}$. After comparison of the samples in the same series it can be concluded that the surface concentration depends on the substrate temperature during the droplets formation [12, 24, 29], and decreases with increasing of temperature. Also it decreases with increasing of In content in the drop-

lets [29], apparently due to the lower diffusion barrier for In atoms on the surface of GaAs (001) [28].

In addition to the described structures, the larger and more sparse ensembles of QD pairs (QDP) were found on the surface of some samples (A2 and B2), oriented along the crystallographic direction $[0\bar{1}1]$ (fig. 4). Each pair consists of larger and smaller dots, the larger one represents a triangle-based pyramid. The height of the pyramids is 50 and 60 nm, the width of the base in the $[011]$ direction is 350 and 300 nm, the density of the objects on the surface is $0,61$ and $0,25 \mu\text{m}^{-2}$ for the samples A2 and B2, respectively.

The formation of these objects is likely caused by the lack of As at the stage of initial growth of the capping layer for the samples, which leads to formation of the $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,72}$ droplets and their segregation to the surface. This mechanism was confirmed by a comparison of the initial stage of growth of the capping layer by a migration-enhanced epitaxy for the samples of B series. Reduction of As deposition time for the cycle by 0,1 s for B2 in comparison to B1 led to the formation of QDP. As the substrate temperature during the growth of the coating layer reached 550 and 580°C for A2 and B2, respectively, the concentration of the drops decreased with increase of the temperature according to the Arrhenius law $N \approx \exp(E_a/kT)$, and their size was increased while maintaining the amount of material.

The unusual structure of QDP we associate with the anisotropy of GaAs (001) surface reconstructions (such as 2×4 and 4×6) [34], where the droplets were formed. This surface consists of alternating rows along the $[0\bar{1}1]$ direction with the width of ~ 1 nm, varying in height and by Ga/As ratio. Apparently, the nanoscale metal droplets extend along these rows. This is analogous to the behavior of micron-size water droplets on the surface with alternating bands of weak and strong wetting [35]. The droplets of water extend in the direction of the bands taking the shape close to elliptical, but with a flat boundary along the major axis.

QDP asymmetry is probably caused by the following reasons. The droplet is depleted during crystallization, but its boundary is pinned due to the line tension [36]. This leads to decrease of the contact angle and increase in stress in the surface layer. The dewetting occurs at some stage [37], and the single drop with the increased contact angle forms to reduce the surface energy, which becomes the largest of QDP.

Conclusion

The influence of growth conditions of DE method on the morphology of quantum rings $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{AlGaAs}$ was investigated. The analysis and generalization of the results of the previous work on DE in the GaAs/AlGaAs system was made. It is shown that the same procedure can be used to create arrays of nanostructures of various shapes and sizes depending on the growth temperature and As_4 pressure.

The possibility to independently control the shape, size and surface density of nanostructures was demonstrated. The density of nanostructures is determined by the substrate temperature on the droplets deposition stage, where-

upon the temperature can be adjusted to obtain the nanostructures with the desired morphology.

It was shown how the lack of arsenic during the growth of the capping layer can lead to the formation of ordered nanostructures (asymmetric QD pairs) on the surface, independently coexisting with QRs. The mechanism of their formation was revealed, which is based on the anisotropy of GaAs (001) surface. Use of the migration-enhanced epitaxy for growth of the capping layer allows to precisely control the stoichiometry, avoiding formation of the defects and unwanted nanostructures.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of a comprehensive project (code 2013-218-04-050, the Decree of the Government of the Russian Federation on April 9, 2010 № 218) using the equipment of CUC "Heterostructure-based microwave electronics and physics of wide-bandgap semiconductors" of National Research Nuclear University MEPhI.

References

1. **Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A.** et al. Quantum dot heterostructures: Fabrication, properties, lasers (Review) // *Semiconductors*. 1998. V. 32, N. 4. P. 343–365.
2. **Novikov I. I., Gordeev N. Yu., Maksimov M. V.** et al. High-Gain Injection Quantum-Dot Lasers Operating at Wavelengths above 1300 nm // *Technical Physics Letters*. 2008. V. 34, N. 12. P. 1008–1010.
3. **Dai J.-H., Lin Y., Lee S.-Ch.** Voltage-Tunable Dual-Band In(Ga)As Quantum-Ring Infrared Photodetector // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2007. V. 19, N. 19. P. 1511–1513.
4. **Wu J., Li Z., Shao D.** et al. Multicolor photodetector based on GaAs quantum rings grown by droplet epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 171102.
5. **Romer R. A., Raikh M. E.** Aharonov-Bohm effect for an exciton // *Phys. Rev.* 2000. V. B 62. № 11. P. 7045–7049.
6. **Ding F., Akopian N., Li B.** et al. Gate controlled Aharonov-Bohm-type oscillations from single neutral excitons in quantum rings // *Phys. Rev.* 2010. V. B 82. P. 075309.
7. **Koguchi N., Takahashi S., Chikyow T.** New MBE growth method for InSb quantum well boxes // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 111. P. 688–692.
8. **Lee Ch.-D., Park Ch., Lee H. J.** et al. Fabrication of self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dots by low temperature droplet epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 7158–7160.
9. **Mano T., Koguchi N.** Nanometer-scale GaAs ring structure grown by droplet epitaxy // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 278. P. 108–112.
10. **Mano T., Kuroda T., Sanguinetti S.** et al. Self-Assembly of Concentric Quantum Double Rings // *Nano Lett.* 2005. V. 5, N. 3. P. 425–428.
11. **Wang Zh. M., Holmes K., Mazur Y. I.** et al. Self-organization of quantum-dot pairs by high-temperature droplet epitaxy // *Nanoscale Res. Lett.* 2006. V. 1. N. 1. P. 57–61.
12. **Heyn Ch., Stemann A., Schramm A.** et al. Regimes of GaAs quantum dot self-assembly by droplet epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 203105.
13. **Wang Zh. M., Liang B. L., Sablon K. A.** et al. Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodroplet on GaAs(100) // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 113120.
14. **Watanabe K., Koguchi N., Gotoh Y.** Fabrication of GaAs quantum dots by modified droplet epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39. P. L79–L81.
15. **Mantovani V., Sanguinetti S., Guzzi M.** et al. Low density GaAs/AlGaAs quantum dots grown by modified droplet epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96, N. 8. P. 4416–4420.
16. **Wang Zh. M., Holmes K., Shultz J. L., Salamo G. J.** Self-assembly of GaAs holed nanostructures by droplet epitaxy // *Phys. Stat. Sol. A*. 2005. V. 202, N. 8. P. R85–R87.
17. **Huang S., Niu Z., Fang Z.** et al. Complex quantum ring structures formed by droplet epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 031921.
18. **Lee J. H., Wang Zh. M., Abuwaar Z. Y.** et al. Evolution between self-assembled single and double ring-like nanostructures // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 3973–3976.
19. **Mano T., Mitsuishi K., Nakayama Y.** et al. Structural properties of GaAs nanostructures formed by a supply of intense As₄ flux in droplet epitaxy // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 7770–7773.
20. **Kim J., Jo B., Lee K. J.** et al. Different shape of GaAs quantum structures under various growth conditions // *Thin Sol. Films*. 2010. V. 518. P. 6500–6504.
21. **Somaschini C., Bietti S., Koguchi N., Sanguinetti S.** Shape control via surface reconstruction kinetics of droplet epitaxy nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 203109.
22. **Jo M., Mano T., Sakoda K.** Unstrained GaAs Quantum Dashes Grown on GaAs(001) Substrates by Droplet Epitaxy // *Appl. Phys. Expr.* 2010. V. 3. P. 045502.
23. **Keizer J. G., Bocquel J., Koenraad P. M.** et al. Atomic scale analysis of self assembled GaAs/AlGaAs quantum dots grown by droplet epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 062101.
24. **Somaschini C.** Development of advanced GaAs nanostructures by Droplet Epitaxy: PhD Thesis. Milan, 2011. 161 p.
25. **Gong Z., Niu Z. C., Huang S. S.** Formation of GaAs/AlGaAs and InGaAs/GaAs nanorings by droplet molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 093116.
26. **Noda T., Mano T., Jo M.** et al. Self-assembly of InAs ring complexes on InP substrates by droplet epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 063510.
27. **Pankaow N., Thainoi S., Panyakeow S.** et al. Surface morphology and photoluminescence of InGaAs quantum rings grown by droplet epitaxy with varying In_{0.5}Ga_{0.5} droplet amount // *J. Cryst. Growth*. 2011. V. 323. P. 282–285.
28. **Palma A., Semprini E., Talamo A.** et al. Diffusion constant of Ga, In and As adatoms on GaAs (001) surface: molecular dynamics calculations // *Materials Science and Engineering*. 1996. V. B37. P. 135–138.
29. **Vasil'evskii I. S., Vinichenko A. N., Eremin I. S.** et al. Specific Features of the Formation of GaAs/AlGaAs and InGaAs/AlGaAs Quantum Ring Ensembles by Droplet Epitaxy // *Vestnik NRNU MEPhI*. 2013. V. 2. N. 3. P. 267–272.
30. **Sibirmovskii Yu. D., Vasil'evskii I. S., Vinichenko A. N.** et al. Features of diffusion processes during drop epitaxy of quantum rings // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2014. V. 41, N. 9. P. 243–246.
31. **Horikoshi Y., Kawashima M. and Yamaguchi H.** Migration-enhanced epitaxy of GaAs and AlGaAs // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. P. 169–179.
32. **Li X. L.** Theory of controllable shape of quantum structures upon droplet epitaxy // *J. Cryst. Growth*. 2013. V. 377. P. 59–63.
33. **Reyes K., Smereka P., Nothern D.** et al. Unified model of droplet epitaxy for compound semiconductor nanostructures: Experiments and theory // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. P. 165406.
34. **Ohtake A.** Surface reconstructions on GaAs(001) // *Surface Science Reports*. 2008. V. 63. P. 295–327.
35. **Bliznyuk O., Vereshchagina E., Kooij E. S.** et al. Scaling of anisotropic droplet shapes on chemically stripe-patterned surfaces // *Phys. Rev.* 2009. V. E79. N. 4. P. 041601.
36. **Tadmor R.** Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 7659–7664.
37. **Bischof J., Scherer D., Herminghaus S.** et al. Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77, N. 8. P. 1536.

А. В. Войцеховский¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: vav@elefot.tsu.ru,

Н. А. Кульчицкий², д-р техн. наук, проф., e-mail: n.kulchitsky@gmail.com,

А. А. Мельников², д-р техн. наук, проф., **С. Н. Несмелов**¹, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,

А. П. Коханенко¹, д-р физ.-мат. наук, проф., **К. А. Лозовой**¹, аспирант, **В. Г. Сатдаров**¹, студент

¹ Томский государственный университет (г. Томск), e-mail vav43@mail.tsu.ru,

² Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет, г. Москва), e-mail n.kulchitsky@gmail.com

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР Si/Ge С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge

Поступила в редакцию 25.11.2014

Представлен анализ научно-технической литературы по оптическим и фотоэлектрическим свойствам наногетероструктур Ge/Si. Описаны особенности полупроводниковых структур с наноразмерными включениями, их оптические и фотоэлектрические свойства. Проведен обзор электронной структуры и оптических свойств материалов на основе Si/Ge с квантовыми точками Ge. Проведено сравнение спектров фотолюминесценции, электролюминесценции структур данного типа, спектров фотопроводимости, рассмотрено явление отрицательной фотопроводимости.

Ключевые слова: наногетероструктуры, квантовые точки, кремний, германий, солнечные элементы, фотопреобразователи, фотоэлектрические характеристики

Введение

Изучение оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых структур на основе кремния с квантовыми точками германия является актуальной задачей в связи с необходимостью получения подобных структур с уникальными физическими свойствами для перспективных приборов оптоэлектроники. Интерес к подобным структурам и их свойствам связан с перспективностью гетероструктур Ge/Si для создания солнечных элементов и фотодетекторов, в том числе для ближнего инфракрасного диапазона (1,3...1,55 мкм) [1–6].

Фотоэлектрические характеристики гетероструктур с квантовыми точками германия на кремнии могут исследоваться измерением спектра фото- и электролюминесценции, определением спектра фотопроводимости.

В обзоре рассмотрены особенности полупроводниковых структур с квантовыми точками Ge в Si, их оптические и фотоэлектрические свойства, методики их измерения.

Фотолюминесценция структур Ge/Si

Один из наиболее важных методов исследования оптических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов с наноразмерными включениями — измерение спектра фотолюминесценции, так как оно дает наиболее полную картину об энергетической структуре материала.

Детально исследованы излучательные свойства структур квантовых точек Ge в матрице Si, выра-

щенных в режиме Странского—Крастанова. Оказалось, что они зависят от температуры роста. Так, при сравнительно низких температурах (около 400 °C) создаются структуры, способные излучать фотоны с энергией, даже меньшей, чем ширина запрещенной зоны германия, а именно в диапазоне приблизительно от 0,6 до 0,9 эВ [1, 7, 8]. Такая возможность обусловлена тем, что точки Ge в Si образуют полупроводниковую гетероструктуру 2-го типа, в которой в излучательную рекомбинацию вовлекаются дырки, захваченные в потенциальные ямы квантовых точек Ge, и электроны из окружающего Si, локализованные на границе с точками германия. Излучательные свойства структур квантовых точек зависят от температуры роста и других параметров, таких как скорость осаждения Ge, толщина напыляемых слоев [4, 9–11], уровень легирования [12].

Структуры, выращенные при более высоких температурах (около 600 °C), излучают фотоны в более узком диапазоне энергий вблизи 0,8 эВ независимо от размера квантовых точек Ge, от толщины слоев Si, разделяющих слои точек германия. Это может быть связано с тем, что эффект пространственного квантования в точках Ge, выращенных в режиме Странского—Крастанова, может быть незначительным из-за их большого размера. Интерес к структурам, излучающим фотоны с энергией около 0,8 эВ, вызван использованием этой области спектра в оптоволоконных средствах связи [1]. На рис. 1 изображены примеры измерений спектров фотолюминесценции наногетероструктур Ge/Si.

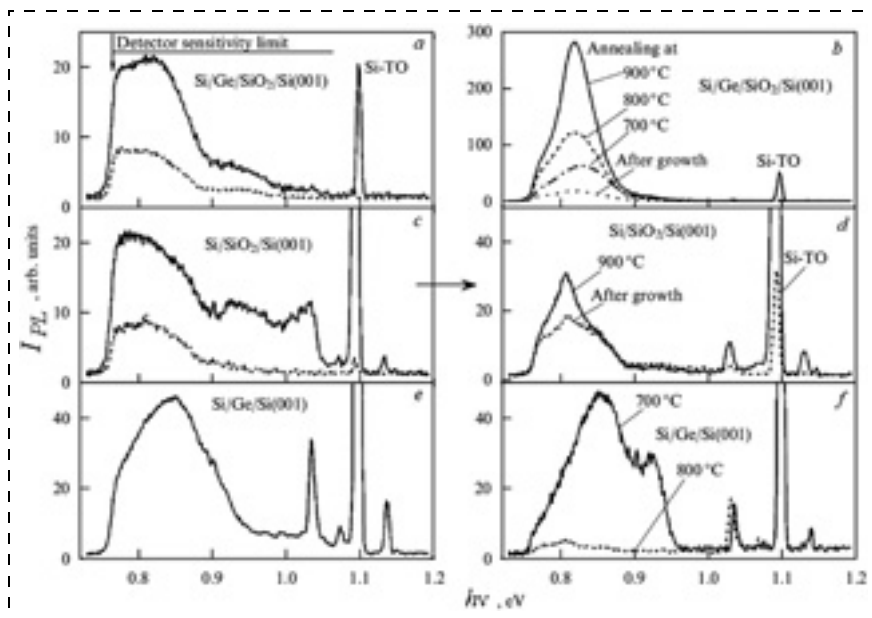


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции наноструктур, выращенных (a—d) на окисленной поверхности кремния в результате осаждения (a, b) слоя островков германия, покрытых слоем кремния, и (c, d) только слоя кремния, а также (e, f) в режиме Странского—Крастанова [1]; I_{PL} — интенсивность фотолуминесценции

Fig. 1. Photoluminescence spectra of the nanostructures grown (a—d) on an oxidized surface of silicon during sedimentation (a, b) of a layer of islets of Ge, covered with a silicon layer, (c, d) only a silicon layer, (e, f) in Stranski-Krastanov mode [1]; I_{PL} — intensity of photoluminescence

Структуры Ge/Si, выращенные на окисленной поверхности кремния, излучают в области 0,8 эВ с интенсивностью, возрастающей на 1–2 порядка при увеличении температуры отжига до 1000 °С (рис. 1, b). Структуры Ge/Si, выращенные в режиме Странского—Крастанова и отожженные при температурах выше 700 °С, практически полностью теряют способность к фотолуминесценции, связанной с квантовыми точками германия (рис. 1, f) [1]. Такая зависимость фотолуминесценции от температуры отжига часто используется как критерий для подтверждения происхождения фотолуминесценции от квантовых точек германия, а не от кристаллических дефектов в окружающем кремнии. Таким образом, возрастание интенсивности фотолуминесценции на 1–2 порядка в области 0,8 эВ в структурах Ge/Si, выращенных на окисленной поверхности кремния и отожженных при температуре выше 700 °С, не может быть связано с квантовыми точками Ge, а происходит вследствие оптической рекомбинации в закрывающем слое кремния.

Таким образом, спектры фотолуминесценции на рис. 1, b показывают, что слои кремния, выращенные на слое островков германия на окисленной поверхности кремния, способны излучать свет только при энергиях в области 0,8 эВ, т. е. имеют эффективную ширину запрещенной зоны, значительно меньшую, чем кристаллический кремний. Это свидетельствует о существенном отличии атомной структуры этих слоев, которые могут быть

названы слоями наноструктурированного кремния (нс-Si), от структуры кристаллического Si [1].

В работе [7] исследовано влияние температуры роста на фотолуминесценцию структур с островками Ge(Si), выращенными на релаксированных буферных слоях SiGe/Si(001) и заключенных между напряженными Si-слоями. Показано, что при уменьшении температуры роста в интервале 700...630 °С пик фотолуминесценции (ФЛ) островков смещается в область меньших энергий, что обусловлено увеличением содержания Ge в островках и подавлением размытия напряженных Si-слоев. Обнаружено смещение пика в область больших энергий при понижении температуры роста с 630 до 600 °С (рис. 2). Это связано с изменением типа островков с *dome* на *hut*.

Для повышения локализации электронов в работе [11] было предложено использовать Ge(Si)-

структуры с самоформирующимися островками, выращенными на релаксированном $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ буферном слое и встроенными в напряженный Si-слой (e-Si-слой). При этом он является эффективной потенциальной ямой для электронов (рис. 3).

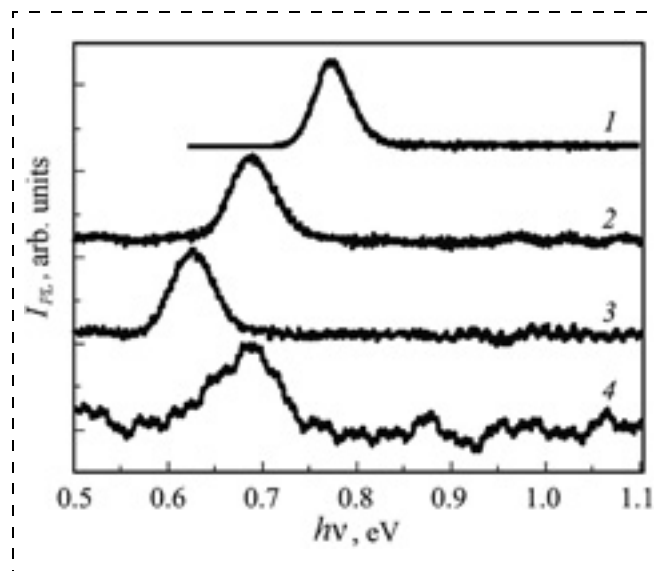


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции структур с островками Ge(Si)/Si, сформированными при температурах 700 (1), 600 (2), 630 (3) и 600 °С (4). Температура измерений 77 К [7]

Fig. 2. Photoluminescence spectra of the structures with islets of Ge(Si)/Si, formed at 700 (1), 600 (2), 630 (3) and 600 °C (4). Temperature of measurements — 77 K [7]

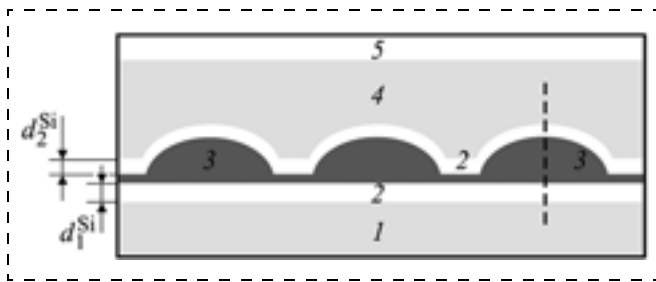


Рис. 3. Схематическое изображение поперечного сечения гетероструктур с Ge(Si)-самоформирующимися островками, заключенными между e-Si-слоями [11]: 1 — SiGe-буферный слой, 2 — Si-слои под и над островками, 3 — Ge(Si)-самоформирующиеся островки, 4 — покровный SiGe-слой, 5 — защитный слой Si

Fig. 3. Image of a cross-section of the heterostructures with Ge(Si) self-forming islets between the e-Si layers [11]: 1 — SiGe — buffer layer, 2 — Si layers above and under the islets, 3 — Ge(Si) self-forming islets, 4 — covering SiGe layer, 5 — protecting Si layer

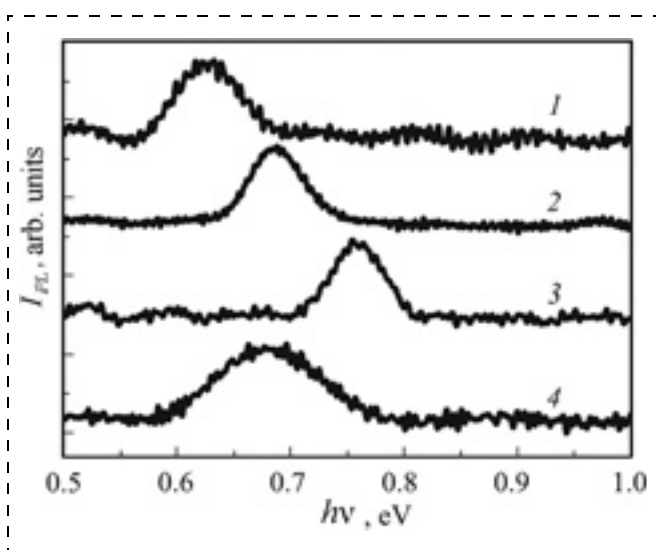


Рис. 4. Спектры ФЛ структур с Ge(Si)/e-Si-островками ($T = 77$ K) [11]

Fig. 4. PL spectra of the structures with c Ge(Si)/e-Si islets at 77 K [11]

Положение энергетических уровней электронов в такой яме можно контролировать, меняя состав буферного SiGe-слоя и толщину e-Si-слоя. Показана возможность эффективного управления положением пика ФЛ от островков за счет изменения толщин e-Si-слоев над и под островками.

Из рис. 4 видно, что при уменьшении толщин e-Si-слоев над (d_1^{Si}) и под (d_2^{Si}) островками от 3 нм до 1 нм положение пика фотолуминесценции от Ge(Si)/e-Si-островков смещается в область больших энергий. Обнаруженное смещение связано с тем, что при уменьшении толщин e-Si-слоев в результате квантово-размерных эффектов происходит выталкивание первого энергетического уровня электронов в e-Si-слоях ко дну зоны проводимости.

Также в работе [11] продемонстрировано увеличение на порядок интенсивности сигнала фотолу-

минесценции при 77 K от Ge(Si)-островков, встроенных в напряженный e-Si-слой, по сравнению с сигналом ФЛ от Ge(Si)-островков, выращенных на ненапряженных Si(001)-подложках. Увеличение интенсивности фотолуминесценции связывается с эффективной локализацией электронов в потенциальных ямах, образованных e-Si-слоями над и под островками.

Фотопроводимость структур Si/Ge

Изучение латеральной фотопроводимости в Si/Ge-структурах, содержащих самоорганизующиеся квантовые точки Ge, актуально в связи с возможностью использования этих структур в оптоэлектронных приборах [12].

На рис. 5 приведена спектральная зависимость продольной фотопроводимости структуры Ge/Si с квантовыми точками Ge (кривая 1) при комнатной температуре. Для сравнения также проведены измерения спектральной зависимости продольной фотопроводимости структур с неоднородными двумерными (2D) слоями Ge (кривая 2) и образца монокристаллического Si (c-Si), который не содержал Ge (кривая 3). Положение длинноволнового края измеренных спектров указывает на то, что фототок обусловлен генерацией неравновесных носителей заряда за счет непрямых зона-зонных переходов в Si.

Структура с квантовыми точками Ge обнаружила значительно большую фоточувствительность в области энергий квантов $1,0 < h\nu < 1,11$ эВ, мень-

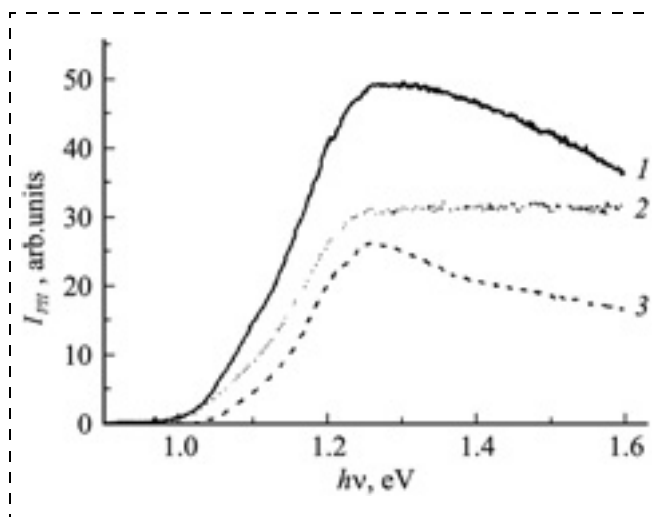


Рис. 5. Спектральные зависимости продольной фотопроводимости гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge (кривая 1), структуры с двумерными слоями Ge (кривая 2) и образца c-Si (кривая 3) при 290 K [3]; I_{PH} — фототок

Fig. 5. Spectral dependences of the longitudinal photoconductivity of Ge/Si heterostructure with Ge quantum dots (curve 1), structures with two-dimensional Ge layers (curve 2), and c-Si sample (curve 3) at 290 K [3]; I_{PH} — photocurrent

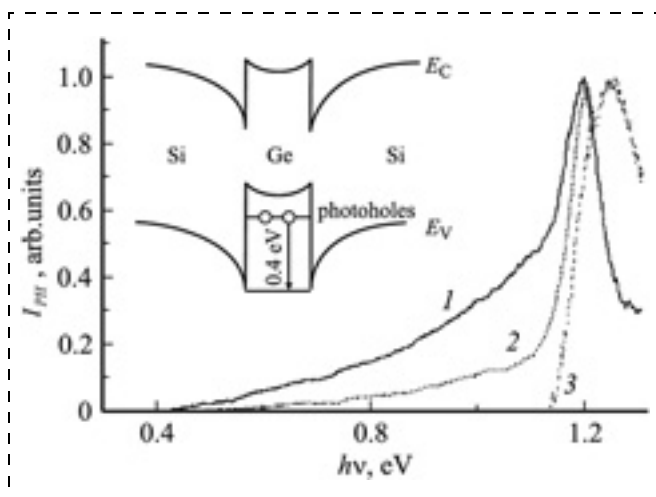


Рис. 6. Спектральные зависимости продольной фотопроводимости гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками Ge (кривая 1), структуры с неоднородными 2D слоями Ge (кривая 2) и c-Si образца (кривая 3) при $T = 77$ К. На вставке — зонная диаграмма гетероструктуры Ge/Si с квантовыми точками [3]

Fig. 6. Spectral dependences of the longitudinal photoconductivity of Ge/Si heterostructure with Ge quantum dots (curve 1), structure with nonuniform 2D Ge layers (curve 2) and c-Si sample (curve 3) at 77 K. On the insert is a band diagram of Ge/Si heterostructure with quantum dots [3]

ших ширины запрещенной зоны c-Si при комнатной температуре ($E_g = 1,11$ эВ). Как известно, форма спектра вблизи длинноволнового края фотопроводимости определяется спектральной зависимостью спектра оптического поглощения. Таким образом, отличие спектров фотопроводимости обусловлено изменениями в оптическом поглощении гетероструктур с квантовыми точками [3].

В свою очередь, эффекты размерного квантования в структурах с квантовыми точками определяются размерами нанокластеров и, возможно, упругими напряжениями в системе.

Заметно больший фотоотклик структуры с квантовыми точками в инфракрасной области $1,0...1,11$ эВ можно объяснить тем, что сжатые области Si вблизи nanoостровка имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с недеформированной Si-матрицей. Неравновесные носители заряда, генерируемые в сжатых областях Si, дают вклад в фототок в области $1,0...1,11$ эВ.

Зона-зонные переходы в кремниевых структурах с квантовыми точками Ge изучались в [12] методом спектроскопии фототока при поперечном направлении приложенного напряжения смещения. Фоточувствительность ~ 10 мА/Вт в области $900...1200$ мэВ объяснялась непрямыми экситонными переходами между дырочными состояниями в Ge и локализованными в Si электронными состояниями.

Можно предположить, что в структурах с квантовыми точками Ge поглощение в области

$900...1200$ мэВ обусловлено как непрямыми переходами, так и переходами в деформированных эпитаксиальных слоях Si вблизи нанокластеров. Относительный вклад каждого механизма поглощения, вероятно, зависит от плотности квантовых точек, их размера и однородности распределения, что требует дополнительного исследования [3].

При уменьшении температуры до $T < 120$ К в гетероструктурах с квантовыми точками обнаружена фоточувствительность $0,4...1,15$ эВ в инфракрасной области, где c-Si является прозрачным. На рис. 6 приведены спектральные зависимости продольной фотопроводимости структуры с квантовыми точками (кривая 1), структуры с неоднородными 2D слоями Ge (кривая 2) и образца c-Si без Ge (кривая 3), измеренные при 77 К.

Для объяснения непрерывного возрастания фотоотклика при увеличении $h\nu$ в спектральной области $0,4...1,15$ эВ гетероструктуры с квантовыми точками следует рассмотреть зонную диаграмму Ge/Si. Общепринято относить эти структуры к типу II, в которых потенциальная яма существует только для носителей заряда одного знака. Энергия ионизации основного состояния дырок в квантовой точке по отношению к валентной зоне Si составляет примерно 400 мэВ [3]. На вставке к рис. 6 приведена зонная диаграмма структуры вдоль планарного направления, проходящего через нанокластер Ge. Изображенные изгибы зон вблизи гетерограницы обусловлены неоднородной деформацией. В результате вблизи гетерограниц Ge/Si в кремнии возникают потенциальные ямы для электронов.

Исследованы спектры продольной фотопроводимости многослойных структур Si/Ge с квантовыми точками Ge [16, 17]. Наблюдались линии оптических переходов между дырочными уровнями квантовых точек и электронными состояниями Si. На рис. 7 показаны спектры фотопроводимости двух образцов, измеренные при 78 К в диапазоне $0,3...1,2$ эВ. Установлена возможность управления спектром электронно-дырочных состояний массива квантовых точек Ge с помощью изменения параметров роста структуры Si/Ge [16].

Значение ширины запрещенной зоны Si ($E_g = 1,12$ эВ) показано на рис. 7 вертикальной штриховой линией. Образец 1 с массивом квантовых точек Ge обнаруживает широкий пик фотоотклика в диапазоне $0,6...0,9$ эВ. Видно, что его форма является результатом наложения линий трех дублетов, которые проявляются в виде слабых особенностей, отмеченных на кривой 1 (см. рис. 7) малыми стрелками. Дублетное расщепление составляет 30 мэВ, а расстояние между дублетами равно 80 мэВ. Структура спектра фотопроводимости хорошо воспроизводится для образцов с меньшим содержанием псевдоморфных квантовых точек Ge

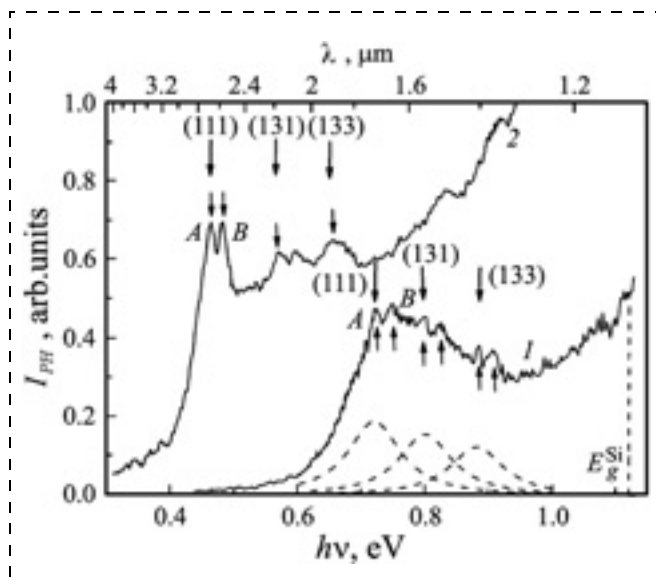


Рис. 7. Спектры фотопроводимости двух образцов многослойных структур Si/Ge с квантовыми точками Ge при 78 К: 1, 2 — образцы, полученные при разных условиях роста [17]

Fig. 7. Photoconductivity spectra of two samples of Si/Ge multilayered structures with Ge quantum dots at 78 K: 1, 2 — samples received under different conditions of growth [17]

в массивах (~50 %). В этих случаях основной широкий пик уже размыт в непрерывно спадающее крыло из-за неоднородной релаксации напряжений. Таким образом, наличие малых пиков (см. рис. 7, кривая 1, малые стрелки) показывает, что достаточно большое число псевдоморфных квантовых точек Ge содержится в исследуемом массиве [17].

Образец 2, спектр фотопроводимости которого также приведен на рис. 7 (кривая 2), получен при более высокой температуре роста слоев Si ($T_s \approx 500^\circ\text{C}$), чем образец 1 ($T_s \approx 450^\circ\text{C}$). В этом случае значение напряжения в квантовых точках уменьшается на 20 %, а их размеры увеличиваются в результате взаимного перемешивания компонентов при росте. Дублетная структура (см. рис. 7, кривая 2, линии A и B) связана с электронными уровнями Si, образованными в деформационной потенциальной яме вблизи гетерограниц Si/Ge. Пики спектра фотопроводимости, отмеченные на кривой 2 стрелками, обусловлены оптическими переходами между дырочными уровнями квантовых точек и состояниями зоны проводимости Si [17].

В работах [18, 19] экспериментально обнаружено явление отрицательной фотопроводимости в квантовых точках Ge/Si, заключающееся в уменьшении проводимости слоя с квантовыми точками при освещении.

Механизм явления отрицательной фотопроводимости заключается в следующем. Рассмотрим Si *n*-типа, в который встроены nanoостровки нелегированного Ge. В темноте проводимость системы

определяется свободными электронами в зоне проводимости Si, попавшими туда в результате термической ионизации доноров [18].

В отсутствие в квантовых точках дырок на гетерогранице Ge/Si существует мелкое состояние для электрона с энергией связи $E_t \approx 9$ мэВ вследствие неоднородных деформаций, приводящих к образованию потенциальной ямы для электрона. Поэтому равновесная концентрация электронов в зоне проводимости будет понижена за счет захвата электронов на этот уровень.

При поглощении света, вызывающего межзонные переходы и образование пар электронов и дырок, дырки начнут накапливаться в квантовых точках Ge, заряжая их положительно. В результате на гетерограницах Ge/Si в кремнии возникнут потенциальные ямы для электронов, в которых начнут накапливаться фотоэлектроны. С ростом числа дырок в островках (при увеличении интенсивности освещения) энергия залегания "избыточного" электронного уровня увеличивается. Поскольку по мере заглубления уровня степень его заполнения электронами растет, концентрация электронов в зоне проводимости должна уменьшиться, а проводимость системы снизиться.

Электролюминесценция структур Si/Ge

В работах [20, 21] исследовались фотоэлектрические свойства и электролюминесценция (ЭЛ) *p-i-n*-диодов на основе гетероструктур GeSi/Si с нанокластерами GeSi в *i*-области. Для измерения ЭЛ на поверхности образцов со стороны структуры формировался омический контакт Au/Ti диаметром 0,5 мм. Второй омический контакт формировался нанесением сплошной пленки Al на обратную сторону подложки. Структуры с контактами раскалывались на отдельные кусочки (чипы) размером 2×2 мм. Измерения спектров ЭЛ проводили на чипах в импульсном режиме, чтобы избежать перегрева образцов. Длительность импульсов составляла 4 мс, период повторения — 25 мс. Спектры ЭЛ регистрировали с помощью охлаждаемого жидким азотом Ge: Au-фотоприемника. Наблюдалась ЭЛ при различных температурах. Обнаружено, что структуры с островками, выращенными при 600°C , обладают наибольшей интенсивностью сигнала ЭЛ при комнатной температуре в области длин волн 1,3...1,55 мкм (рис. 8).

Отжиг структур с Ge(Si)-островками приводит к увеличению интенсивности сигнала ЭЛ при низких температурах, но ухудшает температурную стабильность этого сигнала (рис. 9), что связывается с дополнительной диффузией Si в островки во время отжига.

Обнаружен существенный рост интенсивности сигнала ЭЛ с увеличением толщины разделительного Si-слоя (рис. 10). Это связывается с уменьшением упругих напряжений в структуре с увеличением толщины этого слоя.

В результате проведенного сравнения спектров фотолюминесценции и электролюминесценции наногетероструктур Si/Ge с квантовыми точками Ge, полученных различными способами, можно заключить, что квантовые точки Ge, внедренные в объемную матрицу Si, вызывают появление пика в области 0,7...0,9 эВ, что соответствует диапазону длин волн 1,3...1,55 мкм. При этом ширина и по-

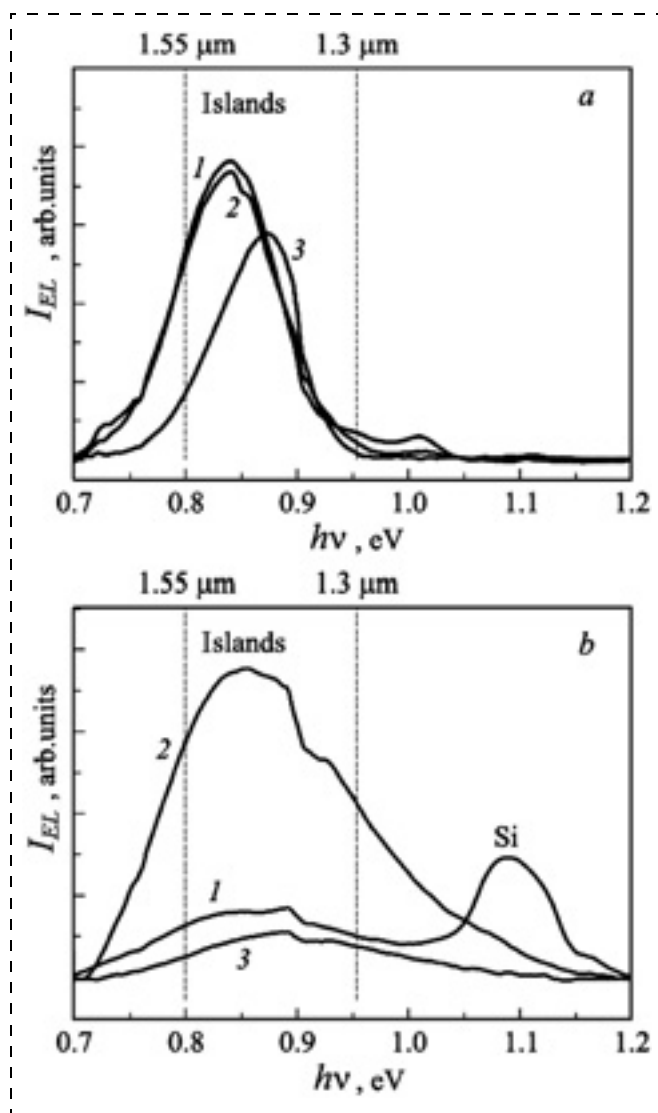


Рис. 8. Спектры электролюминесценции $p-i-n$ -диодных структур с Ge(Si)-островками, выращенных при 550 (1), 600 (2) и 650 °C (3). Спектры измерены при температурах 77 (а) и 300 К (б). Плотность тока накачки для всех структур — 5 А/см² [21]; I_{EL} — интенсивность электролюминесценции

Fig. 8. Electroluminescence spectra of $p-i-n$ -diode structures with Ge(Si) islets, grown at 550 (1), 600 (2) and 650 °C (3), and measured at 77 K (a) and 300 K (b). The density of the pump current for all the structures is 5 A/cm² [21]; I_{EL} is intensity of electroluminescence

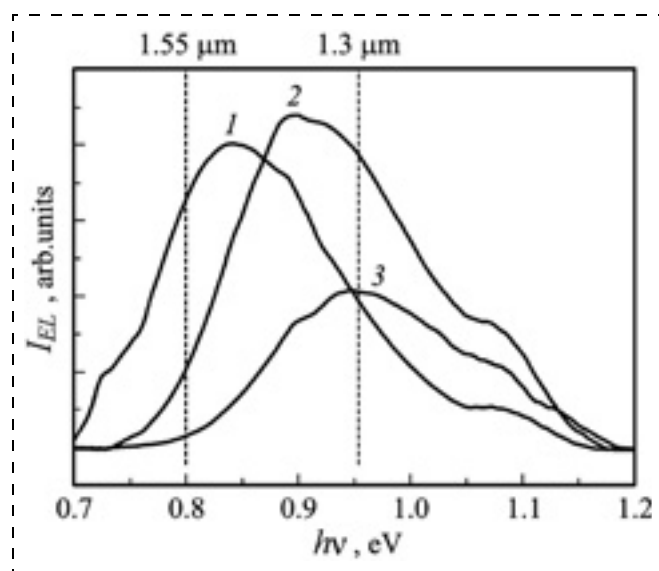


Рис. 9. Спектры электролюминесценции диодной структуры с Ge(Si)-островками, выращенной при 600 °C до отжига (1) и после отжига при 650 (2) и 700 °C (3). Спектры измерены при 300 К [21]

Fig. 9. Electroluminescence spectra of a diode structure with Ge(Si) islets, grown at 600 °C, before annealing (1) and after annealing at 650 (2) and 700 °C (3), and measured at 300 K [21]

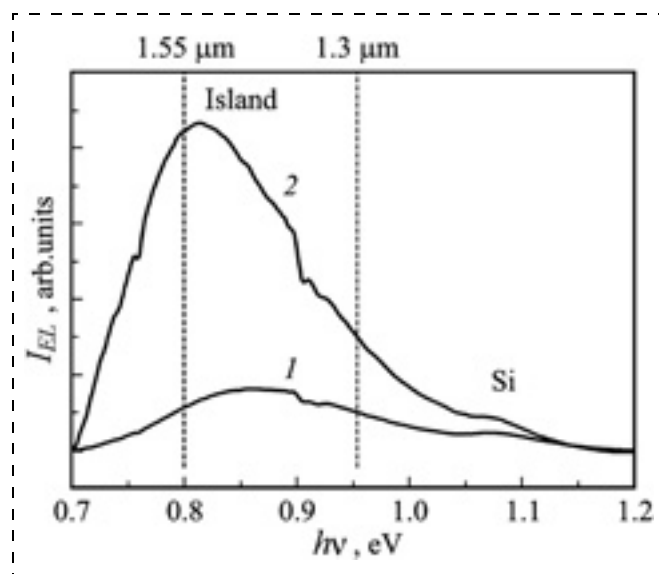


Рис. 10. Спектры электролюминесценции диодной структуры с Ge(Si)-островками, выращенной при 600 °C, с толщиной Si разделительного слоя 25 (1) и 32 нм (2). Спектры измерены при 300 К [21]

Fig. 10. Electroluminescence spectra of a diode structure with Ge(Si) islets, grown at 600 °C, with thickness of Si of the dividing layer of 25 (1) and 32 nm (2), and measured at 300 K [21]

ложение максимумов сигнала фотолюминесценции и электролюминесценции, связанного с квантовыми точками Ge, определяется разбросом параметров квантовых точек, их размерами, плотностью в массиве, а также диффузией Ge и Si.

В спектрах фотопроводимости структур Si/Ge, содержащих квантовые точки Ge, наблюдается

продление фотоотклика в ИК область до значений энергии фотонов 0,4...0,9 эВ. Отличие спектров фотопроводимости обусловлено изменениями в оптическом поглощении гетероструктур с квантовыми точками. В свою очередь, эффекты размерного квантования в структурах с квантовыми точками определяются размерами нанокластеров и, возможно, упругими напряжениями в системе.

Заключение

Проведен обзор электронной структуры и оптических свойств материалов на основе Si/Ge с квантовыми точками, обзор литературы последних лет, посвященной исследованию фотоэлектрических свойств наногетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge.

Высокая эффективность поглощения излучения, поляризованного в плоскости выращивания, которая наблюдается по данным спектроскопии фотопроводимости для структур *p*-Si/Ge свидетельствует о перспективности их применения в детекторах для среднего ИК диапазона, а также в матрицах, требующих нормального падения излучения и высокой однородности пикселей.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта *p_Сибирь_а* № 13-02-98023.*

Список литературы

1. Шкляев А. А., Ичикава М. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 2. С. 139—169.
2. Войцеховский А. В., Кульчицкий Н. А., Мельников А. А., Несмелов С. Н., Коханенко А. П., Лозовой К. А. Технология создания структур с квантовыми точками молекулярно-лучевой эпитаксией Ge/Si // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 9. С. 20—30.
3. Кондратенко С. В., Николенко А. С., Вакуленко О. В., Головинский С. Л., Козырев Ю. Н., Рубежанская М. Ю., Водяницкий А. И. Продольная фотопроводимость гетероструктур Ge/Si с квантовыми точками Ge // ФТП. 2007. Т. 41, № 8. С. 955—958.
4. Егоров В. А., Цырлин Г. Э., Тонких А. А., Талалаев В. Г., Макаров А. Г., Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Zakharov N. D., Wernert P. Si/Ge наноструктуры для применений в оптоэлектронике // ФТТ. 2004. Т. 46, № 1. С. 53—59.
5. Войцеховский А. В., Коханенко А. П., Лозовой К. А., Турапин А. М., Романов И. С. Фоточувствительные структуры на основе наногетероструктур Si/Ge для оптических систем передачи информации // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1, № 3. С. 338—343.
6. Пчеляков О. П., Болховитянов Ю. Б., Двуреченский А. В., Соколов Л. В., Никифоров А. И., Якимов А. И., Фойхтлендер Б. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // ФТП. 2000. Т. 34, № 11. С. 1281—1299.
7. Шалеев М. В., Новиков А. В., Яблонский А. Н., Кузнецов О. А., Дроздов Ю. Н., Лобанов Д. Н., Красильник З. Ф.

Влияние температуры роста на фотолюминесценцию самоформирующихся островков Ge(Si), заключенных между напряженными слоями Si // ФТП. 2007. Т. 71, № 11. С. 1375—1380.

8. Li H., He T., Dai L., Wang X., Wang W., Chen H. Temperature dependence of photoluminescence from self-organized Ge quantum dots with large size and low density // Science China. Physics, Mechanics and Astronomy. 2011. V. 54, N 2. P. 245—248.

9. Востоков Н. В., Красильник З. Ф., Лобанов Д. Н., Новиков А. В., Шалеев М. В., Яблонский А. Н. Влияние скорости осаждения Ge на рост и фотолюминесценцию самоформирующихся островков Ge(Si)/Si(0001) // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 41—43.

10. Шамирзаев Т. С., Сексенбаев М. С., Журавлев К. С., Никифоров А. И., Ульянов В. В., Пчеляков О. П. Фотолюминесценция квантовых точек германия, выращенных в кремнии на субмонослое SiO₂ // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 80—82.

11. Шалеев М. В., Новиков А. В., Яблонский А. Н., Кузнецов О. А., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф. Влияние напряженного Si-слоя на фотолюминесценцию Ge(Si) самоформирующихся островков, выращенных на релаксированных SiGe/Si-буферных слоях // ФТП. 2007. Т. 42, № 2. С. 172—176.

12. Шегай О. А., Марков В. А., Никифоров А. И. Индуцированная межзонным светом ступенчатая фотопроводимость структур Si/Ge с квантовыми точками // ФТТ. 2004. Т. 46, № 1. С. 77—79.

13. Brunner K. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65, N. 21. P. 27—72.

14. Wang K. L., Tong S., Kim H. J. Properties and application of SiGe nanodots // Material Science in Semiconductor Processing. 2005. V. 8. P. 389—399.

15. Boucaud P., Sauvage S., Elkurdi M., Mercier E., Brunhes T., Thanh V. Le, Bouchier D. Optical recombination from excited states in Ge/Si self-assembled quantum dots // Physical review B. 2001. V. 64. P. 155310 (1—6).

16. Талочкин А. Б., Чистохин И. Б., Марков В. А. Продольная фотопроводимость многослойных Ge/Si-структур с квантовыми точками Ge // ФТП. 2009. Т. 43, № 8. С. 1034—1038.

17. Талочкин А. Б., Чистохин И. Б. Фотопроводимость многослойных структур Si/Ge с квантовыми точками Ge, псевдоморфными к Si-матрице // ФТП. 2011. Т. 45, № 7. С. 936—940.

18. Двуреченский А. В., Якимов А. И. Квантовые точки 2 типа в системе Ge/Si // ФТП. 2001. Т. 35, № 9. С. 1143—1153.

19. Антонов А. В., Алешкин В. Я., Гавриленко В. И., Красильник З. Ф., Новиков А. В., Шалеев М. В. Отрицательная фотопроводимость в среднем ИК-диапазоне селективно легированных гетероструктур SiGe/Si:B с двумерным дырочным газом // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 47—49.

20. Максимов Г. А., Красильник З. Ф., Филатов Д. О., Круглова М. В., Морозов С. В., Ремизов Д. Ю., Николичев Д. Е., Шенгуров В. Г. Фотоэлектрические свойства и электролюминесценция *p-i-n*-диодов на основе гетероструктур с самоорганизованными нанокластерами GeSi/Si // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 26—28.

21. Лобанов Д. Н., Новиков А. В., Кудрявцев К. Е., Шенгуров Д. В., Дроздов Ю. Н., Яблонский А. Н., Шмагин В. Б., Красильник З. Ф., Захаров Н. Д., Werner P. Влияние параметров Ge(Si)/Si(001) самоформирующихся островков на их электролюминесценцию при комнатной температуре // ФТП. 2009. Т. 43, № 3. С. 332—336.

Optical and Photoelectrical Properties of Ge/Si Nanoheterostructures with Ge Quantum Dots

Study of optical and photoelectrical properties of semiconductor structures based on silicon with germanium quantum dots is an important task for researchers today because there is a demand for creation of structures with unique physical properties for fabricating new promising optoelectronic devices. In this paper analysis of scientific and technical literature on optical and photoelectrical properties of germanium on silicon nanoheterostructures is given. Peculiarities of semiconductor structures with nanodimensional inclusions, such as quantum dots, their optical and photoelectrical properties are described. A review on electronic structure and optical properties of germanium on silicon nanoheterostructures with quantum dots is conducted. Methods of measurement of optical and photoelectrical properties of such structures are described. Photoelectrical characteristics of heterostructures with quantum dots of germanium on silicon may be characterized by traditional methods of measuring photoluminescence and electroluminescence spectra and defining photoconductivity spectrum. These important methods of investigations of semiconductor materials give full information about energy structure of material. A comparison of photoluminescence, electroluminescence and photoconductivity spectra of such structures is done. An attention is given to the phenomenon of negative photoconductivity. The results of conducted review show that absorption of radiation polarized in the plane of growth has high efficiency. This fact was observed from the data of photoconductivity spectroscopy for p-Si/Ge structures. It argues for good perspectives of using of such structures in photodetectors of mid-infrared range and their matrices that require normal incidence light and high homogeneity of pixels.

Keywords: nanoheterostructures, quantum dots, silicon, germanium, solar cells, photodetectors, photoelectrical properties

Introduction

Studying of the optical and photo-electric properties of the semi-conductor structures on the basis of silicon with quantum dots of germanium is an important task because of necessity to obtain structures with unique physical properties for perspective devices of optoelectronics. The interest to such structures and their properties is due to the prospects of Ge/Si heterostructures for the solar elements and photodetectors, including for a near IR range (1,3...1,55 μm) [1–6].

The photo-electric characterises of the heterostructures with quantum dots of germanium on silicon can be investigated by measurement of the spectrum of photo- and electroluminescence, and determination of the spectrum of photoconductivity.

The review is devoted to the specific features of the semi-conductor structures with quantum dots of Ge in Si, their optical and photo-electric properties, and techniques for their measurement.

Photoluminescence of Ge/Si structures

One of the most important methods for research of the optical and photo-electric properties of the semi-conductor materials with nano-sized inclusions is measurement of their photoluminescence spectrum, because it gives the fullest picture of the energy structure of a material.

The radiating properties of the structures of Ge quantum dots in a Si matrix, grown in a Stranski-Krastanov mode have been thoroughly investigated. It turned out that they depend on the growth temperature. So, at rather low temperatures (about 400 °C) the structures are formed, capable to radiate photons with energy even smaller, than the width of the forbidden Ge zone, namely, in the range from about 0,6 up to 0,9 eV [1, 7, 8]. This is possible, because

Ge dots in Si form a semiconductor heterostructure of the second type, in which the radiating recombination includes the holes, trapped into the potential pits of Ge quantum dots and the electrons from the surrounding Si, localized on the border with the dots of germanium. The radiating properties of the structures of the quantum dots depend on the temperature of growth and other parameters: speed of sedimentation of Ge, thickness of the deposited layers [4, 9–11], and the level of doping [12].

The structures which were grown at higher temperatures (about 600 °C), radiate photons in an narrower range of energies, close to 0,8 eV, irrespective of the size of the Ge dots and thickness of the Si layers dividing the layers of Ge dots. This may be connected with the fact that the effect of the spatial quantization in Ge dots grown in Stranski-Krastanov mode can be insignificant because of their big size. The interest to the structures radiating photons with energy of about 0,8 eV is due to the use of this spectrum range in the fiber-optical communication facilities [1]. Fig. 1 presents examples of measurements of the photoluminescence spectra of the Ge/Si nanoheterostructures.

The Ge/Si structures grown on the oxidized surface of silicon radiate in the range of 0,8 eV with the intensity increasing by 1–2 orders in case of an increase of the annealing temperature up to 1000 °C (fig. 1, b). The Ge/Si structures grown in Stranski-Krastanov mode and annealed at over 700 °C lose practically completely their photoluminescence ability connected with Ge quantum dots (fig. 1, e) [1]. Such a dependence is often used as a criterion for acknowledgement that the origin of a photoluminescence is Ge quantum dots, but not crystal defects in the surrounding silicon. Thus, an increase in the photoluminescence intensity by 1 or 2 orders in the range of 0,8 eV

in Ge/Si structures grown on an oxidized surface of silicon and annealed at temperature over 700 °C, cannot be due to Ge quantum dots, but it occurs due to an optical recombination in the covering layer of silicon.

Thus, the photoluminescence spectra presented in fig. 1, *b* show that the layers of the silicon, which were grown on a layer of Ge islets on an oxidized surface of silicon, can radiate light only at energies in the range of 0,8 eV, i. e. they have an effective width of the forbidden zone considerably smaller, than the crystal silicon. This testifies to the fact that the atomic structure of these layers, which can be considered as layers of a nanostructured silicon (ns-Si), are different from the structure of the crystal Si [1].

The work [7] contains study of the influence of the temperature of growth on the photoluminescence of the structures with Ge(Si) islets, grown on the relaxed buffer layers of SiGe/Si(001) and situated between the strained Si-layers. It was demonstrated that with lowering of the growth temperature in the range of 700...630 °C the photoluminescence (PL) peak of the islets was shifted to the area of smaller energies, which was due to an increase in the content of Ge in the islets and suppression of blurring of the strained Si-layers. With a fall of the growth temperature from 630 down to 600 °C (fig. 2) a shift of the peak to the area of big energies was discovered. This can be explained by a change of the type of islets from a dome type to a hut type.

For a higher localization of the electrons in [11] it was proposed to use Ge(Si)-structures with self-forming islets grown on relaxed $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ buffer layer and embedded in the strained Si-layer (e-Si-layer). At that, it was an effective potential hole for the electrons (fig. 3).

Position of the energy levels of the electrons in such a hole can be controlled by changing the composition of the buffer SiGe-layer and thickness of the e-Si-layer. Feasibility was demonstrated of an efficient control of the position of PL peak in relation to the islets due to changing of the thickness of e-Si-layers over and under the islets.

In fig. 4 it is visible, that with a reduction of the thickness of e-Si-layers above (d_1^{Si}) and under (d_2^{Si}) the islets from 3 nm down to 1 nm the position of the peak of photoluminescence from Ge (Si)/e-Si-islets is shifted to the area of high energies. The discovered shift is connected with the fact that a reduction of the thickness of e-Si-layers due to the quantum-dimensional effects results in expulsion of the first energy level of the electrons in e-Si-layers to the bottom of the zone of conductivity.

Besides, the work [11] demonstrated roughly a one-order increase of the signal strength of photoluminescence at 77 K from the Ge (Si) islets embedded in the strained e-Si-layer, in comparison with PL signal from the Ge (Si) islets grown on unstrained Si (001) substrates. The increase in intensity of the photoluminescence was connected with an effective localization of the electrons in the potential holes formed by e-Si-layers above and under the islets.

Photoconductivity of Si/Ge structures

Studying of the lateral photoconductivity in the Si/Ge structures, containing self-organizing Ge quantum dots, is important in connection with the prospects of such structures in optoelectronic devices [12].

Fig. 5 presents a spectral dependence of the longitudinal photoconductivity of Si/Ge structure with quantum dots of Ge (curve 1) at a room temperature. For comparison reasons also presented are the measurements of the spectral dependence of the longitudinal photoconductivity of the structures with nonuniform two-dimensional (2D) layers of Ge (curve 2) and a sample of monocrystal Si (c-Si), which did not contain Ge (curve 3)). The position of the long-wave edge of the measured spectra points to the fact that a photocurrent is caused by generation of the nonequilibrium charge carriers due to the indirect band-to-band transitions in Si.

A structure with quantum dots of Ge demonstrated a considerably higher photosensitivity in the area of energies of quanta of $1,0 < h\nu < 1,11$ eV, of a smaller width of the forbidden zone of c-Si at a room temperature ($E_g = 1,11$ eV). As is known, the form of the spectrum near the long-wave edge of photoconductivity is determined by a spectral dependence of the spectrum of optical absorption. Thus, the difference between the spectra of photoconductivity is due to the changes in the optical absorption of the heterostructures with the quantum dots [3]. In their turn, the effects of the dimensional quantization in the structures with quantum dots are determined by the sizes of the nanoclusters and, probably, elastic strains in the system.

A considerably bigger photoresponse of the structure with the quantum dots in IR-area $1,0...1,11$ eV can be explained by the fact that the compressed Si areas near a nano-islet have smaller width of the forbidden zone in comparison with a non-deformed Si-matrix. The nonequilibrium charge carriers generated in the compressed Si areas contribute to the photocurrent in the range of $1,0...1,11$ eV.

The band-to-band transitions in the silicon structures with the quantum dots of Ge were studied in the work [12] by the method of photocurrent spectroscopy in case of a cross-section direction of the applied shift voltage. The photosensitivity of ~ 10 mA/W in the range of 900–1200 meV was due to the indirect excitonic transitions between the hole states in Ge and the electronic states localized in Si.

It is possible to assume, that in the structures with the quantum dots of Ge the absorption in the range of 900...1200 meV is caused both by indirect transitions, and the transitions in the deformed epitaxial layers of Si near the nanoclusters. A relative contribution of each mechanism of absorption, possibly, depends on the density of the quantum dots, their sizes and uniformity of distribution, which demand an additional research [3].

With a reduction of temperature down to $T < 120$ K in the heterostructures with quantum dots a photosensitivity was discovered in the IR area of $0,4...1,15$ eV, where c-Si was transparent. Fig. 6 presents the spectral dependences of the longitudinal photoconductivity of a structure with

quantum dots (curve 1), a structure with nonuniform 2D layers of Ge (curve 2) and a sample of c-Si without Ge (curve 3) at 77 K.

In order to explain a continuous increase of the photoresponse with an increase of $h\nu$ in the spectral range of 0,4...1,15 eV of a heterostructure with quantum dots it is necessary to consider the zone diagram of Ge/Si. Usually these structures are considered to belong to type II, in which a potential hole exists only for the charge carriers of one sign. Energy of ionization of the basic state of the holes in a quantum dot in relation to the valent zone of Si is approximately 400 meV [3]. The insert to fig. 6 presents a zone diagram of the structure along the planar direction, passing through Ge nanocluster. The depicted bends of the zones near the heteroborder are due to a nonuniform deformation. As a result, potential holes for the electrons appear near the heteroborders of Ge/Si in silicon.

The spectra of the longitudinal photoconductivity of the multilayer structure of Si/Ge with Ge quantum dots [16, 17] were studied. Lines of optical transitions between the hole levels of the quantum dots and the electronic states of Si were observed. Fig. 7 presents the spectra of photoconductivity of two samples, measured at 78 K in the range of 0,3...1,2 eV. Feasibility of control of the spectrum of the electronic-hole states of a mass of Ge quantum dots by means of changing the parameters of growth of Si/Ge structure was established [16].

The value of the width of the forbidden zone of Si ($E_g = 1,12$ eV) is shown in fig. 7 by a vertical stroke line. Sample 1 with a mass of Ge quantum dots demonstrates a wide peak of photoresponse in the range of 0,6...0,9 eV. It is visible, that its form is a result of a superposition of the lines of three doublets, which are shown in the form of weak features marked on curve 1 (fig. 7) by small arrows. The doublet splitting is equal to 30 meV, and the distance between the doublets is 80 meV. The structure of the photoconductivity spectrum is well reproduced for the samples with a smaller content of pseudomorphous Ge quantum dots in the mass (~50 %). In those cases the basic wide peak is already washed away in the continuously falling down wing because of a nonuniform strain relaxation. Thus, the presence of small peaks (fig. 7, curve 1, small arrows) shows, that a rather big number of pseudomorphous Ge quantum dots are contained in the investigated mass [17].

Sample 2, the spectrum of photoconductivity of which is also presented in fig. 7 (curve 2), was obtained at a higher growth temperature of the Si layers ($T_s \approx 500$ °C), than sample 1 ($T_s \approx 450$ °C). In this case the value of the strain in the quantum dots decreases by 20 %, and their sizes increase as a result of a mutual mixing of components during growth. The doublet structure (fig. 7, curve 2, lines A and B) is connected with the electronic levels of Si formed in a deformation potential hole near the heteroborders of Si/Ge. The peaks of the spectrum of photoconductivity marked by arrows on curve 2, were caused by the optical transitions between the hole levels of the quantum dots and the states of the conductivity zone of Si [17].

The works [18, 19] the authors experimentally discovered the phenomenon of a negative photoconductivity in the quantum dots of Ge/Si, consisting in a reduction of conductivity of a layer with the quantum dots under illumination. The mechanism of the negative photoconductivity consists in the following. Let us consider Si of n -type with embedded nanoislets of unalloyed Ge. In the darkness the conductivity of the system is determined by free electrons in the zone of conductivity of Si, which appeared there as a result of a thermal ionization of the donors [18].

In their absence in the quantum dots of the holes on the heteroborder of Ge/Si there is a small state for an electron with a binding energy of $E_t \approx 9$ meV owing to the non-uniform deformations leading to formation of a potential hole for an electron. Therefore, a balanced concentration of the electrons in the zone of conductivity will be lowered due to their trapping on this level.

During absorption of light causing band-to-band transitions and formation of pairs of electrons and holes, the holes start to accumulate in the Ge quantum dots, charging them positively. As a result on Ge/Si heteroborders potential holes for electrons appear in silicon, in which photoelectrons will start to accumulate. With a growing number of holes in the islets (due to an increase in the intensity of illumination) the energy of the deposited "superfluous" electronic level increases. With the progress of embedding of the level, the degree of its filling with electrons grows, the concentration of the electrons in the zone of conductivity decreases, and the conductivity of the system goes down.

Electroluminescence of Si/Ge structures

In works [20, 21] the photo-electric properties and electroluminescence (EL) of p - i - n diodes on the basis of GeSi/Si heterostructures with GeSi nanoclusters in i -area were investigated. For measurement of EL an Au/Ti ohmic contact with diameter of 0,5 mm was formed on the surface of the samples on the side from the structure. The second ohmic contact was formed by deposition of a continuous A 1 film on the reverse side of the substrate. The structures with contacts were broken into separate slices (chips) with the size of 2×2 mm. Measurements of EL spectra were done on the chips in a pulse mode in order to avoid overheating of the samples. Duration of the pulses was 4 ms, the repetition period — 25 ms. The EL spectra were registered by means of a photodetector cooled by liquid nitrogen. EL was observed at various temperatures. It was discovered, that the structures with the islets grown at 600 °C possess the greatest signal strength of EL at a room temperature in the range of wavelengths of 1,3...1,55 μm (fig. 8).

Annealing of the structures with Ge(Si)-islets leads to an increase of EL signal strength at low temperatures, but worsens the temperature stability of this signal (fig. 9), which is due to an additional diffusion of Si in the islets during annealing.

An essential growth of EL signal strength was discovered with an increase of the thickness of the dividing Si-

layer (fig. 10). This was explained by a reduction of the elastic stress in the structure with an increase of the thickness of this layer.

As a result of comparison of the photoluminescence spectra, of the electroluminescence of Si/Ge nanoheterostructures with Ge quantum dots, obtained in various ways, it is possible to conclude, that these dots introduced in the volume matrix of Si, provoke appearance of a peak in the range of 0,7...0,9 eV, which corresponds to the range of the wavelengths of 1,3...1,55 μm . At that, the width and position of the maxima of the photoluminescence and electroluminescence signals, connected with Ge quantum dots, is determined by scattering of the parameters of the quantum dots, their sizes, density in a mass, and also diffusion of Ge and Si.

In the photoconductivity spectra of the Si/Ge structures, containing Ge quantum dots, a prolongation of the photoresponse is observed in the IR area up to the values of the photon energies of 0,4...0,9 eV. The differences in the spectra of photoconductivity are due to the changes in the optical absorption of the heterostructures with the quantum dots. In turn, the effects of the dimensional quantization in the structures with the quantum dots are determined by the sizes of the nanoclusters and, probably, by the elastic stresses in the system.

Conclusion

A review was done of the electronic structure and optical properties of the materials on the basis of Si/Ge with quantum dots, and of the literature devoted to the research of the photoelectric properties of Ge/Si nanoheterostructures with Ge quantum dots.

High efficiency of absorption of radiation, polarized in the plane of growth, which is observed according to the data of spectroscopy of photoconductivity for p-Si/Ge structures, testifies to the good prospects of their application in the detectors for medium IR range, and also in the matrices demanding normal falling of radiation and high uniformity of pixels.

The research was done with the financial support of RFFI within the framework of the scientific project r_Siberia_a № 13-02-98023.

References

1. Shklyayev A. A., Ichikava M. Predelno plotnyie massivy nanostruktur germaniya i kremniya. *Uspehi fizicheskikh nauk*. 2008. V. 178, N. 2. P. 139–169.
2. Voytsehovskiy A. V., Kulchitskiy N. A., Melnikov A. A., Nesmelov S. N., Kohanenko A. P., Lozovoy K. A. Tekhnologiya sozdaniya struktur s kvantovymi tochkami molekulyarnoluchevoy epitaksiiy Ge/Si. *Nano i mikrosistemnaya tekhnika*. 2014. N. 9. P. 20–30.
3. Kondratenko S. V., Nikolenko A. S., Vakulenko O. V., Golovinskiy S. L., Kozyrev Yu. N., Rubezhanskaya M. Yu., Vodyanitskiy A. I. Prodolnaya fotoprovodimost geterostruktur Ge/Si s kvantovymi tochkami Ge. *FTP*. 2007. V. 41, N. 8. P. 955–958.
4. Egorov V. A., Tsyrlin G. E., Tonkih A. A., Talalae V. G., Makarov A. G., Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Zakharov N. D., Werner P. Si/Ge nanostrukturny dlya primeneniya v optoelektronike. *FTT*. 2004. V. 46, N. 1. P. 53–59.
5. Voytsehovskiy A. V., Kohanenko A. P., Lozovoy K. A., Turapin A. M., Romanov I. S. Fotochuvstvitelnyie struktury na osnove nanogeterostruktur Si/Ge dlya opticheskikh sistem peredachi informatsii. *Uspekhi prikladnoy fiziki*. 2013. V. 1, N. 3. P. 338–343.
6. Pchelyakov O. P., Bolhovityanov Yu. B., Dvurechenskiy A. V., Sokolov L. V., Nikiforov A. I., Yakimov A. I., Foyhtlender B. Kremniy-germanievyie nanostrukturny s kvantovymi tochkami: mehanizmy obrazovaniya i elektricheskie svoystva. *FTP*. 2000. V. 34, N. 11. P. 1281–1299.
7. Shaleev M. V., Novikov A. V., Yablonskiy A. N., Kuznetsov O. A., Drozdov Yu. N., Lobanov D. N., Krasilnik Z. F. Vliyaniye temperatury rosta na fotolyuminesentsiyu samoformiruyuschihsya ostrovkov Ge(Si), zaklyuchennykh mezhdu napryazhennymi sloyami Si. *FTP*. 2007. V. 41, N. 11. P. 1375–1380.
8. Li H., He T., Dai L., Wang X., Wang W., Chen H. Temperature dependence of photoluminescence from self-organized Ge quantum dots with large size and low density. *Science China. Physics, Mechanics and Astronomy*. 2011. V. 54, N. 2. P. 245–248.
9. Vostokov N. V., Krasilnik Z. F., Lobanov D. N., Novikov A. V., Shaleev M. V., Yablonskiy A. N. Vliyaniye skorosti osazhdeniya Ge na rost i fotolyuminesentsiyu samoformiruyuschihsya ostrovkov Ge(Si)/Si(001). *FTT*. 2005. V. 47, N. 1. P. 41–43.
10. Shamirzaev T. S., Seksenbaev M. S., Zhuravlev K. S., Nikiforov A. I., Ulyanov V. V., Pchelyakov O. P. Fotolyuminesentsiya kvantovykh tochek germaniya, vyirashchennykh v kremnii na submonosloie SiO₂. *FTT*. 2005. V. 47, N. 1. P. 80–82.
11. Shaleev M. V., Novikov A. V., Yablonskiy A. N., Kuznetsov O. A., Drozdov Yu. N., Krasilnik Z. F. Vliyaniye napryazhennogo Si-sloya na fotolyuminesentsiyu Ge(Si) samoformiruyuschihsya ostrovkov, vyirashchennykh na relaksirovannykh SiGe/Si-bufernykh sloyakh. *FTP*. 2007. V. 42, N. 2. P. 172–176.
12. Shegay O. A., Markov V. A., Nikiforov A. I. Indutsirovannaya mezhzonnyim svetom stupenchataya fotoprovodimost struktur Si/Ge s kvantovymi tochkami. *FTT*. 2004. V. 46, N. 1. P. 77–79.
13. Brunner K. Si/Ge nanostructures. *Rep. Prog. Phys.* 2002. V. 65, N. 27. P. 27–72.
14. Wang K. L., Tong S., Kim H. J. Properties and application of SiGe nanodots. *Material Science in Semiconductor Processing*. 2005. V. 8. P. 389–399.
15. Boucaud P., Sauvage S., Elkurdi M., Mercier E., Brunhes T., Thanh V. Le, Bouchier D. Optical recombination from excited states in Ge/Si self-assembled quantum dots. *Physical review B*. 2001. V. 64. P. 155310 (1–6).
16. Talochkin A. B., Chistohin I. B., Markov V. A. Prodolnaya fotoprovodimost mnogoslownykh Ge/Si-struktur s kvantovymi tochkami Ge. *FTP*. 2009. V. 43, N. 8. P. 1034–1038.
17. Talochkin A. B., Chistohin I. B. Fotoprovodimost mnogoslownykh struktur Si/Ge s kvantovymi tochkami Ge, psevdomorfnymi k Si-matritse. *FTP*. 2011. V. 45, N. 7. P. 936–940.
18. Dvurechenskiy A. V., Yakimov A. I. Kvantovyye točki 2 tipa v sisteme Ge/Si. *FTP*. 2001. V. 35, N. 9. P. 1143–1153.
19. Antonov A. V., Aleshkin V. Ya., Gavrilenko V. I., Krasilnik Z. F., Novikov A. V., Shaleev M. V. Otritsatel'naya fotoprovodimost v srednem IK-diapazone selektivno legirovannykh geterostruktur SiGe/Si:B s dvumemyim dyirochnym gazom. *FTT*. 2005. V. 47, N. 1. P. 47–49.
20. Maksimov G. A., Krasilnik Z. F., Filatov D. O., Kruglova M. V., Morozov S. V., Remizov D. Yu., Nikolichev D. E., Shengurov V. G. Fotoelektricheskie svoystva i elektrolyuminesentsiya p-i-n-diodov na osnove geterostruktur s samoorganizovannymi nanoklasternami GeSi/Si. *FTT*. 2005. V. 47, N. 1. P. 26–28.
21. Lobanov D. N., Novikov A. V., Kudryavtsev K. E., Shengurov D. V., Drozdov Yu. N., Yablonskiy A. N., Shmagin V. B., Krasilnik Z. F., Zakharov N. D., Werner P. Vliyaniye parametrov Ge(Si)/Si(001) samoformiruyuschihsya ostrovkov na ih elektrolyuminesentsiyu pri komnatnoy temperature. *FTP*. 2009. V. 43, N. 3. P. 332–336.

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, доц., **Г. В. Савостьянов**, аспирант,
М. М. Слепченков, канд. физ.-мат. наук, ассистент,
 ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского",
И. И. Бобринецкий, д-р техн. наук, вед. науч. сотр., **В. К. Неволин**, д-р физ.-мат. наук, проф.,
В. А. Кондрашов, аспирант
 ФГБОУ ВПО "Национальный исследовательский университет "МИЭТ"
 e-mail: slepchenkovm@mail.ru

СИНТЕЗ ТОРОИДАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПАРАХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ

Поступила в редакцию 22.09.2014

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований углеродных тороидальных наноструктур. Разработана новая технология синтеза наноторов на частицах катализатора при высоковольтном импульсном разряде в парах этанола. С помощью оригинальной методики расчета поля локальных атомных напряжений проведено прогнозирование стабильности синтезируемых наноторов. Установлено, что основным фактором, предопределяющим стабильность нанотора, является соотношение "диаметр тора/диаметр трубки". Показано, что формирование стабильных наноторов будет осуществляться при соотношении диаметр тора/диаметр трубки, равном 7,5.

Ключевые слова: наноторы, высоковольтный импульсный разряд, атомно-силовая микроскопия, молекулярная динамика, стабильность, локальное напряжение

Введение

После открытия молекулы фуллерена C_{60} в 1985 г. [1] и углеродных нанотрубок в 1991 г. [2] началось активное исследование сложных форм углеродных наноструктур. К подобным объектам относятся и наноторы [3]. Впервые наноторы были синтезированы в 1997 г. методом лазерного разогрева [4]. Позднее для получения наноторов использовали такие экспериментальные технологии, как обработка ультразвуком [5], органические реакции [6], метод химического осаждения из газовой фазы [7]. Интерес к наноторам обусловлен в том числе перспективами их использования в качестве идеального наномасштабного электромагнитного структурного элемента в современных наноэлектромеханических системах [8]. Углеродные наноторы обладают многими интересными физическими свойствами, такими как эффект осцилляции Ааронова—Боме [9], диффузия молекул воды внутрь нанотора [10] и др. В то же время для расширения границ применимости углеродных наноторов необходима разработка гибкой технологии синтеза для массового производства тороидальных структур, имеющих высокую стабильность и прочность. С помощью существующих технологий формирования наноторов данную задачу пока не удалось решить.

Цель данной работы — разработка новой технологии синтеза углеродных наноторов и прогнозирование стабильности полученных структур методами компьютерного моделирования.

Установка для синтеза углеродных наноструктур в импульсном высоковольтном разряде в парах этанола

Была создана установка синтеза углеродных наноструктур в импульсном высоковольтном разряде. Источником углерода являются пары углеродсодержащей жидкости (спиртов). Схематический чертеж установки приведен на рис. 1, а. Реактор представляет собой герметичную взрывозащищенную металлическую емкость с вводом технических газов, парогазовой смеси, электродами высокого напряжения, оснащенный смотровым окном, а также возможностью вакуумирования и отвода отработанных газов через холодильник и водяной затвор.

Парогазовая смесь (ПГС) подается под давлением в камеру через штуцер с обратным клапаном. Подготовка ПГС происходит посредством барботажной дозации воздуха через кипящий 96 %-ный этанол при температуре 78,4 °С. Для предотвращения конденсации пара на стенках подающей магистрали ее разогревают. Насыщенные пары этанола смешиваются с атмосферным воздухом в соотношении 1:6. Скорость потока составляет 30 см³/мин.

К электродам подключается электронный блок управления, генерирующий последовательности импульсов с амплитудой 12 В и током в первичной обмотке повышающего трансформатора порядка 10 А. За время около 5 мкс сердечник повышающего трансформатора насыщается, после чего блок питания отключает подачу энергии в первичную цепь, приводя за счет эффекта обратной самоиндукции к высоковольтному выбросу во вторичной

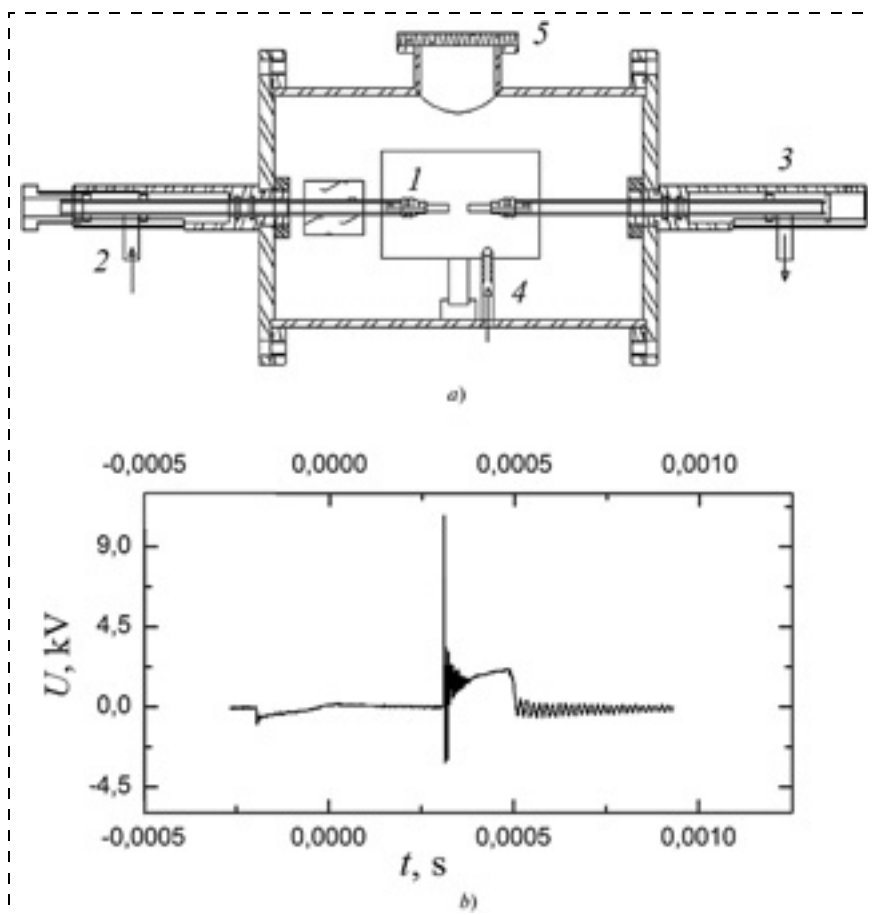


Рис. 1. Схема установки (а) и форма выходного импульса между высоковольтными электродами (б): 1 — держатели электродов с соосной подачей газов; 2 — напуск ПГС; 3 — система поддержания межэлектродного зазора; 4 — натекатель с обратным клапаном; 5 — смотровое окно

Fig. 1. Installation scheme (a) and form of the output pulse between the high-voltage electrodes (b): 1 — holders of the electrodes with a coaxial supply of gases; 2 — GVM puffing; 3 — system for maintaining of the interelectrode gap; 4 — inlet valve with a back valve; 5 — observation port

цепи. На рис. 1, б, приведен вид напряжения во вторичной цепи повышающего трансформатора. Максимально возможная энергия, накопленная сердечником повышающего трансформатора, составляет около 50 мДж.

Были использованы различные конфигурации электродов: металлические, угольные, комбинированные, с различными типами металлов и способами введения парогазовой смеси в разряд. В результате экспериментов установлено, что оптимальным является использование заостренных металлических электродов в парах углеродсодержащей жидкости. Такая конфигурация электродов позволяет получать углеродные нанокольца, в то время как угольные электроды, пропитанные золь-гель катализатором, позволяют получать тонкие, диаметром 1...2 нм, углеродные нанотрубки.

Были найдены параметры, при которых происходит рост углеродных наноторов. Этими параметрами являются частота разряда, равная 120 Гц, и расстояние между электродами, равное 8 мм. Стенд вы-

рабатывает за каждый импульс до 40 мДж энергии при максимальном напряжении 10 кВ. Свертка растущих углеродных нанотрубок в процессе полета между электродами в кольцо происходит под действием электромагнитного поля разряда. Для усиления эффекта в камеру введен соленоид вдоль оси разряда, магнитное поле которого равно 0,3 Тл. На рис. 2 представлен общий вид установки.

Отличительной особенностью предложенной конструкции является разделение процессов формирования источников углерода и катализатора: если кластеры катализатора формируются за счет распыления металла анода при дуговом разряде, то углерод вводится в форме паров и заполняет все реакционное пространство в рабочей камере, а не только в узком проводе плазменного шнура. Подобное разделение режимов генерации компонентов синтеза наноструктур позволяет иметь несколько реакционных зон: зону высокоэнергетических атомов катализатора, зону кластеров катализатора, зону активного углерода, зону нагретого углеродсодержащего пара.

В дуговом разряде существенным является наличие высокоэнергетических активных частиц, вызванных сжимающим магнитным полем, индуцированным током разряда (пинч-эффект). Таким образом, можно

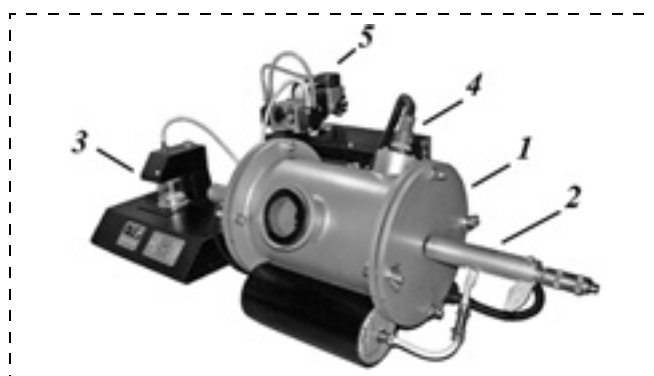


Рис. 2. Общий вид установки: 1 — реакционная камера; 2 — система поддержания межэлектродного зазора; 3 — камера подготовки ПГС; 4 — электронный блок управления; 5 — форвакуумный насос

Fig. 2. General view of the installation: 1 — reactionary chamber; 2 — system for maintaining of the interelectrode gap; 3 — chamber for preparation of GVM; 4 — electronic control unit; 5 — forevacuum pump

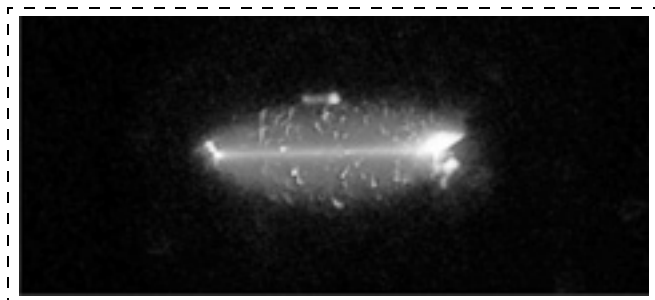


Рис. 3. Фотография импульсного дугового разряда в парах этанола
Fig. 3. Photo of the pulse arc discharge in the ethanol vapors

считать, что поток молекул углеродсодержащего газа, поступающего в камеру, находится в квазистационарном режиме по отношению к частицам, вовлеченным в формирование плазменного шнура. Наблюдаются два участка: плазменный шнур диаметром менее 1 мм и более медленные вращающиеся частицы, вылетающие из катода (на рис. 3 справа).

В переходной области вблизи плазменного шнура возможно возникновение ситуации наличия разогретых быстрых каталитически частиц, содержащих атомы углерода, и подхваченных индуцированным током магнитным полем, и свободного активного атомарного углерода, находящегося в квазистационарном состоянии относительно высокоэнергетических частиц катализатора. Таким образом, возможно дополнительное закручивание частиц катализатора в процессе роста нанотрубок в области переходной зоны с одновременной сорбцией атомов активного углерода, что является предпосылкой для роста углеродных наноторов.

Результаты синтеза углеродных наноструктур при импульсном высоковольтном разряде в парах этанола

Результаты осаждения продуктов реакции из паров этанола в плазме импульсного дугового разряда на поверхность кремниевой подложки были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (Солвер-П47, ЗАО "Нанотехнологии — МДТ"). В образце наряду с волокновидными образованиями длиной до 10 мкм и диаметром до 20 нм наблюдаются торы радиусом от 100 до 500 нм, толщиной 5...8 нм (рис. 4).

Меньший диаметр наноторов можно получить при модификации установки для работы в среде диэлектрической углеродсодержащей жидкости (спиртах ОСЧ). Электрический разряд в жидкости создает электрогидравлический эффект, связанный с резким локальным повышением давления вблизи шнура разряда. Как следствие, возникает эффект кавитации и возможность дополнительного механического напряжения за счет силы поверхностно-

го натяжения кавитационных пузырьков. Минимальный диаметр полученных наноклец составляет 20...80 нм с толщиной волокна 1...2 нм (рис. 5).

Также были проведены эксперименты по "классической схеме", когда графитовые электроды напичивали металлическим катализатором. Осадок

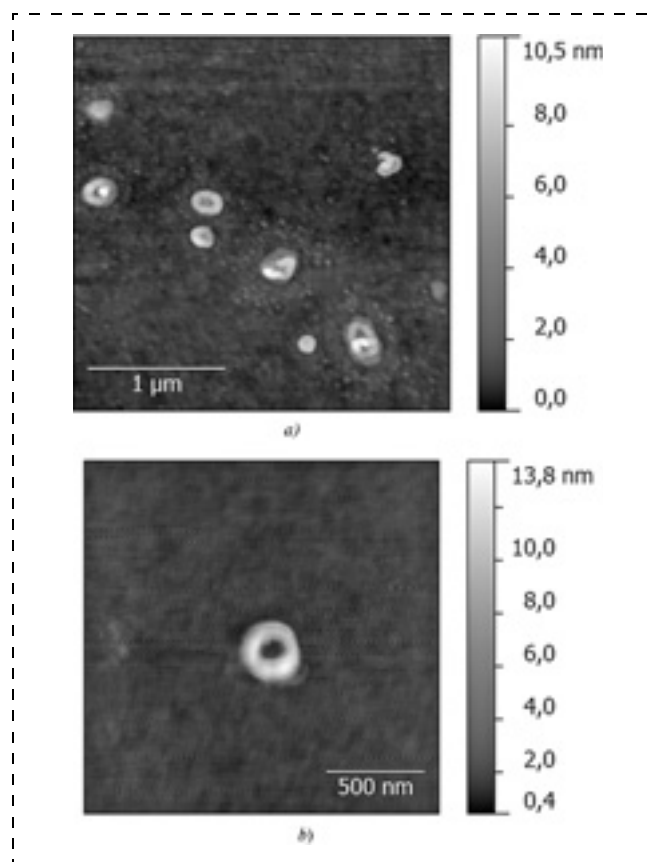


Рис. 4. АСМ-изображение наноторов, полученных в электрическом разряде в парах спирта: а — общий вид осадка на поверхности подложки; б — увеличенное изображение одиночного тора
Fig. 4. AFM image of the nanotubes, received in an electric discharge in spirit vapors: a — general view of the sediment on the surface of the substrate, b — enlarged image of a single torus

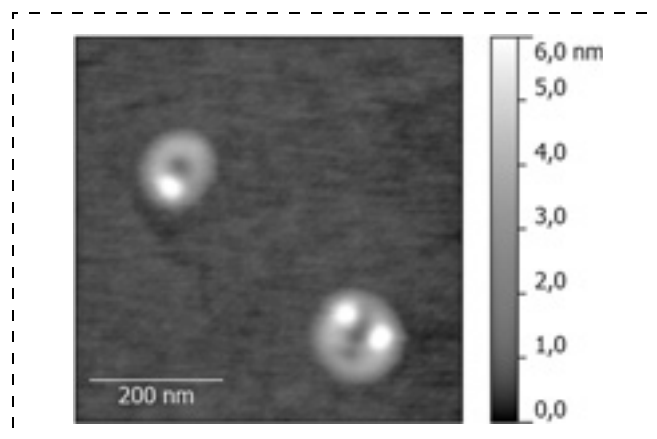


Рис. 5. АСМ-изображение наноклец, полученных в электрическом разряде в жидкости (этанол)
Fig. 5. AFM image of the nanorings, received in an electric discharge in ethanol

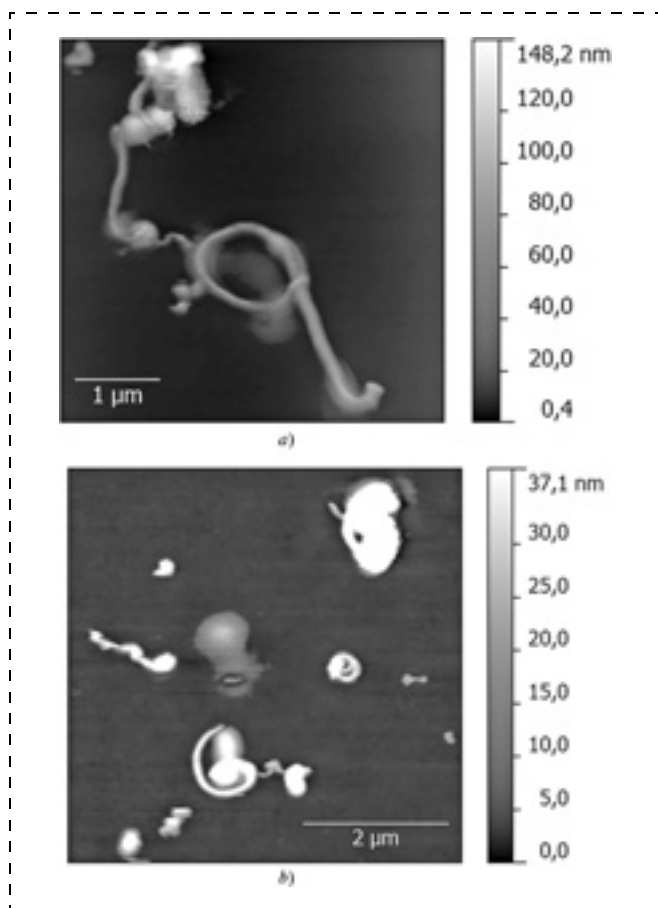


Рис. 6. АСМ-изображение осадка на поверхности подложек при синтезе импульсным дуговым методом с использованием графитовых стержней, напитанных катализатором

Fig. 6. AFM image of the sediment on the surface of the substrates during the synthesis by the pulse arc method with the use of the graphite rods impregnated with a catalyst

представляет собой в основном многослойные нанотрубки, включая скрученные в витки волокна (рис. 6). Таким образом, можно предположить, что разделение источников каталитических частиц и углерода обеспечивает лучшие параметры синтеза углеродных нанокolleц и наноторов при импульсном дуговом осаждении. Отметим, что в работе [11] была использована близкая по принципу действия схема синтеза из парогазовой смеси при импульсном дуговом разряде, но без использования катализатора. Были получены различные конфигурации нанотрубок: прямые МСНТ, Y-образные, луковичеобразные. Таким образом, роль свободных частиц нанокатализатора, закручивающихся в магнитном поле плазменного шнура, также может иметь важное значение для образования наноторов.

Тем не менее, так и не выяснена структура стыковочного шва формируемого нанотора. Предположительно, в предлагаемой установке процесс синтеза нанотора должен происходить на находящихся в магнитном поле частицах катализатора, который инкапсулируется в нанотрубку в процессе

роста. Можно ожидать, что рост нанотора заканчивается при контакте углеродного витка с катализатором и образованием кольца со швом, проходящим по каталитической частице. Данное предположение подтверждается наблюдаемыми на рис. 5 локальными уширениями кольца, которые могут быть связаны с включением каталитических центров. Однако для более точного выяснения структуры шва необходима разработка новых высокоразрешающих методов, обеспечивающих визуализацию локальных атомарных переходов в нанотрубках, а также исследования их киральности. В качестве альтернативы в данной работе предлагается использовать методы прогностического моделирования.

Прогнозирование стабильности углеродных наноторов

В целях прогнозирования возможных стабильных наноторов проведено исследование ряда тороидальных структур диаметром 3...20 нм, образованных однослойными некиральными и киральными нанотрубками диаметром 0,7, 1, 1,5 и 2 нм. Использовался метод молекулярной динамики с применением модифицированного потенциала Бреннера для исследования атомной структуры наноторов [12, 13] и оригинальный метод прогнозирования стабильности, базирующийся на сканировании карты локальных напряжений атомной сетки [14, 15]. Все численные эксперименты осуществляли с помощью программного пакета KVAZAR [16].

Экспериментально киральность не определяли, поэтому для каждого тора были рассмотрены три типа нанотрубки — *armchair*, *zigzag* и киральные, соответствующие приблизительно диаметру 0,7; 1; 1,5 и 2 нм. Структурные модели наноторов были получены в результате изгиба нанотрубки соответствующей конфигурации и соединением ее концов. Конфигурация, отвечающая равновесному состоянию, определялась минимизацией полной энергии тора по координатам всех атомов. Для количественной оценки стабильности наноторов мы рассчитывали поле локальных напряжений атомной сетки по аналогии с проведенными ранее исследованиями стабильности графеновых нанолент, подвергнутых осевому сжатию [14], и бамбукоподобных нанотрубок [15]. Под напряжением на атоме структуры понимается разность плотности энергии атома тора и плотности энергии атома нанотрубки, из которой тор был образован. Расчет напряжений осуществлялся по следующему алгоритму.

1. Оптимизация атомной структуры исходной углеродной нанотрубки путем минимизации полной энергии с помощью эмпирического метода на основе модифицированного потенциала Бреннера [12].

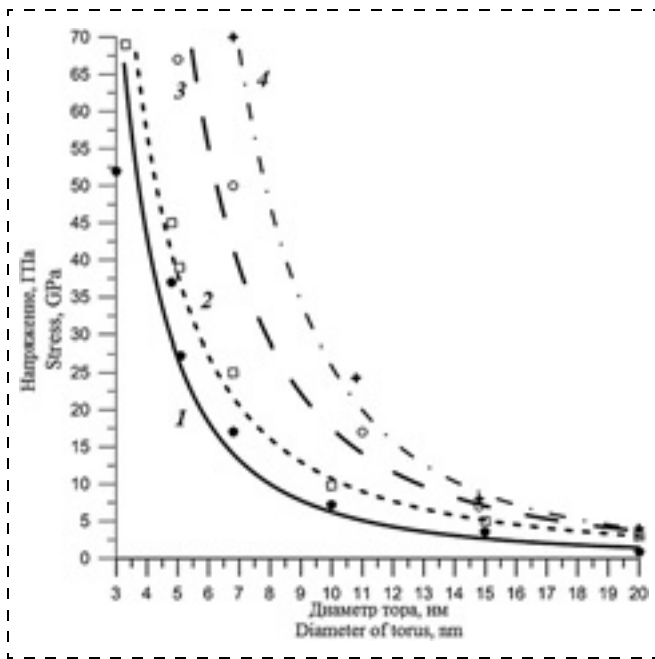


Рис. 7. Зависимость максимального атомного напряжения от диаметра тора при различных значениях диаметра нанотрубки: 1 — 0,7 нм; 2 — 1 нм; 3 — 1,5 нм; 4 — 2 нм

Fig. 7. Dependence of the maximal atom strain on the tore diameter at various values of the nanotube diameter: 1 — 0,7 nm; 2 — 1 nm; 3 — 1,5 nm; 4 — 2 nm

2. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам каркаса нанотрубки.

3. Оптимизация структуры нанотора, образованного в результате сворачивания исходной нанотрубки, путем минимизации полной энергии.

4. Вычисление распределения объемной плотности энергии по атомам каркаса нанотора.

5. Расчет поля локальных напряжений атомного каркаса по разности значений объемных плотностей энергии атомов нанотора и нанотрубки:

$$\sigma_i = |w_i - w_i^0|,$$

где w_i^0 — объемная плотность энергии атома нанотора; w_i — объемная плотность энергии атома нанотрубки, из которой был образован нанотор.

Результаты расчетов распределения локальных напряжений по атомам исследуемых объектов показали, что максимальное напряжение определяется диаметром трубок, образующих тор, и диаметром тора. На рис. 7 представлены результаты расчетов максимального атомного напряжения в структуре торов разного диаметра и разных образующих нанотрубок. Надо отметить, что заметной разницы между некиральными и киральными трубками, образующими наноторы, нет. Определяющую роль в распределении напряжений атомной сетки играет диаметр трубки и диаметр тора, точнее их соотношение. На рис. 7 линиями отображаются аппроксимирующие кривые, а символами — результаты

вычислений в процессе численного эксперимента. Результаты расчетов для трубок диаметром 0,7 нм представлены черными кружками и аппроксимируются сплошной черной линией, для трубок диаметром 1 нм — пустыми квадратами и частой штриховой кривой, для трубок 1,5 нм — пустыми кружками и редкой штриховой линией, для трубок 2 нм — крестиками и штрих-пунктирной кривой. Из данных наших численных экспериментов следует, что с увеличением диаметра трубки при одном и том же диаметре тора напряжение атомного каркаса возрастает.

Общим в зависимостях, представленных на рис. 7, является выявленная аналитическая зависимость напряжения P от диаметра тора D для всех типов трубок. Она представляется в виде выражения $\ln(P) = B \cdot \ln(D) + A$. Константы A и B определяются соотношением диаметров тора и трубки.

Чтобы ответить на вопрос о стабильности тора, нами была проведена серия численных экспериментов при различных значениях температуры. Основной вывод заключается в том, что критическим значением напряжения в атомной сетке тора является значение ~18—19 ГПа. В случае превышения этого значения нанотор становится нестабильной структурой, которая разрушается уже при температуре выше 300 К. На рис. 8 приведены результаты численного прогнозирования стабильности наноторов различного диаметра образующих его нанотрубок. Представлены структуры разной топологии в моменты разрушения при приблизительно одинаковом напряжении атомной сетки ~37 ГПа.

Однозначно можно заключить, что напряжение 18—19 ГПа является для всех наноторов критическим, при котором атомный каркас тора нестабилен и разрушается уже при комнатной температуре или даже незначительном внешнем воздействии (например, в виде внешней механической нагрузки). При этом длины связей внешней части составляют 0,17 нм, внутренней части — 0,13 нм. Именно на внешней и внутренней частях трубки наблюдается разрушение С-С связей в первую очередь, потому что в этих областях напряжение максимально.

На основе приведенных расчетных данных и многочисленных симуляций поведения наноторов при различных значениях температуры можно заключить, что в процессе синтеза наноторов будут образовываться торы с соотношением "диаметр тора/диаметр трубки", превышающим 7,5. Именно при выполнении такого соотношения и выше наноторы остаются стабильными при обычных условиях.

Учет наличия инкапсулированного катализатора и шва в его области может понизить стабильность структуры, тем не менее киральность тора формируется в процессе роста тела трубки, и пред-

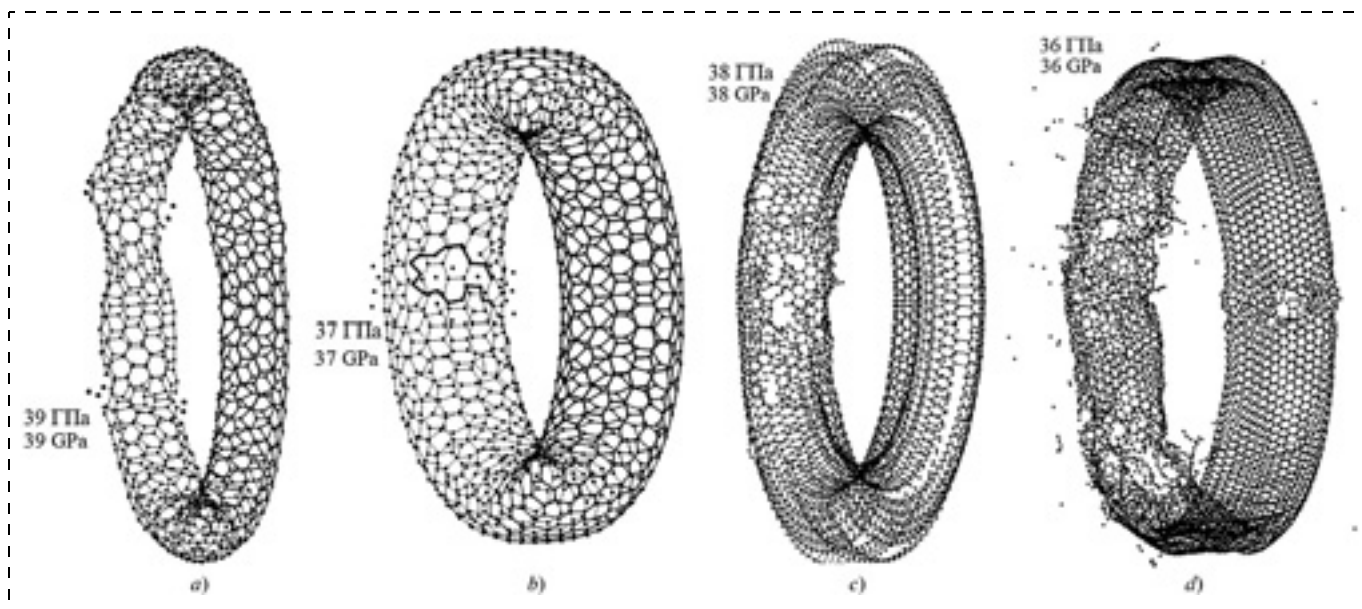


Рис. 8. Деструкция наноторов: *a* — диаметр тора 4,8 нм, диаметр трубки 0,7 нм; *b* — диаметр тора 5,1 нм, диаметр трубки 1 нм; *c* — диаметр тора 8,1 нм, диаметр трубки 1,5 нм; *d* — диаметр тора 10 нм, диаметр трубки 2 нм

Fig. 8. Destruction of nanotoros: *a* — toro diameter is 4,8 nm, tube diameter is 0,7 nm; *b* — toro diameter is 5,1, tube diameter is 1 nm; *c* — toro diameter is 8,1 nm, tube diameter is 1,5 nm; *d* — toro diameter is 10 nm, tube diameter is 2 nm

ложенная модель может обеспечивать прогнозирование формирования наноторов с заданными свойствами.

Заключение

В работе предложена новая технология синтеза углеродных наноторов на частицах катализатора, образующихся в результате высоковольтного разряда, с помощью специально созданной установки. Отличительной особенностью предложенной технологии является разделение процессов формирования источников углерода и катализатора. В ходе испытания созданной технологии было выявлено влияние конфигурации и материала электродов на структуру получаемых в процессе синтеза углеродных нанообъектов. Наиболее оптимальной конфигурации электродов для получения углеродных наноторов соответствуют заостренные металлические электроды в парах углеродсодержащей жидкости. Оптимальными параметрами, при которых происходит рост углеродных наноторов, являются частота разряда, равная 120 Гц, и расстояние между электродами, равное 8 мм.

Результаты прогностического моделирования показали: 1) кривизна нанотрубки, образующей тор, не играет решающей роли в стабильности нанотора; 2) критическим напряжением для атомной сетки тора является значение 18–19 ГПа, после превышения которого структура перестает быть стабильной; 3) соотношение диаметр тора/диаметр трубки, равное 7,5, является основным фактором, предопределяющим стабильность нанотора. Имен-

но при выполнении такого соотношения и выше, наноторы остаются стабильными при обычных условиях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.575.21.0019), гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых — кандидатов наук (№ 14.Y30.14.1922-МК) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.1155.2014/К).

Список литературы

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et. al. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. V. 318. P. 162–163.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58.
3. Dunlap B. I. Connecting carbon tubules // *Physical Review B*. 1992. V. 46. P. 1933–1936.
4. Liu J., Dai H. J., Hafner J. H. et. al. Fullerene's crop circles // *Nature*. 1997. V. 385. P. 780–781.
5. Komatsu N., Shimawaki T., Aonuma S., Kimura T. Ultrasonic isolation of toroidal aggregates of single-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 2091–2093.
6. Geng J., Ko Y. K., Youn S. C. et al. Synthesis of SWNT Rings by Non-covalent Hybridization of Porphyrins and Single-Walled Carbon Nanotubes // *Journal of Physical Chemistry C* 2008. V. 112. P. 12264–12271.
7. Song L., Ci L., Sun L. et al. Large-Scale Synthesis of Rings of Bundled Single-Walled Carbon Nanotubes by Floating Chemical Vapor Deposition // *Advanced Materials* 2006. V. 18. P. 1817–1821.
8. Sun B., Huang X. M. H. Mechanical nano-resonators at ultra-high frequency and their potential applications // *South African Journal of Science*. 2008. V. 104. N. 5–6. P. 169–171.

9. Liu C. P., Chen H. B., Ding J. W. Magnetic response of carbon nanotubes: the importance of curvature and disorder // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20, N. 1. P. 015206—15210.
10. Mukherjee B., Maiti P. K., Dasgupta C., Sood A. K. Single file diffusion of water inside narrow carbon nanorings // ACS Nano. 2010. V. 4, N. 2. P. 985—991.
11. Kia K. K., Bonabi F. Electric field induced needle-pulsed arc discharge carbon nanotube production apparatus: Circuitry and mechanical design // Review of Scientific Instruments. 2012. V. 83. P. 123907—123907-8.
12. Glukhova O. E., Kolesnikova A. S. Empirical Modelling of Longitudinal Tension and Compression of Graphene Nanoparticles and Nanoribbons // Physics of the Solid State. 2011. V. 53, N. 9. P. 1957—1962.
13. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // The Journal of Chemical Physics. 2000. V. 112. P. 6472—6486.
14. Glukhova O. E., Slepchenkov M. M. Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // Nanoscale. 2012. V. 11. P. 3335—3344.
15. Glukhova O. E., Kolesnikova A. S., Slepchenkov M. M. Stability of the thin partitioned carbon nanotubes // Journal of Molecular Modeling. 2013. V. 19. P. 985—990.
16. Glukhova O. E., Savostyanov G. V., Slepchenkov M. M. A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/molecular mechanics) // Procedia Materials Science. 2014. V. 6. P. 256—264.

O. E. Glukhova, D. Sc., Associate Professor, **G. V. Savostianov**, Postgraduate Student, **M. M. Slepchenkov**, Ph. D., Assistant, e-mail: slepchenkovm@mail.ru
Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky,
I. I. Bobrinetsky, D. Sc., Leading Researcher, **V. K. Nevolin**, D. Sc., Professor,
V. A. Kondrashov, Postgraduate Student
MIET National Research University

Synthesis of Toroidal Nanostructures in the Vapors of Carbon-bearing Gas and Forecasting of Their Stability

The authors present the results of the experimental and theoretical researches of the carbonic toroidal nanostructures. A new technology was developed for synthesizing of nanotubes on catalyst particles at a high-voltage pulse discharge in the ethanol vapors. An original method for calculation of the field of the local atom strain was used for forecasting of the stability of the synthesized nanotubes. It was established, that the major factor predetermining the stability of a nanotube was the "tore diameter/tube diameter" correlation. It was demonstrated that formation of stable nanotubes required the tore diameter/tube diameter correlation equal to 7,5.

Keywords: nanotubes, high-voltage pulse discharge, atomic-force microscopy, molecular dynamics, stability, local strain

Introduction

After discovery of fullerene C_{60} in 1985 [1] and carbon nanotubes in 1991 [2] an active research of the complex forms of carbon nanostructures began. Among such objects are nanotubes [3]. For the first time they were synthesized in 1997 by a laser heating [4]. Later, the methods for obtaining of the nanotubes included processing by ultrasound [5], organic reactions [6], and chemical deposition from a gas phase [7]. Interest to the nanotubes is due, among other things, to the prospects of their use as an ideal nanoscale electromagnetic structural element in the modern nanoelectromechanical systems [8]. The carbon nanotubes have many interesting physical properties, like Aaronov-Bom oscillation effect [9], diffusion of the water molecules into a nanotube [10], etc. At the same time, extension of the sphere of application of the nanotubes demands a flexible technology for a mass production of the toroidal structures of high stability and durability. The existing technologies still cannot help us to solve the task.

The aim of the given work is development of a technology for synthesis of the carbon nanotubes and forecasting of the stability of the obtained structures by computer modeling.

Installation for synthesis of carbon nanostructures in ethanol vapors in a pulse high-voltage discharge

An installation was developed for synthesis of the carbon nanostructures in a pulse high-voltage discharge. The

carbon source is spirits vapors. The installation scheme is presented in fig. 1, *a*. The reactor is a hermetically sealed, explosion-proof metal capacity with an input of technical gases, gas-vapor mixture (GVM), high voltage electrodes, equipped with an observation port, and ensuring pumping out and fume extraction through a refrigerator and a water-gate valve.

GVM is supplied under pressure into the chamber through a connecting pipe with an inverted valve. Preparation of GVM is done by a bubble dosing of air through boiling 96 % ethanol at 78,4 °C. (In order to prevent condensation of the vapor on the walls of the submitting main it is warmed up). The saturated vapors of ethanol mix up with the atmospheric air in the ratio of 1:6. The speed of the flow is 30 cm³/min.

A control unit is connected to the electrodes generating sequences of pulses with an amplitude of 12 V and current of about 10 A in the primary winding of the step-up transformer. In the period of time of about 5 μs the core of such a transformer is saturated, after that the power unit disconnects the energy supply to the primary circuit, which results in a high-voltage emission in the secondary circuit due a back self-induction. Fig. 1, *b* presents the kind of voltage in the secondary circuit of the step-up transformer. The maximal possible energy, which can be accumulated by its core, is about 50 mJ.

Various configurations of electrodes were used: metal, carbon, combined with various kinds of metals and meth-

ods of introduction of GVM into a discharge. It was established that optimal use is the use of the pointed metal electrodes in the vapors of a carbon-bearing fluid. Such a configuration allows us to obtain nanorings, while the carbon electrodes impregnated with sol-gel catalyst allow us to obtain thin nanotubes with diameter of 1...2 nm.

The parameters were established, which ensure growth of the carbon nanotubes: discharge frequency equal to 120 Hz and the distance between the electrodes equal to 8 mm. In each pulse the stand generates up to 40 mJ of energy with a maximal voltage of 10 kV. The growing nanotubes are coiled during their flight between the electrodes under the action of an electromagnetic discharge. The effect is increased by a solenoid introduced into the chamber along the axis of the discharge, the magnetic field of which is equal to 0,3 T. Fig. 2 presents the general view of the installation.

A specific feature of its design is separation of the formation of the sources of carbon and the catalyst: if the catalyst clusters are formed due to dispersion of metal of the anode during an arc discharge, the carbon is introduced in the form of vapors and fills the reactionary space of the working chamber, and not just a narrow conductor of a plasma cord. Such a separation of the generation modes of the components of synthesis of nanostructures allows us to have reactionary zones of high-energy atoms of the catalyst, clusters of the catalyst, active carbon and heated carbon-bearing vapor.

In the arc discharge very important is the presence of the high-energy active particles caused by a compressing magnetic field, induced by the discharge current (pinch-effect). It is possible to say, that the flow of the molecules of the carbon-bearing gas coming into the chamber is in a quasi-stationary mode in relation to the particles involved in formation of a plasma cord. One can observe a plasma cord with diameter less than 1 mm and the slower rotating particles flying out of the cathode (fig. 3, right).

In the transition zone, close to the plasma cord, there is a high probability of occurrence of heated catalytically fast particles containing atoms of carbon and picked up by the current induced by the magnetic field, free active atomic carbon, which is in a quasi-stationary mode in relation to the high-energy particles of the catalyst. Thus, additional twisting of these particles is possible during the growth of the nanotubes in the transition zone with a simultaneous sorbtion of the atoms of active carbon, which is a precondition for the growth of the carbon nanotores.

Results of synthesis of the carbon nanostructures during a pulse high-voltage discharge in the ethanol vapors

Sedimentation of the reaction products from the ethanol vapors in the plasma of a pulse arc discharge on a silicon substrate were investigated by the methods of atomic-force microscopy (Solver-P47, Nanotechnologies MDT Co.). In the sample, alongside with the fiber-like formations with length up to 10 microns and diameter up to 20 nm, tores are also observed with a radius from 100 up to 500 nm, and thickness of 5...8 nm (fig. 4).

A smaller diameter of nanotores can be received due to modification of the installation for operation in the environment of a dielectric carbon-bearing liquid (spirits of very-high-purity). An electric discharge in the liquid creates an electrohydraulic effect connected with a sharp local increase of strain near the discharge cord. As a consequence, cavitations arise, as well as a possibility of additional mechanical strain due to the force of the surface tension of the cavitation bubbles. The minimum diameter of the received nanorings is 20...80 nm with a fiber thickness of 1—2 nm (fig. 5).

Classic experiments, when graphite electrodes were impregnated with a metal catalyst, were also implemented. The deposit is basically presented by multilayered nanotubes, including the fibers braided in coils (fig. 6). One can assume that separation of the sources of the catalyst particles and carbon ensures the best parameters for the synthesis of the carbon nanorings and nanotores during a pulse arc sedimentation. In the work [11] the authors used a principle close to the synthesis from GVM during a pulse arc discharge, but without a catalyst. Various configurations of nanotubes were received: straight MCHT, Y-shaped, and bulb-shaped. Free particles of the nanocatalyst, twisting in the magnetic field of a plasma cord, also can be of great value for the formation of nanotores.

The structure of the connecting seam of the formed nanotore is still unclear. It is assumed that in the proposed installation the synthesis of the nanotores encapsulated in a nanotube during growth should take place in the catalyst particles, present in the magnetic field. It can be expected, that the growth of a nanotore comes to an end, when a carbon coil comes in contact with the catalyst, and a ring with a seam on a catalyst particle is formed. The assumption is proved by the local ring broadening, which can be due to inclusion of the catalyst centers (fig. 5). However, for a more accurate investigation of the seam's structure new high-resolution methods should be developed, which would ensure visualization of the local atomic junctions in the nanotubes and research of their chirality. As an alternative a prognostic modeling is proposed.

Forecasting of stability of the carbon nanotores

For forecasting of possible stable nanotores a number of toroidal structures were investigated with diameter of 3...20 nm formed by single-layered non-chiral and chiral nanotubes with diameter of 0,7, 1, 1,5 and 2 nm. Molecular dynamics was used with application of the modified Brenner potential for research of the atomic structure of the nanotores [12, 13] and the method for stability forecasting based on scanning of the map of the local strains of the atom lattice [14, 15]. The numeric experiments were done with the use of KVAZAR software package [16].

Chirality was not defined experimentally, therefore for every tore three types of nanotubes — armchair, zigzag and chiral, approximately corresponding to diameters of 0,7, 1, 1,5 and 2 nm were considered. The structural models of the nanotores were received as a result of bending of a nanotube of the corresponding configuration and connection of its ends. The configuration corresponding to an equilibrium state was defined by minimization of the full

tore energy on the co-ordinates of all the atoms. For evaluation of the stability of the nanotores, the field of local atom lattice strain was calculated by analogy with the researches of the stability of the graphene nanoribbons subjected to axial compression [14], and bamboo-like nanotubes [15]. The atom structure strain is understood as the difference between the density of the energy of a tore atom and the density of the energy of the atom of a nanotube, from which the tore was formed. Calculation of the strains was carried out in accordance with the following algorithm.

1. Optimization of the atomic structure of the initial carbon nanotube by minimization of the full energy by means of an empirical method on the basis of the modified Brenner potential [12].

2. Calculation of the distribution of the volume density of energy by the atoms of a nanotube skeleton.

3. Optimization of the structure of the nanotore, formed as a result of folding of the initial nanotube with minimization of the full energy.

4. Calculation of the distribution of the volume density of energy by atoms of a nanotore skeleton.

5. Calculation of the field of the local strain of an atom skeleton by the difference of values of the volume density of energy of the atoms of a nanotore and a nanotube:

$$\sigma_i = |w_i - w_i^0|,$$

where w_i^0 — is the volume density of the energy of the atom of a nanotore; w_i — is the volume density of the energy of the atom of a nanotube, from which the nanotore was formed.

Calculations of the distribution of the local strains by atoms of the investigated objects demonstrated, that the maximal strain is determined by the diameter of the tubes forming a tore, and, and the diameter of a tore. Calculations of the maximal atomic strain in the structure of the tores of different diameters and different forming nanotubes (fig. 7). It is necessary to point out, that there is no appreciable difference between the non-chiral and chiral tubes forming the nanotores. The decisive role in the distribution of strain of an atomic lattice is played by the diameter of a tube and the diameter of a tore, by their correlation, to be more exact. Lines in fig. 7 present the approximating curves, and symbols — the results of calculations in the numerical experiment. Calculations for the tubes with diameter of 0,7 nm are presented by black circles and are approximated by a continuous black line, for the tubes with diameter of 1 nm — by empty squares and a thick dashed curve, for the tubes of 1,5 nm — by empty circles and a thin dashed line, for the tubes of 2 nm — by crosses and a chain curve. Our numerical experiments offer a conclusion, that with an increase of the diameter of a tube with the same diameter of a tore, the strain of the atomic skeleton increases.

The common thing in fig. 7 is the analytical dependence of the strain P on the diameter of tore D for all the types of tubes. It is presented in the form of the following expression: $\ln(P) = B \cdot \ln(D) + A$. Constants A and B are defined by the correlation of the diameters of a tore and a tube.

In order to answer the question about a tore stability, a series of numerical experiments were done at various temperatures. The basic conclusion is that a critical strain in the atom lattice of a tore is at the level of ~18—19 GPa. If this level is exceeded, a nanotore becomes an unstable structure, which collapses already at temperature over 300 K. Fig.8 presents the results of a numerical forecasting of the stability of the nanotores of various diameters of the nanotubes forming it. Presented are the structures of varied topology at the moments of destruction at approximately identical atom lattice strain ~37 GPa.

It is possible to conclude, that for nanotores the strain of 18—19 GPa is critical. At this strain the atom skeleton of a tore is unstable and collapses already at a room temperature or even insignificant external influence (for example, in the form of an external mechanical loading). At that, the lengths of the bonds of the external part are equal to 0,17 nm, and of the internal part — 0,13 nm. Exactly on the external and the internal parts of the tube the destruction of C—C bonds is observed, first of all, because of the maximal level of strain in these areas.

On the basis of the calculation data and numerous simulations of the behavior of the nanotores at various temperatures it is possible to conclude, that during the synthesis of the nanotores the tores are formed with the "tore diameter/tube diameter" correlation exceeding 7,5. At this value of the correlation and over the nanotores are stable in regular conditions.

The account of the encapsulated catalyst and the seam in its area can lower the stability of the structure. Nevertheless, a tore chirality is formed during the growth of the tube body, and the proposed model can ensure forecasting of formation of the nanotores with the set properties.

Conclusion

The authors proposed the technology for synthesis of carbon nanotores with the help of a special installation on the catalyst particles, formed as a result of a high-voltage discharge. A specific feature of the technology is separation of the formation of the sources of carbon and catalyst. During testing of the technology the influence of the configuration and material of the electrodes on the structure of the carbon nano-objects, obtained during synthesis, was revealed. The optimal configuration for obtaining of the carbon nanotores requires pointed metal electrodes in the vapors of a carbon-bearing liquid. The optimal parameters, which ensure growth of the carbon nanotores, are the frequency of the discharge equal to 120 Hz and the distance between the electrodes equal to 8 mm.

Modeling demonstrated: 1) the chirality of the nanotube, forming a tore, does not play the decisive role in its stability; 2) the critical strain for an atom lattice of a tore is 18—19 GPa, and when this level is exceeded, the structure becomes unstable; 3) the correlation of "tore diameter/tube diameter" equal to 7,5 is the major factor pre-determining the stability of a nanotore. Exactly this correlation ensures stability of the nanotores in regular conditions.

The work was done with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Agreement № 14.575.21.0019), grant of the President of the Russian Federation for support of young scientists — Candidates of Sciences (№ 14.Y30.14.1922-MK) and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the project part of the state task in the sphere of the scientific activity (project №3.1155.2014/K).

References

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
3. Dunlap B. I. Connecting carbon tubules. *Physical Review B*. 1992. Vol. 46. P. 1933–1936.
4. Liu J., Dai H. J., Hafner J. H. et al. Fullerene 'crop circles'. *Nature*. 1997. Vol. 385. P. 780–781.
5. Komatsu N., Shimawaki T., Aonuma S., Kimura T. Ultrasonic isolation of toroidal aggregates of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 2091–2093.
6. Geng J., Ko Y. K., Youn S. C. et al. Synthesis of SWNT Rings by Non-covalent Hybridization of Porphyrins and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. P. 12264–12271.
7. Song L., Ci L., Sun L. et al. Large-Scale Synthesis of Rings of Bundled Single-Walled Carbon Nanotubes by Floating Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*. 2006. Vol. 18. P. 1817–1821.
8. Sun B., Huang X. M. H. Mechanical nano-resonators at ultra-high frequency and their potential applications. *South African Journal of Science*. 2008. Vol. 104, N. 5–6. P. 169–171.

9. Liu C. P., Chen H. B., Ding J. W. Magnetic response of carbon nanotube: the importance of curvature and disorder. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20, N. 1. P. 015206–15210.
10. Mukherjee B., Maiti P. K., Dasgupta C., Sood A. K. Single file diffusion of water inside narrow carbon nanorings. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. N. 2. P. 985–991.
11. Kia K. K., Bonabi F. Electric field induced needle-pulsed arc discharge carbon nanotube production apparatus: Circuitry and mechanical design. *Review of Scientific Instruments*. 2012. Vol. 83. P. 123907–123907-8.
12. Glukhova O. E., Kolesnikova A. S. Empirical Modelling of Longitudinal Tension and Compression of Graphene Nanoparticles and Nanoribbons. *Physics of the Solid State*. 2011. Vol. 53, N. 9. P. 1957–1962.
13. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 112. P. 6472–6486.
14. Glukhova O. E., Slepchenkov M. M. Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid. *Nanoscale*. 2012. Vol. 11. P. 3335–3344.
15. Glukhova O. E., Kolesnikova A. S., Slepchenkov M. M. Stability of the thin partitioned carbon nanotubes. *Journal of Molecular Modeling*. 2013. Vol. 19. P. 985–990.
16. Glukhova O. E., Savostyanov G. V., Slepchenkov M. M. A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/ molecular mechanics). *Procedia Materials Science*. 2014. V. 6. P. 256–264.

УДК 621.3.049.77.002

Р. Д. Тихонов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., А. А. Черемисинов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., С. Г. Генералов, нач. лаб., Д. В. Горелов, мл. науч. сотр., С. А. Поломошнов, канд. техн. наук, нач. лаб., Ю. В. Казаков, мл. науч. сотр.
НПК "Технологический центр", МИЭТ, г. Москва, e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОРОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЕРМАЛЛОЯ

Поступила в редакцию 26.11.2014

Исследованы свойства толсто пленочного концентратора магнитного поля, полученного методом электрохимического осаждения пермаллоя с использованием фоторезистивной маски на металлизированной поверхности кремниевой пластины. Установлена зависимость магнитных параметров получаемого концентратора от температуры и времени выдержки электролита, от обработки анода. Концентраторы могут быть использованы для усиления магнитного поля благодаря низкой коэрцитивной силе и высокой магнитной проницаемости, что позволяет снизить нижнюю границу диапазона измеряемых магниточувствительными элементами значений напряженности внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: толсто пленочный концентратор, пермаллой, электрохимическое осаждение, коэрцитивная сила, магнитная проницаемость

Концентраторы магнитного поля позволяют снизить нижнюю границу диапазона измеряемых магниточувствительными элементами значений напряженности внешнего магнитного поля за счет намагничивания. Основной задачей при проекти-

ровании концентраторов магнитного потока является достижение высоких значений коэффициентов усиления магнитного поля при уменьшении геометрических размеров самого концентратора. Материал концентратора должен обеспечивать низ-

кую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость [1]. Таким требованиям соответствует магнитомягкий материал — пермаллой. Физические свойства пленок пермаллоя определяются методом их получения. Физико-химические свойства сплавов при электрохимическом осаждении отличаются от сплавов, полученных термическим методом (например, ионно-лучевым напылением).

По данным работы [2] высокая магнитная проницаемость концентратора магнитного поля из пермаллоя достигается при электрохимическом осаждении пленки пермаллоя толщиной 10...15 мкм. Увеличение толщины пленки против ожидания не увеличивает магнитный поток насыщения, а влияет на относительную магнитную проницаемость, которая уменьшается, как считается, вследствие роста механических напряжений в толстых пленках.

В патенте [3] описана электрохимическая ячейка, которая дает возможность проводить электрохимическое осаждение на пластины кремния. Применение метода электрохимического осаждения пленок пермаллоя на пластинах кремния позволяет получить концентраторы магнитного поля толщиной 10...15 мкм и снизить в пленках механические напряжения, которые приводят к отслаиванию пленок от подложки.

В работе [4] показано, что осаждение пленки пермаллоя толщиной до 100 мкм возможно в глубоких канавках на кремнии при выбранном режиме (100 мА/см² для МЭМС-привода). Использовался электролит, в составе которого соли щелочных металлов: NiSO₄, FeSO₄, Na₃C₆H₅O₇, K₂SO₄, C₁₂H₁₅SO₄Na, C₇H₅SO₄NO₃S.

Используемый в данной работе электролит представляет собой водный раствор солей элементов для образования пермаллоя NiSO₄, Fe₂(SO₄)₃, NiCl₂; добавок комплексообразователя H₃BO₃, который облегчает разряд ионов металлов [5] и сахара C₇H₅SO₄NO₃S, обеспечивающего снижение механических напряжений в осаждаемом слое. Раствор тщательно перемешивался с применением магнитной мешалки. Однако цвет электролита заметно изменялся в процессе последующего хранения со светлого желто-зеленого на коричневатый с металлическим отливом. Очевидно, что образование устойчивых комплексов происходит только при длительной выдержке электролита.

В работе [6] проведено фотометрическое исследование спектра оптической плотности растворов в зависимости от состава электролита и установлено, что в растворе образуется большое количество разных комплексов, не изменяющих проводимость электролита, которая определяется ионами основных металлов.

Основной задачей является определение зависимости магнитных свойств осажденных пленок

пермаллоя с учетом изменяющегося комплексобразования в растворе электролита.

В работе [7] был исследован способ получения толсто пленочного концентратора магнитного поля методом электрохимического осаждения пермаллоя с использованием фоторезистивной маски на металлизированную с помощью слоев Al, NiCr и Ni поверхность кремниевой пластины, защищенной слоем оксида SiO₂ толщиной 1 мкм при выбранном режиме плотности тока 14 мА/см². Алюминиевая пленка толщиной 0,5 мкм создает проводящий слой. Пленка никеля толщиной 0,2 мкм является катодом при электрохимическом осаждении. Для улучшения адгезии никеля к алюминию используется промежуточный слой нихрома 0,05 мкм. В качестве анодного электрода применяется никелевая фольга. Значение тока при фиксированной площади осаждения определяет стехиометрический состав пленки пермаллоя и, соответственно, ее магнитные свойства. Получена зависимость магнитных параметров получаемого концентратора от толщины осаждаемой пленки пермаллоя при комнатной температуре электролита. При толщине пленки 4 мкм коэрцитивная сила составляла 5 Э, магнитный поток намагничивания достигал 20 нВб. При толщине пленки 12 мкм коэрцитивная сила составляла 3,5 Э, магнитный поток намагничивания достигал 40 нВб. Намагничивание и, соответственно, магнитный поток насыщения увеличивается с увеличением толщины пленки.

В данной работе для создания концентраторов использовали ту же технологию [7], но порцию электролита перед заливкой в электрохимическую ячейку нагревали до температуры 50, 60, 70 или 80 °С. Основным параметр процесса — ток через электроды поддерживался одинаковым. Время осаждения сначала выбирали 45 мин из соображения обеспечения адгезии концентраторов с токопроводящим основанием. Поскольку нагрев электролита обеспечивает улучшение адгезии, время осаждения было увеличено до 60 мин. В табл. 1 представлена толщина пленок концентраторов, измеренная с помощью анализатора микросистем MSA-500 в 10 точках на пластине с определением среднего значения и среднего квадратичного отклонения.

Исследование магнитных характеристик, коэрцитивной силы и потока магнитного поля, определяемого намагниченностью концентраторов в составе пластин, проведено на анализаторе магнитных свойств пленок MESA-200. При использовании нагретого электролита увеличивается намагниченность и уменьшается коэрцитивная сила.

Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено в ЦКП "Диагностика и модификация микро- и наноструктур" МИЭТ с помощью энергодисперсионного рентгеновского

микроанализатора Philips XL 40. На рис. 1 представлена электронно-микроскопическая фотография концентратора на кремниевой пластине. На плато — основной плоскости концентратора средний состав пленки на пластинах с подогревом электролита (Fe — 15,4 %, Ni — 82,4 %) близок к составу пермаллоя (Fe — 19 %, Ni — 81 %). Край концентратора немного тоньше и содержит больше железа: Fe — 51 %, Ni — 38 %. Дефекты на поверхности концентратора типа "снега", хорошо заметные на рис. 1, имеют много железа (Fe — 32 %, Ni — 55 %) и дополнительные примеси Si, Al, O, S, P, C, Cr, Cl.

Таблица 1
Table 1

Параметр Parameter		Пластина Plate			
		1	2	3	4
Температура электролита, °C Electrolyte temperature, °C		50	60	70	80
Время осаждения, мин Time of deposition, min		45	45	60	60
Толщина, мкм Thickness, μm		5,9±1,3	7,4±0,6	9,4±0,4	7,1±2,2
Коэрцитивная сила, Э Coercive force, Oe		1,7	1,65	1,45	1,35
Намагниченность, нВб Magnetization, nWb		64	43	50	40
После отжига 120°C After annealing at 120°C		65	38	47	38
Состав Fe/Ni Composition Fe/Ni	плато plateau	21/78	16/81	16/81	14/84
	дефекты defects	43/59	46/44	46/44	32/56
	край edge	50/45	63/32	62/29	52/43

Таблица 2
Table 2

Намагниченность концентраторов с химической зачисткой анода
Magnetization of the concentrators with a chemical cleaning of the anode

Температура электролита, °C Temperature of the electrolyte, °C	Намагниченность, нВб Magnetization, nWb		
50	30	55	34
60	31	58	45
70	30	63	53
80	32	53	42
Зачистка анода Cleaning of the anode	Травитель Мальцева Maltsev etch	Травитель для Al Etch for Al	Травитель Мальцева разбавлен Diluted Maltsev etch

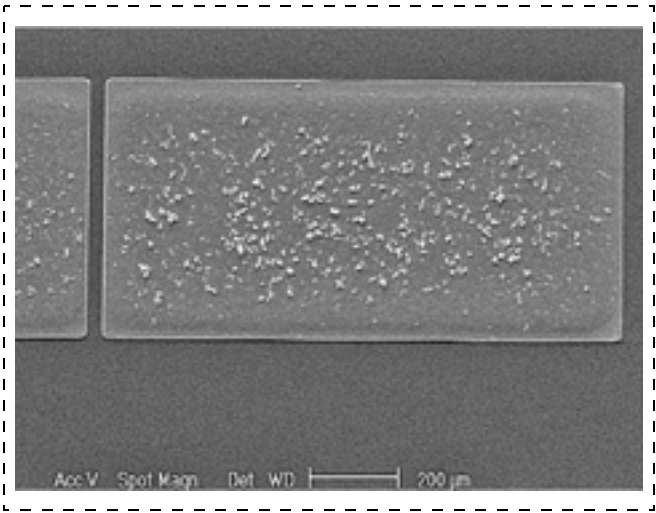


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография концентратора на кремниевой пластине
Fig. 1. An electronic-microscope photo of the concentrator on a silicon plate

Нагрев электролита улучшает адгезию или уменьшает напряжения в слое, а самое главное выравнивает толщину концентраторов. Отжиг пластин до 120 °C не изменяет магнитные свойства полученных концентраторов, что свидетельствует о независимости магнитных свойств от структуры пленки. Магнитные свойства пленки пермаллоя определяются ее составом.

Перед процессом осаждения никелевую фольгу анода зачищали в разбавленном травителе Мальцева (водный раствор ортофосфорной кислоты). Проведен эксперимент с зачисткой анода в неразбавленном травителе Мальцева и в травителе для алюминия (водный раствор ортофосфорной и азотной кислот). В табл. 2 приведен параметр измеренных значений магнитного потока, определяющий намагниченность концентраторов. При зачистке анода в травителе для алюминия получается наибольшая намагниченность, что свидетельствует о высокой магнитной проницаемости пленки пермаллоя в концентраторе. Оптимальная температура электролита 70 °C.

Исследование времени созревания раствора электролита проводили на 12 образцах, изготовленных в стандартном режиме осаждения 65 мА, 60 мин и с никелевым электродом, протравленным в травителе для алюминия. На восьмой день использования двух литров электролита с отбором порции на каждый процесс осаждения на пленке концентратора практически нет дефектов типа "снега", и электролит имеет светлый желто-зеленый цвет. Желтый осадок на электроде не образуется в отличие от процессов с электролитом без нагрева. На пластинах имеется тонкая пленка серы, удаляемая при последующем ионном травлении.

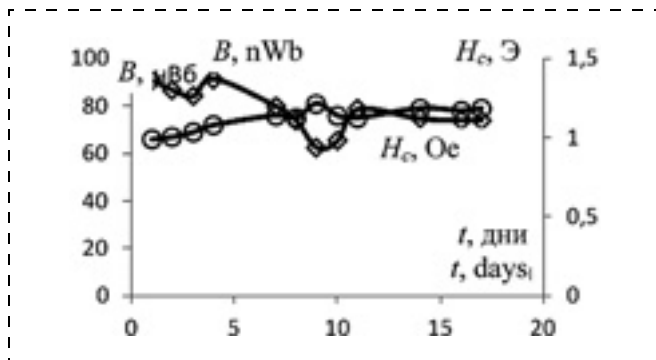


Рис. 2. Намагниченность B , коэрцитивная сила H_c пленок концентраторов, полученных при разном времени t хранения электролита перед проведением процесса осаждения пленки пермаллоя

Fig. 2. Magnetization B , coercive force H_c of the concentrator films at different time t of electrolyte storage before carrying out of a deposition of a permalloy film

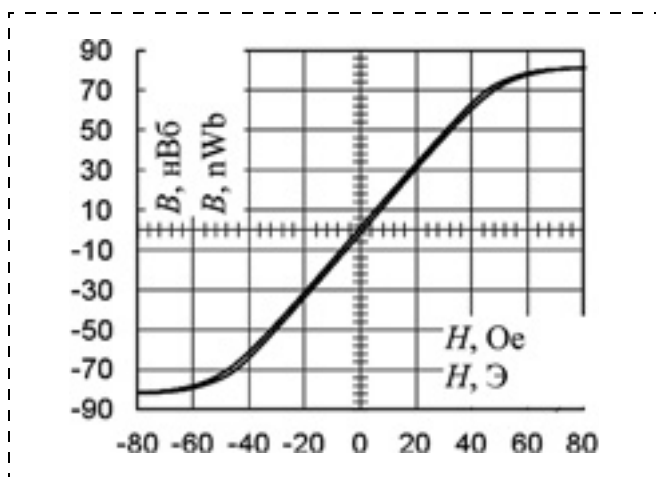


Рис. 3. Петля гистерезиса пластины, полученной из электролита с выдержкой 9 дней

Fig. 3. Loop of hysteresis of the plate obtained from the electrolyte with exposure of 9 days

Обогащенный железом край концентраторов увеличивается у края пластины. В середине пластины практически чистая пленка концентратора и нет обогащения железом краев концентраторов, что, очевидно, связано с растеканием тока по пластине и на краях концентратора. При исследовании пленок пермаллоя, осажденных из электролита с выбранным составом на поверхность кремниевой пластины, покрытой медью, было установлено [1], что увеличение плотности тока от 3 до 26 mA/cm^2 изменяет состав пленки от Fe — 40 %/Ni — 60 % до Fe — 15 %/Ni — 85 %. Для локального осаждения пермаллоя необходим другой состав электролита, с меньшей зависимостью состава от плотности тока. При последующих процессах электролит сохраняет желто-зеленый цвет, желтого осадка нет ни на электроде, ни на пластине.

Толщина пленок, осажденных из электролита с разной выдержкой до проведения процесса, немного уменьшается при увеличении выдержки. Высокая намагниченность связана не с толщиной, а в отличие от работы [2], с составом пленки.

На пластинах с временем выдержки 8—11 дней получены наилучшие магнитные свойства, представленные на рис. 2 в виде зависимости намагниченности и коэрцитивной силы от времени выдержки электролита. Рекордные результаты получены на пластине с выдержкой 9 дней: магнитный поток намагничивания — 81 нВб, коэрцитивная сила менее 1 Э. Петля гистерезиса для этой пластины приведена на рис. 3.

Нагрев электролита перед заливкой в ячейку, где происходит электрохимическое осаждение на пластинах, дает более ровную пленку пермаллоя. Наиболее ровный профиль концентратора магнитного поля получен на пластине, где толщина равна 9,4 мкм, а среднее квадратичное отклонение составляет 0,4 мкм. Нагрев электролита улучшает адгезию и выравнивает толщину концентраторов, как показано на рис. 4 (см. третью сторону обложки).

Состав пленок на плато близок к пермаллою на всех пластинах с подогревом электролита. Дефекты типа "снега" имеют большой процент железа и дополнительные примеси. Край концентратора содержит много железа вследствие неравномерности протекания тока.

Обработка никелевого анода в травителе для алюминия дает лучшие результаты по намагничиванию. Важно отметить, что химическая обработка электрода изменяет состав, геометрию и магнитные свойства пленок.

Исследование времени созревания раствора электролита в результате комплексообразования показывает, что в стандартном режиме осаждения и никелевом электроде, протравленном в травителе для алюминия на 8-й—11-й день использования электролита на пленке концентратора практически нет дефектов типа "снега". Можно считать эту выдержку оптимальной. При этом наблюдаются наилучшие магнитные свойства пленок. Сложный состав материала дефектов типа "снега" ухудшает магнитные свойства пленок пермаллоя. Получение стабильного состава ионов металлов и комплексообразователя в электролите в процессе выдержки создает условия для получения однородного состава пленок пермаллоя и улучшает их магнитные свойства.

Нагрев электролита выбранного состава, выдержка раствора электролита до процесса осаждения и химическая обработка электрода анода позволяют получать пленки пермаллоя с высокими магнитными параметрами и с малым количеством дефектов на поверхности концентраторов.

Применение элементов из ферромагнитных материалов в составе микроэлектронных приборов может быть использовано для решения двух задач: первая — усиление магнитного поля концентраторами в области расположения магниточувствительного элемента, а вторая — экранирование магнитного поля в элементах, которые не должны подвергаться его воздействию. В обоих случаях эффективность этих элементов будет зависеть от магнитных параметров осаждаемых материалов.

Исследование толщины пленок пермаллоя и магнитных свойств проводили с использованием оборудования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" НПК "Технологический центр".

Список литературы

1. Амеличев В. В., Аравин В. В., Белов А. Н., Красюков А. Ю., Резнев А. А., Сауров А. Н. Создание интегральных компонентов усиления магнитного сигнала в беспроводной МЭМС на основе магниторезистивных элементов // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3. С. 29—33.

2. Wurz M. C., Dinulovic P., Gatzen H. H. Investigation of permeability on electroplated and sputtered permalloy // Proc. 8th Int. Symposium on Materials, Processes and Devices, 206th Meet. Of The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA. 2004. P. 526—536.

3. Белов А. Н., Гаврилов С. А., Демидов Ю. А., Железнякова А. В., Шевяков В. И. Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных окислов металлов и полупроводников. Пат. РФ № 2332528.

4. Park Sang-Won, Senesky D. G., Pisano A. P. Electrodeposition of Permalloy in Deep Silicon Trenches Without Edge-Overgrowth Utilizing Dry Film Photoresist // MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference Micro Electro Mechanical Systems. Sorrento. 2009. P. 689—692.

5. Гальванотехника / Под ред. А. М. Гринберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

6. Почкина С. Ю., Ченцова Е. В. Структурные превращения в объеме электролита для осаждения сплава системы цинк—никель—кобальт // Нанотехнологии. Наука и производство. 2014. № 4. С. 43—44.

7. Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Завражина А. Ю. Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя // Доклад 4-й Международной научно-технической конференции "Технологии микро- и нанoeлектроники в микро- и наносистемной технике". Москва. 2014.

R. P. Tikhonov, PhD., e-mail: R.Tikhonov, A. A. Cheremisinov, PhD., Senior Researcher, S. S. Generalov, Head of Laboratory, D. V. Gorelov, Junior Researcher, S. A. Polomoshnov, PhD., Senior Researcher, Ju. V. Kazakov, Junior Researcher
MIET Scientific-production Complex Technological Center

Obtaining of Magnetic Field Concentrators with the Use of Electrochemical Deposition of Permalloy

The authors researched the properties of the thick-film magnetic field concentrator obtained by the method of electrochemical deposition of a permalloy with the use of photoresistive masks on the metallic surface of a silicon wafer. The dependence of the magnetic parameters of the obtained concentrator on the temperature and time of exposure of an electrolyte, and treatment of anode was investigated.

Keywords: thick-film concentrator, permalloy, electrochemical deposition, coercive force, magnetic permeability

The magnetic field concentrators allow to lower the bottom border of the range of the values of intensity of the external magnetic field, measured by the magnetic-sensitive elements, due to magnetization. The main task in designing of such concentrators is achievement of high values of coefficients for magnet field strengthening with a reduction of the geometrical dimensions of a concentrator itself. The concentrator material should ensure a low coercive force and high magnetic permeability [1]. These requirements are met by a soft magnetic permalloy. The physical properties of the permalloy films are determined by the method of their obtaining. The physical and chemical properties of the alloys obtained due to an electrochemical deposition differ from those of the alloys re-

ceived by a thermal method (for example, an ion-beam deposition).

According to the work data [2], a high magnetic permeability of the concentrator of a magnetic field from a permalloy is reached due to an electrochemical deposition of a film with thickness of 10...15 μm . Against expectation, its growth does not increase a magnetic saturation flow, but influences the relative magnetic permeability, which decreases, as believed, due to the growth of the mechanical stresses in the thick films.

The patent [3] describes an electrochemical cell, which makes it possible to implement an electrochemical deposition on the silicon plates. Application of this method allows us to obtain concentrators of a magnetic field with

thickness of 10...15 μm and to lower a mechanical stress in films, resulting in flaking of the films from a substrate.

The work [4] demonstrates that deposition of a permalloy film with the thickness up to 100 μm is possible in deep grooves on silicon in a selected mode (100 mA/cm^2 for MEMS drive). The electrolyte used for this purpose contained the following salts of alkaline metals: NiSO_4 , FeSO_4 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, K_2SO_4 , $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_4\text{NO}_3\text{S}$.

The electrolyte used in the work was a water solution of the salts of elements for formation of permalloy NiSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiCl_2 ; additive of H_3BO_3 which facilitates the discharge of ions of metals [5] and saccharin $\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_4\text{NO}_3\text{S}$ ensuring a decrease of the mechanical stresses in a layer. The solution was carefully mixed up. The color of the electrolyte changed considerably during the subsequent storage from light yellow-green to brownish with a metal tint. It was obvious, that formation of steady complexes occurred only during long exposure of the electrolyte.

A photometric research of the spectrum of the optical density of the solutions depending on the composition of an electrolyte was carried out in the article [6]. It was established that a considerable number of different complexes were formed, which did not change the conductivity of the electrolyte, determined by ions of the basic metals.

The primary goal is determination of the dependence of the magnetic properties of the deposited films of the permalloy, taking into account the changing complex formation in an electrolyte solution.

The work [7] presents research of the method for obtaining of a thick-film concentrator of a magnetic field by an electrochemical deposition of a permalloy with the use of a photoresistive mask on the surfaces of a silicon plate metalized by means of layers of Al, NiCr and Ni, and protected by a layer of SiO_2 with thickness of 1 μm and selected current density of 14 mA/cm^2 . An aluminum film with thickness of 0,5 μm creates a conducting layer. A nickel film with thickness of 0,2 μm plays the role of a cathode during the electrochemical deposition. In order to improve the adhesion of nickel to aluminum an intermediate layer of nichrome is used with thickness of 0,05 μm . The role of the anode electrode is played by a nickel foil. At a fixed area of deposition the current determines the stoichiometric composition of the permalloy film and its magnetic properties. The dependence was obtained of the magnetic parameters of a concentrator on the thickness of the deposited film of a permalloy at the room temperature of the electrolyte. With thickness of a film of 4 μm the coercive force was 5 Oe, and the magnetic flow of magnetization reached 20 nWb. With thickness of a film of 12 μm the coercive force was 3,5 Oe, and the magnetic flow reached 20 nWb. The magnetization and, hence, the magnetic flow of saturation are increased with an increase of the film's thickness.

In this work technology [7] was used for production of the concentrators, but before an electrolyte was poured in-

to an electrochemical cell, it was warmed up to 50, 60, 70, 80 $^\circ\text{C}$. The basic parameter — the current going through the electrodes, was maintained at the same level. At first, the deposition period was 45 min, the time necessary to ensure adhesion of the concentrators to the current-conducting basis. But, since heating of an electrolyte improves the adhesion, the deposition time was increased up to 60 min. Table 1 presents thicknesses of films of the concentrators, measured by means of MSA-500 microsystem analyzer in 10 points on a plate, with determination of an average and mean-square deviations.

Research of the magnetic characteristics of the coercive force and flow of the magnetic field, determined by magnetization of the concentrators as components of the plates, was done on MESA-200 analyzer of the magnetic properties of films. Heating of an electrolyte increases the magnetization and decreases the coercive force.

The research of the composition of the magnetic field film concentrators was undertaken in MIET "Diagnostics and Modification of Micro- and Nanostructures" with the help of Philips XL 40 energy-dispersion x-ray microanalyzer. Fig. 1 presents an electronic-microscope photo of the concentrator on a silicon plate. On the plateau — the concentrator's main plane, the average composition of a film with heating of the electrolyte: Fe — 15,4 %, Ni — 82,4 % is close to the composition of the permalloy of Fe — 19 %/Ni — 81 %. The edge of the concentrator is much thinner and contains more iron: Fe — 51 %, Ni — 38 %. The defects of a snow type, clearly visible on the concentrator's surface, contain a lot of iron: Fe — 32 %, Ni — 55 % and alloys of Si, Al, O, S, P, C, Cr, Cl.

Heating of the electrolyte improves adhesion or reduces stress in a layer, and, what is most important, levels out the thickness of the concentrators. Annealing of the plates at temperatures up to 120 $^\circ\text{C}$ does not change their magnetic properties, which testifies to the independence of the magnetic properties from the film structure. The magnetic properties of a permalloy film are determined by its composition.

Before deposition the nickel foil of the anode was cleaned up in diluted Maltsev etch (a water solution of the orthophosphoric acid). An experiment was undertaken with cleaning up of the anode in an undiluted etch and in the aluminum etch (solution of the orthophosphoric and nitric acids). Table 2 presents the values of a magnetic flow, defining the concentrators' magnetization. During cleaning of the anode the greatest magnetization appears in the aluminum etch, which testifies to a high magnetic permeability of the permalloy film. The optimal temperature of the electrolyte is 70 $^\circ\text{C}$.

Research of the time of maturing of an electrolyte solution of was done on 12 samples produced in a standard mode of deposition of 65 mA, 60 min. and with a nickel electrode, etched in an aluminum etch. On the 8th day of the use of 2 liters of electrolyte with sampling of each deposition of the concentrator's film no defects of a snow type

were discovered and the electrolyte had light yellow-green color. A yellow deposition is not formed on an electrode, unlike in case with unheated electrolytes. On the plates there is a thin film of sulphur, which is removed by an ion etching. The edge of the concentrator's plate enriched by iron grows in dimension. In the middle of the plate the film is practically clean and there is no enrichment of the concentrator's edges with iron, which, obviously, is due to a current spreading on a plate and at the concentrator's edges. During investigation of the permalloy films deposited from an electrolyte with selected composition on the surface of a silicon plate covered with copper, it was established [1], that an increase of the current density from 3 up to 26 mA/cm² changes the film composition from Fe — 40 %/Ni — 60 % up to Fe — 15 %/Ni — 85 %. A local deposition of the permalloy requires a different composition of the electrolyte with a smaller dependence on the current density. During the subsequent processes the electrolyte preserves its yellow-green color. There is no yellow deposition either on an electrode, or on a plate.

The thickness of the films deposited from the electrolyte with different exposure before beginning of the process, decreases slightly with an increase of the exposure. High magnetization is due not to the thickness, but to a different work [2] with the film composition.

On the plates with exposition of 8—11 days the best magnetic properties (fig. 2) were obtained in the form of the dependence of the magnetization and coercive force on the time of exposition of the electrolyte. The record results were obtained on the plate with exposure of 9 days: the magnetic flow of magnetization was 81 nWb, the coercive force was less than 1 Oe. The hysteresis loop for this plate is presented in fig. 3.

Heating of the electrolyte before pouring it in a cell, where an electrochemical deposition occurs on the plates, ensures a more even film of permalloy. The most even profile of the concentrator of a magnetic field was received on a plate with thickness equal to 9,4 μm, and mean-square deviation of 0,4 μm. Heating of the electrolyte improves the adhesion and levels out the thickness of the concentrators (fig. 4).

The composition of the films on the plateau is close to the permalloy on all the plates with heating of the electrolyte. Defects of a snow type have the biggest percent of Fe and additional impurities. The concentrator's edge contains a lot of Fe because of an uneven current.

Processing of a nickel anode in the etch for aluminum yields the best magnetization results. It is important to point out that a chemical processing of an electrode changes the composition, geometry and magnetic properties of the films. Research of the time of maturing of an electrolyte solution as a result of a complex formation shows, that in case of a standard mode of deposition and a nickel electrode etched in the etch for aluminum on the eighth — eleventh day of the use of the electrolyte there are practically no defects of a snow type on the concen-

trator film. It is possible to consider the exposure as the optimal. At that, the best magnetic properties of the films are observed. A complex composition of the snow type defects worsens the magnetic properties of the permalloy films. Obtaining of a stable composition of ions of metals and complex formation in electrolyte with exposure creates conditions for reception of uniformity of the permalloy films and improves their magnetic properties.

Heating of an electrolyte of the selected composition, exposure of an electrolyte solution before the deposition and chemical processing of the anode allow us to obtain permalloy films with high magnetic parameters and with a small number of defects on the surface of the concentrators.

Application of the ferromagnetic elements in the composition of the microelectronic devices can be used for solving of two problems. The first is strengthening of the magnetic field by the concentrators in the area of a magnetic-sensitive element, and another — screening of the magnetic field in the elements, which should not be exposed to its influence. In both cases the efficiency of the elements will depend on the magnetic parameters of the deposited materials.

Research of the thickness of the permalloy films and magnetic properties was done with the use of the equipment of the Functional Control and Diagnostics of Micro- and Nanosystem Technologies of the Technological Center.

References

1. **Amelichev V. V., Aravin V. V., Belov A. N., Krasjukov A. Ju., Reznev A. A., Saurov A. N.** Sozdanie integral'nykh komponentov usileniya magnitnogo signala v besprovodnoj MJeMS na osnove magnitorezistivnykh jelementov. *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*. 2013. N. 3. P. 29—33.
2. **Wurz M. C., Dinulovic D., Gatzen H. H.** Investigation of permeability on electroplated and sputtered permalloy. *Proc. 8th Int. Symposium on Materials, Processes and Devices, 206th Meet. Of The Electrochemical Society*. Honolulu, Hawaii, USA. 2004. P. 526—536.
3. **Belov A. N., Gavrilov S. A., Demidov Ju. A., Zheleznyakova A. V., Shevjakov V. I.** *Jelektrohimicheskaja jachejka dl'japoluchenija ponstyhanodnykh okislov metallov i poluprovodnikov*. Patent RF № 2332528.
4. **Park Sang-Won, Senesky D. G., Pisano A. P.** Electrodeposition of Permalloy in Deep Silicon Trenches Without Edge-Overgrowth Utilizing Dry Film Photoresist. *MEMS 2009. IEEE 22nd International Conference Micro Electro Mechanical Systems*. Sorrento. 2009. P. 689—692.
5. **Gal'vanotekhnika**. Edc. A. M. Grinberg, A. F. Ivanov, L. L. Kravchenko. Moskva: Metallurgija. 1987. 736 p.
6. **Pochkina S. Ju., Chencova E. V.** Strukturnye prevrashhenija v ob#eme jelektrolita dlja osazhdenija splava sistemy cink-nikel'-kobal't. *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo*. 2014. N. 4. P. 43—44.
7. **Tihonov R. D., Cheremisinov A. A., Generalov S. S., Gorelov D. V., Polomoshnov S. A., Zavrazhina A. Ju.** Poluchenie koncentratorov magnitnogo polja s pomoshh'ju jelektrohimicheskogo osazhdenija permalloja. *4-ja mezhdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferencija "Tehnologii mikro- i nanojelektroniki v mikro- i nanosistemnoj tehnike"*. Moskva. 2014.

В. Ф. Коростелев, д-р техн. наук, проф., Заслуженный деятель науки РФ, зав. каф.,
Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,
e-mail: giess300@mail.ru,
Л. П. Хромова, канд. техн. наук, президент НПЦ "ИНОР", г. Королев, МО

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ, НАКЛАДЫВАЕМОГО НА ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ, НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Поступила в редакцию 05.11.2014

Рассмотрены вопросы теории и обоснована возможность формирования наноструктур в процессе термомехановременной обработки металлов. Предложено рассматривать фазовые превращения и управлять изменениями структуры в пространстве трех координат: температуры; давления (напряжения), времени. Приведены результаты экспериментальных исследований выделения скрытой теплоты кристаллизации. На примере сплава В95 проиллюстрирована динамика выделения избыточных фаз.

Ключевые слова: термомехановременная обработка, влияние давления на выделение скрытой теплоты кристаллизации, управление структурообразованием в пространстве трех координат: температуры, давления (напряжения), времени

Введение

Заметной тенденцией в развитии машиностроения является использование в производстве металлопродукции высокоэффективных процессов обработки концентрированными потоками энергии. Достижимые при этом результаты по изменению механических и физико-химических свойств не вписываются в рамки существующих теорий, основанных на термодинамике равновесных состояний.

Проблема состоит в том, что совершенствование существующих и разработка новых процессов основывается на качественно новых принципах.

Если кристаллизация слитка и формирование свойств металла происходит, по сути, в координатах температура — время, то связывать, например, упрочнение, достигаемое при лазерной обработке, только с указанными параметрами, представляется недостаточно корректным. Из поля зрения выпадают влияние высокой скорости нагрева на термические напряжения и неизбежные упругие и пластические деформации, влияние напряжений и деформаций на зарождение и рост фаз и другие факторы.

Отсюда возникает необходимость оперировать такими переменными параметрами, как температура, давление (напряжения), время и др.

Синергетический подход

Нет необходимости приводить примеры, когда совмещение в одном цикле температурных и силовых воздействий переводит обрабатываемый мате-

риал и (или) материал инструмента в структурно неравновесное состояние, следствием чего может быть либо упрочнение, либо разупрочнение в результате структурно-фазовых превращений, протекающих по другому механизму и качественно более интенсивной кинетике.

Взаимное влияние нескольких факторов на ускорение или замедление физических, химических, фазовых превращений принято связывать с проявлением так называемого синергетического эффекта.

По нашему мнению, привязка фазовых превращений к конкретным измеряемым значениям температуры, давления, времени и других факторов позволит более продуктивно развивать и теорию и ее частные практические приложения.

Термомехановременная обработка

Технологические процессы, которые протекают во времени, и при этом термическая обработка сочетается с механической, предлагается классифицировать как процессы термомехановременной обработки (ТМВО).

В составе теории ТМВО классическая триада "Термодинамика — Механизм — Кинетика" (ТМК) может раскрывать закономерности формирования свойств металлопродукции с учетом межатомных, молекулярных и атомно-электронных взаимодействий, но это может произойти, вероятно, на основе новых, до настоящего времени не открытых законов, в том числе и законов в пограничной области между термодинамикой и механикой.

Как показано в работе [1], наложение давления 200...400 МПа на расплавленный металл до начала

кристаллизации приводит к образованию в слитках диаметром 80 мм и высотой 100 мм структурных составляющих, не имеющих аналогов среди известных видов обработки.

В слитках из чистого алюминия установлено наличие нанокристаллов с размером 12...40 нм с низкой концентрацией дефектов кристаллического строения. В работе [1] высказано предположение, что создание конструкционного материала может происходить путем компактирования нанокристаллов, имеющих малоугловые границы.

Управление в пространстве состояний

ТМВО предоставляет возможность варьировать тремя независимыми друг от друга параметрами: t , p , τ .

Металлическая система, в которой формируются свойства конечной продукции, находится в многомерном пространстве, причем движение из начального расплавленного в конечное (терминальное), как показано в работе [2], может происходить по разным траекториям.

Так, если расплавленный алюминий от температуры $t = 685^\circ\text{C}$ (рис. 1) охладить со скоростью V_2 ,

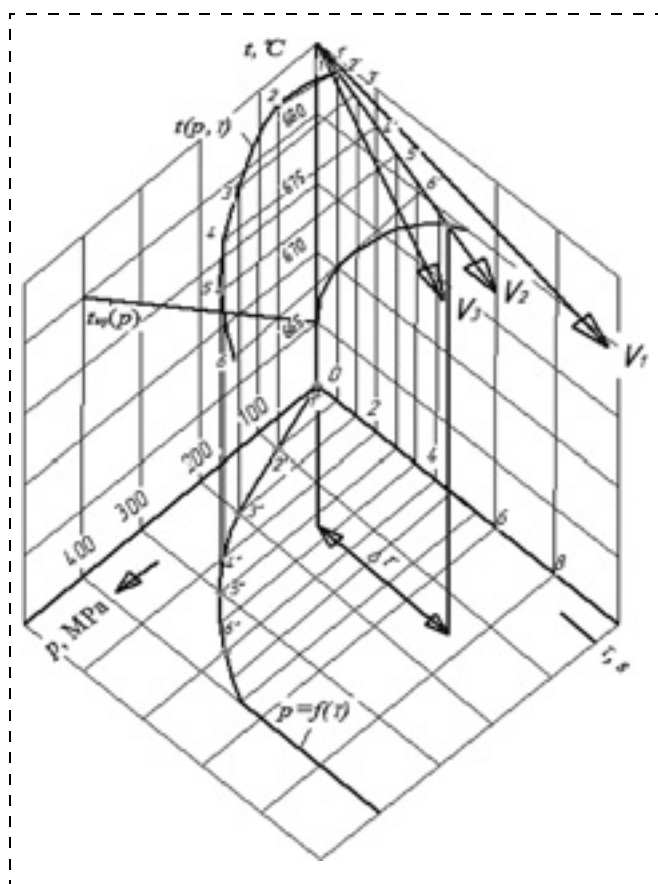


Рис. 1. Управление кристаллизацией в пространстве координат: температура, давление, время

Fig. 1. Management of crystallization in the coordinates: temperature, pressure, time

а давление накладывать по закону $p = f(\tau)$, то в пространстве (t, p, τ) можно построить траекторию, каждая точка которой характеризует состояние металла в данный момент времени. Слева на плоскости построена (по экспериментальным данным) зависимость температуры кристаллизации от давления $t_{кр}(p)$, а справа — зависимость $t_{кр}(p, \tau)$.

Нетрудно представить, что, изменяя V и $p = f(\tau)$, можно прийти из начального состояния в конечное по разным траекториям.

С повышением скорости охлаждения ($V_3 > V_2 > V_1$) и по мере наложения давления с нарастающей скоростью интервал времени до начала кристаллизации Δt будет уменьшаться. И, следовательно, начало кристаллизации по сравнению с равновесными условиями будет запаздывать.

В терминах синергетики по Пригожину [3] система, которая находится в сильно неравновесном состоянии, по сравнению с равновесной системой имеет большее число вариантов сценариев прохождения фазового превращения.

Следовательно, с параметрами траектории можно связать и сценарий фазового превращения, т. е. такие процессы, как диффузионное перераспределение компонентов сплава до начала кристаллизации и выделение фаз тех или иных размеров непосредственно в процессе кристаллизации.

Выделение скрытой теплоты кристаллизации

Известны данные о переохлаждении металлов и сплавов, не опровергнуты предположения о том, что при образовании аморфных и квазикристаллических структур скрытая теплота кристаллизации выделяется не полностью.

Представляют интерес результаты непосредственных измерений температуры в условиях кристаллизации с наложением давления и отдельно без давления (рис. 2).

Кривые охлаждения алюминия построены по показаниям термопар платино-родий — платина, диаметр электродов 0,5 мм. Металл заливали в форму из стали 5ХНМ. Толщина стенки формы 50 мм. Размеры полости формы, как уже упомянуто выше, — диаметр 80 мм, высота 100 мм.

На рис. 2 видно, что термопара, установленная в центре слитка (рабочий спай изолирован от металла защитным корпусом), достаточно четко воспроизводит площадку выделения скрытой теплоты кристаллизации (кривые 1 и 2). Другие термопары (3 и 4) показывают распределение температуры в стенке цилиндрической формы.

Эффективность внешнего воздействия, в частности высокого давления на расплавы, зависит от целого ряда факторов.

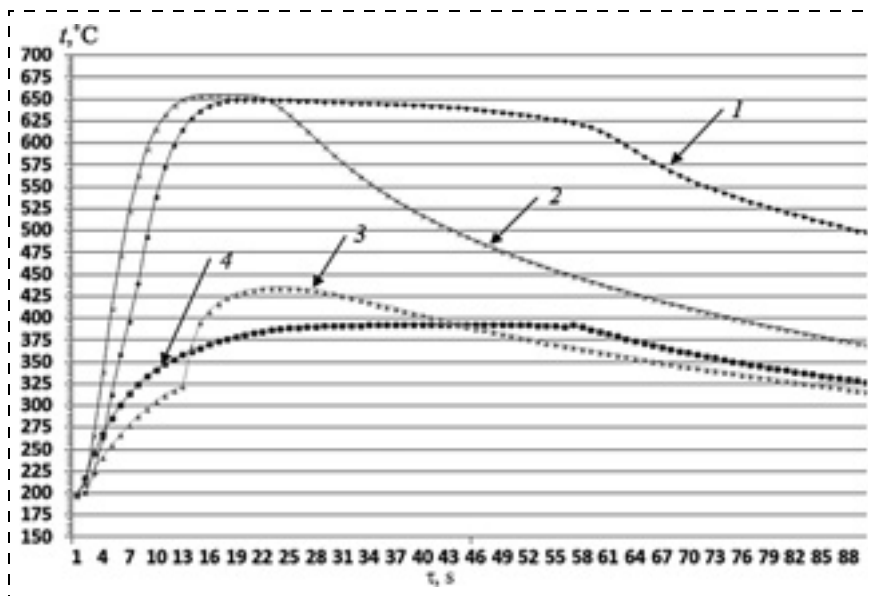


Рис. 2. Кривые охлаждения расплава чистого алюминия с фиксацией распределения температур в стенке формы: 1 — кривая охлаждения чистого алюминия; 2 — кривая охлаждения чистого алюминия с наложением давления 400 МПа; 3 — температура на поверхности формы при охлаждении чистого алюминия; 4 — температура на поверхности формы при охлаждении чистого алюминия с наложением давления 400 МПа

Распределение атомов в наночастице в рамках модели "жестких сфер" [5] наиболее удобно характеризовать параметром плотности упаковки ϕ . Параметр характеризует долю объема, занятую сферическими атомами, по сравнению с общим объемом, который занят наночастицей. Если объем наночастицы V содержит N атомов радиусом R , то параметр плотности упаковки можно определить по формуле

$$\phi = \frac{4\pi R^3 N}{3V}. \quad (1)$$

Для гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) алюминия параметр плотности упаковки имеет значение, равное 0,74.

С повышением давления параметр ϕ увеличивается.

Давление, прикладываемое к кристаллизующемуся расплаву, оказывает серьезное влияние на значение основных теплофизических параметров расплава: температуру плавления, коэффициент теплопроводности, удельную теплоемкость, скрытую теплоту кристаллизации, поверхностное натяжение, плотность, вязкость и др. [6, 7].

Для процессов кристаллизации наиболее существенно изменение двух параметров: температуры плавления и размеров критического зародыша.

В первом случае повышение температуры плавления можно вычислить по уравнению Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T_{пл}(V_2 - V_1)}{Q_{пл}}, \quad (2)$$

где dt — изменение температуры плавления, обусловленное изменением давления на величину dp ; $T_{пл}$ — температура плавления; V_1 и V_2 — объемы 1 кг твердой и жидкой фазы соответственно; $Q_{пл}$ — скрытая теплота кристаллизации.

Расчеты по этому уравнению хорошо совпадают с экспериментальными данными, которые показывают, что температуры плавления у алюминия, который в обычных условиях плавится с увеличением объема, возрастают в среднем на 30...50 К при повышении давления до 400 МПа (см. рис. 1, плоскость слева).

Для расчетов критического радиуса $r_{кр}$ зародыша обычно используют выражение

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T_{пл} M}{\rho Q_{пл} \Delta T}, \quad (3)$$

где ρ — плотность жидкого металла; ΔT — переохлаждение расплава; M — молекулярная масса материала расплава; σ — межфазное поверхностное натяжение на границе расплав—твердое тело.

Подставляя в уравнение (3) уравнение (2), легко получить выражение

$$r_{кр} = \frac{2\sigma dT}{\rho \Delta T (V_2 - V_1) dp}, \quad (4)$$

из анализа которого следует, что уменьшение $r_{кр}$ может быть достигнуто не только из-за снижения σ и увеличения ΔT , но и за счет повышения внешнего давления p .

В работе [8] оценено влияние давления на величину σ . Получено следующее уравнение:

$$\left(\frac{d\sigma}{dp}\right) = \sigma \left[\frac{\chi_T - \chi_{ж}}{\ln(1 + K)} + \frac{2(1 + K)^{2/3} \chi_T - \chi_{ж}}{(1 - K)^{2/3} - 1} \right], \quad (5)$$

где $K = \Delta V/V_T$ — скачок объема при плавлении; χ_T , $\chi_{ж}$ — коэффициенты изотермической сжимаемости твердой и жидкой фаз соответственно.

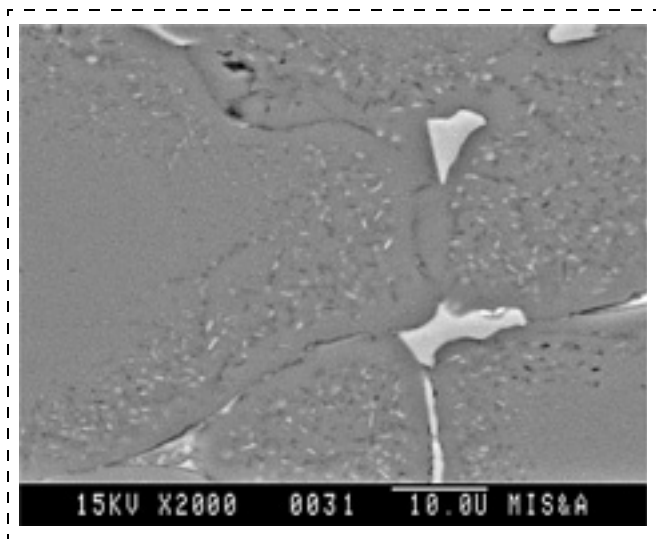


Рис. 3. Микроструктура сплава В95
Fig. 3. Microstructure of the alloy V95

Из уравнения (5) следует, что σ снижается с повышением давления, а следовательно, уменьшается размер критического зародыша и увеличивается число центров кристаллизации.

Влияние давления на формирование наноструктуры чистого алюминия подробно рассмотрено в работе [1].

Из выполненного анализа следует, что наложение давления на жидкий металл обуславливает перевод его в сильно неравновесное состояние, в котором определенная часть скрытой теплоты кристаллизации выступает в качестве движущей силы процессов, приближающих систему к состоянию равновесия.

Управление движением по траектории в пространстве переменных параметров (см. рис. 1) до температуры ниже температуры кристаллизации обеспечивает перевод обрабатываемого материала в неравновесное состояние с определенной фиксированной структурой. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры можно также осуществлять с разными скоростями, с изотермическими выдержками, с термоциклированием и т. д. Тогда в зависимости от температуры и времени выдержки процесс перехода системы в структурно равновесное состояние будет происходить по различным законам. На этом этапе и предполагается приводить систему в требуемое конечное состояние.

В качестве примера на рис. 3 приведена структура сплава В95, который после кристаллизации с наложением давления 400 МПа и охлаждения был нагрет до температуры 120 °С с выдержкой в течение 12 ч.

По характеру расположения элементов структуры видно, что в пределах одного зерна преимущественно вдоль границ возникают частицы избы-

точных фаз. С удалением от границ к центру зерна размер частиц уменьшается, и на некотором расстоянии структура соответствует однородной фазе. Создается впечатление, что кристаллизация продолжается, из твердого раствора выделяются, как из многочисленных центров, наноструктурные образования.

Нетрудно представить, что, останавливая процесс на разных стадиях, можно получить конечный продукт с различным сочетанием физико-механических свойств.

Заключение

Одним из направлений совершенствования технологий машиностроительного производства вправе считать термомехановременную обработку металлов и сплавов, осуществляемую путем наложения давления на жидкий металл. При этом управление наложением давления предоставляет возможность переводить обрабатываемый материал из одного состояния в другое по определенной траектории. Координаты траектории могут быть запрограммированы на основе тех или иных модельных гипотез. Такое управление создает предпосылки для формирования экзотических наноструктур. При этом тот или иной вариант такой структуры может быть связан с достижением такого сочетания свойств, которое не может быть получено с применением традиционных процессов обработки.

Список литературы

1. Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Исследование влияния давления на кристаллизацию и изменение наноструктуры алюминия // Нано-и микросистемная техника. 2013. № 5. С. 6—8.
2. Коростелев В. Ф. Управление процессами обработки металлов и сплавов по заданной траектории в пространстве состояний // Мехатроника, автоматизация, управление. 2013. № 11. С. 37—40.
3. Пригожин И. В. Конец неопределенности. Время, хаос и новые законы Природы. М., Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2001. 178 с.
4. Гафнер С. Л., Редель Л. В., Гафнер Ю. Я. К вопросу о формировании структурных модификаций в нанокластерах Ni // ФММ. 2007. Т. 104, № 2. С. 180—186.
5. Ягодкин Ю. Д., Свиридова Т. А. Атомное строение фаз. М.: Изд. МИСиС. 2007. 107 с.
6. Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Исследование межатомных взаимодействий с использованием данных об изменениях физико-механических свойств сплавов // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 2 (115). С. 8—13.
7. Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Формирование квазикристаллических структур в условиях наложения давления // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 6 (131). С. 17—21.
8. Семенченко А. И., Манжол Б. А. О влиянии давления на кристаллизацию металлов и сплавов // Новое в точном литье. Киев: Изд. ИПЛ АН УССР, 1972. С. 176—181.

Influence of the Pressure Applied to a Liquid Metal on the Formation of its Nanocrystal Structure

The work is devoted to the questions of theory and feasibility of formation of nanostructures during thermo-mechanical-time processing of metals. Ways are proposed to consider the phase transformations and to control the changes in the structure in the space of three coordinates: temperature, pressure (stress) and time. The results are presented of the experiments with the latent heat of crystallization. On the example of V95 alloy the dynamics of allocation of excess phases is illustrated.

Keywords: Thermo-mechanical-time processing, effect of pressure on the release of the latent heat of crystallization, control of the structure formation in the space of three coordinates: temperature, pressure (stress) and time

Introduction

The trend of mechanical engineering is the use of the high-effective concentrated energy flows in the manufacture of steel. Achieved changing of the mechanical and physico-chemical properties do not fit into the framework of theories based on the thermodynamic of equilibrium states. The issue is that the improvement of existing and development of the new processes are based on fundamentally new principles.

If the crystallization of an ingot and formation of properties of the metal occurs in the coordinates temperature — time, so it is not right enough to bind the hardening in the laser treatment only with the specified parameters. The affection of high rate of heating on the thermal stress, elastic and plastic deformation, their influence on the nucleation and growth of the phases and other factors falls out. From here follows the need to manipulate the temperature, pressure (tension), time and other.

Synergetic approach

There is no need to give examples, when the combination of temperature and force effects converts the processed material and (or) material of a tool into a structurally non-equilibrium state, the consequence of which may be hardening or softening as a result of structural and phase transformations that occur by a different mechanism and qualitatively more intense to the kinetics.

The mutual influence of several factors on the acceleration or deceleration of physical, chemical and phase transformations is usually associated with the manifestation of the so-called synergistic effect. In our opinion, binding of the phase transformations to the specific values of temperature, pressure, time and other factors will enable to more productively develop the theory and its specific practical applications.

Thermomechanical time processing

Technological processes occurring in time and the heat treatment combined with mechanical is proposed to clas-

sify as the processes of thermo-mechanical time processing (TMTP).

TMTP theory must be basically phenomenological, covering the real reversible and irreversible processes. Within this theory, the classic triad "Thermodynamics — Mechanism — Kinetics" (TMK) can reveal the patterns of formation of properties of the metal products taking into account the atomic, molecular and atomic-electron interactions.

As shown in [1], the imposition of pressure of about 200...400 MPa on the molten metal prior to crystallization leads to formation of the bars with the diameter of 80 mm and the of height 100 mm that have no analogues among the known treatment techniques.

The presence of nanocrystals with size of 12...40 nm with a low density of the defects of structure was revealed in the pure aluminum ingots. In [1] it is assumed that creation of a structural material may occur by compaction of the nanocrystals with low angle boundaries.

Management in the state of space

TMTP provides the ability to vary the three mutually independent parameters: t , p , τ . A system, in which the properties of the products are formed, is situated in the multidimensional space, moreover, the movement from the initial melt condition into to the final (terminal) condition can occur on the different paths [2].

Thus, if the molten aluminum will be cooled from the temperature of 685 °C (fig. 1) at a rate of V_2 , while the pressure will be imposed by the law $p = f(\tau)$, then the path of the point can be constructed in the space (t, p, τ) , which characterize the state of the metal in the given time. The dependence of the crystallization temperature on the pressure $t_{cr}(p)$ constructed from the experimental data is shown on the left side of the picture, and the relationship $t_{cr}(p, \tau)$ is shown on the right side of the picture.

It is not hard to imagine that by changing the V and $p = f(\tau)$, you can come from the initial state to the final state along the different trajectories. With increasing cooling rate ($V_3 > V_2 > V_1$) and by application of the pressure with

increasing velocity, the time interval $\Delta\tau$ before starting of the crystallization decreases. In addition, the impact of overheating of the melt over the temperature of crystallization on the interatomic interaction also reduces at this range.

In the terms of synergy, the system is highly nonequilibrium state in comparison with the equilibrium state has a greater number of options for passing of the phase transformation [3]. Consequently, the parameters of the trajectory can be related and the phase transformation scenario, i.e. the level of the system's energy, the mechanism and kinetics of the crystallization and its previous processes.

Release of the latent heat of crystallization

The data on supercooling of metals and alloys is known, the assumptions were not denied that the latent heat of crystallization in formation of amorphous and quasicrystalline structures releases not fully. The direct measurements of the temperature in the crystallization conditions with impact of pressure and without it are in interest (fig. 2).

The cooling curves of aluminum are composed by information from the platinum-rhodium-platinum thermocouples with the electrodes' diameter of 0,5 mm. The metal was poured into the mold of 5HNM steel with a wall thickness of 50 mm. The dimensions of the mold cavity, as mentioned, has a diameter of 80 mm and the height of 100 mm.

A thermocouple in the center of the ingot (the work junction is isolated from the metal by protective housing) quite clearly simulates a platform of release of the latent heat of crystallization (curves 1 and 2) (fig. 2). Other thermocouples (3 and 4) show the temperature distribution in the wall of the cylindrical form.

The efficiency of the external influence, in particular, of the high pressure on the melt depends on several factors. The distribution of atoms in the nanocluster within the hard-spheres model [5] is most convenient to characterize by the packing density φ . The parameter characterizes the fraction of the volume occupied by the spherical atoms, in comparison with the total volume that is occupied by the nanocluster. If V — the volume of a nanoparticle containing N atoms with a radius R , the packing density can be determined by the formula:

$$\varphi = \frac{4\pi R^3 N}{3V}. \quad (1)$$

For FCC of the structure of aluminum the packing density parameter has the value of 0,74. The parameter φ increases with the increasing pressure.

The pressure applied to the crystallizing melt, in addition, has a significant effect on the basic thermophysical parameters of the melt: melting point, thermal conducti-

vity, specific heat, latent heat of crystallization, surface tension, density, viscosity and other [6, 7].

The change of the melting temperature and the size of the critical nucleus are most influential for the crystallization process. In the first case, increase of a melting temperature can be calculated by the Clausius—Clapeyron equation:

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T_{\text{пл}}(V_2 - V_1)}{Q_{\text{пл}}}, \quad (2)$$

where dt — change in the melting point, caused by the pressure change on the value dp ; $T_{\text{пл}}$ — melting point; V_1 and V_2 — the volumes of 1 kg of solid and liquid phase, respectively; $Q_{\text{пл}}$ — latent heat of crystallization.

The calculations are in good agreement with the experimental data, which show that the melting point of aluminum, which is normally melts with increasing volume, grows by an average on 30...50 K with increasing pressure up to 400 MPa (fig. 1, the left plane).

For calculation of the critical radius r_{cr} of the nucleus the following expression is usually used:

$$r_{\text{cr}} = \frac{2\sigma T_{\text{пл}} M}{\rho Q_{\text{пл}} \Delta T}, \quad (3)$$

where ρ — density of the liquid metal; ΔT — overcooling of the melt; M — molecular weight of the melt material; σ — interfacial tension on the boundary melt-solid state.

Substituting equation (2) in (3), it is easy to obtain:

$$r_{\text{cr}} = \frac{2\sigma dT}{\rho \Delta T (V_2 - V_1) dP}, \quad (4)$$

the analysis of which shows that reduction of r_{cr} can be achieved not only due to the decrease of σ and increase of ΔT , but also by increasing of the external pressure p .

In [10], the effect of pressure on the value σ was evaluated. An equation was received:

$$\left(\frac{d\sigma}{dp}\right) = \sigma \left[\frac{\chi_{\text{T}} - \chi_{\text{ж}}}{\ln(1 + K)} + \frac{2}{3} \frac{(1 + K)^{2/3} \chi_{\text{T}} - \chi_{\text{ж}}}{(1 + K)^{2/3} - 1} \right], \quad (5)$$

where $K = \Delta V/VT$ — jump in volume during melting; χ_{T} , $\chi_{\text{ж}}$ — isothermal compressibility coefficients of the solid and liquid phases, respectively. From this it follows that σ decreases with increasing of the pressure, and, consequently, the size of the critical nucleus decreases and the number of nucleation sites increases.

The affection of pressure on formation of the nanostructure of pure aluminum is reviewed in details in [1]. From the analysis it follows that the imposition of pressure on the liquid metal determines its translation into highly nonequilibrium state, in which a certain portion of the latent heat of crystallization serves as the driving force of processes, brings the system to equilibrium state.

The traffic control by the path in space of the variables (see fig. 1) to a temperature below the crystallization temperature provides a transfer of the material to a nonequilibrium state with some fixed structure. Further cooling to room temperature can also be made at different speeds, with isothermal exposures, with thermal cycling, etc. Then, depending on the temperature and the dwell time, the transfer of the system into structural equilibrium condition will occur by various laws. At this stage, the system is supposed to be resulted in the desired final state.

As an example, fig. 3 shows the structure of B95 alloy, which after crystallization with the application of pressure of 400 MPa and cooling was heated up to 120 °C and cooled for 12 hours.

By the nature of location of the structural elements can be seen that the particle of excess phases occur within one grain mainly along the boundaries. With increasing distance from the boundaries to the center of the grain, the particle size decreases, and the structure corresponds to a homogeneous phase at some distance. It seems that the crystallization continues, the nanostructure formations separate from the solid solution as from the multiple centers.

It is easy to imagine that stopping the process at different stages, it is possible to obtain a final product with a different combination of physical and mechanical properties.

Conclusion

One of the ways to improve the mechanical facilities is entitled to consider the thermomechanical time processing of metals and alloys by imposition of the pressure on the

liquid metal. In this case, its management gives the ability to transfer the processed material from one state to another along a certain trajectory. The coordinates of the trajectory can be programmed on the basis of the model hypotheses. Such management creates the preconditions for formation of the exotic nanostructures. At this, such a structure may be associated with achieving of such a combination of properties, which could not be obtained using conventional treatment processes.

References

1. **Korostelev V. F., Hromova L. P.** Issledovanie vliyaniya davleniya na kristallizatsiyu i izmenenie nanostruktur alyuminiya. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2013. N. 5. P. 6—8.
2. **Korostelev V. F.** Upravlenie processami obrabotki metallov i spлавov po zadannoy traektorii v prostranstve sostoyaniy. *Mehatronika, avtomatizatsiya, upravlenie*. 2013. N. 11. P. 37—40.
3. **Phogin I. V.** *Konec neopredelennosti. Vremya, kaos i novye zakoni Prirody*. M.: Igevs. In-t kompyuternih issledovaniy, 2001. 178 p.
4. **Hafner S. L., Redel L. V., Hafner Yu. Ya.** K voprosu o formirovanii strukturnih modifikatsiy v nanoklasterah Ni. *FMM*. 2007. V. 104. N. 2. P. 180—186.
5. **Yagodkin Yu. D., Sviridova T. A.** *Atomnoe stroenie faz*. M.: MISiS. 2007. 107 p.
6. **Korostelev V. F., Hromova L. P.** Issledovanie megatomnih vzaimodeystviy s ispolzovaniem dannih ob izmeneniyah fiziko-mekhanicheskikh svoystv spлавov. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2010. N. 2 (115). P. 8—13.
7. **Korostelev V. F., Hromova L. P.** Formirovanie kvazikristallicheskikh struktur v usloviyah nalogeniya davleniya. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2011. N. 6 (131). P. 17—21.
8. **Semenchenko A. I., Mangola B. A.** O vliyaniy davleniya na kristallizatsiyu metallov i spлавov. *Novoe v tochnom litye*. Kiev: Izd. IPL AN USSR, 1972. P. 176—181.