

SYNERGETIC APPROACHES TO PROBLEMS OF EVOLUTION OF PROPERTIES OF MATERIALS AND NANOMATERIALS ON THE BASIS OF SILICON

E.P.Prokopen^{1,2}

¹Moscow State Institute of Electronic technology (MIET), Zelenograd, travel 4806, h. 5, Moscow, Russia, 124498

²FSUE SSC of Russian Federation « A.I.Alihanov Institute of theoretical and experimental physics (ITEP), str. B.Cheremushkinskaya, 25, Moscow, Russia, 117218

The opportunity of synergetic approach to consideration of evolution of properties of modern materials of a science and technics and the silicon, connected with the advent of in a material under influence of an exchange with an environment streams of energy and substance of a new phase (for example, amorphous), breaking its basic properties (for example, durability), caused by nonequilibrium phase transitions of type of crystall \leftrightarrow amorphous phase is considered. It is shown, that durable and some other properties of technically important materials it is impossible to consider only on the basis of one laws of mechanics. They should be considered as a part of the general problematics of the nonlinear dynamic systems working far from balance (I.R.Prigozhina's postulate). Lead below consideration of evolution of properties of technically important materials used in nuclear and electronic materiology (for example, silicon and structures silicon on an insulator) on the basis of simple models quasichemical Shlögl reactions, confirms Prigozhin's this postulate.

ВОЗМОЖНЫЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ПРОБЛЕМАМ ЭВОЛЮЦИИ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Е.П.Прокопьев^{1,2}

¹Московский государственный институт электронной техники (МИЭТ), Зеленоград, проезд 4806, д. 5, 124498, Москва, Россия

²ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И.Алиханова, ул. Б.Черемушкинская, 25, 117259, Москва, Россия

Рассмотрена возможность синергетического подхода к рассмотрению эволюции свойств современных материалов науки и техники и кремния, связанной с появлением в материале под влиянием обмена с окружающей средой потоками энергии и вещества новой фазы (например, аморфной), нарушающей его основные свойства (например,

прочностные), обусловленные неравновесными фазовыми переходами типа кристалл ↔ аморфная фаза. Показано, что прочностные и некоторые другие свойства технически важных материалов невозможно рассматривать лишь на основе одних законов механики. Их следует рассматривать как часть общей проблематики нелинейных динамических систем, работающих вдали от равновесия (постулат И.Р.Пригожина). Проведенное ниже рассмотрение эволюции свойств технически важных материалов, используемых в атомном и электронном материаловедении (например, кремния и структур кремний на изоляторе) на основании простых моделей квазихимических реакций Шлегля, подтверждает этот постулат Пригожина.

Введение

Научные основы материаловедения намного сложнее по сравнению с нашими знаниями о них и тесно связаны с рассмотрением свойств материалов как свойств нелинейных динамических систем [1-19], работающих вдали от равновесия. Как отмечает Пригожин [1,2], осознание этого факта уже само по себе представляет существенное продвижение в области науки о материалах. Действительно, взаимодействие с окружающей средой (обмен энергией, веществом) может приводить к сложным динамическим превращениям, приводящим к неустойчивостям, создающим переходы к множественным стационарным состояниям и пространственным структурам. Особый интерес этот постулат имеет для научных основ синтеза и эксплуатации материалов космической, электронной и атомной техники, являющихся базой современной космической, электронной и атомной промышленности. В общем случае взаимодействие сложной системы (некий процесс, изделие, установка, различные машины и даже сложные промышленные и гражданские объекты и т.д.) со **всем остальным** (остальным Миром) описывается сложной системой нелинейных интегро-дифференциальных уравнений в частных производных, для которых нелинейные перекрестные члены и сами краевые условия зависят сложным образом от времени и от координат. По этой причине выявление синергетических эффектов в поведении сложных систем, взаимодействующих со **всем остальным**, на основе точного решения этой системы уравнений в настоящее время весьма приблизительно и затруднительно. Поэтому для этого часто используются различные упрощенные модели поведения сложных систем, описывающих их основные характерные черты поведения при определенных значениях параметров **всего остального**, приводящих к простейшим синергетическим эффектам при взаимодействии со **всем остальным**.

Ранее в работах [20-81] в рамках синергетического подхода были начаты исследования динамических превращений в атмосфере дефектов технически важных материалов электронной и атомной промышленности в процессе их синтеза и эксплуатации с использованием моделей колебательных реакций Лоттки-Вольтерра, брюсселятора, орегонатора, Шлегля и т.д. [1-6]. Показано, что эти колебательные реакции могут играть существенную роль в атмосфере дефектов. В рамках синергетического подхода было установлено, что эволюция атмосферы дефектов, определяющая многие важные свойства материалов, допускает много решений: предельные циклы, неоднородные стационарные состояния, химические волны. Наибольший интерес представляет для качественного исследования эволюции в атмосфере дефектов точно решаемая модель брюсселятора, допускающая указанные выше типы решений. При включении диффузии реакционно-диффузионные решения для брюсселятора с использованием анализа устойчивости показывают, что потеря устойчивости может приводить к возникновению предельного цикла (бифуркация Хопфа) и к возникновению в атмосфере дефектов пространственно неоднородных стационарных состояний (бифуркация Тьюринга). Наряду с этим существует множество явлений, так как предельный цикл может зависеть от пространственных переменных и породить химические волны [1-5]. Таким образом, напрашивается мысль, что синтез качественных материалов современной науки и техники и оптимальные условия их эксплуатации связаны с серией последовательных неустойчивостей, аналогичных серии последовательных бифуркаций, которые приводят к состоянию атмосферы дефектов с повышенной когерентностью. Этот вывод имеет фундаментальное значение для научных основ синтеза и эксплуатации материалов.

В данной работе в рамках дискуссионного обсуждения рассмотрена возможность синергетического подхода для случая эволюции свойств материалов на примере кремния и структур кремний на изоляторе (КНИ), используемых в атомном и электронном материаловедении, и связанный с появлением в материале под влиянием обмена с окружающей средой потоками энергии, некоей новой фазы (например, аморфной), нарушающей его основные свойства (например, прочностные и электрические), связанные с переходами типа кристалл \leftrightarrow аморфная фаза.

Возможность синергетического подхода для общего случая эволюции свойств материалов

Пусть M - исходный кристаллический материал, обладающий заданными свойствами, M^* - некое промежуточное активированное (высокоэнергетическое) состояние материала, образующееся под влиянием внешних воздействий (высокие температуры, радиация и т.д.), а N - вновь образующаяся аморфная фаза материала, существенно нарушающаяся присущая ему свойства (величины M , M^* и N имеют размерность ат. %).

Предположим, что между этими ингредиентами материала при определенных условиях гомогенности и изотермичности возможно протекание квазихимических реакций Шлегля [27]:



и



Здесь полагаем, что M^* , N и M являются средними концентрациями ингредиентов, а k_i - соответствующие константы скоростей реакций типа (1)-(4). Используя известные синергетические методы [1-6], можно показать, что N может совершать переходы по принципу «все или ничего» типа неравновесных фазовых перехода первого и второго рода. Действительно, скорость изменения $\dot{N} = dN/dt$ по [1-6] можем записать в виде

$$\dot{N} = dN/dt = r_1 + r_2 = \varphi(N) \quad (5)$$

С учетом значения скоростей реакций (r_1, r_2) в случае процессов типа (1), (2) имеем

$$\varphi(N) = -N^2 + (1 - \beta)N + \gamma, \quad (6)$$

а в случае процессов типа (3), (4)

$$\varphi(N) = -N^3 + 3N^2 - \beta N + \gamma, \quad (7)$$

Здесь, согласно [1-6], введены обозначения

$$k_1' = 1, k_1 M^* = 1, k_2 = \beta, k_2' = \gamma, \quad (8)$$

в случае реакций (1), (2) и

$$k_1' = 1, k_1 M^* = 3, k_2 = \beta, k_2' = \gamma, \quad (9)$$

в случае реакций (3), (4).

В стационарном состоянии из выражения (6) следует

$$\gamma = N^2 - (1 - \beta)N \equiv \varphi(N) \quad (10)$$

В случае $\gamma = k_2' M = 0$ получаем из (10) выражение (11), описывающее переходы

$$N = \begin{cases} 0 & \text{для } \beta > 1, \\ 1 - \beta & \text{для } \beta < 1. \end{cases} \quad (11)$$

Естественно, что для безопасной работы материалов электронной техники (например, для эпитаксиальных слоев) величина N должна быть равной нулю или минимальному значению, то есть необходимо, чтобы $k_2 > 1$.

Нетрудно видеть, что переходы N типа (11) соответствуют фазовому переходу второго рода, например, в ферромагнетике, так как намагниченность M_Φ , напряженность магнитного поля H и температура T могут быть сопоставлены с величинами N, γ, β . Этот фазовый переход имеет место при $H = 0$, что в нашем случае есть $\gamma = 0$. Как и в случае $M_\Phi = 0$ при $T > T_{kp}$, наш случай есть $N = 0$ при $\beta > 1$. Более того, решая по методу Хакена [4] уравнение (5) с граничным условием $N(t) = N(0) = N_0$, можем найти

$N(t)$. Эволюция же во времени приводит $N(t)/_{t \rightarrow 0}$ к значению $N(\infty)$ типа (11) при различных β .

Далее, из соотношений (5), (7) следует, что для конкретных значений β, γ имеются три положительные вещественные значения N_1, N_2, N_3 , для которых $\dot{N} = 0$, Это не что иное, как стационарные состояния. Диаграмма стационарных состояний дается уравнением

$$\gamma = N^3 - 3N^2 + \beta N \equiv \phi(N) \quad (12)$$

Из этого выражения следует, что существует критическое значение β_c , для которого три значения N_1, N_2, N_3 сливаются в одну точку, а именно

$$\beta_c = 0 \quad (13)$$

В этой критической точке

$$N_c = 1, \gamma = 1 \quad (14)$$

Диаграмма $\phi(N) - \gamma$ подобна диаграмме равновесных состояний уравнения Ван-дер-Ваальса газа, если считать, что N, γ, β соответствуют концентрации v^{-1} , давлению p и RT , где R - универсальная газовая постоянная. При соответствующем выборе единиц критические величины (корни) есть

$$v_c = 1, p_c = 1, RT_c = 8/3, \quad (15)$$

так что уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$p = \left(1 - \frac{N}{3}\right)^{-1} \phi(N) \quad (16)$$

Адекватный (9) выбор единиц приводит (16) к уравнению

$$p = \phi(N) \quad (17)$$

Таким образом получается полная аналогия, если переход между двумя стабильными состояниями N назвать фазовым переходом первого рода.

Теперь, если реакции (1), (2), протекающие в материале, приводят к неоднородному распределению N , то необходимо учитывать наряду с процессами химического превращения диффузию N . В этом случае для одномерного случая можно записать

$$\dot{N} = D \frac{d^2 N}{dz^2} + \varphi(N), \quad (18)$$

где D - коэффициент диффузии, а

$$\varphi(N) = \frac{\partial}{\partial N} \Phi(N) \quad (19)$$

В стационарном состоянии имеем

$$D \frac{d^2 N}{dz^2} = \frac{\partial}{\partial N} \Phi(N), \quad (20)$$

где $\Phi(N)$ равна

$$\Phi(N) = -\frac{1}{4} N^4 + N^3 - \frac{\beta}{2} N^2 + \gamma N \quad (21)$$

Видим, что уравнение (20) имеет ту же структуру, что и одномерное уравнение движения материальной точки в механике с массой m в поле потенциала $\Phi(N)$. Это видно из сопоставления координаты x и N , времени t и координаты z , причем $m \leftrightarrow D$.

Подробное исследование уравнения (20) было проведено Шлеглем []. Эти же результаты могут быть использованы и для анализа поведения N . В частности, учет диффузии в (20) наряду с реакциями (1) и (2) может давать различные виды «фаз» N .

Таким образом, в случае кремния фаза аморфного материала N атомной и электронной техники, нарушающая, например, прочностные свойства кристаллического материала M , под влиянием внешних воздействий (потоки энергии и вещества) может претерпевать сложные динамические превращения, приводящие к неустойчивостям, создающими переходы к множественным стационарным состояниям вида, например, (11) и к пространственным структурам, образуемой фазой N . При этом естественно могут нарушаться прочностные, электрофизические и другие свойства материалов на основе кремния, используемых в атомной и электронной технике.

Возможность синергетического подхода к эволюции свойств структур КНИ

Далее рассматривается возможность синергетического подхода к рассмотрению эволюции свойств структур КНИ, используемых в атомном и электронном материаловедении, и связанной с появлением в кремнии под влиянием обмена с окружающей средой потоками энергии и вещества аморфной фазы, нарушающей его основные свойства (например, прочностные и электрические, как в случае тонких эпитаксиальных слоев кремния и структур КНИ, связанные с переходами типа кристалл \leftrightarrow аморфная фаза). Предлагается модель такого перехода кристалл \leftrightarrow стекло (аморфная фаза) в пленках SiO_2 в структурах КНИ. Рассматривается система $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}$, в слое которой равномерно распределены центры кристаллизации, возникающие в аморфной фазе SiO_2 в процессах термического воздействия. Предполагается, что примеси металлов и область пространственного заряда в пленке SiO_2 не оказывают при этом влияния на переходы кристалл \leftrightarrow аморфная фаза. Первоначальным состоянием пленок

SiO_2 , получаемых при высоких температурах, является метастабильное стеклообразное (аморфное) состояние. Предполагается, что в процессе производства и эксплуатации структур КНИ при высоких температурах и воздействии энергетических потоков (освещение, электрическое и электромагнитные поля) генерируются активные реакционноспособные молекулы SiO_2^* (Например, возникновение дырочных и электронных центров при облучении SiO_2 протонами [82]). Именно переходы типа $SiO_2^* - SiO_2(cr)$ обуславливают переход аморфной фазы в кристаллическую. Здесь $SiO_2(cr)$ - символ молекул SiO_2 в кристаллической фазе. Решающее предположение взаимодействия между активными молекулами SiO_2^* и $SiO_2(cr)$ состоит в том, что при взаимодействии с энергетическими потоками наряду с простыми переходами $SiO_2(cr) \leftrightarrow SiO_2(cp)$ еще возможны переходы, включающие автокаталитические стадии: $SiO_2^* + SiO_2(cp) \leftrightarrow 2SiO_2(ap)$ и $SiO_2^* + 2SiO_2(cp) \leftrightarrow 3SiO_2(ap)$. Здесь $SiO_2(ap)$ - символ пассивных молекул SiO_2 аморфной фазы. Эти процессы переходов с учетом обозначений $SiO_2^* \equiv M^*$, $SiO_2(ap) = M$, $SiO_2(cr) \equiv N$, можно охарактеризовать при определенных условиях гомогенности и изотермичности схемами квазихимических реакций Шлегля (1) – (4), протекание которых в системе описывается на основе формализма неравновесных фазовых переходов типа (5) – (21).

Посмотрим, какие же полезные результаты мы получим на основании синергетического подхода к решению задачи феноменологической кинетики эволюции свойств SiO_2 в структурах КНИ. Сразу отметим, что при высоких температурах термообработки ($T \geq 1100^0$) в структурах КНИ состояние производимого слоя SiO_2 является стеклообразным (аморфным). При этом в слое SiO_2 всегда имеются некие дефекты структуры, представляющие собой центры кристаллизации (вероятнее всего, кристобаллиты). В процессах производства и эксплуатации при перегревах и термообработках и действии энергетических потоков (даже при низких температурах) протекает процесс кристаллизации SiO_2 (переход кристалл \leftrightarrow стекло). Частичная кристаллизация в слое SiO_2 приводит к растрескиванию структуры слоя. При этом образуются трещины и поры, заполняемые примесями металлов, приводящими к пробою структур КНИ. При этом структура КНИ может выйти из строя. Предложенное нами решение кинетики эволюции свойств слоя SiO_2 с использованием синергетического подхода позволяет на качественном уровне рассматривать переходы кристалл \leftrightarrow стекло при воздействии энергетических потоков при низких температурах (то есть при обычных

условиях эксплуатации). Действительно, решение стационарной задачи (11) позволяет сделать заключение о том, что при $k_1 M^* < k_2$ (скорость генерации молекул кристалла SiO_2 меньше скорости перехода этих молекул в пассивное состояние аморфной фазы) молекулы $SiO_{2_{кр}}$ отсутствуют - $N = 0$, а при $k_1 M^* > k_2$ поддерживается постоянная концентрация $SiO_2(cr)$, то есть $N = (k_1 M^* - k_2) / k_1'$. Как уже отмечали, этот переход из состояния “нет молекул $SiO_2(cr)$ ” в состояние “есть молекулы сорта $SiO_2(cr)$ ” при изменении нелинейного члена k_2 в уравнении (9) представляет собой неравновесный фазовый переход второго рода.

Отсюда на основании предложенной феноменологической модели с использованием синергетического подхода к эволюции свойств структур КНИ можно сделать вывод о том, что имеется некий оптимальный режим их эксплуатации, при котором пленка SiO_2 является полностью аморфной. Этот оптимальный режим был подобран для структур КНИ экспериментальным путем. Предложенная нами модель переходов кристалл \leftrightarrow стекло в рамках синергетического подхода таким образом раскрывает существенные черты эволюции свойств пленок при воздействии энергетических потоков при низких температурах.

Таким образом, фаза кристаллического материала $N \equiv SiO_{2_{кр}}$ атомной и электронной техники (структуры КНИ), нарушающая, например, свойства аморфного материала $M \equiv SiO_{2_p}$, под влиянием внешних воздействий (потоки энергии, вещества) может претерпевать сложные динамические превращения, приводящие к неустойчивостям, создающими переходы к множественным стационарным состояниям вида, например, (11) и к пространственным структурам, образуемыми фазой N . При этом естественно могут нарушаться прочностные и электрические свойства материалов, используемых в электронной технике (в нашем случае структур КНИ).

Возможность синергетического подхода к эволюции атмосферы собственных дефектов кремния.

В данном разделе работы рассматривается очень важный случай эволюции атмосферы собственных дефектов кремния. В рамках синергетического подхода показано, что концентрациям C_I собственных междоузельных атомов кремния (I) и концентрациям C_V вакансий (V) в атмосфере собственных дефектов кремния возможно присуще наличие

бистабильных состояний, переход между которыми аналогичен фазовым переходам второго рода, являющим собой пример самоорганизации.

Постановка задачи

Хорошо известно (например, [83-87]), что в процессе энергетических воздействий на материалы электронной и атомной техники (в частности кремний) наблюдается нарушение равновесия в системе примесных и собственных дефектов (это прежде всего точечные дефекты: собственные междоузельные атомы кремния I и вакансии V). При этом, как показано в [20-26] на основании теории самоорганизации в открытых системах [1-7,87], концентрациям собственных и примесных атомов возможно присуще бистабильных состояний, переход между которыми аналогичен фазовым переходам первого и второго рода, являющих собой примеры самоорганизации. Для этого было сделано предположение о том, что наряду с квазихимическими реакциями стандартного типа (20) (например, реакции прямой аннигиляции I и V и реакции захвата I и V и ловушками (стоками) могут осуществляться реакции (21), (22) ударной генерации и оже-рекомбинации I и V . Именно в этом случае стационарные состояния в системе дифференциальных уравнений химической кинетики реакций дефектов могут претерпевать изменения, когда параметр системы достигает критического (бифуркационного) значения. Действительно, облучение кремния равносильно локальному перегреву слоя, в который проникают частицы. Оценить эффект перегрева можно, сравнив частоту скачков (константу скорости) атома из регулярного положения в процессе облучения и без него. Частота смещения одного атома вследствие соударения с энергичными частицами, то есть константа скорости, согласно [88], $k'_1 \approx \bar{W}'(E, x) = \text{Im}(E, x) / C_0 dx \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (здесь $I = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ – нормальный поток частиц, $m(E, x) = 10^3$ - число смещенных атомов на одну частицу с энергией E в слое $X, X + dX, E = 5 - 100 \text{ кэВ}, X \approx 1 \text{ мкм}$). Сравнение этой константы с тепловой константой $k_1 \approx 10^{13} \exp(-3/kT) \text{ с}^{-1}$ показывает, что температура, при которой $k'_1 \approx k_1$, составляет величину порядка 900K .

После облучения облученный слой остается «перегретым», так как продолжают скачки атомов под действием внутренних напряжений, возникших после облучения. При этом число избыточных скачков (на один атом в слое) после облучения будет пропорциональна остаточным напряжениям, число которых при достаточно малых временах облучения (тем меньших, чем выше температура) пропорциональна времени облучения. На языке квазихимических реакций Шлегля [6] при наличии большой избыточной концентрации междоузельных атомов кремния в облучаемой (облученной)

области наряду с обычными тепловыми скачками атомов кремния из междоузельных положений возможно осуществление индуцированного процесса высвобождения атомов кремния из узельных положений за счет взаимодействия его с междоузельным атомом с переходом их в междоузельные состояния и образования вакансии за счет взаимодействия с собственными атомами кремния, описываемого квазихимической реакцией с автокаталитической стадией (23) (см. ниже). Отметим, что прямая реакция (23) представляет собой бимолекулярную реакцию, в то время как обратная реакция (23) является тримолекулярной. Ее вероятность примерно на три порядка меньше вероятности бимолекулярной прямой реакции (23). По-видимому такого же типа процессы возможны и с участием вакансий в случае их большого избытка в объеме (см. реакцию (24)). Отметим, что данная реакция (23) по-существу дела представляет собой основу модели междоузельных атомов кремния, используемую для объяснения процесса геттерирования атомов тяжелых металлов в кремнии [89-92]. Эта модель была предложена для объяснения геттерирования атомов платины при диффузии с нерабочей стороны пластины атомов фосфора. Механизм геттерирования объясняется так называемым «kick-out» процессом, под которым понимают высвобождение атомов тяжелого металла из узельных положений с переходом их в междоузельные состояния за счет взаимодействия с собственными междоузельными атомами кремния, описываемого реакцией замещения $M_s + I \leftrightarrow M_i$, где M_s и M_i есть символы атомов металлов в узельных и междоузельных положениях в решетке кристалла кремния соответственно, а I - символ междоузельных атомов кремния. Было сделано предположение, что диффузия фосфора приводит к возникновению частиц SiP , которые при наличии объемного расширения приводят к генерации собственных междоузельных атомов кремния. Собственные междоузельные атомы кремния переводят атомы платины из узельных положений с малой диффузионной способностью в междоузельные с высокой диффузионной способностью, благодаря чему атомы диффундируют к поверхности.

Ниже рассматривается наиболее простой случай поведения концентраций собственных междоузельных атомов кремния C_I и вакансий C_V в кремнии, генерируемых под действием облучения при низких температурах $T \leq 700^{\circ}C$. Предполагается, что в кристалле кремния имеются ловушки I и V , которые условно назовем РО (разупорядоченные области), концентрации которых C_{PO} . Обычно полагают [83], что РО представляют собой «конденсат» вакансий и возможно собственных междоузельных атомов кремния (би-, три-, тетра- и т.д. вакансии, поры и дислокационные петли). Они могут быть созданы, например, в ходе предварительного облучения кристалла кремния

протонами и нейтронами. Будем исходить из доз облучения 10^{15} см⁻² электронами с энергией 3,5 МэВ такого дефектного кристалла кремния. В этом случае, согласно [84], $C_I \sim C_V \sim (4 \pm 12) \cdot 10^{11}$ см⁻³. Отметим, что при $T \leq 700^\circ\text{C}$ равновесные концентрации C_{I0} и C_{V0} на много порядков ниже этих значений C_I и C_V . В работе теоретически предсказан эффект, заключающийся в изменении стационарных концентраций собственных дефектов кремния (фазовый переход второго рода) при облучении потоком частиц достаточной дозы, когда суммарная константа скорости «ударной генерации» достигает критического значения. Из литературы [83-87] следует, что этот эффект ранее не был установлен.

Итак, рассмотрим наиболее вероятные квазихимические реакции в атмосфере таких дефектов в кремнии, ориентируясь на исследования Шлегля и Шелля [6,87] неравновесных генерационно-рекомбинационных процессов в полупроводниках (имеются в виду ГР – процессы электронно-дырочных пар). В системе, конечно, не исключено также протекание квазихимических реакций типа Брюсселятора, Орегонатора, Лоттки-Вольтерра [1-4] и многих других реакций, известных и неизвестных в настоящее время. Здесь ограничиваемся случаем квазихимических реакций Шлегля [6], как наиболее простых и поэтому, по-видимому, наиболее вероятных в системе собственных точечных дефектов.

Можно записать



где O - символ узла идеальной решетки кремния.

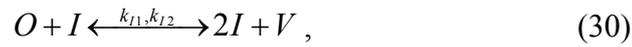
Прямая реакция (22) представляет собой реакцию рекомбинации I и V , а обратная ей – реакцию генерации I и V под действием потока энергии. Прямые реакции (23), (24) представляют собой реакции ударной генерации I и V , а обратные им реакции являются реакциями оже-рекомбинации I и V .

Наряду с реакциями (22) –(24) можно представить четыре возможных блока реакций типа



Блок реакций (25) представляет собой реакции «конденсации» собственных междоузельных атомов кремния, а блок реакций (26) – конденсации вакансий. Отметим, что «конденсат» собственных междоузельных атомов кремния I_n формирует дислокационные петли, а «конденсат» вакансий – поры. Блоки реакций (27) и (28) представляет собой процессы взаимодействия I и V с «конденсатами» I и V . Решение кинетических уравнений, соответствующих (22) – (28), представляет собой очень трудную задачу. Ее следует упростить, сведя к схеме наиболее вероятных квазихимических реакций вида





где k_{f1} - константа скорости рекомбинации I и V , k_{f2} - генерации I и V , k_{I1}, k_{I2} - ударной генерации I и V , k_{V1}, k_{V2} - оже-рекомбинации I и V , а k_{I1}, k_{I2} - константы скоростей захвата I и V , линейного по их концентрациям (т.е. захват I бивакансией и конденсация V и V_2 с образованием бивакансии), который не нарушает равновесия в системе [84]

$$C_I \approx C_V \quad (34)$$

Применение формализма Шлегля для решения проблемы эволюции собственных дефектов кремния

Скорости квазихимических реакций по C_I с учетом (34) согласно схемам (29)-(33) имеют вид

$$r_1 = -k_{f1}C_I^2 + k_{f2}, \quad (35)$$

$$r_2 = -k_{I1}C_I - k_{I2}C_I^3, \quad (36)$$

$$r_3 = -k_{V1}C_I - k_{V2}C_I^3, \quad (37)$$

$$r_4 = -k_{I1}C_I, \quad (38)$$

$$r_5 = -k_{I2}C_I. \quad (39)$$

Согласно стандартным подходам [1,4]

$$\begin{aligned} \dot{C}_I &= dC_I / dt = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 = \\ &= k_{f2} + [(k_{I1} + k_{V1}) - k_{I1}]C_I - \\ &- (k_{f1} + k_{I2})C_I^2 - (k_{I2} + k_{V2})C_I^3 \end{aligned} \quad (40)$$

Очевидно, что изменение концентрации C_V со временем дается выражением, аналогичным (40).

Нетрудно видеть, что при $k_{f2} > 0$ уравнение (19) имеет всегда единственное стационарное решение $C_I > 0$. При $k_{f2} = 0$ («низкие» температуры и прекращение облучения, когда практически отсутствуют процессы генерации I и V), как следует из (40), появляется возможность неравновесного фазового перехода C_I второго рода.

В случае стационарного состояния $\dot{C}_I = 0$ при $k_{f2} = 0$ уравнение (40) дает

$$\begin{aligned} &- (k_{I2} + k_{V2})C_I^2 - (k_{f1} + k_{I2})C_I + \\ &+ [(k_{I1} + k_{V1}) - k_{I1}] = 0 \end{aligned} \quad (41)$$

Из уравнения (41) следует, что устойчивыми стационарными решениями будут

$$C_I = \begin{cases} 0, \text{ if } (k_{I1} + k_{V1}) \leq k_{f1} \\ \frac{(k_{f1} + k_{I2})}{2(k_{I2} + k_{V2})} F(k_i), \\ \text{ if } (k_{I1} + k_{V1}) \geq k_{f1} \end{cases} \quad (42)$$

где

$$F(k_i) = \left\{ 1 + 4(k_{I2} + k_{V2})((k_{I1} + k_{V1}) - k_{f1}) / (k_{f1} + k_{I2}) \right\}^{1/2} - 1$$

Отсюда видим, что уравнение (42) показывает возможность перехода C_I от значения $C_I = 0$ к некоторому значению $C_I \neq 0$ в случае, если параметр генерации собственных междоузельных атомов кремния становится равным параметру их потерь, т.е.

$[(k_{I1} + k_{V1}) = k_{I1}]$. Такого типа переход аналогичен фазовому переходу второго рода в ферромагнетике и в лазере. Скорость такого перехода изменяется скачкообразно и очень велика.

Отметим, что если пренебречь в реакционной схеме (29)-(33) процессами ожереккомбинации ($k_{I2} = 0, k_{V2} = 0$), то порог фазового перехода не изменится

$$C_I = \begin{cases} 0, \text{if } (k_{I1} + k_{V1}) \leq k_{f1} \\ \{((k_{I1} + k_{V1}) - k_{I1}) / (k_{f1} + k_{I2})\} \\ \text{if } (k_{I1} + k_{V1}) \geq k_{f1} \end{cases} \quad (43)$$

Расчетные данные и их обсуждение

Порядки величин эффективных констант k_{ij} , входящих в (42), (43), могут быть оценены на основании данных термодинамических расчетов в системе $I - V - O$ [93-95]:

$$k_{f1} = 4\pi r_{IV} (D_I + D_V), \quad k_{f2} = k_{f1} C_{IO} C_{VO}, \quad k_{I2} = 4\pi r_{IV} (D_I + D_V) / C_{VO}, \quad k_{I1} = k_{I2} C_{IO} C_{VO},$$

$$k_{V2} = 4\pi r_{IV} (D_I + D_V) / C_{IO}, \quad k_{V1} = k_{V2} C_{IO} C_{VO}, \quad k_{I1} \approx 4\pi r_{IV_2} D_I C_{bV},$$

$k_{I2} \approx 4\pi r_{IV} D_V$. Здесь D_j и C_{jO} - коэффициенты диффузии и концентрации I , V и бивакансий в состоянии термического равновесия (bV - символ бивакансии), а $r_{IV} \cong r_{IV_2} \cong r_{VV} \cong 2,35 \cdot 10^{-8}$ см, как и в работах [93-95].

Рассчитаем по этим значения k_{ij} с тем, чтобы оценить условия наблюдения неравновесных фазовых переходов типа (42), (43). При 1100 °С согласно [97-95] $D_I = 3,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_V = D_I / 5, C_{VO} = 8 \cdot 10^{15}$ см⁻³, $C_{IO} = 1,6 \cdot 10^{14}$ см⁻³. С этими значениями $k_{f1} = 1,06 \cdot 10^{-14}$ см³/с, $k_{f2} = 1,36 \cdot 10^{16}$ см⁻³/с, $k_{I1} = 1,7$ с⁻¹, $k_{I2} = 2,125 \cdot 10^{-30}$ см⁶/с, $k_{V1} = 84,922$ с⁻¹, $k_{V2} = 6,64 \cdot 10^{-29}$ см⁶/с, $k_{I1} \approx 1,06 \cdot 10^{-14} C_{bV}$ с⁻¹, $k_{I2} \approx 2,12 \cdot 10^{-15}$ см³/с.

На основании этих данных приведем некоторые оценки критических величин значений концентраций бивакансий C_{bV}^{kp} и постоянных значений C_I , определяемых выражением (22). Согласно (22) и (29) имеем

$$C_{bV}^{kp} = \frac{k_{I1} + k_{V1}}{4\pi r_{IV} D_I} \quad (44)$$

Подставляя значения величин, входящих в (44), получаем критическое значение концентраций бивакансий $C_{bV}^{kp} = 8,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, при $C_{bV} > C_{bV}^{kp}$ величина $C_I = 0$, а при $C_{bV} < C_{bV}^{kp}$ величина $C_I = [(k_{I1} + k_{V1}) - k_{I1}] / (k_{I1} + k_{I2})$. Например, при $C_{bV} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ величина $C_I = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а при $C_{bV} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$: $C_I = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На основании проведенных расчетов можно сделать практически важные выводы. В образцах кремния, содержащих большие концентрации C_I собственных междоузельных атомов кремния, при термообработках и наличии определенного рода ловушек (в нашем случае бивакансий) C_{bV} величина C_I может претерпевать неравновесный фазовый переход второго рода: $C_I = 0$ при $C_{bV} \geq C_{bV}^{kp}$ и $C_I = C_I$ (конечное значение) при $C_{bV} \leq C_{bV}^{kp}$. Скорость такого перехода изменяется скачкообразным образом и вероятно очень велика. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (например, создание бивакансий в процессе облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. Полученные результаты имеют определенный научный и практический интерес вообще для понимания сущности различных энергетических воздействий на материалы электронной техники в процессе их получения и эксплуатации

При этом временная эволюция $C_I(t)$ подчиняется уравнению Шлегля [6], а C_I принимает одно из двух возможных значений (7). Действительно, при этой «температуре» перегретой решетки кремния $k_{k1} \approx 8,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 \approx 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^6/\text{с}$, $C_V \approx 1,2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$, так что, $(C_s)_{kp} \approx 2,3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, а $C_I \approx 2,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, при $C_s \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$. Естественно, что при $C_s > 2,3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ $C_I = 0$. Интересно отметить, что выполненные оценки величин C_I согласуются со значением $C_I \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, приведенным в [24]. Там же отмечается, что собственный междоузельный атом кремния образует два донорных и два акцепторных уровня в запрещенной зоне кремния. Это результат имеет фундаментальное значение для физики и химии кремния и полупроводниковой электроники. Отметим, что квазихимический подход Шлегля может с успехом применяться и при рассмотрении поведения в кремнии легирующих примесей Ш и V групп.

. Особо важную роль представляет важный случай эволюции атмосферы собственных точечных дефектов в наноматериалах (например, нанокремнии) при получении и эксплуатации. Как известно, высокие эксплуатационные характеристики и свойства технически важных материалов (как впрочем и всех материалов) на атомарном уровне

связаны с генерацией на начальном этапе собственных френкелевских междоузельных пар (атомов и вакансий). Эти междоузельные атомы и вакансии в процессе работы материалов в свою очередь взаимодействуют между собой весьма сложным образом, в результате чего создаются дефекты или комплексы дефектов сложного состава, которые могут давать в конечном счете дислокации, разупорядоченные области (РО) и поры. Такого рода нанодефекты и дефекты могут играть роль активных центров нарушения основных характеристик материала, например, к механическим и радиационным воздействиям. Предохранение основных эксплуатационных характеристик несомненно связано с необходимостью наличия в материале неких ловушек междоузельных атомов и вакансий. Эти нанобъекты в больших количествах наблюдаются в наноматериалах. В объеме наноматериала в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии, комплексы вакансий и т.д. нанометровых размеров, формирующие «пустое» пространство в материале. Под пустотой здесь понимается пространство наноматериала, свободное от наночастиц материнского материала, формирующих его каркас. Это пустое пространство наноматериала, по существу является его внутренней атмосферой, содержащей помимо атомов и молекул земной атмосферы свои собственные атомы и вакансии и их комплексы, находящиеся в термическом равновесии с поверхностью наночастиц. Большое значение в связи с этим приобретают исследования процессов тепло- и массопереноса в объеме наноматериалов, несомненно имеющие свои ярко выраженные особенности, связанные с малыми размерами нанобъектов: наночастиц, нанобъектов пустоты и чрезвычайно развитой поверхности раздела между наночастицами материала и нанобъектами «пустоты». Вследствие чрезвычайно высоких скоростей диффузионных процессов в наноматериалах несомненно имеют место самозалечивание механических и радиационных нарушений твердотельного каркаса наночастиц в процессе эксплуатации. Эти высказанные соображения на качественном уровне соображения в свою очередь могут быть подкреплены элементарными расчетами, основанными на расчетах с использованием простейших синергетических моделей.

. В этом случае из проведенных следует, что как и для случая обычных образцов кремния, концентрациям C_I собственных междоузельных атомов кремния (I) и концентрациям C_V вакансий (V) в атмосфере собственных дефектов кремния возможно присуще наличие бистабильных состояний, переход между которыми может быть описан квазихимическими реакциями Шлегля. Наличие таких бистабильных состояний дает возможность при определенных условиях (создание ловушек, например, бивакансий C_{bV}

в процессе эксплуатации и облучения) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов в кремнии. В связи с этим в рамках синергетического подхода выдвинута гипотеза о высоких эксплуатационных характеристиках наноматериалов, объясняющая на основе синергетических подходов высокие эксплуатационные характеристики наноматериалов на основе кремния (например, слои гибкого кремния нанометровых размеров). Здесь ловушками собственных междоузельных атомов кремния и вакансий является поверхность гибкого кремния. В объеме наноматериала, как уже упоминалось, в качестве ловушек собственных междоузельных атомов и вакансий могут служить интерфейсы, поры, пустоты, вакансии и т.д. нанометровых размеров. Причем суммарная концентрация C_{nD} ловушек нанообъектов в наноматериалах очень велика. Поэтому в наноматериалах, по-видимому, реализуется преимущественно случай $C_{nD} \gg C_{bV}^{kp}$ (C_{bV}^{kp} - критическое значение C_{bV} , при котором наблюдаются переходы $C_I \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$, так что $C_I = 0$, $C_V = 0$). Это возможно предохраняет наноматериалы от образования дислокаций и РО, источником которых могут служить собственные междоузельные атомы и вакансии, образующиеся в процессе работы наноматериала (особенно в экстремальных условиях), что и объясняет его высокие эксплуатационные свойства (например, механические и радиационные свойства) по сравнению со свойствами обычных материалов.

На основании проведенных расчетов можно сделать практически важные выводы. В образцах кремния, содержащих достаточно большие концентрации неравновесных междоузельных атомов кремния, при термообработках при низких температурах и даже комнатной температуре при наличии определенного сорта ловушек (например, РО) концентрация междоузельных атомов кремния C_I может претерпевать неравновесный фазовый переход второго рода $C_I = 0$ при $C_{PO} \geq C_{PO}^{kp}$ и $C_I = C_I'$ (конечное значение) при $C_{PO} < C_{PO}^{kp}$. То же самое относится и к величине C_V . Наличие таких бистабильных состояний C_I или C_V дает возможность при определенных условиях (например, создание ловушек для I и V) осознанно контролировать наличие собственных междоузельных атомов кремния или вакансий в кристалле. Например, из литературы [43] известно, что параметры изготавливаемых $p-n$ переходов можно значительно улучшить, если провести дополнительную операцию – облучение при низких температурах (вплоть до комнатной) слабыми дозами заряженных частиц (так называемый эффект слабых доз). По-видимому, в процессе облучения создаются и (или) активируются дополнительные стоки (РО) для междоузельных атомов или вакансий, а их концентрации могут претерпевать переходы типа

(27), (28). Это, по-видимому, и улучшает электрофизические параметры $p-n$ переходов и другие физико-химические параметры кремния и структур на основе кремния. Этот вопрос очень важен и нуждается в тщательных экспериментальных исследованиях.

В случае термообработки наноматериалов на основе металлов и сплавов концентрациям C_I, C_V соответствуют их значения на границах раздела (интерфейсах). Для рассмотренной выше кинетической области процессы интерфейсные значения C_I, C_V также могут претерпевать неравновесные фазовые переходы типа (23), (24). Однако в процессах термообработок более реальным является случай, когда время диффузии C_I, C_V сопоставимо с временем реакции, так что, например, $C_I = C_I(z, t)$. Если диффузия подчиняется закону Фика, то [44-46]

$$\begin{aligned} \dot{C}_I - D_I \nabla^2 C_I &= \varphi(C_I) = \\ &= (k_1 - k_3 C_{Vn}) C_I - k_2 C_I^2 \end{aligned} \quad (45)$$

Здесь D_I - коэффициент диффузии неравновесных межузельных атомов. Для стационарного состояния $\dot{C}_I = 0$ уравнение (45) принимает вид

$$D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial z^2} = -\frac{\partial \Phi(C_I)}{\partial C_I}, \quad (46)$$

где

$$\Phi(C_I) = \int_0^{C_I} dC'_I \varphi(C'_I) = (k_1 - k_3 C_{Vn}) \frac{C_I^2}{2} - k_2 \frac{C_I^3}{3} \quad (47)$$

Потенциал вида (47) подробно исследован в монографии Хакена [4]. Уравнение (46) формально эквивалентно уравнению движения материальной точки под действием потенциального поля $\Phi(C_I)$, если декартову координату, нормальную поверхности, сопоставить с $C_I = C_I(x, y, z; t)$. В этом случае согласно Полаку и Михайлову [96] можем записать

$$\dot{C}_I - D_I \nabla^2 C_I + \partial \Phi / \partial C_I \quad (48)$$

Используя вариационный принцип в отношении (48), имеем

$$\dot{C}_I - \partial L / \partial C_I + \nabla \partial L / \partial \nabla C_I \equiv -\delta L / \delta C_I \quad (49)$$

Здесь введен Лагранжиан

$$L = \frac{D_I}{2} |\Delta C_I|^2 - \Phi(C_I) \quad (50)$$

Для всех вариаций δC_I , исчезающих на границе области интегрирования, получаем

$$\int d\bar{r} (\dot{C}_I \delta C_I) = -\delta \psi, \quad (51)$$

где

$$\psi = \int d\bar{r} dL \quad (52)$$

Отсюда следует, что в стационарном состоянии ψ имеет экстремум или седловую точку. Уравнение (43) дает вместе с тем и большую информацию. При ψ положительном в среднем по области δC_I и C_I (а вместе с и $\delta \dot{C}_I$) имеют противоположные знаки и абсолютное значение δC_I уменьшается, что сопровождается уменьшением $\delta \psi$. Если же $\delta \psi$ отрицательно, то абсолютное значение δC_I в среднем возрастает. В любом случае ψ уменьшается, если не достигнут экстремум или седловая точка [96]. Устойчивое стационарное состояние при минимуме, и только абсолютный устойчив по отношению к любым возмущениям. Характерной особенностью (50) является критическое замедление, означающее бесконечное возрастание времени возврата τ в прежнее состояние малых флуктуаций из стационарного при приближении к критической точке. Действительно

$$\delta \dot{C}_I - (\partial \dot{C}_I / \partial C_I) \delta C_I = -\frac{1}{\tau} \delta C_I, \quad (53)$$

$$1/\tau = -\delta \dot{C}_I / \partial C_I \delta C_I = 2k_2 - (k_1 - k_{1c}) \quad (54)$$

Здесь $k_{1c} = k_3 C_{V_n}$.

Из выражений (53), (54) видим, что τ является положительной конечной величиной, что соответствует стабильным состояниям типа (27) и (28) – стационарным состояниям C_I, C_V интерфейсных дефектов в наноматериалах. Однако видим также, что в критической точке $k_1 = k_{1c} = k_3 C_{V_n}$ величина τ стремится к бесконечности, в результате чего система становится нестабильной. В такой точке уже нескольких флуктуаций δC_I достаточно, чтобы вызвать переход C_I с термодинамической равновесной ветви $C_I = 0$ к значению $C_I = (k_1 - k_3 C_{V_n}) / k_2$ нелинейной неравновесной термодинамической ветви. Отсюда следует, что в случае неравновесных интерфейсных дефектов C_I, C_V в наноматериале нестабильность и соответствующие ей переходы вызываются нелинейным множителем k_2 . В случае $k_2 = 0$ уравнение (45) имеет во всех случаях стабильное решение $C_I = 0$. Эти вопросы поведения интерфейсных дефектов в наноматериалах на основе металлов и сплавов нуждаются в дальнейших тщательных исследованиях различными экспериментальными и теоретическими методами.

Заключение. Проведенное выше рассмотрение эволюции свойств технически важных материалов атомной и электронной техники на примере кремния на основании простых моделей Шлегля, подтверждает постулат Пригожина о том, что механические свойства материалов невозможно рассматривать на чисто механической основе. Их следует рассматривать как часть общей проблематики нелинейных динамических систем, работающих вдали от равновесия (см. вводную часть статьи). Особое значение приобретают в связи с этим экспериментальные исследования синергетических эффектов при синтезе и эксплуатации этих технически важных материалов самыми различными физическими и химическими методами.

Литература

1. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение. М.: Мир, 1990. 342 с. Гл. 6.
2. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Мир, 1985. 342 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 517 с.
4. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
5. Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. М.: Ред. журн. «Успехи физических наук», 1997. 399 с.
6. Schlögl F. // Zs. Phys. 1972. V.253. № 1. P.147-161.
7. Кирсанов В.В., Трушин Ю.В., Чеблуков Ю.Н., Суворов А.Л., Гощицкий Б.Н., Залужный А.Г., Зайцев С.В, Бобков А.Ф. В сб.: Современные проблемы ядерной физики, физики и химии конденсированных сред. Труды Первой Московской Международной Школы физики ИТЭФ, г.Звенигород Московской области, 17 – 26 февраля 1998 г. Москва: Редакция журнала «Успехи физических наук». 1999. С.107, 109, 117, 135, 167, 245.
8. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.:Мир, 1971.
9. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование.
10. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. М.: Атомиздат, 1967.
11. Бескорвайный Н.М. и др. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995.
12. Зеленский В.Ф. и др. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений материалов. Киев: Наукова Думка, 1979.
13. Паршин А.М. Структура и радиационное распухание сталей и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1983.
14. Ибрагимов Ш.Ш., Кирсанов В.В., Пятилетов Ю.С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
15. Ахиезер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев: Наукова Думка, 1985.
16. Кирсанов В.В. ЭВМ – эксперимент в атомном материаловедении. М.: Энергоатомиздат, 1990.
17. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985.

18. Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982.
19. Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов М.: Энергоатомиздат, 1990.
20. Прокопьев Е.П. // ФХОМ. 1992. № 4. С.107-111.
21. Прокопьев Е.П // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, вып. 21. С. 80 - 84.
22. Прокопьев Е.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36, № 9. С. 22 - 25.
23. Прокопьев Е.П. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1994. Т. 37, № 7-9. С. 18 - 22.
24. Прокопьев Е.П. // Высокочистые вещества. 1995. № 5. С. 24 - 29.
25. Павлов П.В., Пашков В.М. // Высокочистые вещества. 1991. № 2. С.191-196.
26. Прокопьев Е.П. // Химическая физика. 1996. Т. 15, № 10. С. 107 - 111.
27. Прокопьев Е.П. // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66, № 6. С. 1242 - 1245.
28. Schlögl F. // Zs. Phys. 1972. V.253. № 1. P.147-161.
29. Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Металлургия, 1975. С.228-233.
30. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, А.Л.Суворов, Б.Ю.Шарков, А.Г.Залужный, В.И.Графутин, М.А.Козодаев. Особенности технологии изготовления КНИ структур прямым сращиванием пластин кремния и контроля их качества. Препринт ИТЭФ 24 - 00. М., 2000. 20 с.
31. А.Л.Суворов, Ю.А.Чаплыгин, С.П.Тимошенко, В.И.Графутин, С.А.Дьячков, А.Г.Залужный, В.В.Калугин, Е.П.Прокопьев, В.Ф.Реутов, Б.Ю.Шарков. Анализ преимуществ, перспектив применений и технологий производства структур КНИ. Препринт ИТЭФ 27 – 00. М., 2000. 51 с.
32. В.В.Калугин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. О технологии структур кремний на изоляторе. Химическая технология. 2002. №12. С.3-12.
33. Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П. Возможность прямого соединения пластин кремния с использованием химической сборки поверхности методом молекулярного наслаивания // Материаловедение. 1999. №4. С.49-51.
34. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. К вопросу определения энергии связи прямого соединения пластин кремния методом генерации (вскрытия) трещины между поверхностями сращивания. Материаловедение. 2000. №8. С.25-28.
35. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Определения энергии связи прямого соединения пластин кремния методом генерации (вскрытия) трещины между поверхностями

- сращивания (обзор). Сб. “Оборонный комплекс-научно-техническому прогрессу России”. 1999. №3. С.45-49.
36. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Модель фазовых переходов на поверхности пористого кремния по данным метода позитронной аннигиляции. Четвертая международная научная конференции по математическому моделированию. 27 июня - 1 июля 2000. Москва: Изд-во Станкин. 2000. С.37 (Математические модели нелинейных возбуждений, переноса, управления. в конденсированных системах и других средах). Тезисы докладов.
37. Е.П.Прокопьев, А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, С.П.Тимошенко. О когерентном поведении атмосферы дефектов и научных основах синтеза и эксплуатации материалов. Тезисы докладов 3-ей Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем» (ВНКМФНС), Иваново-Плёт, ИГХТУ, 28 мая – 1 июня 2001. С.105,106.
38. Е.П.Прокопьев, А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, С.П.Тимошенко,. О возможных моделях когерентного поведения атмосферы дефектов в полупроводниковых кристаллах. Статьи (Тезисы докладов) на 3-ей Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем» (ВНКМФНС), Иваново-Плёт, ИГХТУ, 28 мая – 1 июня 2001. С.106-111.
39. А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев. О когерентном поведении атмосферы дефектов и научных основах синтеза и эксплуатации материалов (обзор). Abstracts of 3rd International Conference NUCLEAR AND RADIATION PHYSICS (ICNRP '01). 4-7 June 2001. Almaty: Institute of Nuclear Physics, Republic of Kazakstan, 2001. P.193.
40. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.А.Чаплыгин. О возможности синергетического подхода к рассмотрению эволюции свойств материалов, используемых в электронном материаловедении. Материаловедение. 2002. №6. С.17-20.
41. В.З.Петрова, С.П.Тимошенко, Ю.А., Чаплыгин, Е.П.Прокопьев. Возможные синергетические подходы к исследованиям эволюции свойств структур кремний на изоляторе. Известия вузов. Электроника. 2002. № 2. С.44-50.
42. Ю.А.Чаплыгин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Синергетический подход к проблеме производства и эксплуатации структур кремний на диэлектрике. Химическая технология. 2002. №6. С.9-13..
43. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. О возможности синергетического подхода к проблеме окисления структур кремний на изоляторе (структур КНИ). Вторая

Российская школа ученых и молодых специалистов по материаловедению и технологиям получения легированных кристаллов кремния (КРЕМНИЙ, ШКОЛА-2001). 2 июля – 6 июля 2001 г. Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет). Тезисы докладов. М.: МГИСиС. 2001. С.71,72.

44. Ю.А.Чаплыгин, А.Л.Суворов, С.П.Тимошенко, В.З.Петрова, В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. Возможные синергетические подходы к исследованиям эволюции свойств структур кремний на диэлектрике и проблемы их надежности и качества. НАДЕЖНОСТЬ И КАЧЕСТВО. Труды международного симпозиума. Под ред. А.Н.Андреева, В.И.Волчихина, Е.А.Мокрова, А.В.Блинова, Н.К.Юркова, В.А.Трусова. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2001. С.384-389. (об`ем – 481 с., илл. – 274, табл.96, библи. – 817 назв.).
45. А.Л.Суворов, Ю.А.Чаплыгин, В.З.Петрова, С.П.Тимошенко, А.Г.Залужный, В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. Возможный синергетический подход к проблеме окисления структур КНИ. Тезисы доклада на Всероссийской научно-технической конференции “МИКРО- и НАНОЭЛЕКТРОНИКА-2001” (МНЭ-2001) с участием зарубежных ученых. 1-5 октября 2001 г. г. Звенигород. М.: 2001. Р3-41.
46. Е.П.Прокопьев, А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, С.П.Тимошенко. О возможных моделях когерентного поведения атмосферы дефектов в материалах атомной техники (обзор). Оборонный комплекс-научно техническому прогрессу Российской Федерации. 2002. №1. С.3-7.
47. А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. О возможности синергетического подхода к рассмотрению эволюции свойств материалов, используемых в ядерном материаловедении. Оборонный комплекс-научно техническому прогрессу России. 2002. №1. С.8-11.
48. А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Синергетический подход к проблеме окисления технически важных материалов атомной техники. Оборонный комплекс-научно техническому прогрессу России. 2002. №1. С.40-42.
49. А.Л.Суворов, В.П.Бабаев, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев О возможности когерентного поведения атмосферы дефектов в материалах ядерной техники. Препринт ИТЭФ 18 – 01. М., 2001. 10 с.
50. А.Л.Суворов, В.П.Бабаев, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев О возможности когерентного поведения атмосферы дефектов в материалах ядерной техники. ВАНиТ (Саров). 2002. Вып. 1,2. С.220-224.

51. В.И.Графутин, А.Г.Залужный, Е.П.Прокопьев, А.Л.Суворов, С.П.Тимошенко. О синергетическом подходе в проблеме кремния и материалов на основе кремния. Научная сессия МИФИ-2002. Научно-техническая конференция «Научно-инновационное сотрудничество». Сборник научных трудов. Часть 3.. М.: МИФИ, 2002. С.42,43.
52. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Возможность исследования эволюции свойств структур кремний на изоляторе синергетическими методами. Оборонный комплекс-научно-техническому прогрессу России. 2002. №3. С.34-41.
53. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Возможность синергетического подхода к эволюции свойств аморфных пленок SiO₂ в структурах КНИ. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Сборник трудов III Международной конференции. (2-4 июля 2002 года. Санкт-Петербург: ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, 2002) Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2002. С.87,88.
54. E.P.Prokop'ev, V.I.Grafutin, S.P.Timoshenkov. Possible synergetic approach to problem of SOI-structure oxidation and problems of their reliability and quality for sensors, Proc. Int. School-Seminar "Nonequilibrium processes and there applications", Minsk, Belarus, НМТИ, 2002. Pp.12-14.
55. .П.Прокопьев.Возможный синергетический подход к проблеме окисления структур КНИ. Тезисы доклада четвертого международного семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». 3-5 октября 2002. Астрахань, Россия. АГПУ: Астрахань, 2002. С.62.
56. Е.П.Прокопьев.Возможные синергетические эффекты в эволюции свойств структур КНИ. Тезисы доклада четвертого международного семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». 3-5 октября 2002. Астрахань, Россия. АГПУ: Астрахань, 2002. С.74.
57. Е.П.Прокопьев Возможные синергетические эффекты в проблеме окисления кремния в атмосфере влажного кислорода и воздуха. Электроника и информатика-2002. IV Международная научно-техническая конференция. МИЭТ, 19-21 ноября 2002 г. Тезисы докладов. Часть 1. Москва, 2002. С.270, 271.
58. Е.П.Прокопьев .О возможности исследования технологий природных процессов с целью их практического использования (для разработки новых процессов). Abstracts International conference «Organization of Structure in Open Systems». Тезисы докладов шестой международной конференции. Almaty, October, 21-24, 2002. С.85.
59. Е.П.Прокопьев. Возможные синергетические эффекты в эволюции свойств структур КНИ. Abstracts International conference «Organization of Structure in Open

- Systems». Тезисы докладов шестой международной конференции. Almaty, October, 21-24, 2002. С.47-49.
60. Е.П.Прокопьев. Возможный синергетический подход к проблеме окисления структур КНИ. Abstracts International conference «Organization of Structure in Open Systems». Тезисы докладов шестой международной конференции. Almaty, October, 21-24, 2002. С.46-47.
61. Е.П.Прокопьев. Возможные динамические эффекты эффекты в проблеме окисления кремния в атмосфере влажного кислорода и воздуха. . Научная сессия МИФИ-2003. Научно-техническая конференция «Научно-инновационное сотрудничество». Сборник научных трудов. Часть 3.. М.: МИФИ, 2003. С.92-94.
62. Е.Р.Prokop'ev, S.P.Timoshenkov. Possibility of silicon wafers bonding with chemical assembling of surface by molecular layers arrangement method // Materials technology. 1999. №4. P. 49-51.
63. Tong Q.-Y., Gösele U. Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology. Wiley, New York. 1998.
64. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко // Материаловедение. 2001. №1.С.44-52.
65. А.Л.Суворов, В.И.Графутин, А.Г.Залужный, М.А.Козодаев, Е.П.Прокопьев, Б.Ю.Шарков, Ю.А.Чаплыгин, С.П.Тимошенко, В.Ф.Реутов // Атомная энергия. 2001. Т.91. Вып.4. С.255-263.
66. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, А.Л.Суворов, Ю.А.Чаплыгин, В.И.Графутин, А.Г.Залужный // Материаловедение. 2002. №3. С.11-20; №4. С.10-20.
67. Е.П.Прокопьев. Исследование процесса окисления кремния в атмосфере влажного воздуха и кислорода синергетическими методами. Оборонный комплекс-научно техническому прогрессу России. 2002. №4. С.27-32.
68. Е.П.Прокопьев. О синергетическом подходе к проблеме окисления кремния. Материалы докладов на 6-й Международной конференции «Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем» (МК МБХиФНС), Иваново-Плёт, ИГХТУ, 27 мая – 2 июня 2002, Иваново: Издательство ИвГУ, 2002. С.301-304.
69. Е.П.Прокопьев, Д.К.Григорьев. Исследования процессов окисления германия и структур ГНИ в атмосфере влажного воздуха и кислорода синергетическими методами. Петербургский журнал электроники. 2002. №4. С.21-26.
70. Е.П.Светлов-Прокопьев. Возможные синергетические подходы к проблемам современного материаловедения. Материалы 7-й Международной научной конференции «Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем».

(МБХ и ФГС), Москва-Плес, 7-13 сентября 2003. М.: Изд-во «Юнона», 2003. С.109-112.

71. Е.П.Прокопьев. Возможные синергетические подходы к проблемам радиационной физики материалов. Abstracts of 4-th International Conference. NUCLEAR AND RADIATION PHYSICS (ICNRP '03). 15-17 September 2003. Almaty: Institute of Nuclear Physics, Republic of Kazakstan, 2003. С.266.
72. Е.П.Прокопьев. О возможных синергетических подходах к проблемам эволюции свойств материалов и наноматериалов. Сборник докладов 9-ой международной научно-технической конференции «Кибернетика и высокие технологии XXI века». (С&Т-2008), 13-15 мая 2008 г. Воронеж. Секция 4. С.970-982.
<http://www.cht.sakv.ru/cht-2008.htm>