

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

Совет по присуждению ученых степеней по химическим  
наукам при Томском ордена Трудового Красного Знамени  
университете им. В. В. Куйбышева

*На правах рукописи*

С. А. КУТОЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ,  
ОБРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ  
НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ЧИСТЫХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Неорганическая химия — 070)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Томск—1969

### Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор *В. В. Серебренников*,  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Катаев*,  
доктор физико-математических наук, профессор  
*В. А. Соколов*.

Ведущее научно-исследовательское учреждение указано в решении ученого совета по химическим наукам.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании ученого совета или прислать отзывы (в двух экземплярах) по адресу: г. Томск, проспект Ленина, 36, университет, химический факультет.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1969 г.  
Предварительно  
защита назначена на " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1969 г.

*С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.*

Ученый секретарь совета,  
кандидат химических наук

**И. Г. КАМАЕВА**

MH00191

Заказ 190. Тираж 250. 1969 г.

### ВВЕДЕНИЕ

Успехи, достигнутые в области электронной, вычислительной техники и связи в значительной степени обусловлены успехами применения новых и использования известных неорганических материалов, обладающих полупроводниковыми, диэлектрическими, сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами.

Использование определенных физико-химических свойств вещества в элементах электроники связано, например, с процессами хранения или передачей информационно-логического сигнала, имеющего электрическое, магнитное или оптическое содержание.

Тем самым изменение физико-химических свойств вещества в процессе его получения и последующих видах его технологической обработки (геиэзиса) может приводить к существенному изменению характеристик элементов приборов, изготавливаемых на его основе.

В связи с этим представлялось целесообразным на примере некоторых классов неорганических материалов экспериментально и теоретически проследить значимость физико-химических исследований для получения и применения неорганических материалов с учетом особенностей их технологической обработки (газовая среда, вакуумное, катодное, плазменное распыление, действие взрыва и импульсного сжатия). Зачастую сами по себе указанные методы обработки представляют новые технологические способы для получения надежных неорганических элементов электроники в том виде, в каком они используются в радиотехнических системах, т. е. в виде емкостей, резисторов (сопротивлений), диодных матриц, транзисторов и т. п. Тем самым специальные комплексные

способы обработки неорганических материалов приближают процесс получения материала к процессу использования необходимой физико-химической функции соединений в элементах электроники.

Общность электронного и кристаллохимического строения В—О и В—N групп атомов в химически чистых соединениях, обладающих решеткой перовскита, ильменита, колумбита на примере металлатных соединений и тугоплавких соединений типа нитридов, обладающих решеткой каменной соли, вюрцита, алмаза, позволило проследить механизм и кинетику получения материалов данного типа, изучить физико-химические свойства, динамику и химическую связь в кристаллической решетке этих соединений в зависимости от условий получения и обработки указанных материалов. Путем специальных экспериментальных и теоретических исследований оценена возможность применения этих материалов и показана роль векторно-броуновских форм энергии в процессе применения физико-химических свойств исследуемых материалов.

Реферлируемая работа содержит 283 страницы машинописного текста, 73 иллюстрации, 51 таблицу и список литературы, включающий 316 источников. Она состоит из 6 нижеследующих глав.

## ГЛАВА I

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЧИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В разделе об особенностях строения соединений исследуемого типа особое внимание обращается на кристаллохимическое строение исследуемых соединений, образование стабильных электронных конфигураций в которых оказывает существенное влияние на формирование свойств химических элементов и соединений, молекулярную симметрию и реакционную способность твердых веществ.

Одним из основных моментов реакции, протекающей в смеси твердых веществ, является перестройка кристаллической решетки в ограниченном участке исходной фазы, которая при этом становится кристаллическим зародышем — фазой продукта реакции. Тем самым кристаллографические факторы играют существенную роль в формировании зародышей новой фазы при твердофазных химических реакциях и тем более ока-

зывают значительное влияние на изменение электрофизических свойств продукта реакции.

Анализ особенностей кристаллохимического строения соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов, где В = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si и др., показывает, что В-атомы металла обладают электронной конфигурацией типа  $d^2sp^3$  и  $d^2sp$ , распространение которых на структуру кристалла приводит к образованию соединений, обладающих высокой симметрией кристаллической решетки. Такими соединениями являются, например, металлатные соединения типа  $A_x^m B_y^n \Gamma_{\frac{mx+ny}{2}}^s$  (где

A — щелочной, щелочноземельный, редкоземельный и др. металлы,  $\Gamma$  — кислород, углерод, галоген или халькоген и т. п., m, n, s — валентности атомов элемента, x, y — число атомов каждого элемента) и соединения типа нитридов  $B_xN$ , где В = Ti, Zr, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si и др.

Обращается внимание на существенную роль, которую играет незаполненная d-зона в соединениях исследуемого типа на реакционную способность исходных веществ, продуктов реакции получаемых неорганических материалов и физические свойства этих материалов.

В разделе 2 приведены экспериментальные результаты исследования механизма термического синтеза соединений типа  $A_2BO_3$ ,  $ABO_3$ ,  $AB_2O_6$  и др. в смеси твердых веществ при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Раздел посвящен выяснению роли молекулярной симметрии исходных материалов и роли электронных оболочек атомов, ионных комплексов, изменения зонной структуры продуктов реакции в процессе синтеза в смеси твердых веществ.

Описана методика изучения механизма синтеза соединений данного типа квалификационной чистоты в температурном интервале  $550\text{—}900^\circ\text{C}$ , заключающаяся в использовании прерывного метода изучения кинетики реакций в смеси твердых веществ. Осуществлялся химический и химический фазовый анализ продуктов реакции, основанный на плохой растворимости безводных соединений типа  $ABO_3$  и  $AB_2O_6$  в 0,1n растворе HCl. Содержание щелочных металлов определялось пламеннофотометрическим методом, двухвалентных металлов комплексометрическим, а кислотных окислов весовым методом анализа с точностью 0,5—1,0% отн. Физико-химическое исследование механизма синтеза состояло в применении методов рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа. Использование ЭВМ М 220 позволяло проводить при необходимости

полный структурный анализ исследуемых образцов. А использование ИК и УФ спектрофотометрических методов анализа позволяло идентифицировать молекулярные и электронные процессы, которые имеют место в энергетическом интервале 5,6—0,05 эв при протекании реакций в смеси твердых веществ. Определялись пикнометрические значения плотности и исследовалась зависимость изменения пикнометрической плотности материала от условий термического синтеза и особенностей отжига в различных газовых средах.

Проведенный комплекс изучения количественного синтеза металлных соединений (например, метаниобатов, метатанталатов, метатитанатов, метацирконатов одно- и двухвалентных металлов из карбонатов металлов и окислов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) позволил вскрыть особенности механизма синтеза соединений, обладающих d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-электронной конфигурацией переходного металла в связях В—О-групп атомов. Было установлено, что основные стадии механизма синтеза металлных соединений включают:

1. Образование свободных носителей (электронов, дырок, ионов, ионных комплексов) при разложении карбонатов.

2. Взаимодействие свободных носителей с кислотными окислами с образованием химически активных ионных комплексов октаэдров и тетраэдров типа VO<sub>6</sub> или VO<sub>4</sub>, имитирующих электронную конфигурацию компонентов материнской фазы.

3. Взаимодействие ионов одно-, двухвалентного металла с активными октаэдрами или тетраэдрами VO<sub>6</sub>, VO<sub>4</sub> с образованием неупорядоченных по структуре зародышей продукта реакции, имитирующих структуру материнской фазы.

4. Образование и рост фазы продукта реакции в объеме за счет стадии:

- а) переноса свободных носителей тока через слой продукта реакции путем не прямых переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости;
- б) трансляции (диффузии) ионов катионной подъячейки в кристаллической решетке продукта реакции.

Изучение механизма синтеза соединений типа A<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, ABO<sub>3</sub>, AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> позволило высказать предположения о временном различии между процессом образования зародышей и макрофазы продукта реакции, о погружении топокинетической стадии в диффузионную область кинетики (псевдотопокинетический механизм) синтеза материала и рассмотреть процесс имитации продуктом реакции геометрических особенностей строения материнской фазы как результат сохранения

электронных конфигураций В-атомами продукта реакции особенностей электронного строения материнской фазы.

Разделы 3, 4 данной главы посвящены теории имитации продуктом реакции элементов структуры материнской фазы и теоретическим основам количественного синтеза неорганических соединений в смеси твердых веществ.

Теория имитации продуктом реакции элементов структуры материнской фазы касается вывода теоретических условий процесса имитации, наблюдаемого при изучении механизма синтеза металлных соединений. Теоретический расчет проведен в рамках уравнений дифференциальной геометрии. Основной признак роста продукта реакции — сохранение подобия структуры материнской фазы в процессе роста, образование дефектов рассматриваются в теории как следствие нестационарной метрики. Показано, что скорость роста в заданном направлении пропорциональна начальному расстоянию между точками структуры, а образование дефектов является необходимым условием роста структуры с сохранением ее подобия.

Рассмотрение особенностей механизма синтеза металлных соединений и теоретических условий имитации продуктом реакции элементов структуры материнской фазы позволило впервые разработать теоретические основы кинетики и динамики количественного синтеза соединений исследуемого типа, распространив выведенное уравнение кинетики (1) на синтез таких соединений как нитриды лития, галлия, окись-закись свинца, получение пятиокси ванадия из ванадата аммония и смешанных политанталониобатов одно- и двухвалентных металлов. Показано, что существующие уравнения кинетики не являются достаточно пригодными для описания синтеза соединений исследуемого типа (расхождение с экспериментальными результатами до 20% абс. ошибки), так как не учитывают полностью специфику (псевдотопокинетику) механизма синтеза получаемых материалов

$$kt = - \frac{1}{\alpha^2 - m} \ln \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — степень превращения исходных компонентов в продукт реакции,  $k$  — константа скорости,  $t$  — время (мин),  $m$  — фактор гетерогенности, равный 1 для топокинетических процессов и близкий к нулю для диффузионных.

В результате экспериментальных исследований показано, что фактор гетерогенности ( $m$ ) является геометрическим фак-

тором и определяется особенностями роста фазы продукта реакции. Существование временного различия в кинетике роста фазы продукта реакции и разложения фазы карбоната (табл. 1) типично для всех соединений металлатного типа, если синтез этих продуктов осуществляется в присутствии акцепторного газа, например, кислорода. В то время как в вакууме, токе азота кинетика процесса разложения карбоната и образование продукта реакции идентичны, а значения кажущейся энергии активации этих стадий процесса равны между собой.

Таблица 1

Влияние газовой среды на кинетические характеристики синтеза метатитаната лития

Газовая среда	Стадия процесса	Кажущаяся энергия активации $E_a$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Логарифм предэксп. члена, $\lg A$ , $\text{сек}^{-1}$	Размерность активации, $n$	Фактор $m$	$\frac{E_a}{n \lg A}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{ккал}}$
Воздух	Разложение карбоната	33,2	8,0	2	0,90	2,08
	Связывание двуокиси титана	63,0	15,0	2	0,65	2,08
Азот	Разложение карбоната	20,0	5,0	2	0,95	2,00
	Связывание двуокиси титана	20,0	5,0	2	0,95	2,00
Вакуум 0,5—1 мм рт. ст.	Разложение карбоната	20,0	5,0	2	0,95	2,00
	Связывание двуокиси титана	20,0	5,0	2	0,95	2,00

Расчет кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциального члена ( $A$ ) для процессов количественного получения исследуемых типов соединений (табл. 2) показывает, что значения  $E_a$  лежат в пределах 15—40 ккал/моль, а значения логарифмов предэкспоненциальных членов невелики и не достигают, преимущественно, значений величин предэкспоненциальных членов, даваемых теорией опережающего комплекса  $\sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Наблюдаемый компенсационный эффект для широкого круга синтезируемых соединений позволяет рас-

считать данные процессы как активационные с линейной ( $n=1$ ) или поверхностной активацией ( $n=2$ ). Отмечается, что отношение  $E_a/n \cdot \lg A$  для рассматриваемых процессов имеет тот же порядок, что и для мономолекулярных процессов.

Таблица 2

Кажущаяся энергия активации ( $E_a$ ) и частотные члены ( $A \text{ сек}^{-1}$ ) процессов синтеза неорганических материалов

Газовая среда	Соединение	Фактор $m$	$E_a$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\lg A$ , $\text{сек}^{-1}$	Размерность активации $n$	$\frac{E_a}{n \cdot \lg A}$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{ккал}}$	
В вакууме (ост. давл. 1 мм рт. ст.) или азоте	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	0,96	20,0	5,0	2	2,00	
	$\text{Na}_2\text{TiO}_3$	0,96	19,0	9,5	1	2,00	
	$\text{K}_2\text{TiO}_3$	0,96	17,5	8,6	1	2,04	
	$\text{Rb}_2\text{TiO}_3$	0,96	16,5	9,0	1	1,83	
	$\text{LiTaO}_3$	0,98	30,0	7,5	2	2,00	
	$\text{KTaO}_3$	0,98	16,1	8,0	1	2,00	
	$\text{RbTaO}_3$	0,98	15,5	8,1	1	1,91	
	$\text{CsTaO}_3$	0,98	15,0	7,85	1	1,91	
	$\text{MgNb}_2\text{O}_6$	0,96	30,0	8,0	2	1,88	
	$\text{CaNb}_2\text{O}_6$	0,96	35,0	9,4	2	1,88	
	$\text{CdNb}_2\text{O}_6$	0,96	40,2	10,0	2	2,01	
	$\text{MgTa}_2\text{O}_6$	0,96	33,3	8,3	2	2,01	
	$\text{CaTa}_2\text{O}_6$	0,96	37,3	9,4	2	1,98	
	$\text{CdTa}_2\text{O}_6$	0,96	42,4	11,0	2	1,92	
	$\text{NH}_3$	$\text{BaTiO}_3$	0,98	15,5	7,7	1	2,02
		$\text{BaZrO}_3$	0,98	20,6	9,8	1	2,10
$\text{Li}_3\text{N}$		1,0	19,4	9,5	1	2,04	
$\text{GaN}$		0,16	40,3	10,0	2	2,01	
$\text{O}_2$	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	0,30	36,0	10,0	2	1,80	

Объяснение существованию значений предэкспоненциальных членов отличных от значений, даваемых теорией опережающего комплекса и их вычисление, представлено в следующем разделе данной главы в рамках гипотезы многовременности в квантовых системах химической кинетики, сопоставляющей возбужденным атомам не только энергетические и пространственно-конфигурационные интервалы, как это делается в теории опережающего комплекса, но и временные интервалы, обусловленные, например, собственным (колебательным) временем частицы. Это позволяет рассматривать характер исследуемых процессов синтеза соединений как «медленные мономолекулярные реакции».

В разделе «Физико-химические свойства и области применения соединений исследуемого типа» излагаются результаты идентификации физико-химических свойств металлатных со-

единений, содержащих В—О группы атомов, методом рентгенографии, термографии, рефрактометрии, ИК спектроскопии и т. д. Показано, что исследуемые типы соединений являются высокосимметричными и обладают, преимущественно, кубической тетрагональной или орторомбической структурой. Большая доля ионной поляризации, имеющая место при комнатной температуре, обуславливает высокие значения диэлектрической постоянной у соединений этого типа особенно на радиотехнических и электротехнических частотах. Возможность регулирования ионной поляризации под действием электрического поля позволяет считать данные материалы пригодными для использования в качестве электрооптических модуляторов. Показано, что для металлатных соединений, например метаниобатов щелочных металлов, показатели преломления изменяются симбатно с изменением валентной полосы поглощения ионов  $\text{VO}_3^-$  (табл. 3).

Таблица 3

Сопоставление среднего значения показателя преломления для некоторых соединений типа  $\text{ABO}_3$  с ИК спектроскопическими характеристиками

Соединение	Показатель преломления $n_{\text{ср}}$	Валентная полоса поглощения иона $\text{VO}_3^-$ , $\text{см}^{-1}$	Полуширина валентной полосы поглощения иона $\text{VO}_3^-$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$	2,08	650	370
$\text{NaNbO}_3$	2,21	675	—
$\text{KNbO}_3$	2,17	660	375
$\text{RbNbO}_3$	1,995	630	265
$\text{CsNbO}_3$	2,01	625	280

Сравнительный анализ свойств металлатных соединений позволяет сделать вывод о том, что между физико-химическими величинами данных соединений возможно установление зависимости свойств от характера поляризации. Изменение характера поляризации возможно или путем внешнего воздействия на уже синтезированное соединение (облучение, действие высокого давления, термическая обработка и т. п.), или путем создания в процессе синтеза структуры с определенной величиной и характером поляризации. То есть, способ синтеза является методом получения металлатного соединения с заданным набором свойств. Исследуемые типы материалов являются перспективными в качестве высокотемпературных

полупроводников, люминофоров, катализаторов, используются с успехом для изготовления флюсов, керамики, в качестве волокнистых материалов, для изготовления электрокерамики, элементов микроэлектроники, оптоэлектроники и т. д.

В качестве практического приложения в следующем разделе главы показано, что изучение условий синтеза (механизма, кинетики) и свойств неорганических материалов данного типа позволило разработать и внедрить ТУ на технологию получения более 30 неорганических материалов металлатного типа. Эти исследования послужили базой для дальнейшего изучения химической динамики кристаллической решетки, химической связи и свойств неорганических материалов, содержащих В—О и В—N группы атомов.

## ГЛАВА II

### ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В первом разделе главы приведены результаты исследований динамики кристаллической решетки чистых неорганических соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов, полученные рентгеноструктурным методом. Обработка результатов проводилась на ЭВМ М-220.

Был осуществлен расчет среднеквадратичных динамических смещений  $\bar{U}_{\text{дин}}^2$  как функции отношения  $\Theta_D/T$  (рис. 1),

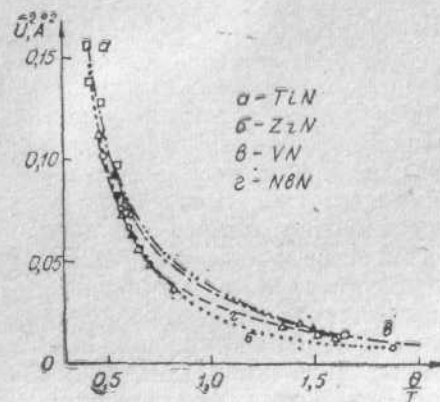


Рис. 1 Изменение среднеквадратичных динамических смещений  $\bar{U}_{\text{дин}}^2$  кристаллических решеток (структур NaCl) соединений как функции  $\Theta_D/T$

где  $\Theta_D$  — характеристическая температура) и величины энтропии кристаллической решетки соединения как функции отношения величин температурного множителя ( $M$ ) и  $\text{Sin}^2\nu/\lambda^2$  (рис. 2). Введение подобной меры определяет величину неупорядоченности смещения атомов в различных областях кристаллической решетки соединения в зависимости от ее теплового возбуждения и структуры исследуемого материала.

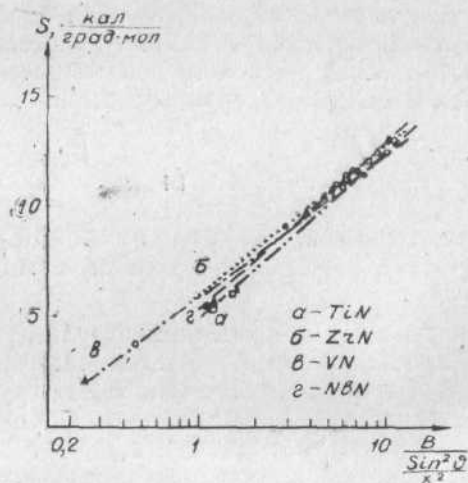


Рис. 2. Изменение энтропии кристаллической решетки неорганических соединений как функции теплового множителя и симметрии решетки

Экспериментальное исследование динамики кристаллических решеток чистых неорганических соединений позволяет обнаружить симбатное изменение среднеквадратичных динамических смещений соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов. Чем больше атомный вес В-атомов в кристаллической решетке соединения, тем, преимущественно, меньше абсолютное значение максимального среднеквадратичного динамического смещения атомов в соединении. С уменьшением симметрии кристаллической решетки соединения происходит увеличение процесса броунизации атомов в кристаллической решетке соединения, сопровождающееся образованием областей с различной степенью упорядоченности,

Анализ динамики кристаллической решетки позволяет предложить и обосновать электродуговой способ синтеза материалов, содержащих В—N и В—О группы атомов, рассчитать характеристическую температуру, энтропию, температуру начала диссоциации исследуемых соединений (табл. 4).

Таблица 4

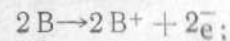
Сопоставление теоретических физико-химических характеристик с экспериментальными для материалов, содержащих В—N группы атомов

Соединение	Энтропия в э. е.		Характеристическая температура $\Theta_D$ °K
	$S_{CP}$ из рентгеновских данных	$S_{298}$ из термохимических данных	
GaN	11,3	11,0	535
TaN	12,1	12,4	238
TiN	9,4	8,0	650
ZrN	9,6	9,3	720
VN	8,5	10,0	1002
NbN	9,3	10,5	149

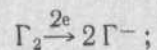
Исследовано изменение энтропии кристаллов, обладающих В—N и В—О группами атомов, как функции теплового множителя и симметрии кристаллической решетки, обусловленное существованием областей флюктуаций атомов в кристаллической решетке соединения с различной степенью упорядоченности. Существование такого «энтропийного отклонения» от значения энтропии кристалла, получаемой из термохимических данных или путем усреднения расчетной энтропии, объясняется нестационарностью флюктуаций атомов кристаллической решетки соединения.

Сопоставление результатов исследования динамики кристаллической решетки соединений с кристаллохимическими исследованиями этих соединений позволило высказать соображения относительно области применимости кристаллохимических критериев для оценки химической связи в соединениях, например, типа нитридов. Тем не менее показано, что кристаллохимические критерии, например, значения межатомных расстояний при данном координационном числе, позволяют справедливо описать механизм получения соединений, содержащих В—Г группы атомов в плазме электрической дуги:

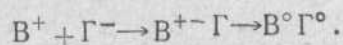
а) ионизацию атомов металла



б) ионизацию атомов газа



в) образование соединения, обладающего связью В—Г



С целью комплексного изучения типа химической связи исследуемых групп соединений был предпринят расчет химической связи в соединениях, обладающих высокосимметричной структурой (алмаза, каменной соли, вюрцита), в рамках зонной теории путем решения волновых уравнений самосогласованного поля. Расчет был выполнен с применением ЭВМ М-220 (раздел 2) и позволил найти функциональную зависимость энергии  $E_n(K)$  от волнового вектора  $K$ , определяемую решением уравнения Шредингера.

Построенные карты распределения электронных уровней атомов в кристаллических решетках неорганических соединений (рис. 3) дают информацию об общем виде зон  $E_n(K)$ , локализации экстремальных точек в пределах зоны Бриллюэна и о вырождении энергетических зон. Точки пересечения электронных уровней разных атомов позволяют судить об энергетических условиях обобществления электронов В—N атомов и тем самым о химическом взаимодействии между ними.

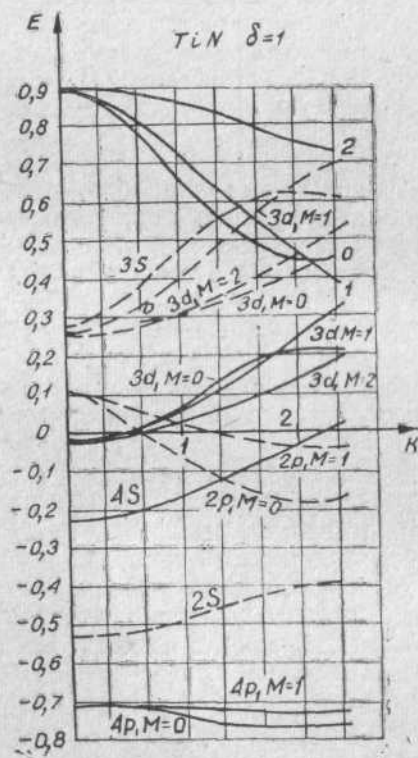


Рис. 3. Электронный спектр нитрида титана,  $0,1E = 2,72 \text{ эВ}$

Для нитридов переходных металлов со структурой типа NaCl характерно увеличение заполнения (отрицательная область значений энергии)  $d$ -электронных уровней по мере роста порядкового номера атома переходного металла. По мере роста величины  $K$  происходит освобождение (положительные значения энергии)  $d$ -электронных уровней атомов титана, ванадия, циркония, ниобия, чем и объясняется металлическая проводимость нитридов этого типа, в то время как у нитридов алюминия, галлия и кремния наблюдается заполнение  $d$ -уровней с ростом  $K$ . Соединения данного типа обладают много меньшей проводимостью. Путем анализа электронных спектров материалов, обладающих В—N группами атомов, установлено существование в соединениях данного типа  $d^2sp^3$ - и  $d^2sp$ -гибридизаций. Построенные карты распределения электронных уровней атомов в кристаллической решетке исследуемых соединений дают возможность оценить энергетическое состояние электронных уровней атомов в различных точках  $K$  импульсного пространства, что не позволя-

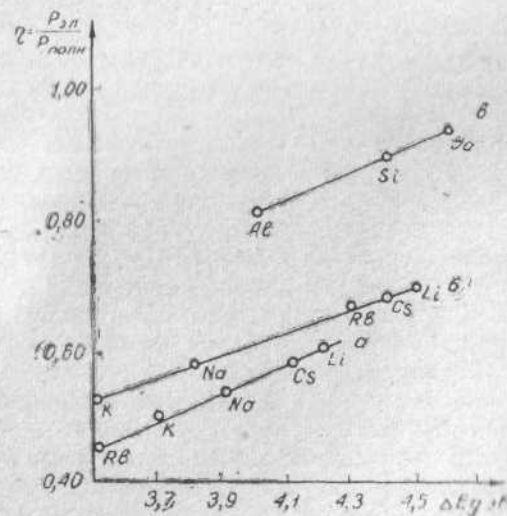


Рис. 4. Изменение упорядоченной поляризации ( $\eta$ ) и ширины запрещенной зоны соединений, обладающих В—О и В—N связями:  
а —  $A_2TiO_3$ ; б —  $ANbO_3$ ; в —  $B_4N$



ют сделать теории, объясняющие химическое строение нитридов данного типа. На основании анализа электронных спектров атомов в соединениях сделан вывод о возможном перераспределении электронных уровней атомов при некоторых видах обработки (термическая обработка, давление и т. д.).

Использование различных критериев химической связи: межатомное расстояние, рефракция, упорядоченная поляризация, ширина запрещенной зоны, величина эффективных зарядов на атомах, электронные спектры атомов соединений — дает возможность однозначно показать существенную роль ковалентного характера химической связи в соединениях с В—О и В—N группами атомов.

Введенное понятие величины упорядоченной электронной поляризации  $\eta$  (отношение электронной поляризации к полной поляризации соединения) изменяется симбатно изменению величины ширины запрещенной зоны и симметрии кристаллической решетки соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов (рис. 4).

### ГЛАВА III

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЧИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В главе рассматриваются некоторые основные технологические способы обработки неорганических соединений, использованные в данной работе. Раздел первый посвящен анализу качества исходных реактивов и материалов.

Раздел второй, третий и четвертый посвящены изложению методик обработки неорганических материалов таких как: термический синтез неорганических материалов в различных газовых средах, обработка материалов плазменным, вакуум-термическим, катодным распылением и импульсным сжатием с помощью пневматической пушки или взрывчатых веществ. Подробно описаны методические особенности исследуемых видов обработки неорганических материалов и их технические возможности.

В разделе 5 анализируются используемые методы изучения электрофизических свойств поликристаллических порошков, пленок, монокристаллов исследуемых материалов. Особое внимание уделяется надежности конструкций ячеек для измерения электрофизических свойств материалов, омичности контактов, воспроизводимости получаемых результатов.

Описаны установки для измерения удельного сопротивления на постоянном и переменном токе с температурой, диэлектрической постоянной, тангенса угла диэлектрических потерь, пробивного напряжения, снятия вольт-амперных характеристик, проведения холловских измерений.

### ГЛАВА IV

#### ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Глава посвящена изучению влияния способа обработки на изменение структуры и свойств металлных соединений, содержащих В—О группы атомов, нитридов, содержащих В—N группы атомов и материалов, близких по своей структуре к исследуемым соединениям или представляющих интерес в качестве модели для изучения влияния способа обработки на неорганические материалы.

Раздел I посвящен изучению влияния газовой среды на структуру и свойства соединений металлного типа. Анализируется степень изученности влияния газовых сред на механизм и кинетику синтеза образования соединений данного типа.

Изменение механизма синтеза металлных соединений в различных газовых средах связано с существованием двух макростадий образования металлного соединения:

- а) разложением карбоната с образованием окиси;
- б) связыванием кислотного окисла окислом одно- и двухвалентного металла.

Установлено, что роль кислородсодержащей среды в процессе синтеза металлных соединений сводится к хемосорбции кислорода границей раздела фаз реагирующих компонентов шихты, мешающей стадии активации свободными носителями октаэдров продукта реакции и процессу связывания кислотного окисла. Роль восстановительной газовой среды (аммиака) в процессе получения металлных соединений бария сводится к образованию металлных соединений с дефектной структурой анионной подъячейки относительно кислорода. Роль инертных газов (аргона, гелия) в процессе синтеза металлных соединений сводится к некоторому увеличению скорости разложения карбонатов одно- и двухвалентных металлов, но не сопровождается изменением фактора гетерогенности и энергии активации стадии связывания кислот-

ного окисла в соединение. Синтез металлных соединений в присутствии различных газовых сред сопровождается участием газовой среды в элементарных актах распада карбоната одно- и двухвалентного металла и процессе связывания кислотного окисла окислами одно- и двухвалентного металла с образованием соединения металлного типа. Газовая среда оказывает влияние на скорость процесса через участие в электронных стадиях разложения исходного продукта реакции и образования конечного продукта реакции путем изменения концентрации носителей и фактора гетерогенности в процессе синтеза соединения.

Значения фактора гетерогенности для обеих макростадий процесса синтеза металлных соединений близки между собой только при синтезе в вакууме и азоте, сильно различаются в кислородсодержащей среде, а инертной атмосфере характеризуются лишь ускорением стадии разложения карбоната металла, но процесс связывания кислотного окисла протекает при значениях  $m=0,6-0,7$ . В аммиаке фактор гетерогенности близок к единице для обеих макростадий процесса синтеза соединений, но для образования металлного соединения стехиометрического состава в этом случае требуется дополнительно еще стадия отжига в кислородсодержащей среде.

Таким образом, только в вакууме и азоте процесс синтеза металлных соединений, зарождение и рост поликристаллической фазы продукта реакции осуществляется в момент разложения карбоната металла и образования активной окиси. Тем самым изменяются условия кристаллизации продукта реакции по сравнению с условиями кристаллизации металлных соединений в других газовых средах и имеет место стадия имитации продуктом реакции элементов структуры материнской фазы.

В результате данных условий роста фазы продукта реакции наблюдается ряд особенностей в дисперсности, кристаллической структуре и физико-химических свойствах металлных соединений, синтезируемых в вакууме и азоте. Из полученных данных следует, что газовая среда при спекании может оказывать влияние на структурные превращения вещества, или его физико-химические константы, или с одновременным изменением последних. Возможны случаи, когда газовая среда при неизменной структуре вещества может существенно изменить его пикнометрическую плотность и показатель преломления. Объяснение этих особенностей следует искать в значительных величинах поляризации, которыми об-

ладают данные группы соединений. Большие значения поляризации металлных соединений являются результатом существенных деформаций в связях В—О групп атомов, что приводит к изменению кристаллохимических и физико-химических свойств соединений и потому сказывается на изменении электрофизических характеристик материалов.

Так, например, ток вольт-амперных характеристик для металлных соединений изменяется нелинейно (рис. 5) с ростом величины электронной поляризации материалов:  $I \approx P_{эл.}^{2,3}$ ,

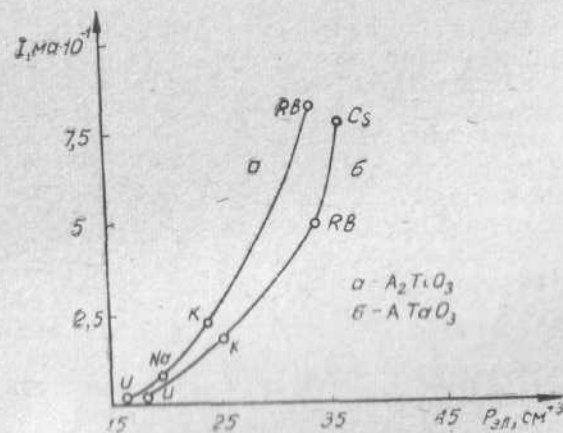


Рис. 5. Изменение тока ( $I$ ) вольт-амперных характеристик ( $U=0,5$  в) металлных соединений, синтезированных в вакууме, от величины их электронной поляризации

т. е. изменяется пропорционально поляризации поверхности катионной подъячейки и обратно пропорционально ее объему. Рост электронной поляризации катионной подъячейки от лития к цезию, например, в металлных соединениях  $ANbO_3$  и  $ATaO_3$  сопровождается смещением (рис. 6) в ИК спектре полос поглощения анионной подъячейки в длинноволновую область. То-есть, с увеличением электронной поляризации катионной подъячейки деформация анионной подъячейки увеличивается. В силу существенной деформации (дисперсии) октаэдрического строения связи В—О в ИК области спектра, частота обменного взаимодействия, равная  $10^{-2}+$

$\pm 10^3 \text{ сек}^{-1}$ , наблюдается в низкочастотной области радиодиапазона и связывается с октаэдро-тетраэдрическим превращением связи В—О и поляризацией слабосвязанных ионов в металлных соединениях. Существование низкочастотной дисперсии диэлектрической постоянной в металлных соединениях позволяло надеяться на возможность использования этих материалов в качестве эффективных нелинейных емкостей для микросхем радиодиапазона.

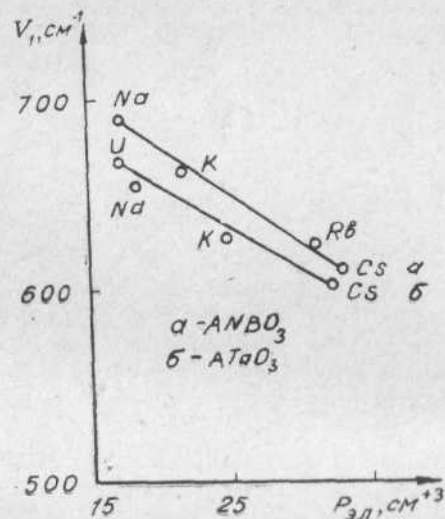


Рис. 6. Смещение полос поглощения анионной подъячейки металлных соединений с ростом величины электрической поляризации

образования материалов данного типа, изменение структуры в процессе способа распыления и роль высокой скорости распыления ( $10^7 \text{ град/сек}$ ) и градиента температуры ( $8 \cdot 10^6 \text{ град/см}$ ) на различных расстояниях от источника распыления и типа подложки. Показано, что быстрое удаление материала из зоны распыления приводит к возникновению поликристаллических фаз материалов практически стехиометрического состава, образование которых подчиняется закону кратных отношений. С уменьшением расстояния от источника распыления материала до момента его кристаллизации воз-

можно получение аморфных, текстурированных и поликристаллических образований распыляемых материалов, возникновение которых зависит также и от типа подложки.

Изучены особенности вакуум-термического и катодного распыления соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов на различные типы подложек (аморфная, монокристаллическая) при различных скоростях напыления материалов ( $10\text{--}180 \text{ \AA/мин}$ ), идентифицированы физико-химические и электрофизические свойства получаемых пленок и показано, что, несмотря на безусловное влияние способа обработки на электрофизические и структурные свойства материалов, можно подыскать такие условия получения электрофизических элементов на основе неорганических материалов, в которых бы основные физико-химические свойства системы сохранились.

Вакуум-термическим способом при большой скорости напыления ( $160 \text{ \AA/мин}$ ) были получены поликристаллические пленки нитрида кремния на кремнии, в то время как методом катодного распыления (скорость напыления  $10 \text{ \AA/мин}$ ) получалась аморфная пленка нитрида кремния. Из полученных данных следует (табл. 5), что элементы, получаемые путем вакуумного напыления, позволяют изготавливать тонкопленоч-

можно получение аморфных, текстурированных и поликристаллических образований распыляемых материалов, возникновение которых зависит также и от типа подложки.

Изучены особенности вакуум-термического и катодного распыления соединений, содержащих В—О и В—N группы атомов на различные типы подложек (аморфная, монокристаллическая) при различных скоростях напыления материалов ( $10\text{--}180 \text{ \AA/мин}$ ), идентифицированы физико-химические и электрофизические свойства получаемых пленок и показано, что, несмотря на безусловное влияние способа обработки на электрофизические и структурные свойства материалов, можно подыскать такие условия получения электрофизических элементов на основе неорганических материалов, в которых бы основные физико-химические свойства системы сохранились.

Вакуум-термическим способом при большой скорости напыления ( $160 \text{ \AA/мин}$ ) были получены поликристаллические пленки нитрида кремния на кремнии, в то время как методом катодного распыления (скорость напыления  $10 \text{ \AA/мин}$ ) получалась аморфная пленка нитрида кремния. Из полученных данных следует (табл. 5), что элементы, получаемые путем вакуумного напыления, позволяют изготавливать тонкопленоч-

Таблица 5

Электрофизические свойства элементов (площадь  $3,14 \text{ мм}^2$ ), получаемых на основе пленок нитрида кремния

Характеристика	Метод вакуумного напыления	Метод катодного напыления
Толщина пленки диэлектрика, $\text{ \AA}$	1600	1600
Скорость напыления $\text{ \AA/мин}$	120	10,7
Температура испарителя, $^{\circ}\text{C}$	2000	—
Отношение напряженности электрического поля к давлению в разряженном промежутке $\frac{\text{в/см}}{\text{мм рт. ст.}}$	—	$348 \cdot 10^3$
Прямой ток, $\text{ма}$ при 7 в	60	—
Обратный ток, $\text{мкв}$ при 15 в	2	—
Пробивное напряжение на обратной ветви, в	100	—
Удельное сопротивление $\text{ом}\cdot\text{см}$	—	$10^{14} - 10^{15}$
Плотность поверхностных состояний, $\text{см}^{-2}$	—	$1 \cdot 10^{12}$

ные диодные структуры, в то время как методом катодного распыления удается создать емкостные элементы на полупроводнике.

Исследование изменения формы края полосы поглощения системы нитрид кремния — кремний в зависимости от способа напыления нитрида позволило полагать, что изменение формы края полосы поглощения связано с возникновением напряжений в кристаллических пленках нитридов, получаемых вакуум-термическим методом транспорта на подложку. Возникновение напряжений в тонких слоях может достигать нескольких десятков кбар и поэтому изучение изменения электронных уровней атомов в материалах, содержащих В—N группы атомов, представляло специальную задачу и было исследовано в следующем разделе работы.

В разделе 3 данной главы рассмотрено влияние импульсного сжатия на свойства неорганических материалов и дана теоретическая интерпретация получаемым результатам. Нижний предел используемых давлений, которым подвергались исследуемые материалы, составляет 120 кбар. Исследование прочности химических соединений типа  $ABO_3$  показало, что вещества, энтальпия разложения которых на окислы больше 50 ккал/моль упрочняются, а в случае соединений с энтальпией разложения менее 50 ккал/моль в соединениях такого типа происходит образование дефектов или идет разложение материала на окислы. Проведенный комплекс исследований, включающий ИК, УФ спектроскопическое, кинетическое изучение остаточных явлений в материалах типа  $ABO_3$  после импульсного сжатия позволил установить:

1. Уменьшение плотности исследуемых материалов и увеличение их диэлектрической проницаемости. После переплавления материалов эти свойства практически возвращаются к исходному состоянию.

2. После импульсного сжатия материалы приобретают щелочную реакцию, причем при отжиге щелочность исчезает только у некоторых материалов.

3. В УФ и ИК спектрах материалов после динамического сжатия обнаруживаются термические и радиационные эффекты, причем последние тождественны тем, которые получаются при рентгеновском облучении материала.

Объяснение наблюдаемых фактов дано с помощью предположения о переносе заряда от аниона к катиону щелочного металла, происходящего в момент наибольшего динамического сжатия вещества.

Обнаруженное явление подробно изучено на элементарных полупроводниках и полупроводниковых соединениях с алмазоподобной структурой (кремний, германий, теллур, соединения  $A^{III}B^V$ ) путем комплексного рентгенографического, электронографического, спектроскопического и электрофизических методов исследования моно-, поликристаллических и пленочных аморфных образцов, получаемых до и после импульсного сжатия.

Полученные экспериментальные результаты и теоретические расчеты (рис. 7) приводят к утверждению об изменении

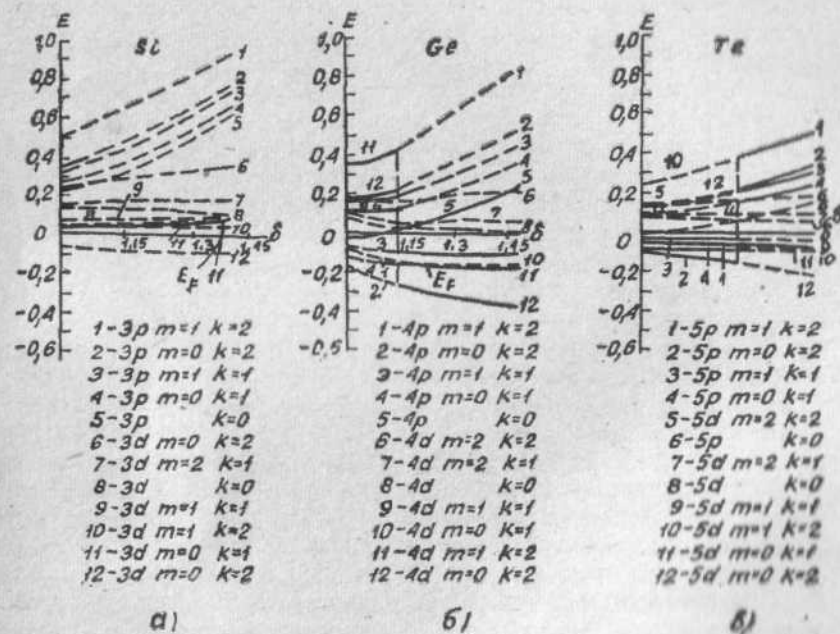


Рис. 7. Энергетические уровни электронов в кремнии (а), германии (б) и теллуре (в) в зависимости от степени сжатия в точках К пространства

электронной структуры и заселенности уровней отдельных атомов. После импульсного сжатия (микро-, миллисекунды) отдельные атомы исследуемых материалов сохраняют электронную структуру, имеющую место в момент сжатия (замороженное состояние). Импульсное сжатие позволяет полу-

чать в неорганических материалах состояния, сопровождающиеся внутренним излучением в области 15—25 мк, которое, рассеиваясь на кристаллической решетке неорганических материалов, приводит к уменьшению коэффициента поглощения неорганических материалов в ИК области спектра. Даже для высокосимметричных решеток материалов, например, нитридов переходных металлов как показывает теоретический расчет наблюдается перераспределение электронных уровней и электронные переходы между s-p-d-уровнями.

## ГЛАВА V

### НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ИССЛЕДУЕМОГО ТИПА

Возможность применения исследуемых типов материалов в электронике обусловлена не только физико-химическими свойствами исходных материалов, но и теми особенностями в структуре, которые связаны со способом обработки неорганических материалов.

В первом разделе главы описано исследование МДМ (металл—диэлектрик—металл) и МДПМ элементов электроники на аморфных пленках диэлектрических материалов, содержащих В—N группы атомов. Высокие значения удельного сопротивления ( $10^{13}$ — $10^{15}$  ом·см), пробивного напряжения ( $10^6$ — $10^7$  в/см) и сравнительно небольшие значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $2 \cdot 10^{-4}$ ) наряду с изучением физико-химических свойств пленок нитридов кремния, алюминия позволяют сделать вывод о возможности получения из этих материалов высококачественных пассивных МДМ и МДПМ емкостей. Сопоставление свойств аморфных пленок в МДМ и МДПМ элементах с их физико-химическими свойствами и свойствами исходных порошкообразных материалов, содержащих В—N группы атомов позволяет утверждать, что способ обработки неорганических материалов данного типа существенно не влияет на изменение химической связи между В—N атомами, хотя структура этих материалов изменяется и может имитировать структуру подложки. При одинаковой структуре пленки более высокие характеристики имеют МДМ и МДПМ элементы, получаемые на основе нитрида кремния, чем нитрида алюминия, что объясняется более высоким значением упорядоченной поляризации нитрида кремния.

Большие скорости вакуум-термического распыления (160—180 А/мин) материалов на монокристаллические подложки или распыление сложных соединений металлатного типа даже на аморфные подложки приводит к возникновению поликристаллических структур, сохраняющих состав и структуру исходных материалов и позволяющих получить на основе исследуемых материалов высококачественные диодные структуры на монокристаллическом кремнии и нелинейные МДМ емкости. Проведенное исследование позволяет предполагать существование между химической связью атомов в соединении, структурой материала, изменением ее в процессе приготовления элементов электроники таких соотношений, которые позволили бы установить условия физико-химического управления свойствами неорганических материалов с целью предсказания особенностей распространения электрической, оптической и т. п. информации через неорганические среды, на основе которых изготавливаются элементы электроники.

В связи с этим в разделе три данной главы изучено распространение радиодиапазона частот через неорганические среды металлатных соединений, содержащих В—O группы атомов. Изучалось изменение коэффициента передачи, представляющего отношение мощности сигнала на выходе к мощности посылаемого сигнала на входе, для различных типов металлатных соединений с частотой. Величина, форма и характер коэффициента передачи неорганического канала связи при постоянном напряжении на входе ( $U_{вх} = 0,5$  в) и длине канала (650 мк) является функцией строения и поляризации катионной и анионной подъячек металлатных соединений. Из анализа экспериментальных данных изменения коэффициента передачи с частотой для различных типов металлатных соединений следует, что коэффициент передачи для металлатных соединений зависит от электронной поляризации материала, частоты превращения В—O групп атомов из октаэдрической координации в тетраэдрическую и величины геометрического фактора (рис. 8). Чем выше электронная поляризация материала (рис. 9), чем больше величина геометрического фактора, тем больше величина коэффициента передачи. Полученные результаты позволили рекомендовать материалы данного типа в качестве фильтров частот радиодиапазона.

Изучение распространения радиодиапазона частот через металлатные соединения позволяет рассмотреть распространение информации через неорганические среды как некоторый

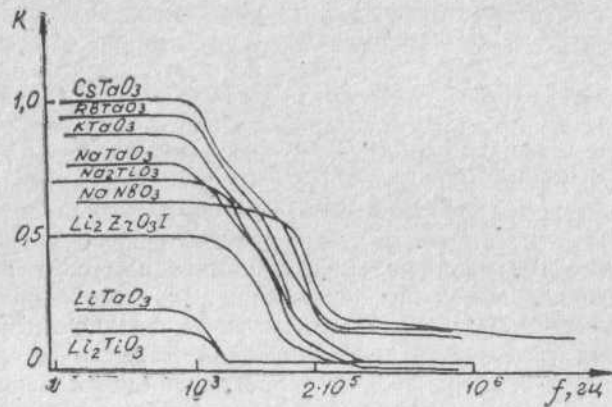


Рис. 8. Изменение коэффициента передачи ( $\kappa$ ) радиосигнала через металлные соединения, содержащие ионы одновалентных металлов (напряжение на входе  $U_{вх} = 0,5 \text{ в}$ )

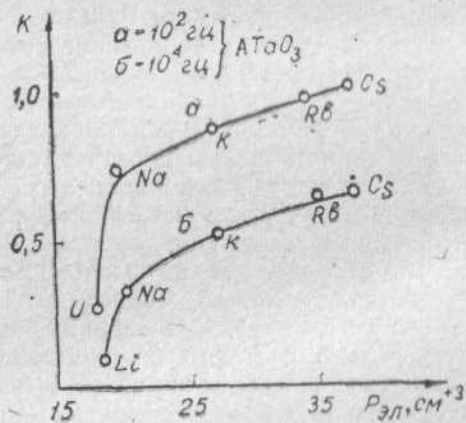


Рис. 9. Изменение коэффициента передачи ( $\kappa$ ) радиосигнала в зависимости от величины электронной поляризации в металлных соединениях

векторно-броуновский процесс колебания атомов в кристаллической решетке соединения, определяемый химической связью взаимодействующих атомов.

## ГЛАВА VI

### ВЕКТОРНО-БРОУНОВСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Изучение распространения информации, имеющей электрическое, оптическое и т. п. содержание, через неорганические среды или на границе неорганических сред является задачей не только радиофизики, оптикоэлектроники, но в связи с изучением применения неорганических материалов в электронике может служить разделом физической химии, которая обладает экспериментальными и теоретическими методами моделирования информационно-логических процессов.

Основные задачи и определения в этом направлении даны в первом разделе данной главы. Одна из основных задач в области материаловедения электроники — применение неорганических материалов в качестве функциональных устройств электроники, использующих физико-химические свойства соединения для выполнения необходимой электронной и молекулярной функции. Под электронной и молекулярной функцией вещества понимается способность электронного или молекулярного строения твердого, жидкого или газообразного вещества осуществлять синтез или передачу информационно-логического сигнала определенного закона, имеющего электрическое, оптическое механическое и т. п. содержание.

Формулируется направление, в основу которого положено теоретическое и экспериментальное исследование соотношений между теорией информации и химической термодинамикой для получения основных сведений о пропускной способности канала передачи информации через различные среды или на границе нескольких сред. Представлены основные направления в этой области, развиваемые в смежных научных дисциплинах. По существу во всех этих работах речь идет об установлении корреляции между броуновскими (неупорядоченными) и векторными (упорядоченными) формами энергии, об установлении связи между векторно-броуновскими процессами и их аналогами в теории случайных процессов, теории информации, теории химической термодинамики.

Основы физико-химического моделирования процесса информации, разрабатываемые в мировой литературе, представлены во втором разделе главы. Термодинамические основы теории информации даны в работах Шеннона, Ротштейна, Бриллюэна. В исследованиях Валле, Урбаха развивается общая теория информации по аналогии с термодинамикой и делается попытка сформулировать соответствующие понятия общей теории информации. Подход к теории управления с позиций векторно-броуновских процессов в химической термодинамике дан в работах Н. И. Кобозева.

Применение аппарата физико-химического моделирования процессов информации к изучению физико-химических систем представляется интересным в тех случаях, когда не ограничиваются определением направления и выхода продукта реакции, но требуется определение величины упорядоченности (неупорядоченности) распределения атомов в объеме или на поверхности структуры соединения продукта реакции. Это имеет смысл, например, в тех случаях, когда требуется выполнить синтез материала с заранее заданной структурой и распределением атомов в ней.

Поэтому в третьем разделе главы рассмотрен броуновский механизм низкочастотной дисперсии соединений металлатного типа и показано, что колебания связанных осцилляторов, возбуждаемые в случайные моменты времени, могут служить механизмом, объясняющим появление низкочастотной дисперсии в металлатных средах.

В разделе 4 главы рассмотрена роль векторно-броуновских форм энергии в строении, получении неорганических материалов и элементов электроники. Исследование динамики кристаллических решеток неорганических материалов, содержащих В—N и В—O группы атомов, показало, что такие физико-химические свойства неорганических материалов как величина среднеквадратичного динамического смещения соединений, энтропия кристаллической решетки существенно зависят от особенностей флюктуаций атомов в кристаллической решетке соединения.

В данном разделе рассмотрены функции неорганических материалов (металлы, диэлектрики, полупроводники), выполняемые в элементах электроники, и показано, что такие важные электрофизические характеристики материалов как проводимость, диэлектрическая постоянная, коэффициенты диэлектрических потерь и термического расширения, сила сцепления и ширина запрещенной зоны являются функцией кри-

сталло-химических и физико-химических особенностей строения неорганических материалов, что позволило рекомендовать применение группы перспективных неорганических материалов, содержащих В—N и В—O группы атомов, в активных и пассивных элементах микроэлектроники.

Введена мера, характеризующая равновесие между упорядоченными (векторными) и неупорядоченными (броуновскими) формами энергии, определяющими физико-химические свойства неорганических материалов. В качестве таких критериев были выбраны свободная энергия и ее изменение ( $\Delta F$ ), соответствующая векторной (упорядоченной) форме энергии и произведение температуры ( $T$ ) на энтропию (ее изменение  $\Delta S$ ), соответствующая броуновской (неупорядоченной) форме энергии. Найдены оптимальные величины потока информации и информации, которые способен пропустить неорганический канал связи. Показано, что емкость неорганического канала, или поток информации, зависит от величин, определяющих физико-химическое состояние системы, т. е. от величины энергии активации, температуры, величины частотного члена и вероятности броуновского состояния энергии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение механизма кинетики получения неорганических материалов, химической динамики кристаллической решетки и свойств химической связи материалов, содержащих В—O, В—N группы атомов, и изготовление на их основе ряда элементов электроники позволило установить исключительную роль векторно-броуновских явлений в механизме и кинетике количественного получения неорганических материалов, в изменении физико-химических и электрофизических свойств материалов в процессе обработки и изготовлении на их основе элементов электроники.

Направление процесса и выход продукта реакции является существенным для получения продукта квалификационной чистоты. Не менее ответственным моментом в процессе получения, обработки и применения свойств неорганических материалов является процесс изменения упорядоченности структуры атомов неорганических материалов, т. е. по существу использование векторно-броуновской формы энергии неорганических материалов для выполнения заданной рабочей функции в элементах электроники.

Используемые термические способы обработки неорганических материалов (газовая среда, плазменный, вакуум-термический, элионный методы) и импульсное сжатие приводят к изменению структуры, физико-химических свойств неорганических материалов, т. е. к изменению типа и особенностей химической связи в неорганических материалах. Изменение характера химической связи атомов в неорганических соединениях в процессе получения и обработки химических соединений служит источником перераспределения векторной (свободной) и броуновской (связанной) форм энергии. Векторно-броуновское перераспределение форм энергии в неорганических материалах в процессе их получения и обработки является источником хранения и считывания информации, имеющей электрическое или оптическое содержание.

Это позволило представить процесс передачи информации через неорганические среды с позиций химической термодинамики и последовательно рассмотреть круг перспективных неорганических материалов для использования их в электронике.

В процессе изучения особенностей механизма низкотемпературного синтеза соединений металлатного типа экспериментально и теоретически описан процесс имитации продуктом реакции структуры материнской фазы. Экспериментальное и теоретическое исследование механизма получения неорганических соединений позволило разработать теоретические основы кинетики синтеза соединений в смеси твердых веществ в псевдотопокинетической области, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными результатами кинетики синтеза исследуемых материалов.

На основании экспериментального и теоретического анализа динамики кристаллической решетки и электронных спектров атомов синтезированных соединений изучены особенности химического строения материалов, содержащих В—О и В—N группы атомов, и обнаружена симбатность изменения упорядоченной поляризации и ширины запрещенной зоны, симметрия кристаллической решетки исследуемых соединений.

Исследованы особенности влияния способа обработки (газовая среда, плазменное, вакуум-термическое, катодное распыливание, импульсное сжатие) на структуру, физико-химические и электрофизические свойства материалов и интерпретировано изменение поляризации и химической связи в материалах в процессе обработки.

Показана возможность применения исследуемого класса синтезированных материалов типа  $ABO_3$ ,  $AB_2O_6$ ,  $B_xN$  в пас-

сивных и активных элементах электроники, путем использования изученных свойств и способов обработки материалов данного типа.

### Основные результаты исследований отражены в публикациях

1. Кутолин С. А., Вулих А. И. Авторское свидетельство СССР № 157967. Бюлл. изобрет. № 20, 1963.
2. Кутолин С. А., Вулих А. И., Сергеева А. Е. Авторское свидетельство СССР № 189811. Бюлл. изобрет. № 1, 1966.
3. Кутолин С. А., Вулих А. И., Авторское свидетельство СССР № 192764. Бюлл. изобрет. № 6, 1967.
- 4.
- 5.
6. Кутолин С. А., Ревзин Г. Е., Замедянская В. Д., Вулих А. И. Авторское свидетельство СССР № В1728.
7. Вулих А. И., Кутолин С. А., Пахомов Д. А. и др. Авторское свидетельство СССР № 223082. Бюлл. изобрет. № 24, 1968.
8. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Описание патентной заявки США № 722192 от 18 апреля 1968 г.
9. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Описание патентной заявки, Англия № 20366 от 30 апреля 1968 г.
10. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Описание патентной заявки ФРГ № Р17673051 от 24 апреля 1968 г.
11. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Описание патентной заявки, Япония № 30235/68 от 6 мая 1968 г.
12. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Описание патентной заявки, Франция № 149079 от 23 апреля 1968 г.
13. Кутолин С. А., Ревзина Т. В., Кашина Н. И. Докл. АН СССР 175, № 2, 407 (1967). Синтез и свойства смешанных политанталоннобатов лития и цинка.
14. Кутолин С. А., Шаммасова А. Е., Вулих А. И. Ж. «Неорган. химия», 11, 2202 (1966). Пероксометатитанаты щелочных металлов.
15. Кутолин С. А., Вулих А. И., Друзь Н. А., Шаммасова А. Е. Изв. АН СССР, серия «Неорган. материалы», 2, 1803 (1966). Зависимость структуры и свойств соединений типа  $A_2VO_3$  и  $ABO_3$  от состава газовой атмосферы при их термическом синтезе.
16. Кутолин С. А., Сергеева А. Е. Ж. «Физ. химия», 40, 2688 (1966). Каталитическое разложение  $H_2O_2$  в жидкой фазе в присутствии  $Li_2TiO_3$ ,  $Li_2ZrO_3$ ,  $Li_2HfO_3$ .
17. Кутолин С. А., Сергеева А. Е. Ж. «Физ. химия», 39, 2763 (1965). Термодинамическое изучение реакций синтеза соединений типа  $Me_2TiO_3$ ,  $Me_2ZrO_3$ .
18. Кутолин С. А., Вулих А. И., Пахомов Д. А., Друзь Н. А. Ж. «Прикл. химия», 40, 2627 (1967). Получение закиси кобальта путем термической диссоциации окиси кобальта в вакууме.
19. Kutolin S. A. Z. physik. Chemie, 236 103 (1967). О псевдоравновесии в обратимых системах химической термодинамики.



20. Кутолин С. А., Вулих А. И. Ж. «Прикл. химии», 41, № 11, 2529 (1968). Получение нитрида лития из элементов при повышенной температуре и давлении.
21. Кутолин С. А., Вулих А. И., Сергеева А. Е. Сб. Редкие щелочные элементы. Наука, СО АН СССР, Новосибирск, 1967, стр. 219. Синтез и изучение некоторых свойств металлных соединений щелочных металлов.
22. Кутолин С. А., Вулих А. И. Физико-химические свойства и области применения металлных соединений, ГОСИНТИ, М., 1967.
23. Вулих А. И., Кутолин С. А. Пром. хим. реактивов, № 1 (7), ИРЕА, М., 1965, стр. 54. Получение пентаоксида ванадия разложением метаванадата аммония в вакууме.
24. Кутолин С. А., Вулих А. И. Методы получения хим. реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1967, вып. 16, стр. 147. Получение  $Pb_3O_4$ .
25. Кутолин С. А., Вулих А. И. То же, стр. 50. Литий цирконат.
26. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. То же, стр. 17. Метаниобаты щелочных металлов.
27. Кутолин С. А., Вулих А. И. То же, стр. 14. Метатитанаты щелочных металлов.
28. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. То же, стр. 21. Метатанталаты щелочных металлов.
29. Кутолин С. А., Вулих А. И. То же, стр. 24. Манганиты щелочных металлов.
30. Кутолин С. А., Вулих А. И. То же, стр. 59. Литий феррит.
31. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Пром. хим. реактивов, ИРЕА, М., 1967, вып. 10 (16), стр. 46. Вакуум-термический синтез метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов.
32. Кутолин С. А., Вулих А. И. Пром. хим. реактивов, ИРЕА, М., 1968, вып. 13(19), стр. 26. Синтез нитрида лития из элементов.
33. Кутолин С. А., Храмова Г. К. Пром. хим. реактивов, ИРЕА, М., 1968, вып. 14(20), стр. 40. Теоретические основы количественного синтеза соединений  $A_2VO_3$ ,  $ABO_3$ ,  $AB_2O_6$ .
34. Кутолин С. А., Дубровин Г. А. Пром. хим. реактивов, ИРЕА, М., 1968, вып. 14(20), стр. 91. Электрофизические свойства теллура.
35. Вулих А. И., Кутолин С. А., Шаммасова А. Е. Электронная техника, серия 14, вып. 6, 57 (1967). О синтезе и свойствах нитрида галлия.
36. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е., Комарова Г. М. Электронная техника, серия 5, вып. 2, стр. 21 (1968). Твердофазный синтез в вакууме метаниобатов двухвалентных металлов со структурой колумбита.
37. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е., Комарова Г. М. Электронная техника, серия 5, вып. 2, стр. 14, (1968). Твердофазный синтез в вакууме метатанталатов двухвалентных металлов, кристаллизующихся в структуре колумбита.
38. Кутолин С. А., Остаповский Л. М., Самойличенко И. Г., Шаммасова А. Е. Электронная техника, серия 5, вып. 2, стр. 29 (1968). Исследование диэлектрической проницаемости металлных соединений в диапазоне низких частот.
39. Кутолин С. А., Храмова Г. К. Уравнения кинетики реакций в твердых телах. Электроника, М., 1968.
40. Степанов И. В., Кутолин С. А., Тепман Г. П. ИСЛ № 000370, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. Изготовление тонкопленочных пассивных элементов на основе нитрида кремния путем вакуумного напыления,
41. Гаштольд В. Н., Кутолин С. А., Остаповский Л. М. Электронная техника, серия 5, вып. 2, стр. 35 (1968). Получение и свойства пленок нитрида кремния состава  $Si_3N_4$ .
42. Кутолин С. А., Короткевич М. Н. и др. ИСЛ № 000372, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. Синтез, структура, химическая связь, свойства и применение нитрида кремния состава  $Si_3N_4$ .
43. Воронов В. Ф., Кутолин С. А., Мадина Г. С. ИСЛ № 000371, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. О получении и свойствах емкостных элементов на основе метатанталатов щелочных металлов.
44. Степанов И. В., Кутолин С. А., Тепман Г. П. ИСЛ № 000380, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. Получение и свойства тонких пленок нитрида алюминия.
45. Кутолин С. А., Короткевич М. Н., Комарова Г. М. ИСЛ № 000386, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. Синтез и свойства нитридов, кристаллизующихся в структуре вюрцита.
46. Кутолин С. А., Гладких О. М., Гаштольд В. Н. Электронная техника, серия 5, вып. 2, стр. 105 (1968). Об определении показателя преломления тонких прозрачных пленок нитрида кремния методом интерференции.
47. Кутолин С. А., Сидоренко Ю. П., Остаповский Л. М. Тезисы докладов конференции «Неорганические материалы в элементах микроэлектроники». 23—26 декабря 1968, МЭП СССР, Электроника, М., стр. 17. Распространение радиодиапазона частот через неорганические материалы типа  $A_x^m B_y^n O_{mx+ny}$ .
48. Кутолин С. А. К сущности многовременного формализма, Новосибирск, 1967; Compt. Rend., 266, 115 (1968).
49. Кутолин С. А., Остаповский Л. М., Самойличенко И. Г. Электронная техника, серия 14, вып. 8, 1967. Действие давления на электрофизические свойства полупроводниковых материалов и приборы на твердом теле.
50. Kutolin S. A., Chramzow G. I., Ostapowski L. M. and ate. 6-th International Symposium on the Reactivity of Sol., N. Y., U. S. A. Aug., 25—30, 1968. Реакции внутреннего излучения в элементарных полупроводниках после сжатия при высоких давлениях.
51. Кутолин С. А., Воронов В. Ф., Комарова Г. М., Яковлев Э. Д. Электронная техника, серия 5, вып. 1, стр. 17 (1968). О структуре пленок меди, получаемых методом взрыва в вакууме.
52. Кутолин С. А., Яскевич В. Г. Влияние статических и динамических нагрузок на свойства полупроводниковых материалов и приборы на твердом теле, ТУЛ № 2, Электроника, МЭП СССР, М., 1968.
53. Кутолин С. А., Храмов Г. И., Остаповский Л. М. и др. Электронная техника, серия 14, вып. 4, стр. 66 (1968). Физико-химическое исследование остаточных явлений в элементарных полупроводниках после импульсного сжатия.
54. Бацанов С. С., Дерibas А. А., Кутолин С. А. Изв. АН СССР, серия «Неорган. материалы», 2, 87 (1966). Исследование химической прочности соединений.
55. Бацанов С. С., Дерibas А. А., Кутолин С. А. Научно-техн. проблемы горения и взрыва, СО АН СССР, 2, 52 (1965). Действие парама на вещество. Термодинамика ударного сжатия.

56. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кутолин С. А., Костырева И. В. Физика горения и взрыва, 1, 100 (1966). Динамическое сжатие нитрата натрия.
57. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кутолин С. А. и др. Физика горения взрыва, 3; 110, (1966). Топография ударного сжатия нитратов щелочных металлов.
58. Кутолин С. А., Остаповский Л. М., Храпцов Г. И., Самойличенко И. Г. Симпозиум по химической связи в полупроводниках (тезисы докладов), АН СССР, Минск, 1967, стр. 26. Изменение типа химической связи в системе металл-полупроводник-диэлектрик в условиях высоких давлений.
59. Кутолин С. А. Тезисы докладов 6-й научно-технической конференции по синтезу, анализу и изучению свойств чистых соединений редких металлов, июнь 1968, НТО ЦМ СССР, Новосибирск, стр. 38. Кибернетический аспект технологии препаративного синтеза и обработки неорганических материалов.
60. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е., Сидоренко Ю. П. Тезисы докладов III Всес. совещания по редким щелочным элементам. Пермь, июнь, 1968. Физико-химическое управление электрофизическими свойствами соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ .
61. Кутолин С. А. ИСЛ № 000404, Электроника, МЭП СССР, серия «Полупроводниковые приборы», 1968. Новые материалы в электронике и физико-химическое управление ими.

Отдельные части работы были представлены на 5—6 научно-технических конференциях по синтезу, анализу и изучению свойств чистых соединений редких металлов (октябрь 1966, июнь 1968) в г. Новосибирске; 2 и 3 Всесоюзном совещании по редким щелочным элементам (октябрь 1964 г. в г. Новосибирске, июнь 1968 г. в г. Перми); 13 межд. спектроскопическом коллоквиуме в Оттаве (Канада, июнь 1967); симпозиуме по химической связи в полупроводниках (май 1967, Минск); 4 Всесоюзном совещании по вопросам сегнетоэлектричества и физики неорганических диэлектриков, (май 1966 г., Днепропетровск); 11 научно-техн. конференции, посвященной Дню радио (апрель 1968 г., Новосибирск); семинаре по высокотемпературным материалам для электропечей (июнь 1968 г., Ленинград); семинаре по физико-химическим методам в микроэлектронике (июль 1968 г., Новосибирск); семинаре по применению сегнето- и пьезоэлектрических материалов в аппаратуре для физико-химических исследований (октябрь 1968, Москва); конференции по применению неорганических материалов в микроэлектронике (декабрь 1968, Новосибирск); 6 Межд. симпозиуме по реакциям в твердых телах (август 1968, США).