

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ  
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ  
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы VII Международной  
научно-технической конференции**

**1–6 июня 2015 г.**

**НАЛЬЧИК 2015**

УДК 621: 531.91

ББК 31.21

М 33

*Редакционная коллегия*

А. М. Кармоков (ответственный редактор)

О. А. Молоканов (ответственный секретарь)

**Микро- и нанотехнологии** в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. — 392 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на VII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 1—6 июня 2015 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93680-871-5

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Пленарные доклады Микро- и нанотехнологии в электронике .....</b>	<b>9</b>
Разбавленные магнитные полупроводники и магнитогранулированные структуры на основе $CdGeAs_2:Mn$ при высоком давлении <i>Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф.</i> .....	11
Металлооксидные полупроводники — материалы электроники будущего <i>Рембеза С.И., Рембеза Е.С.</i> .....	17
Теллуритные стекла: обзор приложений и зависимость свойств от состава <i>Старцев Ю.К.</i> .....	23
Технология формирования слоев, ориентирующих жидкие кристаллы на нанопористых поверхностях <i>Смирнов А.Г., Степанов А.А., Жук С.Д., Лапаник В.И., Луговский А.А., Луговский А.П., Тимофеев С.Н., Беляев В.В., Чаусов Д.Н., Дадиванян А.К.</i> .....	29
Функциональные материалы для визуализации изображений инфракрасного диапазона <i>Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Шомахов З.В., Усаев А.А.</i> .....	33
<b>Секция 1 Свойства материалов электронной техники, структурные и фазовые превращения.....</b>	<b>45</b>
Тепловые свойства магнитодиэлектрических композиционных состав на основе ультрадисперсного никель-цинкового порошка и компаунда КП-34 <i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i> .....	47
Электрофизические свойства магнитодиэлектрических композиционных составов на основе ультрадисперсного никель-цинкового порошка <i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i> .....	52
Вольт-амперные характеристики гетеропереходов $n-ZnO/p-Si$ <i>Рембеза С.И., Свистова Т.В., Соловьев А.А.</i> .....	58
Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов <i>Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Андрийчук А.П., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М.</i> .....	62
Влияние сегрегации примесной серы на зернограничную прочность электротехнической меди <i>Сергеев И.Н., Бжухатлов К.Ч., Дадов А.Р., Кунтишев М.М.</i> .....	69
Природа проводимости бесщелочных стеклообразных метафосфатов щелочноземельных металлов <i>Старцев Ю. К., Пронкин А.А.</i> .....	74
Физика контактного плавления наночастиц и тонкопленочных систем <i>Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Гудиева О.В., Елекоева К.М., Коротков П.К., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М.</i> .....	79

Политермы углов смачивания расплавами олово-барий и индий-натрий пористого никеля <i>Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х.</i> .....	85
Смачивание пьезокерамики ЦТС расплавами индий – натрий <i>Касумов Ю.Н., Коротков П.К., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д., Хачиров Р.А.</i> .....	92
О природе хрупкости кристаллов полупроводников <i>Магомедов М.Н.</i> .....	94
Исследование структуры ЦП в ZnSe методом термической очистки <i>Хамидов М.М., Хаджиев Р.Р., Баркинхоев Ю.А.</i> .....	99
Фото- и термостимулированная проводимость в AgInSe <sub>2</sub> <i>Матиев А.Х., Мархиев М.М., Матиев М.А., Евлоев А.В.</i> .....	104
Температурные зависимости параметров элементарных ячеек монокристалла AgInSe <sub>2</sub> <i>Матиев А.Х., Мархиева А.Х., Матиева Т.А.</i> .....	109
Люминесценция в кристаллах ZnSe, легированных Pr <i>Хамидов М.М., Цокиева А.А., Хаджиев Р.Р.</i> .....	113
Длинноволновые спектры монокристаллов $\beta$ -Tl <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> InS <sub>2</sub> (0≤x≤0.015) <i>Матиев А.Х., Матиева Т.А., Картоева А.Р.</i> .....	118
Кластеры в неоднородном магнитном полупроводнике CdGeP <sub>2</sub> :Mn при высоком давлении <i>Арсланов Р.К., Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Kilanski L., Minikaev R., Reszka A., Маренкин С.Ф.</i> ..	123
Транспортные явления в гранулированных структурах Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> +MnAs при высоком давлении <i>Алибеков А.Г., Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Хохлачев П.П., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В.</i> .....	127
Исследование свойств тонких пленок медь- и кобальт-содержащего полиакрилонитрила <i>Воронова А.А., Семенистая Т.В.</i> .....	132
Исследование свойств тонких пленок кадмий-содержащего полиакрилонитрила <i>Иваненко А.В., Семенистая Т.В.</i> .....	135
Особенности разрушения нанонаполненных композитов на основе кристаллизующихся полимеров <i>Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Аль Хауляни Я.Ф.М., Пишихачев А.Г., Шомахов А.В., Бжухатлова Ф.М., Кумыков А.Х.</i> ..	138
Особенности гетерогенных реакций на поверхности нанокристаллических пленок окислов олова и лютетия с аддитивом сурьмы <i>Гуляев А.М., Сарач О.Б., Ванин А.А., Котов В.А., Чирков С.В., Дюдьбин Г.Д.</i> .....	143
Межфазное взаимодействие теллурида свинца с припоями <i>Ахмедханова Н.А., Кармокова Р.Ю., Нагоев Б.Н., Мискарова А.Г.</i> .....	149
Оптические и электрические свойства пленок твердых растворов PbTe <i>Кармоков М.Х., Нагоев Б.Н., Мискарова А.Г.</i> .....	154
Перераспределение примесей в межфазном слое расплава алюминия с кавитационными пузырьками <i>Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Ахмедханова Н.А., Кармоков М.Х.</i> .....	159

Хаос в полупроводниках <i>Торхов Н.А.</i> .....	163
Физико-химические и электрофизические свойства свинцово-силикатного стекла С87-2 <i>Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В., Кармоков А.М., Усаев А.А.</i> .....	168

## **Секция 2 Технологии наноматериалов для электроники ..... 173**

Магнитодиэлектрический композит на основе ультрадисперсного порошка никель-цинковых частиц для пропитки обмоток электротехнических изделий <i>Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.</i> .....	175
Спектральные исследования процессов при напылении тонких пленок оксидов цинка и меди из латуни на поверхность стекла сдвоенными лазерными импульсами при атмосферном давлении воздуха <i>Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор</i> .....	180
Исследование влияния параметров сдвоенных импульсов на процессы образования нанокластеров оксидов урана и алюминия на поверхности оксидированного алюминия сдвоенными лазерными импульсами <i>Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Умрейко С.Д.</i> .....	183
Спектральные исследования влияния К, Na, Mg на процессы фотохимического образования наноконплексов урана переменной валентности в растворах уранилперхлората в ацетоне <i>Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И.</i> .....	187
Синтез нанокластеров оксидов цинка легированных кальцием и медью из ортофосфатных солей в пористых образцах при лазерной абляции <i>Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.</i> .....	191
Исследование влияния междуимпульсного интервала на процессы образования наночастиц и фракталов оксидов олова при напылении тонких пленок на поверхность стекла сдвоенными лазерными импульсами в воздухе <i>Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор, Зажогин А.П.</i>	197
Синтез нанокластеров оксидов олова легированных кальцием и магнием из солей в пористых образцах при лазернохимическом активировании процессов <i>Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.</i>	200
Исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации <i>Сдобняков Н.Ю., Харитонова М.А., Андрийчук А.П., Базулев А.Н., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М.</i>	203
Гибридный магнитный материал на основе полидифениламина и наночастиц магнетита <i>Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жилыева Н.А.</i> .....	209
Гибридный магнитный наноматериал на основе поли-3-амино-7-метил-амино-2-метилфеназина <i>Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Чернавский П.А., Шандрюк Г.А., Панкина Г.В.</i> .....	215

Теоретические и экспериментальные исследования по синтезу микро- и нанодисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-боратных систем для электронной техники <i>Шурдумов М.Б., Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б.</i> .....	220
О перспективности использования оксидных вольфрамовых бронз в электронной технике <i>Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б., Карданова З.М.</i> .....	225
Технология получения наноструктурных фотоэлектрических преобразователей на органической основе для солнечной энергетики <i>Орлова М.Н., Саранин Д.С., Диденко С.И., Колесников А.В.</i> .....	229
Повышение эффективности источников излучения на основе цинк-сульфидных люминофоров <i>Огурцов К.А., Бахметьев В.В., Сычев М.М., Старцев Ю.К.</i> .....	234
Определение оптимальных параметров системы для формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины <i>Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Харитонов М.А., Самсонов В.М.</i> .....	237
Вакуумно-дуговой метод получения субмикронных пленок титана <i>Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Казадаева Е.В., Хамдохов З.М.</i> ...	242
Влияние технологии изготовления <i>p-n</i> -перехода на токи утечки <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.</i> .....	246
Влияние температуры на пороговое напряжение полевых МДП-транзисторов <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.</i>	249
Формирование оптически прозрачных проводящих покрытий путем наноструктурирования пленок алюминия <i>Смирнов А.Г., Степанов А.А., Жук С.Д., Безбородов В.С., Черник А.А., Жилинский В.В.</i> .....	252
Перспективные углеродные материалы для вакуумной автоэмиссионной наноэлектроники <i>Житяев И.Л., Светличный А.М., Спиридонов О.Б., Демьяненко М.В., Магомеднебиев З.М.</i> .....	256
Исследование морфологических особенностей напыленных пленок $Ti_{1-x}V_x$ с применением модели структурных зон <i>Тимошенков С.П., Бойко А.Н., Гаев Д.С., Сырчин В.К., Барыкин А.В.</i> .....	261
Вакуумная установка для напыления тонких пленок и исследования смачивания материалов <i>Гонов С.Ж., Нагоев Б.Н., Кармокова Р.Ю., Кармоков М.Х., Ахмедханова Н.А., Тхашоков А.А., Емкужеев Т.Г.</i> .....	267
Физико-химические основы разработки рационального способа синтеза высокодисперсных порошков молибдата цинка в расплавах системы $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$ <i>Карданова Ю.Л., Унежева З.Х., Гонов С.Ж., Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К.</i> .....	271

**Секция 3 Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники,  
микросистемная техника..... 277**

Увеличение адсорбционной активности пленок SnO <sub>2</sub> с помощью катализаторов <i>Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В.</i> ...	279
Экспериментальное исследование возможности синхронизации хаотических генераторов Чуа <i>Пирогов В.В., Соцков В.А.</i> .....	284
Исследование способов формирования, состава и свойств тонкопленочных никромовых резисторов для МИС СВЧ <i>Дрюков А.Г., Никольский А.В., Никульченко Н.Н., Сова Е.М., Толстоуцкий С.И.</i> .....	287
Оптимизация технологии формирования омических контактов мощных транзисторов на гетероэпитаксиальных структурах нитрида галлия <i>Кантюк Д.В., Ли А.И., Ревенко Р.О., Толстоуцкая А.В., Толстоуцкий С.И.</i> .....	292
Отклик туннельных диодов и нелинейных цепей из них на внешние ВЧ гармонические и шумовые возмущения <i>Алиев К.М., Ибрагимов Х.О., Абакарова Н.С.</i> .....	297
Термоэлектрическая эффективность термопар из теллуридов и их сплавов <i>Абакаров С.А., Абакарова Н.С., Магдиев А.М.</i> .....	299
Полевые транзисторы с двухслойным диэлектриком затвора <i>Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.</i> .....	304
Излучатели со структурой наноструктурированный кремний-алюминий для микродисплейной техники <i>Смирнов А.Г., Степанов А.А., Муха Е.В., Березовик А.М.</i> .....	307
Особенности газовой сенсорики на основе углеродных материалов <i>Светличный А.М., Демьяненко М.В., Житяев И.Л., Григорьев М.Н.</i> .....	310
Повышение долговечности излучения электролюминесцирующих неорганических пленок <i>Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Бекаури Э.Р., Дедегкаева Л.М.</i> .....	315
Расширение спектрального состава полосы излучения электролюминесцирующих пленок на основе ZnS·Cu <i>Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Еманова Ю.С., Аскеров Р.О.</i> .....	320
Повышение уровня яркости и равномерности свечения электролюминесцентных пленок <i>Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Дедегкаева Л.М. Малдзигати А.Л.</i> .....	323
Оптимизация конструкции инерционной массы микромеханического инерционного датчика, изготовленной с использованием жидкостного травления <i>Гусев Е.Ю., Житяева Ю.Ю., Быков А.В., Рудык Н.Н.</i> .....	326

Разработка двухполосного GaN HEMT СВЧ усилителя мощности с настройкой по гармоникам при помощи генетического алгоритма <i>Кокотов А.А., Шеерман Ф.И., Колантонио П., Бабак Л.И.</i> .....	329
Разработка малошумящего усилителя L-диапазона с обратной связью на базе 0,25 мкм SiGe технологии <i>Мусенов Р.Ю., Шеерман Ф.И.</i> .....	334
Комплексное исследование характеристик лазерных диодов с целью прогнозирования их срока службы <i>Близнюк В.В., Березовская Н.В., Брит М.А., Коваль О.И., Паршин В.А., Ржанов А.Г.</i> .....	339
Разработка концепции эMISSIONного транзистора <i>Текуев Х.З., Рехвиашвили С.Ш., Гаев Д.С.</i> .....	345

**Секция 4 Информационные системы поддержки микро- и нанотехнологий..... 349**

Моделирование оптически прозрачного тонкопленочного полевого транзистора в САПР Silvaco TCAD <i>Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В.</i> ...	351
Программный модуль для построения профилей дифракционных рефлексов <i>Бжухатлов К. Ч.</i> .....	357
Микропроцессорная система контроля параметров электроэнергетических объектов <i>Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Нгуен Куок Уи, Балабан И.Г.</i> ..	362
Модель органического светодиода в программном пакете SILVACO TCAD <i>Патрашану Л.А., Зыков Д.Д.</i> .....	365
Исследование возможностей программного пакета SILVACO TCAD для моделирования процесса фотолитографии <i>Лысенко И.А., Зыков Д.Д.</i> ..	369
Виртуальные и нейросетевые модели для отладки программного обеспечения <i>Бушлякова О.С., Замятин Н.В.</i> .....	373
Построение поведенческих моделей СВЧ транзистора методом обратного средневзвешенного расстояния <i>Сальников А.С., Калентьев А.А., Бабак Л.И.</i> .....	377
Система мониторинга ЭКГ. разработка Android-приложения и сопряжение с датчиком <i>Акользин Д.Н., Гуденко Ю.А., Курданов Х.А., Молоканов Г.О., Молоканов О.А.</i> .....	381

**Указатели..... 387**

**Авторский указатель..... 387**

**Указатель организаций..... 390**

**Указатель городов..... 390**



**ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ  
МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ  
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**



РАЗБАВЛЕННЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ  
И МАГНИТОГРАНУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА  
ОСНОВЕ CdGeAs<sub>2</sub>:Mn ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Моллаев А.Ю.<sup>1</sup>, Камилов И.К.<sup>1</sup>, Арсланов Р.К.<sup>1</sup>,  
Арсланов Т.Р.<sup>1</sup>, Залибеков У.З.<sup>1</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова

Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

a.mollaev@mail.ru

*По комплексным исследованиям Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (x = 0÷0.36) при высоких давлениях P ≤ 7 ГПа в области комнатных температур, на барических зависимостях удельного электросопротивления и коэффициента Холла обнаружены структурные фазовые переходы, что подтверждается наличием скачка объема в области фазового перехода на барических зависимостях объемной сжимаемости, обнаружено отрицательное магнетосопротивление, установлено его зависимость от степени легирования и давления. Из магнетопольных зависимостей холловского сопротивления в магнитных полях H < 5 кЭ в диапазоне температур 77 – 400 К выделены нормальные и аномальные составляющие коэффициентов Холла. По петлям гистерезиса аномального сопротивления Холла определено давление перехода образцов из ферромагнитного в парамагнитное состояние.*

Полупроводниковые соединения класса II-IV-V<sub>2</sub> представляют платформу для создания нового поколения магнитных полупроводников, для спинтроники путем внедрения в них переходных 3d элементов. В зависимости от легирующего элемента, его атомы могут, как замещать катионные вакансии в базовом полупроводнике, так и образовывать междузельные дефекты. В подобном случае реализуется состояние разбавленного магнитного полупроводника. Однако, при превышении лимита растворимости в решетке базового полупроводника могут возникнуть фазовые расслоения, которые приводят к образованию микро- или нано масштабных магнитных включений (кластеров). Примером соединения, в котором могут иметь место оба выше рассмотренных случая является CdGeAs<sub>2</sub>: Mn. Было установлено, что растворение Mn в решетке халькопирита CdGeAs не превышает 1%. При более высоких значениях уровня легирования Mn образуется «гибридная» и гранулированная структура, содержащая MnAs кластеры. Нам представляются интересным комплексное исследование CdGeAs<sub>2</sub> с различной степенью легирования. В ИОНХ РАН были получены объемные кристаллы CdGeAs<sub>2</sub> легированные марганцем. Параметры исследованных образцов представлены в таблице.

№	Образец	Содержание Mn		Тип	$\rho$ , Ом см	$R_X$ , см <sup>3</sup> /К
		мас. %	$x$			
1	CdGeAs <sub>2</sub>	—	—	$p$	2.16	964.5
2	Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	1	0.06	$p$	10	2250
3	Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	3	0.18	$p$	2.3	90
4	Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	4	0.24	$p$	0.25	7
5	Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	5	0.30	$p$	0.03	0.8
6	Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeAs <sub>2</sub>	6	0.36	$n$	0.12	0.5

Барические зависимости удельного электросопротивления коэффициента Холла ( $R_X$ ) и поперечного магнетосопротивления  $\Delta\rho_{xx}/\rho_0$  измеряли на поликристаллических образцах CdGeAs<sub>2</sub> в аппарате высокого давления типа "Тороид" при гидростатическом давлении  $p < 7$  ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления [1]. Исследование сжимаемости и объемной магнетострикции проводилось тензометрическим методом [2].

Экспериментальные результаты барической зависимости исследованных образцов  $p$ -Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> представлены на рис.1, 2. На барических зависимостях образца CdGeAs<sub>2</sub>: Mn (№№1-6) обнаружены и исследованы структурные фазовые переходы при давлениях  $P= 5.9; 5.7; 5.5; 5.4; 5.2; 4.9; 4.8$  ГПа, положения которых с увеличением процентного содержания марганца сдвигается в сторону низких давлений (рис.1), при сбросе давления так же наблюдались фазовые переходы при давлении  $P= 2,9; 2,8; 2.7; 2,6; 2,5; 2,4; 2,3$  ГПа.

Значение удельного электросопротивления до приложения давления и после сброса давления совпадает т.е. имеет место обратимый фазовый переход. (рис.2) Барические зависимости изменения относительного объема для образцов  $p$ -Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> представлены на рис. 3а. Из рисунка следует, что относительный объем образцов с давлением убывает и при давлении  $P \sim 6$  ГПа уменьшается  $\sim 5\%$ , а в области фазового перехода наблюдается скачок объема  $\sim 0.7$ , что позволяет сделать вывод о том, что в Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> имеет место фазовый переход, который сопровождается скачком объема.

В исследуемых образцах в области давлений до 5 ГПа и магнитных полях  $H=5$  кЭ индуцировалось положительное при  $P < 2$  ГПа и отрицательное при  $P > 2$  ГПа магнетосопротивление составляющее (около 0.7% и 1.5% в CdGeAs<sub>2</sub>:Mn) соответственно. Увеличение магнетосопротивления с ростом давления свидетельствует о доминирующем механизме рассеяния связанного с основными носителями заряда – дырками и вторыми магнитными фазами MnAs.

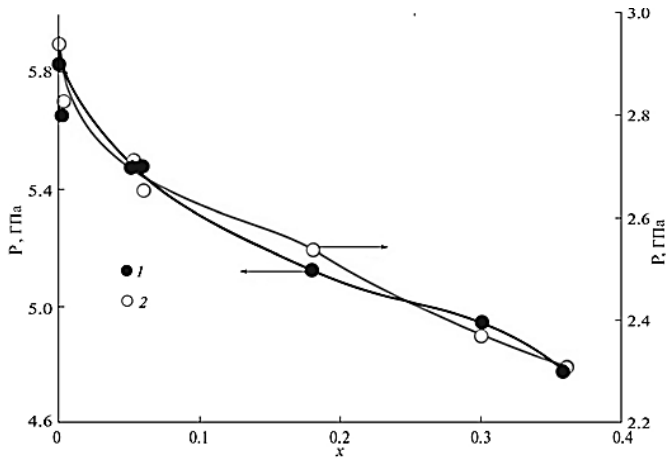


Рис. 1

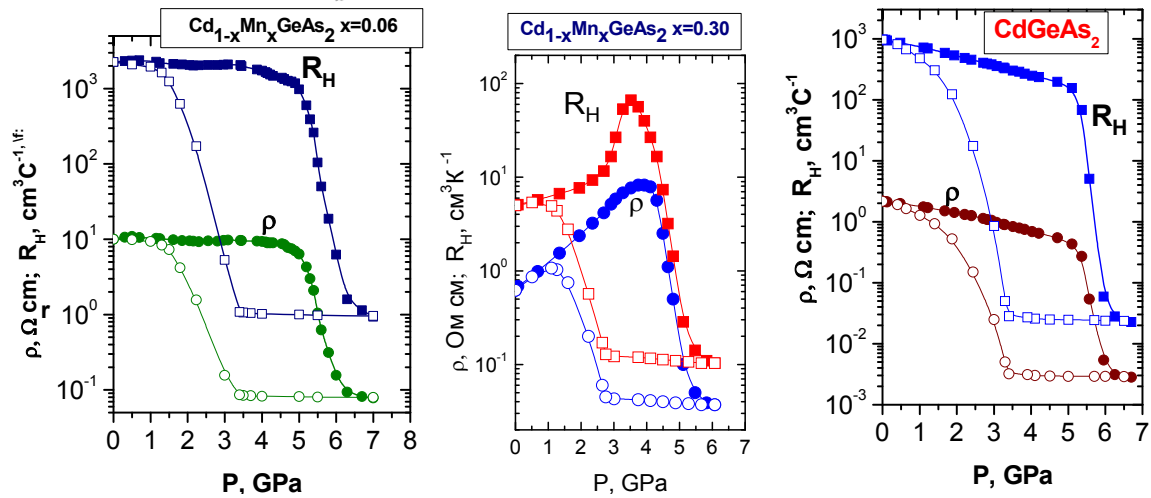


Рис. 2

Для всех исследованных образцов  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ ,  $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$  увеличение содержания марганца демонстрирует увеличение амплитуды положительного и отрицательного магнетосопротивления и смещению максимумов противоположным образом в область низкого давления для  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ . В работе [3] представлен механизм возникновения отрицательного магнетосопротивления в магнитных полупроводниках. В отсутствии магнитного поля угол между магнитными моментами ферромагнитных кластеров случаен, а при приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль поля, что приводит к заметному изменению сопротивления (уменьшение). Величина магнетосопротивления пропорциональна величине магнитного поля, косинусу углов между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров. Приложение давление усиливает влияние магнитного поля.

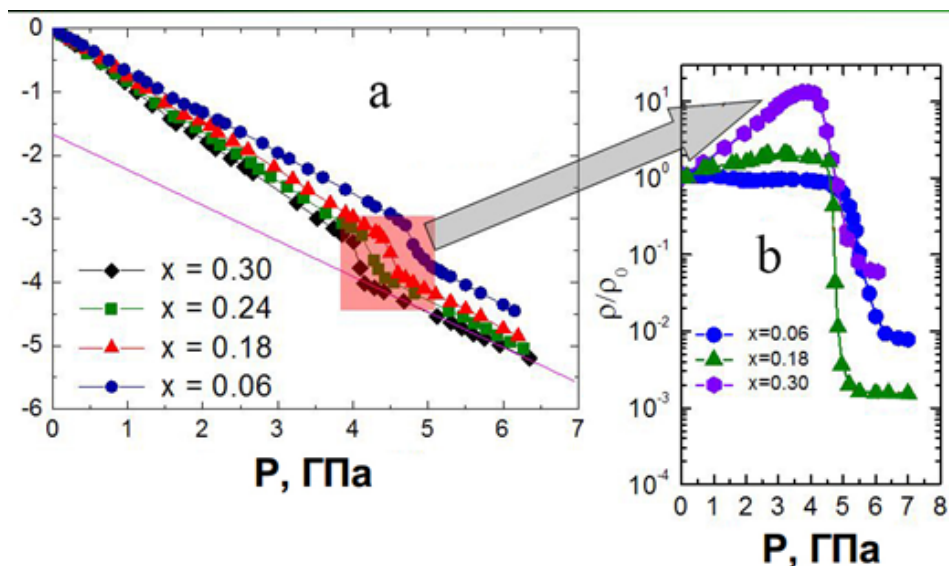


Рис. 3

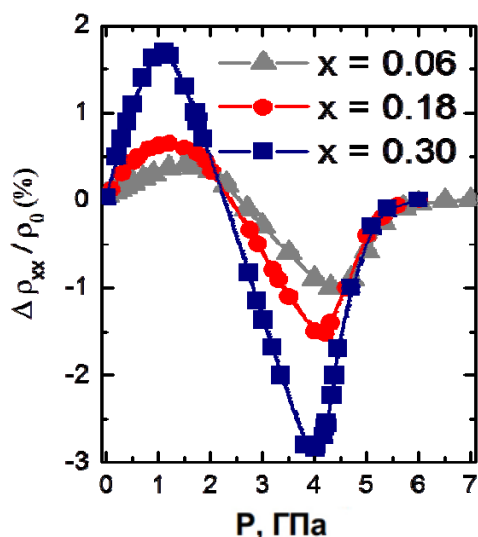


Рис. 4

Представлялось также интересным по исследованиям коэффициента Холла в  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$ , разделить нормальную и аномальную составляющую коэффициента Холла и определяется соотношением:

$$E_y = (R_0 H_z + 4\pi R_s M_z I_x)$$

где  $E_y$  — ЭДС Холла,  $I_x$  — ток вдоль оси  $X$ ,  $H_z$  и  $M_z$  — магнитное поле и намагниченность вдоль оси  $Z$ ,  $R_0$  — обычный или нормальный коэффициент Холла,  $R_s$  — аномальный коэффициент Холла, обусловленный аномальным рассеянием спинорбитального взаимодействия, который проявляется только в магнитных полупроводниках. Механизмы, приводящие к возникновению аномального коэффициента Холла, разнообразны. В большинстве случаев они вызваны как внешними (косым и прыжковым рассеянием), так и внутренними процессами (связанными с наличием Берри-фазы).

На рис. 5 приведены температурные зависимости нормального и аномального холловского сопротивления, определенные из температурной зависимости. Как нормальный  $R_0$ , так и аномальный  $R_s$  коэффициенты Холла для  $\text{CdGeAs}_2:\text{Mn}$  с  $x = 0.18$  и  $0.30$  практически не зависят от температуры при  $T < 270$  К и при  $T = 300$  К существенно возрастают. Кроме того

видно, что нормальный коэффициент Холла положителен и не меняет знака в исследуемом интервале температур, что обусловлено доминирующим дырочным вкладом в проводимость.

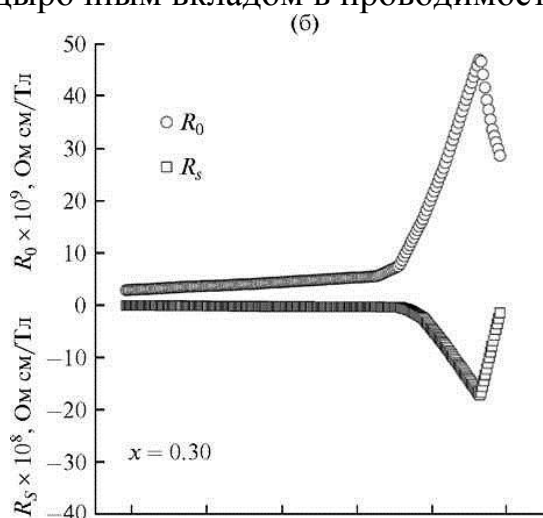


Рис. 5

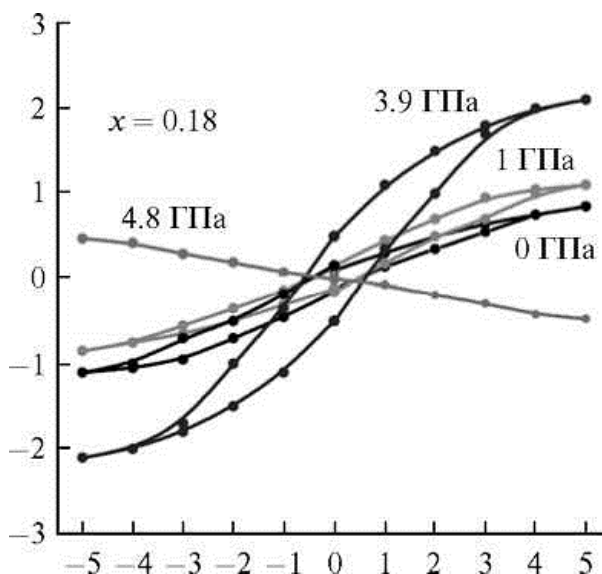


Рис. 6

На рис. 6 приведены петли гистерезиса для образцов 1. При фиксированных значениях давления  $p = 4.8, 5$  ГПа наблюдаемые петли  $R_S$  исчезают и зависимости представляют собой кривую, характерную для полупроводникового поведения халькопирита, что еще раз подтверждает парамагнитное состояние фаз MnAs в этой области давлений. Проанализируем поведение петли гистерезиса для образца 1 более подробно. С увеличением приложенного давления до  $p = 3.9$  ГПа наблюдается заметное увеличение намагниченности, значение коэрцитивной силы достигает  $4.78 \times 10^{-3}$  Тл при начальном значении  $3.34 \times 10^{-3}$  Тл. Наличие MnAs вызывает неоднозначное толкование, однако рост намагниченности можно объяснить метамгнитным переходом, индуцированным давлением. Дальнейшее повышение давления, как следует из рис. 6 приводит к уменьшению петли гистерезиса, и при  $p = 4.8$  ГПа петля схлопывается, что свидетельствует о переходе ферромагнетик-парамагнетик.

### Литература

- [1] Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Арсланов Р.К., Маренкий С.Ф., // Неорганические материалы. 2011. Т.37.№4 с. 405-408.
- [2] Tsiok O.B., Bredikhin V.V., Sidorov V.A. and Khvostantsev L.G. High Press. Res. 10, 523 (1992).
- [3] Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Новоторцев В.М. // Междунар. науч. конф. ФТТ. Минск, 2013. т. 1. с. 56.

DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTORS AND MAGNETIC  
GRANULAR STRUCTURE BASED ON CdGeAs<sub>2</sub> AT HIGH PRESSURE

A.Yu.Mollaev<sup>1</sup>, I.K. Kamilov<sup>1</sup>, R.K.Arslanov<sup>1</sup>,  
T.R. Arslanov<sup>1</sup>, U.Z. Zalibekov<sup>1</sup>, S.F. Marenkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics,  
Daghestan Scientific Center, RAS, Makhachkala

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow

*Structural phase transitions confirmed by the volume jump on the baric dependences of volume compressibility in the phase transition area have been found on the baric dependences of resistivity and Hall coefficient as a result of complex investigation of the Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>GeAs<sub>2</sub> (x=0÷0.36) at high pressures up to P≤9 GPa in the room temperatures range. Negative magnetoresistance has been found and its dependence on doping level and pressure has been established. The normal and abnormal contributions to the Hall coefficient have been distinguished from magnetic field dependences of Hall resistance in the magnetic fields up to H<5 kOe at T=77–400 K. The pressure of the ferromagnetic - paramagnetic phase transitions for samples has been determined from abnormal Hall resistance hysteresis loops.*



МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ —  
МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОНИКИ БУДУЩЕГОРембеза С.И.<sup>1</sup>, Рембеза Е.С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

*Рассмотрены основные свойства металлооксидных полупроводников, методы их синтеза и области применения. Показано, что широкозонные прозрачные металлооксиды находят все более широкое применение в «Прозрачной электронике» и в «Гибкой электронике» - новых направлениях развития науки и техники.*

С металлооксидными соединениями в виде глины и песка человечество знакомо раньше, чем с металлами, и до сих пор удается судить о степени развития общества по ископаемым черепкам глиняной, керамической и фарфоровой посуды. Одно из удачных использований металлооксидов — это стекло: прозрачное и цветное. Распространенность оксидов в природе очень велика, а их стоимость в тысячи и миллионы раз ниже стоимости кремния и других полупроводниковых материалов.

В электронной промышленности широко используются разнообразные керамические материалы в качестве изоляторов, корпусов интегральных схем и керамических подложек. Все они состоят из различных оксидов металлов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  и др., которые с точки зрения зонной структуры представляют собой диэлектрики или широкозонные полупроводники. Если ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g \geq 3$  эВ, то такие материалы в виде тонких пленок прозрачны во всем видимом диапазоне света. Большинство тонких прозрачных полупроводниковых пленок из-за дефицита кислорода в процессе их синтеза имеют проводимость n-типа. Пленки чаще всего используются в поликристаллическом виде, поэтому из-за рассеивания на границах зерен подвижность свободных носителей зарядов в них невелика и составляет от единиц до десятков  $см^2/V\cdot c$ .

Почти все металлооксиды отличаются высокой температурой плавления, механической прочностью и химической стойкостью, не растворяются в воде и плохо растворяются в щелочах и кислотах [1].

Все металлы при длительном хранении на воздухе покрываются пленкой металлооксида, или ржавчины. Повышение температуры ускоряет этот процесс и, например, термическое окисление меди на воздухе при  $T=1000$  °С в течение 15 мин приводит к образованию на поверхности металла слоя  $Cu_2O$ , являющегося полупроводником. На основе этого процесса еще в начале 50-х годов XX века изготавливались первые полупроводниковые приборы - купроксные (медно-закисные) выпрямители [2].

Процесс окисления металла можно сделать более управляемым с помощью анодного окисления поверхности в кислотном электролите [3]. Таким образом, на металлическом алюминии выращивают диэлектрическую пленку  $Al_2O_3$ , свойства которой зависят от вида электролита и режимов анодного окисления. Анодную оксидную пленку можно изготовить на поверхности любого металла и в зависимости от толщины и физических параметров окисной пленки цвет ее будет изменяться, что используется в декоративных целях.

Для расширения областей применения металлооксидов необходимо иметь технологии нанесения этих пленок на различные подложки – металлы, полупроводники и диэлектрики. При этом желательно, чтобы методы синтеза металлооксидных пленок были совместимы с современными технологиями изготовления изделий электронной техники.

Синтезируют металлооксидные пленки разными методами. Например, в CVD-методе (Chemical Vapor Deposition Method) используется химическое осаждение на холодную или горячую подложку металлоорганических (очень токсичных!) соединений. При этом можно контролировать скорость роста и качество пленок [4].

Широко распространен и доступен золь-гель метод [5] синтеза пленок из солей соответствующих металлов. Вначале в воде или в спиртах растворяют соль соответствующего металла, например,  $SnCl_2$ , дают «созреть» раствору при перемешивании или в покое (для образования в нем сетки металлооксида), затем наносят раствор на холодную или горячую подложку и высушивают. После соответствующей термообработки мы получаем поликристаллическую пленку металлооксида на термостойкой подложке (стекло, керамика, полупроводник и др.).

Изготавливать металлооксидные пленки можно также распылением изготовленных сухим прессованием керамических мишеней с помощью магнетрона, плазмы или лазера [6]. Во всех перечисленных примерах синтезируются металлооксидные пленки на холодные или горячие подложки. Методы распыления керамических мишеней хорошо совместимы с существующей технологией изготовления интегральных схем и других приборов электроники.

Для контроля элементного и фазового состава металлооксидных пленок применяются методы рентгеновского микроанализа, рентгеновской (XRD) или электронной дифракции, а для анализа структуры и морфологии поверхности пленок – методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также растровой электронной микроскопии [7].

Если пленка нанесена на прозрачную подложку (кварц, стекло), то можно исследовать ее оптические параметры: пропускание света (прозрачность), спектральную зависимость коэффициента поглощения света (для определения ширины запрещенной зоны), фотопроводимость и фотолюминесценцию.

Электрические свойства металлооксидных пленок очень важны и определяют конкретные области их применения. На поликристаллических пленках можно измерить слоевое и удельное сопротивления четырехзондовым методом или методом Ван-дер-Пау. Этим же методом с помощью эффекта Холла можно определить концентрацию и подвижность свободных носителей тока в пленках.

С середины XX века металлооксидные полупроводниковые пленки ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и др.) применялись, в основном, в качестве чувствительных элементов твердотельных датчиков газов. При взаимодействии с газами-восстановителями ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и др.) при  $T=300 \div 500$  °C поверхностное сопротивление указанных пленок изменяется пропорционально концентрации анализируемого газа в воздухе. На этом принципе работают миллионы портативных, экономичных датчиков газов [8].

Прозрачные металлооксидные пленки используются как просветляющие покрытия оптических приборов, энергосберегающие покрытия окон и прозрачные проводящие покрытия кремниевых солнечных элементов, которые избавляют поверхность пластины от металлических токосъемных контактов, а также повышают КПД батареи, расширяя спектральный диапазон использования солнечного излучения.

Однако наиболее интересные применения металлооксидных прозрачных полупроводниковых пленок определились только в последние годы в связи с возникновением нового научного направления - «Прозрачная электроника» [9]. В результате разработки прозрачного органического светоизлучающего диода (OLED) появилась возможность изготовления прозрачного дисплея, а чтобы не только дисплей, но и его система коммутации тоже был прозрачной, необходимо было изготовить полностью прозрачный полевой транзистор на основе металлооксидных пленок. Один из вариантов такого прозрачного тонкопленочного полевого транзистора (TTFT - Transparent Thin Film Transistor) приведен на рис. 1 [10].

Контакты истока, стока и затвора изготовлены из пленки ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ ), диэлектрик – это пленка АТО ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ), а канал – пленка ZTO ( $\text{ZnO}+\text{SnO}_2$ ). Транзистор полностью прозрачен, а его характеристики лучше, чем у аналогичных транзисторов с каналом на основе поликристаллического или аморфного кремния.

Последние 10 лет во всем мире ведутся интенсивные исследования в области прозрачной электроники не только в университетах и исследовательских центрах, но и в таких фирмах, как LG, Samsung и др., которые ежегодно демонстрируют новые достижения: прозрачные дисплеи с возрастающим количеством пикселей, прозрачные приборные индикаторы, прозрачные экраны на части горнолыжных очков, показывающие через GPS рельеф местности и положение лыжника на ней и др.

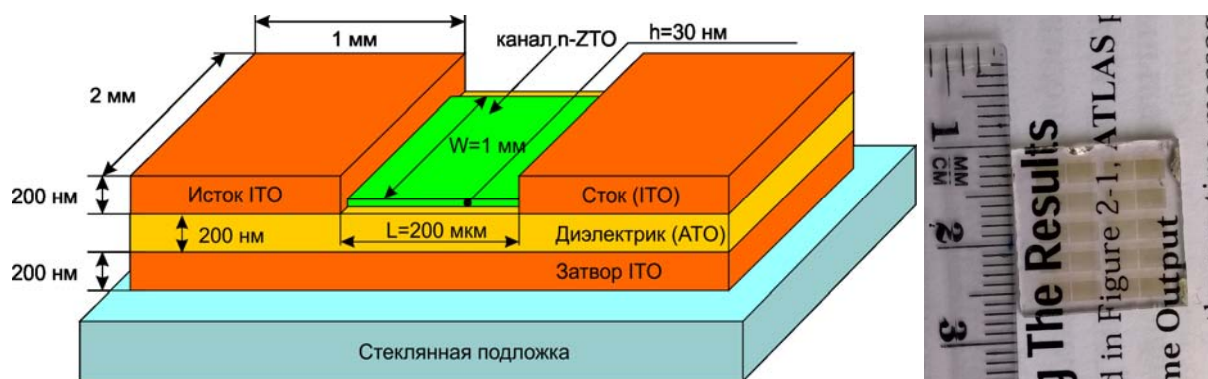


Рис. 1. Прозрачный тонкопленочный полевой транзистор: а) конструкция TFT на основе металлооксидов; б) стеклянная пластина с 10 прозрачными полевыми транзисторами

Ведутся работы по замене малостабильных органических светодиодов на светодиоды, изготовленные на основе металлооксидов, что стимулирует поиск и синтез новых оксидных материалов *p*- типа проводимости или разработку методов легирования материалов *n*-типа. Возможности создания *p-n*-переходов на основе металлооксидов открывает перспективы их использования в качестве солнечных элементов и фотоприемников видимого и ультрафиолетового диапазона. Многослойные гетероструктуры из материалов с разной шириной запрещенной зоны в сочетании с кремнием позволяют охватывать весь диапазон солнечного излучения и повысить эффективность преобразования солнечной энергии до значений, близких к теоретическим.

Некоторые металлооксиды с кристаллической решеткой без центра инверсии, например ZnO, обладают пьезоэлектрическими свойствами и при определенных условиях их синтеза можно получить структуры для преобразования механической деформации в электрическую энергию. Такие устройства называются «Харвестер», т.е. «косильщик», т.к. деформация сгибает нанокристаллы как траву на газоне, генерируя электрический заряд.

Многокомпонентные металлооксиды, содержащие примеси переходных или редкоземельных металлов обладают магнитными свойствами, будучи прозрачными пленочными структурами. Области применения таких структур – прозрачные элементы памяти, датчики магнитного поля, пленочные магниты и т.п.

Большинство изделий прозрачной электроники изготавливается на стекле. Если заменить стекло гибким прозрачным пластиком, то мы получим приборы и изделия «Гибкой электроники». Проблема заключается в том, что процессы синтеза и дальнейшей обработки металлооксидных пленок сопровождаются повышением температур до нескольких сотен градусов Цельсия. В настоящее время ведутся поиски технологических приемов преобразования растворов солей металлов в аморфную или частично кристаллическую структуру с помощью различных видов излучений и термообработок не выше 350 °С.

На этом пути имеются обнадеживающие результаты по изготовлению гибкого прозрачного металлооксидного полевого транзистора и даже интегральной схемы генератора частоты с использованием семи таких транзисторов (рис. 2) [11].

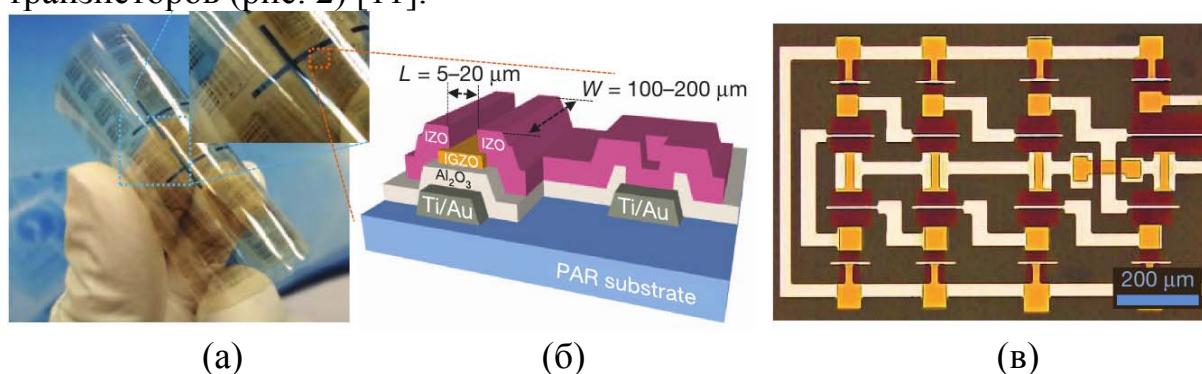


Рис. 2. Элементы электроники на гибкой подложке: а) фотография ИС на основе TFT на гибкой подложке; б) поперечное сечение транзисторной структуры; в) интегральная схема генератора частоты на 341 кГц

Таким образом, краткий обзор показывает, что развитие новых направлений науки и техники – прозрачной и гибкой электроники тесным образом связано с синтезом и исследованиями новых металлооксидных материалов как простых, так и многокомпонентных и с эффективным использованием их многообразных свойств для создания новых приборов с высокими техническими параметрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования по проекту № 280 и задания № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

### Литература

- [1] Физико-химические свойства окислов, справочник под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969.
- [2] А.Ф. Иоффе. Полупроводники. Изд. АН СССР, 1955.
- [3] Л. Юнг. Анодные оксидные пленки. Энергия, 1967.
- [4] Ч. Пул, Ф. Оунс. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
- [5] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб, изд. СПб ГЭТУ «ЛЭТИ», 2007.
- [6] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Согней. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: ВГУ, 2000.
- [7] С.И. Рембеза, Б.М. Синельников, Е.С. Рембеза, Н.И. Каргин. Физические методы исследования материалов твердотельной электроники. Ставрополь: Сев.-Кав. ГТУ, 2002.
- [8] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов. Полупроводниковые сенсоры для физико-химических исследований. М.: Наука, 1991.

- [9] J.F. Wagner. Transparent electronics. *Science*, 300, p. 1245, 2003.  
[10] T. Riedl, P. Görrn, W. Kowalsky. *Display Technology*, v. 5, N 12, p. 501, 2009.  
[11] Y.-H. Kim, J.-S. Heo, T.-H. Kim, et al. *Nature*, 489, p. 128, 2012.

METAL OXIDE SEMICONDUCTORS –  
MATERIALS OF FUTURE ELECTRONICS

Rembeza S.I.<sup>1</sup>, Rembeza E.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh

*The main properties, methods of synthesis and application areas of metal oxide semiconductors are reviewed. It is shown that wide gap transparent metal oxides are widely used as devices in “Transparent Electronics” and “Flexible Electronics” – the new directions of science and technics development.*

ТЕЛЛУРИТНЫЕ СТЕКЛА: ОБЗОР ПРИЛОЖЕНИЙ  
И ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА

Старцев Ю.К.

Санкт-Петербургский государственный  
университет гражданской авиации, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт, Санкт-Петербург

*Приведены некоторые известные области применения стёкол на основе оксида теллура. Недостаточно детально исследованные концентрационные зависимости свойств стёкол пока еще создают определённые трудности при разработке методов прогнозирования составов, оптимальным образом сочетающих различные свойства стекол: вязкость, тепловое расширение, электрические и оптические характеристики и другие подобные свойства.*

В последние годы в связи с бурным развитием микроэлектроники возросла потребность в легкоплавких стеклах с высоким значением диэлектрической проницаемости. Особый интерес в этом отношении представляют теллуритные стекла, так как двуокись теллура является одним из наиболее легкоплавких стеклообразователей ( $T_{пл} = 733 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и в то же время характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости [1].

Выполнив обширное исследование теллура и доказав аналогию этого элемента с селеном и серой, J.J.Berzelius [2] первым обратил внимание на низкую температуру плавления его оксида и стекловидный излом расплава, но систематические исследования теллуритных стёкол были предприняты лишь столетием позже, в 1952 году, Stanworth [3, 4] на основе предсказанной им возможности образования стекол в ряде систем с оксидом теллура. Впервые были изучены оптические свойства и химическая стойкость двойных стекол в системах  $\text{TeO}_2 - \text{PbO}$ ,  $\text{TeO}_2 - \text{BaO}$ ,  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ,  $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$  и ряд тройных стекол на их основе.

В 60-е годы XX века систематические исследования теллуритных стекол были продолжены в СССР Яхкиндом А.К. [5, 6] и в Японии Imaoko [7], определившим поля стеклообразования в десятках систем. Все исследованные стёкла характеризовались высокими показателями преломления ( $n_D = 1.9 \dots 2.3$ ), низким показателем дисперсии ( $\nu = 15 \dots 22$ ) и принадлежали к классу сверхтяжелых флинтгов (СТФ).

Возросший в конце 80-х - начале 90-х годов прошлого века интерес к теллуритным стеклам объяснялся высокими значениями нелинейных оптических свойств этих стекол, возможностью введения в них больших концентраций ионов редкоземельных элементов, что вселяло надежду на их применение в оптоэлектронике и волоконной оптике [8 - 12].

В 1994 году Wang J.S. с сотрудниками [13] впервые получили волоконный структурированный световод на основе теллуритного стекла  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ . Дальнейшие успехи в технологии [14, 15] привели к созданию легированного эрбием волоконного усилителя (EDFA). В работах [13, 15] был описан широкополосный теллуритный рамановский усилитель. Преимуществами EDFA и рамановского усилителя на основе теллуритного стекла, по сравнению с традиционными на основе кварцевого стекла, являются более широкая полоса усиления, что актуально для волоконных систем передачи данных высокой емкости. Кроме того, величина рамановского усиления в теллуритных стеклах в несколько десятков раз выше, чем в кварцевом стекле [16].

Однако, несмотря на перспективы, широкому применению теллуритных стекол в волоконной оптике до сих пор препятствует высокий уровень оптических потерь, который может быть связан с высоким содержанием примесей металлов и гидроксильных групп в стеклах. Поэтому актуальным является решение комплекса задач, связанного с повышением чистоты исходных веществ для получения стекол, и исследование механизмов обезвоживания стекол на низком уровне содержания ОН-групп.

Существующие представления о строении теллуритных стекол основаны на результатах рентгеноструктурных исследований, обнаруживших наличие в них деформированных октаэдров. Теллуритное стекло можно описать как пространственную структуру, обладающую ближним порядком, построенную из полиэдров  $\text{TeO}_4^{-2}$ , в которых атомы Те окружены преимущественно четырьмя атомами кислорода, при этом каждый из них связан с двумя атомами теллура, выполняющими аксиально-экваториальную связь, при которой связи легко деформируются.

Систематические исследования свойств и структуры теллуритных стекол простых систем пока еще весьма немногочисленны. В настоящем сообщении излагаются результаты сопоставления показателей преломления, плотности и коэффициента расширения щелочотеллуритных стекол в связи с их структурой.

Обычные представления о строении силикатных, фосфатных, германатных стекол (тетраэдрические каркасы) или боратных стекол (триэдры), по-видимому, неприменимы к арсенатным, антимонатным, висмутатным / теллуритным стеклам. Тетраэдрическая координация стеклообразующих элементов, вероятно, не является обязательным критерием стеклообразного состояния.

Стекла системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ , полученные в последнее время в виде массивных образцов и пленок, обладают целым рядом уникальных свойств, таких как:

- ✓ высокий показатель преломления в видимой и ближней ИК-области;
- ✓ широкая область прозрачности от 0,39 мкм до 5,5 мкм;
- ✓ негигроскопичность;



- ✓ устойчивость к кристаллизации;
- ✓ высокая растворимость ионов РЗЭ;
- ✓ высокое сечение вынужденного излучения и малая вероятность безызлучательных переходов;
- ✓ низкая вероятность многофононной безызлучательной релаксации ионов РЗЭ;
- ✓ низкий порог генерации излучения.

### **Основные области применения теллуритных стекол**

- ✓ Градиентная оптика.
- ✓ Оптические усилители, волокна, линзы.
- ✓ Фоточувствительные панели.

### **Уникальные свойства стекол с оксидом теллура**

Количество работ по свойствам теллуритных стёкол, содержащих различные добавки, имеющихся в одной из наиболее полных версий (7.13) информационной базы SciGlass не превышает 200 [18]. Наиболее распространённые добавки:  $\text{Alk}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Как видно, наиболее распространёнными добавками к теллуритным стёклам являются оксиды поливалентных элементов. Далеко не все свойства установлены надёжно: для некоторых составов имеют место существенные различия, связанные, предположительно, с условиями синтеза, которые авторы, бывает, опускают по тем или иным причинам.

### **Известные методы расчета свойств стекол и проблема прогнозирования свойств**

Состав и свойства отношения для теллуритные стекла трудно предсказать, поскольку разнообразие структур, обнаруживаемых в этих стеклах, значительно шире, чем во всех тех стеклообразующих системах, которые были детально изучены в большом числе работ в течение «золотого века» (D. Ray) стеклоделия.

Эмпирический подход, построенный при отсутствии достоверных данных, имеет перспективу лишь для оценки прогнозируемых значений. Для теллуритных стёкол, известных в настоящее время, такой подход не позволяет обеспечить приемлемую точность значений прогнозируемых свойств.

Известные в литературе методы расчета методы: Гань Фуси [19] и Привеня А.И. [20] - позволяют лишь оценить величины свойств теллуритных стекол. Расчет свойств теллуритных стёкол по химическому составу требует значительного расширения диапазона концентраций и улучшения качества измерения свойств.

Одним из возможных выходов является разработка комбинированного подхода, объединяющего приёмы эмпирических регрессий и химический подход, основанный на структурных данных в других изучаемых системах

(например, в боратах, германатах, фосфатах). Сочетание известных подходов кажется более перспективным, чем каждый из них в отдельности.

### Необходимы более надежные данные

Поскольку данные разных авторов для одних и тех же составов стекол демонстрируют большой разброс, нужно проверить имеющиеся данные, выполнив новые варки стёкол и экспериментальные исследования свойств.

Электропроводность «водных» стекол выше проводимости «безводных». Эффект возрастает по мере уменьшения собственной проводимости («безводных») стекол и связан главным образом с уменьшением энергии активации у водных стекол по сравнению с безводными. Увеличение электропроводности стекол при увеличении содержания воды в них можно объяснить в рамках представлений Мюллера Р.Л. вкладом протонной проводимости за счет высокой диффузионной подвижности протонов в междоузлиях неполярной среды.

Введение фторидов уменьшает равновесные концентрации воды в теллуритных стеклообразующих расплавах. Эффект выражен сильнее при малой влажности атмосферы над расплавом.

Обезвоживание теллуритных расплавов, содержащих фторид, бурлением с уменьшением концентрации воды приводит к последовательному переходу от механизма конвективной диффузии гидроксидов к механизму равновесного испарения фтористого водорода. Концентрационные границы переходов определяются влажностью атмосферы и содержанием фторидов в расплаве.

Близкие значения энергий активации взаимодиффузии и вязкого течения свидетельствуют о близком механизме вязкого течения и ионного транспорта в расплавах.

Совпадение значений энергий активации диффузии и вязкого течения не является неожиданным, оно следует из теории абсолютных скоростей реакций Эйринга при описании взаимодиффузии через индивидуальные коэффициенты диффузии, определенные по уравнению Эйнштейна—Стокса с учетом вязкости среды.

Изучение процессов взаимодиффузии  $\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{K}^+$  в стеклообразующих теллуритных расплавах, а также  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  в силикатных расплавах показало наличие корреляции кинетических характеристик этих процессов с коэффициентами вязкости стекол по глубине диффузионной зоны.

Диссоциация структурных групп с переходом катионов в энергетически менее выгодное положение и с образованием вакантных связей кислорода, ответственных за вязкое течение, также может иметь место в щелочнотеллуритном (или щелочноземельнотеллуритном) стекле. Стерические препятствия такой диссоциации в теллуритных стеклах выражены гораздо менее сильно, чем в силикатных, что обусловлено цепочечным характером связей бипирамид  $[\text{TeO}_4^{+2}]$  и гораздо менее плотно упакованной структурой.

## Выводы

Вне всяких сомнений, теллуритные стёкла уже являются и еще долго будут представлять собой перспективные материалы с уникальными физическими свойствами.

Для разработки практических составов теллуритных стёкол нужны более точные модели для расчета зависимостей физических свойств от химического состава стекла.

Развитие таких моделей является трудным из-за структурного многообразия элементов, из которых построены теллуритные стекла.

Сочетание нескольких подходов с учетом новых, более точных экспериментальных значений, откроет перспективы быстрого решения проблемы выбора состава теллуритных стекол для практических приложений.

## Литература

1. El-Mallawany, R. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data / R.El Mallawany. - London : CRC Press LLC, 2002. – 563 p.
2. Berzelius, J.J. Ueber das Tellur, dessen Darstellung, Atomgewicht, Dichtigkeit und Sauerstoffsäuren / J.J.Berzelius // Annalen der physik und chemie. – 1833. – Bd. 28. – S. 392-401. – 1834. – Bd. 32. – S. 577, 627.
3. Stanworth J.E. Tellurite glasses. Nature. 1952. Vol. 169. P. 581-582.
4. Stanworth J.E. Tellurite glasses. J. Soc. Glass Techn. 1952. Vol. 36. P. 217-241.
5. Yakhkind A.K. Tellurite glasses. J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49, 12. P. 670-675.
6. Яхкинд, А.К. Физико-химические свойства теллуритных стекол и создание новых оптических сверхтяжелых флинтгов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / Яхкинд Адольф Капитонович – ГОИ. – Ленинград. – 1972. – 382 с.
7. Imaoka M., Yamazaki T. Studies of glass-formation range of tellurite systems J. Ceram. Assoc. Japan. 1968. Vol. 76, 5. P. 160-172.
8. Reisfeld R., Eyal M., Jorgensen C.K. Comparison of laser properties of rare earths in oxide and fluoride glasses J. Less Comm. Metals. 1986. Vol. 126.- P. 187-194.
9. Eyal M., Reisfeld R., Jorgensen C.K., Nyman C Radiative transitions and lifetimes of Pr(III) in tellurite glasses J. Less Comm. Metals. 1989. Vol. 148, №1-2. -P. 223-226.
10. Hirao K., Kishimoto S., Tanaka K., Tanabe S., Soga N. Upconversion fluorescence of Ho<sup>+3</sup> in TeO<sub>2</sub>-based glasses J. Non-Cryst. Solids. 1992. Vol. 139.-P. 151-156.
11. Wallenberger F.T., Weston N.E., Brown S.D. Infrared optical tellurite glass fibers J. Non-Cryst. Solids. 1992. Vol. 144. P. 107-110.

12. Sae-Hoon Kim, Toshinobu Yoko, and Sumio Sakka. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO<sub>2</sub> Glass. J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol.76, 10. P. 2486-2490.
13. Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices Opt. Mater. 1994. Vol. 3, 3. P. 187-203.
14. Mori A., Ohishi Y., Sudo S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier// Electron. Lett. 1997. Vol. 33, 10. P. 863-864.
15. Yamada M., Mori A., Ono H., Kobayashi K., Kanamori T., Ohishi Y. Broadband and gain-flattened Er -doped tellurite fibre amplifier constructed using a gain equaliser Electron. Lett. 1998. Vol. 34, 4. P. 370-371.
16. Mori, A. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier / A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo // Electron. Lett. – 1997. – Vol. 33. – № 10. – P. 863-864.
17. Mori, A. Low noise broadband tellurite-based Er<sup>3+</sup>-doped fibre amplifiers / A. Mori, K. Kobayashi, M. Yamada, T. Kanamori, K. Oikawa, Y. Nishida, Y. Ohishi // Electron. Lett. – 1998. – Vol. 34. – № 9. – P. 887-888.
18. SciGlass (Glass Property Information System), version 4.0. Lexington. SciVision -Acad. Press. 2000.
19. Fuxi Gan, Lei Xu. Photonic glasses. Imp. College Press, 2006. 460 p.
20. Привень А. И. Основы расчета концентрационно-температурно-временных зависимостей свойств оксидных стеклообразующих веществ в широкой области составов и температур: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.т.н.: Спец. 02.00.21 - СПб.: 2002. - 40 с.

## TELLURITE GLASSES: REVIEW OF APPLICATIONS AND COMPOSITION EFFECTS ON PROPERTIES

Yury K. Startsev

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)  
Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St.-Petersburg, Russia.

*Some known applications of glass based on tellurium oxide are listed. Adequately investigated concentration dependences of glass properties still pose certain difficulties in developing methods for forecasting of compositions, optimally combining various properties of the glass: viscosity, thermal expansion, electrical and optical characteristics and similar properties.*

## ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ, ОРИЕНТИРУЮЩИХ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ НА НАНОПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Смирнов А.Г.<sup>1</sup>, Степанов А.А.<sup>1</sup>, Жук С.Д.<sup>1</sup>, Лапаник В.И.<sup>2</sup>,  
Луговский А.А.<sup>2</sup>, Луговский А.П.<sup>2</sup>, Тимофеев С.Н.<sup>2</sup>,  
Беляев В.В.<sup>3</sup>, Чаусов Д.Н.<sup>3</sup>, Дадиванян А.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, Минск,

<sup>2</sup>Институт прикладных физических проблем, Минск

<sup>3</sup>Московский государственный областной университет, Москва

*В статье описана разработанная нами технология формирования слоев на нанопористых поверхностях, способных ориентировать молекулы жидких кристаллов (ЖК). Данная технология позволяет использовать недефицитные материалы, упростить процессы формирования ориентирующих слоев и, в итоге, снизить конечную стоимость ЖК дисплеев.*

### **Введение**

Ранее нами было показано [1–5], что эффективная ориентация молекул жидких кристаллов, в том числе нематического и смектического типов, может быть достигнута с помощью рельефной поверхности на основе нанопористых слоев алюминия и его анодных оксидов, сформированных в электролитах низкотемпературным методом электрохимического анодирования. Такой подход позволяет формировать нанопористые поверхности с регулярной сотовой структурой с варьируемыми размерами ячеек и возможностью прецизионного контроля угла подвеса и энергии сцепления молекул ЖК с ориентирующей поверхностью при высокой степени повторяемости от процесса к процессу. При этом принципиально возможно использование подложек любого типа и размера, в том числе гибких, что имеет основополагающее значение при организации высокопроизводительного непрерывного технологического процесса типа «с рулона-на-рулон» [2,3].

### **Гомеотропная ориентация молекул нематических жидких кристаллов на наноструктурированных алюминиевых пленках**

В данной работе рассматривается альтернативный вариант создания гомеотропной ориентации молекул нематических жидких кристаллов (НЖК) на нанопористых алюминиевых пленках. Исходные пленки алюминия толщиной 200-500 нм получали методом магнетронного распыления алюминиевой мишени чистотой 99,99% на стеклянную подложку размером 60x48 мм. Электрохимическое анодирование проводили в ячейке погружного типа с перемешиванием электролита с помощью магнитной мешалки.

Для исключения отсечки на границе раздела воздух – электролит соответствующие участки алюминия покрывали химическим лаком.

Процесс одностадийного анодирования проводили в 0,04 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 30 - 40 В при температуре 11°C. Время окончания процесса анодирования контролировали по характерному уменьшению тока на конечной стадии. Пористый оксид алюминия травили в селективном травителе  $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:1:2$  в течение 10 минут при температуре 70°C, затем образцы промывали дистиллированной водой в ультразвуковой ванне СТ-400D и просушивали в течение часа при  $T=75^\circ\text{C}$ . В результате была получена нанорельефная алюминиевая пленка с диаметром пор от 80 до 120 нм. Изменяя параметры анодирования, можно изменять поверхностный рельеф таких пленок, диаметр и глубину пор [2, 3].

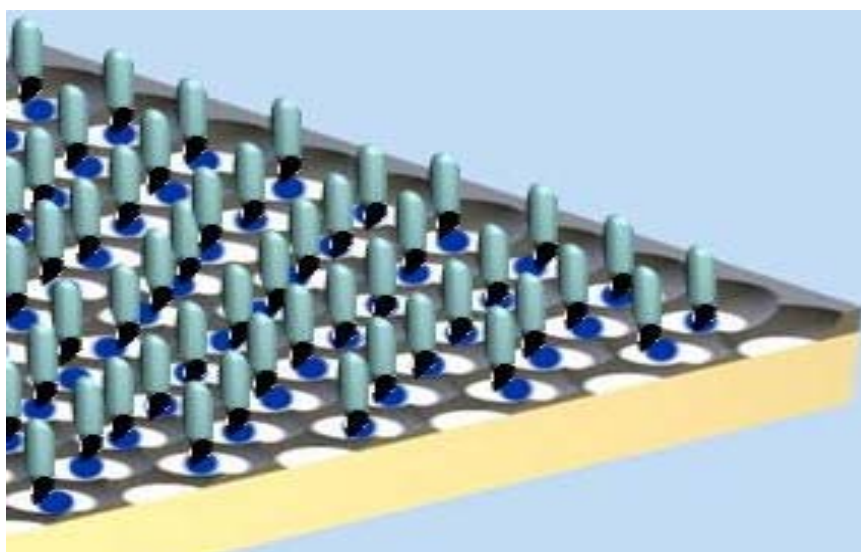


Рисунок 1 – Гомеотропная ориентация молекул НЖК на нанопористой алюминиевой пленке

Используя алюминиевую нанопористую пленку в качестве ориентирующего слоя, можно добиться улучшения качества и стабильности ориентации нематических жидких кристаллов, временных характеристик жидкокристаллических устройств отображения информации, а также упрощения и удешевления процесса ориентации. Особенностью конструкции и технологии изготовления ячеек данного типа является отсутствие операций нанесения и термообработки полимерных ориентирующих молекулы ЖК слоев. Для заполнения исследуемых ячеек необходимо использовать НЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией [4].

Типы ориентации молекул НЖК на поверхности нанопористых алюминиевых пленках с различным диаметром пор определены экспериментально и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Тип ориентации молекул НЖК

Диаметр пор / энергия сцепления, $J/m^2$	50 нм	100 нм	150 нм	200 нм	250 нм
$1 \cdot 10^{-2}$	планарная	планарная	планарная	планарная	планарная
$1 \cdot 10^{-4}$	гомеотропная	гомеотропная	наклонная	наклонная	планарная
$1 \cdot 10^{-6}$	гомеотропная	гомеотропная	гомеотропная	гомеотропная	наклонная

Случай, когда энергия сцепления находится на уровне  $1 \cdot 10^{-2} J/m^2$ , возможен только тогда, когда поверхность пор и зазор между ними покрыт слоем ориентирующего материала с высокой энергией сцепления. В этом случае получить гомеотропную ориентацию за счет пор вообще невозможно.

Случай, когда энергия сцепления находится на уровне  $1 \cdot 10^{-4} J/m^2$ , возможен при наличии определенных полиимидных слоев или когда стенки пор будут не гладкими, а с неровностями, которые имеют вид бороздок (то есть имеется выбранное направление).

Энергия сцепления находится на уровне  $1 \cdot 10^{-6} J/m^2$  в случае, когда отсутствует какой-либо ориентирующий материал (полиимид), или формируется алюминиевая нанопористая пленка. В этом случае однородная стабильная гомеотропная ориентация может быть достигнута при диаметре пор менее 250 нм.

Нами установлено, что гомеотропная ориентация НЖК может быть достигнута, когда площадь вертикальной поверхности в ориентирующем слое больше площади горизонтальной поверхности. Кроме этого энергия сцепления должна быть значительно меньше результирующей энергии для вертикальной линеаризации к ориентирующей поверхности. Таким образом, отношение вертикальной зоны к горизонтальной ( $K_{v/h}$ ) – это ключевой фактор для ориентации жидких кристаллов на нанопористых ориентирующих поверхностях.

Таким образом, метод гомеотропной ориентации нанопористыми пленками алюминия с регулярной рельефной поверхностью может рассматриваться как альтернативный, более простой и экономичный метод по сравнению с традиционными, при этом он полностью исключает серьезную проблему наведенного в процессе натирания полиимида значительного электростатического заряда [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проекты № 14-3064, 14-7016) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты Т14Р-236, 14-07-90009\_Bel\_a, 14-07-00574\_a).

## Литература

1. A. Smirnov, Electrochemical Fabrication of Alignment and Multifunctional Nanostructured Layers for LCD // SID 11 DIGEST, v.5. P. 64-68 (2011)
2. P. Jaguiro, Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications // Sem. Physics, Quantum Electronics & Optoelect., v.8. P 109-113 (2010)
3. А.Г. Смирнов, А.А. Степанов, Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия // Доклады БГУИР, № 5 (67), 2012, С. 21-29
4. А.К. Дадиванян, В.В. Беляев, Д.Н. Чаусов, А.Г. Смирнов, А.А. Степанов, А.Д. Курилов, Я.В. Сацкевич, Ориентация нематических жидких кристаллов относительно нанопористых пленок // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4(46). с. 81-86.
5. В. Лапаник, С. Тимофеев, А. Луговский, А.Г. Смирнов, А.А. Степанов, Быстродействующее жидкокристаллическое устройство с вертикальной ориентацией молекул: патент № 8994 Респ. Беларусь, МПК В 82 В 1/00, В 82 В 3/00, С 09 К 19/52, С 09 К 19/56, G 02 F 1/13, G 02 F 1/1337, G 02 F 1/

### FABRICATION TECHNOLOGY OF LIQUID CRYSTALS ALIGNMENT LAYERS ON NANOPOROUS SURFACES

Smirnov A.G.<sup>1</sup>, Stepanov A.A.<sup>1</sup>, Zhuk S.D.<sup>1</sup>, Lapanik V.I.<sup>2</sup>, Lugovskiy A.A.<sup>2</sup>,  
Lugovskiy A.P.<sup>2</sup>, Timofeev S.D.<sup>2</sup>, Belyaev V.V., Chausov D.N., Dadivanyan A.

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

<sup>2</sup>A.N.Sevchenko Institut of Applied Physics, Minsk

<sup>3</sup>Moscow Region State University, Moscow

*Theoretical and experimental results on fabrication technology of liquid crystals alignment layers on nanoporous surfaces are presented in this paper. These layers could replace organic alignment materials, which do not suit anymore to all demands of modern optoelectronic devices mass production (LC displays, sensors, smart windows e.t.c).*



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ  
ИЗОБРАЖЕНИЙ ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Шомахов З.В.,  
Усаев А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Представлены некоторые результаты исследования влияния термодинамических условий обработки на электрофизические свойства материалов, применяемых в устройствах для регистрации изображений в ближней ИК-области. Представлены также новые технологии изготовления материалов и конструкции пироэлектрической мишени, для регистрации излучений средней ИК-области.*

В зависимости от диапазона регистрируемых длин волн электронные устройства, применяемые для визуализации изображения инфракрасного излучения (ИК), используют материалы чувствительные данного излучения. В основном для визуализации изображения используют ИК излучения в области спектра ближнего (0,74-2,5 мкм) и среднего (2,5-50 мкм) длин волн. При создании устройств учитывается окна прозрачности среды где будет применяться устройство. Для Земной атмосферы окна прозрачности находятся в области длин волн 2,0-2,5 мкм; 3,2-4,2 мкм; 4,5-5,2 мкм; 8,0-13,5 мкм. Полосы поглощения с максимумами при длинах волн 0,93; 1,13; 1,40; 1,87; 2,74; 6,3 мкм принадлежат парам воды; при  $\lambda=2,7, 4,26$  и 15,0 мкм – углекислому газу и при  $\lambda=9,5$  мкм – озону.

Для визуализации изображений в области ближних ИК излучений используются электронно-оптические преобразователи (ЭОП) или их называют приборами ночного видения. В этих приборах основными компонентами являются фотокатод, микроканальная пластина - умножитель фотоэлектронов и люминесцентный экран. Область регистрируемого ИК излучения и чувствительность прибора зависят от длин волн поглощаемого материалом фотокатода.

Свинцово-силикатные стекла широко используются в вакуумной электронной технике, в частности, в качестве вторично-электронных эмиттеров в МКП [1]. Формирование качественного вторично-эмиссионного слоя существенно зависит от термодинамических параметров и характеристик технологических процессов формирования эмиссионного слоя. При обработке стекла в различных термодинамических условиях (температура, время, среда и др.) было обнаружено формирование наноразмерных кристаллических фаз в объеме и на поверхности образца [2-4]. Физико-химические процессы, происходящие в стекле, оказывают существенное влияние на электрофизические свойства и определяют важные для эксплуатации приборов применения характеристики (стабильность парамет-

ров, надежность, долговечность и др.). В связи с этим исследования влияния процессов фазообразования и кинетики роста новых фаз в стеклах, а также влияния пропускания электрического тока на проводимость стекла С87-2, применяемого в производстве некоторых изделий вакуумной электроники, могут представлять практический интерес.

Все исследованные образцы были изготовлены во Владикавказском технологическом центре «Баспик». Образцы представляли собой полированные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,42 мм. На торцовую поверхность дисков нанесены хромовые электроды. На одной стороне диска находится общий сплошной электрод по всей площади диска, а на второй стороне — центральный измерительный электрод, который окружен охраняемым электродом кольцевой формы, исключая вклад поверхностных токов в измеряемые проводимости.

Измерение электропроводности проводилось в процессе нагрева, изотермического отжига при определенной температуре и охлаждения образца. Эксперименты проводились при двух условиях. В первом случае — в течение всего времени эксперимента через образец пропускался электрический ток, во втором случае — для исключения влияния электропереноса пропускали знакопеременный электрический ток за короткий промежуток времени (~ 2 минуты на одно измерение).

В ходе изучения электропроводности образцы стекол, подвергались высокотемпературному изотермическому отжигу. Каждый образец отжигался при одной из температур: 350, 400, 450 и 500 °С. Время отжига образцов во всех случаях составляло 5 часов.

На рис. 1 представлены кинетические кривые электропроводности стекла С87-2, полученные при изотермическом отжиге в вакууме при температурах 350, 400, 450 и 500 °С. Как видно из рисунка, при постоянном пропускании электрического тока проводимость стекла при всех температурах отжига со временем уменьшается.

Полученные экспериментальные зависимости  $\sigma(t)$  для указанных температур изотермической выдержки стекла с хорошей достоверностью аппроксимируются квадратичной зависимостью вида  $at^2 + bt + c$ :

$$\sigma = 7,0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,0 \cdot 10^{-8} t + 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 500 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (1)$$

$$\sigma = 6,6 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,3 \cdot 10^{-8} t + 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 450 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\sigma = 4,0 \cdot 10^{-9} t^2 - 5,0 \cdot 10^{-8} t + 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ для } 400 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\sigma = 6,0 \cdot 10^{-13} t^2 - 7,0 \cdot 10^{-12} t + 7,0 \cdot 10^{-11} \text{ для } 350 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\sigma = -2,0 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,0 \cdot 10^{-8} t + 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ для } 450 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5)$$

где  $\sigma$  в Сименсах на метр, а  $t$  в часах. Уравнение (5), в отличие от предыдущих, относится к случаю знакопеременного тока.

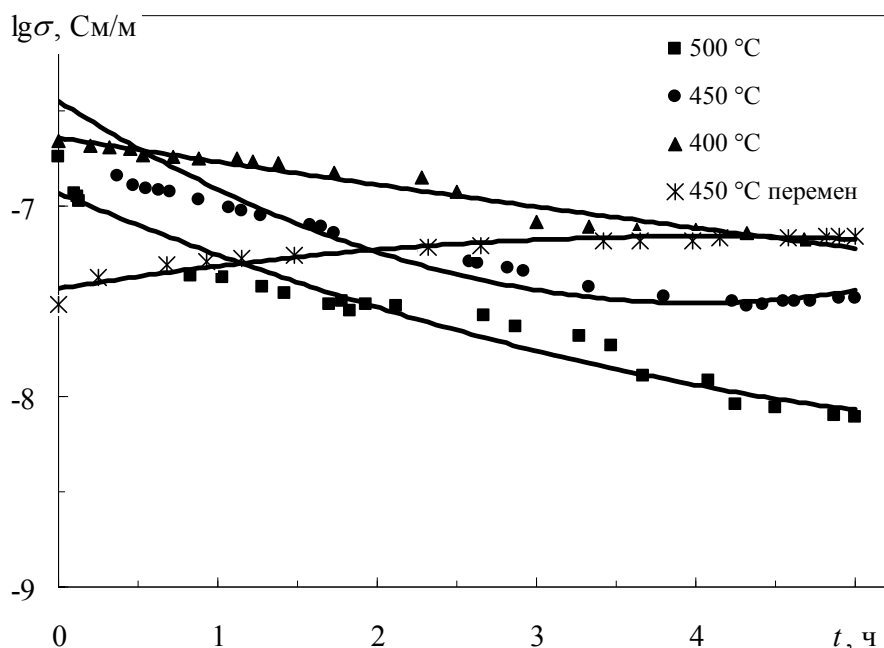


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от времени изотермического отжига в вакууме для образцов невосстановленного стекла С87-2 при различных температурах и непрерывном пропускании тока, а также при температуре 450 °С и знакопеременном токе

Для всех случаев непрерывного пропускания тока коэффициенты  $a > 0$ , а  $b < 0$ , и рассматриваемые зависимости имеют монотонно убывающий характер. При знакопеременном пропускании тока через стекло наоборот:  $a < 0$ , а  $b > 0$ , и проводимость от времени отжига монотонно возрастает.

Сравнение двух кривых, полученных при температуре 450 °С для постоянного и знакопеременного тока, показывает, что в процессе нагрева до температуры отжига с непрерывным пропусканием тока проводимость стекла возрастает, причем на один порядок величины больше, чем соответствующее возрастание для случая знакопеременного тока. В процессе отжига при постоянном пропускании тока проводимость уменьшается на  $\sim 1,5$  порядка величины, а при знакопеременном пропускании тока наоборот увеличивается на  $\sim 0,5$  порядка. При постоянном пропускании тока количество электричества прошедшего через образец составляло  $5,6 \cdot 10^{-2}$  Кл. Этот факт указывает на то, что при постоянном пропускании электрического тока электроперенос оказывает существенное влияние на проводимость и на структуру стекла [5]. Рентгеноструктурные исследования, также подтверждают этот факт.

Используя уравнения аппроксимации (1)—(5) определены времена отжига, при которых проводимость со временем больше не изменяется. Это означает, что структура стекла приходит в равновесное состояние. Для этого, дифференцируя уравнения (1)—(4) по времени и минимизируя, получим соотношение в виде:

$$d\sigma/dt = 2at - b = 0,$$

откуда

$$t = b/2a . \quad (6)$$

Таким образом, подставляя в последнее значения коэффициентов  $a$  и  $b$  из уравнений (1)—(4) получим время установления равновесия в структуре стекла С87-02 в зависимости от температуры отжига (рис. 2).

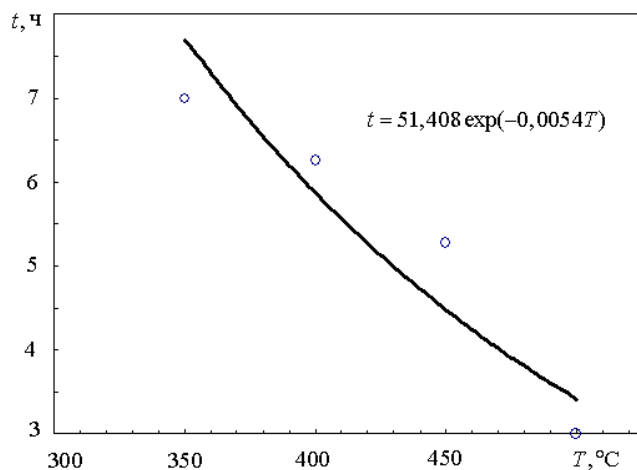


Рисунок 2 — Зависимость времени достижения фазового равновесия в стекле С87-2 от температуры отжига

Как видно из рисунка время установления равновесия в структуре стекла сильно зависит от температуры отжига, и эта зависимость для стекла С87-2 аппроксимируется уравнением:

$$t = 51,408 \exp(-0,0054T) .$$

Подставляя в это уравнение значение температуры изотермического отжига можно найти оптимальное время, необходимое для полной релаксации стекла при данной температуре при постоянном пропускании тока через образец.

Для визуализации изображений в области средних ИК излучении применяют в основном три типа устройств: на болометрах, приборах с пространственной зарядовой связью и пироэлектриках. Первые два устройства широко применяются для регистрации и визуализации тепловых излучений и промышленно выпускаются. Некоторые из этих приборов требуют специального охлаждения, что создает практические сложности в процессе эксплуатации. Пироэлектрические приемники ИК излучений в последние годы находят широкое применение для регистрации тепловых излучений, они являются наиболее прогрессивными, не требующими охлаждения. В этих приборах отношение сигнал-шум гораздо выше, чем в других устройствах, так как питание в этих приборах производится за счет потенциалов возникающих в процессе нагрева или охлаждения пироэлектрического материала. В настоящее время ведутся разработки материалов для пиромишеней в виде двумерных матриц и датчиков-регистраторов тепловых излучений.

Уникальные функциональные свойства пироэлектрических материалов находят широкое применение в различных электронных устройствах. В частности ведутся разработки методов генерации электрической энергии с применением пироэлектрических кристаллов [6]. В настоящее время интенсивно разрабатываются способы и устройства для регистрации тепловых излучений в длинноволновой области и визуализации изображений с повышенными чувствительностью и разрешением [2–10]. Тепловые приемники на основе пироэлектриков обладают рядом преимуществ перед другими тепловизионными устройствами. Они используются для наблюдения и распознавания объектов на расстоянии, видеотепловизионной съемки для геологической разведки, картирования природных ресурсов и координатной привязки объектов, ИК-микроскопии, медицины, промышленной диагностики и др. Эти приборы способны воспринимать тепловое излучение объектов через среды, непрозрачные для видимого или ближнего ИК-излучения, но прозрачные для теплового излучения: дым, туман, листва деревьев, маскировочные сети, небольшой слой земли и пр. Главное преимущество тепловизионных систем на пироэлектрических матрицах перед существующими системами в том, что для их работы не требуется охлаждение до криогенных температур. Последнее дает возможности для снижения цен и, тем самым, более широкого использования ИК-устройств.

В последние годы сегнетоэлектрические тонкие пленки на основе титаната свинца  $PbTiO_3$  вызывают к себе все более пристальное внимание как перспективные материалы для применения в пироэлектрических детекторах, электрооптических устройствах и ячейках памяти. В настоявшейся работе в качестве пироэлектрической мишени для тепловизионных устройств рассматриваются тонкие пленки  $PbTiO_3$ , имеющего высокие значения пироэлектрического коэффициента и температуры фазового перехода, а также устойчивого к агрессивным средам.

Синтез пленок сложного химического состава является трудной, с технологической точки зрения, задачей. Из литературы известен ряд методов получения титаната свинца в виде монокристаллов и тонких пленок [11–17]. Наиболее широко применяют золь-гель технологию, которая основанная на химических реакциях взаимодействия оксидов титана  $TiO_2$  и свинца  $PbO$  в определенных пропорциях. Процесс синтеза может осуществляться в жидком или твердом состояниях, а оптимальные условия синтеза определяются из фазовой диаграммы состояния системы  $PbO-TiO_2$ . Синтез  $PbTiO_3$  по этому методу трудоемкий и энергетически невыгоден, т.к. рост кристалла происходит длительное время при высоких температурах [11].

Из существующих методов получения диэлектрических материалов, в частности, с элементарной ячейкой перовскита наиболее перспективными являются пленочные технологии. В [11] методом послойного напыления титана и свинца на кремний, а также свинца на подложку из титана получали пленки, которые отжигались в среде кислорода. Авторы отмеча-

ют, что получили пленки  $\text{PbTiO}_3$ , но при использовании подложки из титана формируется также слой  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$ .

Для создания пироэлектрической мишени в настоящей работе предлагается методика получения тонкопленочной структуры пироэлектрической мишени из титаната свинца. В исследованиях были использованы подложки из титана и кремния.

Основными характеристиками пироэлектрических пленок являются шумовые и связанные с ним обнаружительная способность мишени. Доминирующим внутренним шумом является тепловой шум Джонсона сопротивления  $R_p$  приемника. Эффективная величина шума определяется выражением

$$I_{hr} = \sqrt{4kT\Delta f/R_p},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

В пределах полосы пропускания приемника излучения эквивалентная мощность шума (noise equivalent power, NEP) описывается формулой

$$NEP = \frac{I_{br}}{S_1 \cdot \sqrt{\Delta f}} = \frac{g_0}{p\omega_r} \sqrt{\frac{4kT}{R_p}}$$

или, в функции параметров пластины пироэлектрика

$$NEP = \frac{c}{pr} \sqrt{\frac{4kTAd}{\rho}}.$$

Отсюда удельная обнаружительная способность  $D^*$  будет записана в виде

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{pe}{C'} \sqrt{\frac{\rho}{4kTd}}.$$

Используя полученные выше зависимости рассчитаны эквивалентная мощность шума (рис. 3) и удельная обнаружительная способность (рис. 4) пироэлектрических пленок в зависимости от температуры и толщины фоточувствительного элемента пироэлектрика  $\text{PbTiO}_3$ . Как видно из рисунков с увеличением температуры и толщины пленки эквивалентная мощность шума возрастает, а обнаружительная способность, как и следовало ожидать, увеличивается с уменьшением температуры и с уменьшением толщины пироэлектрической пленки.

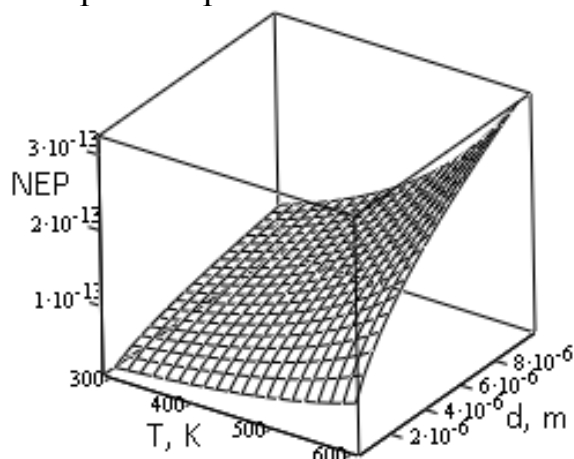


Рисунок 3 — Зависимость эквивалентной мощности шума пироэлектрической пленки  $\text{PbTiO}_3$  от температуры и толщины элемента

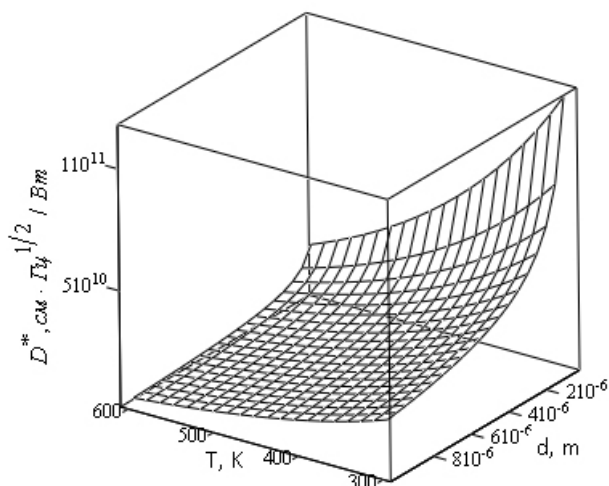


Рисунок 4 — Зависимость обнаружительной способности от температуры и толщины фоточувствительного элемента пироэлектрика  $\text{PbTiO}_3$

Для расчетов температурной зависимости эквивалентная мощность шума и обнаружительной способности пироэлектрического элемента значения плотности, теплоемкости и поляризации были заимствованы из [23-25]. Экспериментально полученные авторами зависимости для пироэлектрической пленки  $\text{PbTiO}_3$  аппроксимируются следующими зависимостями:

— температурная зависимость удельного сопротивления [23, 26, 27]

$$\rho(T) = (3 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,0497T + 21,314) \cdot 10^9 \text{ Ом см},$$

— зависимость молярной теплоемкости  $C$  от температуры [24]

$$C(T) = -0,0001T^2 + 0,2651T + 38,84 \text{ Дж/моль К},$$

— температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  пленок [21, 22]

$$P_s(T) = -4 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,0253T + 10,576 \text{ мкКл/см}^2.$$

На обнаружительную способность также сильно влияют коэффициент поглощения теплового потока поглощающего слоя. На рисунке 5 представлена зависимость обнаружительной способности от толщины пироэлектрической пленки и от коэффициента поглощения  $r$  при температуре 300 К. При изменении коэффициента поглощения поглощающего слоя от 0,1 до 1 обнаружительная способность возрастает в несколько раз.

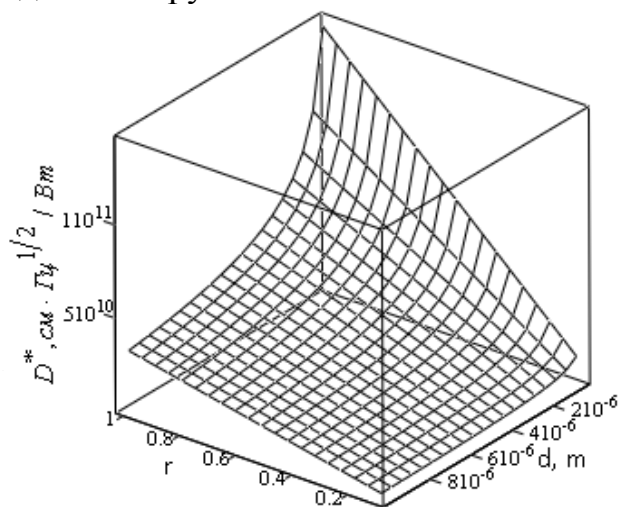


Рисунок 5 — Зависимость обнаружительной способности от толщины пироэлектрической пленки и от коэффициента поглощения  $r$  при 300 К

Как видно из уравнения (3) обнаружительная способность не зависит от площади пьезоэлектрического элемента. Поэтому при создании матрицы из пьезоэлектрических пленок, размеры пьезоэлектрических пленок будут ограничиваться длиной волны регистрируемого теплового излучения. Исходя из этих соображений, по аналогии [19-21] разработана структура и маршрут технологического процесса формирования пьезоэлектрической матрицы с площадью ячеек  $14 \times 14$  мкм и толщиной 1,5 мкм, структура и топология которой представлены на рисунке 6.

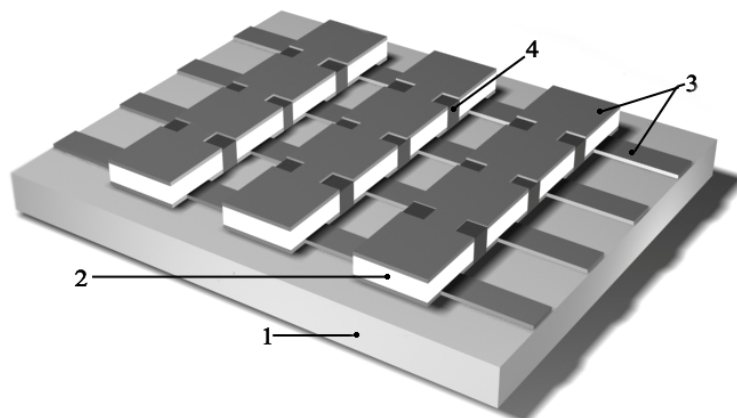


Рисунок 6 — Схематическое 3D-изображение фрагмента структуры пироматрицы: 1 — подложка из Ge; 2 — пироячейка; 3 — верхний и нижний электроды; 4 — межэлементная изоляция

Таким образом, путем анализа полученных данных установлено, что с увеличением температуры и толщины пленки эквивалентная мощность шума возрастает, а с уменьшением толщины пленки и температуры обнаружительная способность увеличивается и не зависит от площади ячейки. С увеличением коэффициента поглощения поглощающего слоя обнаружительная способность возрастает в несколько раз.

В настоящей работе предлагаются также варианты создания пьезоэлектрических матриц для преобразователей инфракрасного излучения с длинами волн от 8 до 14 мкм. Наиболее перспективным и экономически выгодным является создание матричных фотоприемников, выполненных по планарной интегральной технологии [27], с применением традиционных технологических процессов интегральной микроэлектроники.

Для указанного диапазона длин волн германий, поверхность которого обработан специальным способом, имеет коэффициент пропускания  $\sim 95\%$ , поэтому для формирования чувствительных элементов матрицы предпочтительно использование германиевой пластины. Оптическую систему следует выбирать из этого же материала. В настоящее время используют различные варианты материалов подложек, такие как сапфир, кремний и др.

В качестве приемника теплового излучения нами выбран пьезоэлектрический материал титанат свинца (перовскит), так как из ряда пьезоэлектриков он имеет большое значение пьезоэлектрического коэффициента, высокую температура Кюри, стабильность и надежность кристаллической



структуры при внешних воздействиях (механических, радиационных, термических и др.)

Для формирования пленки  $\text{PbTiO}_3$  нами предложен принципиально новый метод получения качественной пленки позволяющий упростить технологию. Получение пленок осуществляется в едином технологическом цикле методом магнетронного распыления с использованием составной мишени из особо чистых титана и свинца. В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (99,998 %) и кислорода (99,999 %) в соотношении 1:1, в процессе напыления поддерживалось постоянное давление рабочей смеси газов порядка  $7 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., напуск в камеру кислорода позволяет исключить дальнейший высокотемпературный отжиг структур. Осаждение пленок проводили на стеклянные подложки марки К-8 толщиной 2,1 мм. Скорость напыления  $\text{PbTiO}_3$  при данном рабочем давлении и токе анода  $I=0,4$  А составляла 30 нм/с. С целью рекристаллизации полученных пленок производился низкотемпературный отжиг. Для отжига использовали резистивные вольфрамовые нагреватели поверхностного типа. Отжиг производился при давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., время процесса составляло 15 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker на медном  $K\alpha$ -излучении. Съемка велась в интервале углов  $2\theta$   $10 \div 75^\circ$  с заданной скоростью  $2^\circ$  в минуту при точности измерения углов дифракции 0,005 градуса. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что наиболее совершенная структура  $\text{PbTiO}_3$  формируется при напылении пленки методом магнетронного распыления.

С использованием указанных выше экспериментальных результатов, разработаны и изготовлены матрицы пирозлектрических мишеней из  $\text{PbTiO}_3$  с оптимальными эксплуатационными характеристиками. Технологический маршрут изготовления пирозлектрической матрицы представлен в разделе 3. Как видно из рис. 5, обнаружительная способность пироматериала зависит от толщины пленки обратно пропорционально, поэтому нами выбрана оптимальная толщина пирозлектрического равной  $\sim 1$  мкм. Меньше этой толщины пленки, получаемые при напылении имеют слишком много дефектов и нарушений, а при больших толщинах он начинают отслаиваться. Толщина первого металлизационного слоя составляет  $\sim 0,5$  мкм, толщина второго металлизационного слоя  $\sim 1,5$  мкм. Размеры ячеек пирозлектрической матрицы, выбраны в соответствии с максимальной длины волны, которая должна регистрироваться, и составляют  $14 \times 14 \pm 0,5$  мкм, а расстояния между ячейками  $6 \pm 0,5$  мкм, что обеспечивает надежную индивидуальность каждой ячейки, т.е. при таких расстояниях между ячейками наводки электрических полей не будут сильно влиять на соседние ячейки. После очувствление пирозлектрической пленки постоянным электрическим полем напряженностью 300 кВ/см в течение 8 часов ее

чувствительность составляет  $\sim 0,01$  К, что превышает чувствительности существующих матриц. Очувствление производилось в диэлектрической среде (в трансформаторной масле).

При создании чувствительных элементов пироэлектрической матрицы для уменьшения общего фона и повышение чувствительности ячейки наиболее перспективным является создание матрицы из полевых транзисторов с геометрическими размерами затвора, совмещенными с размерами пироэлектрической ячейки. Это обеспечить эффективную предварительную обработку и считывание сигналов с пироэлектрических ячеек матрицы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. – Владикавказ: Северо-Кавказский технологический университет, 2001. – 86 с.
2. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А. Явление ликвации в стеклах. / Под ред. М. М. Шульца. - Л.: Наука, 1974. - 220 с.
3. Слезов В. В., Сагалович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // УФН. - 1987. - Т. 151. - № 1. - С. 67-104.
4. Алексеева И. П., Атонен О. В., Голубков В. В., Онущенко А. А., Раабен Э. Л. Кинетические закономерности выделения нанокристаллов PbS в натриевоцинковосиликатном стекле // Физика и химия стекла. - 2007. - Т. 33. - № 1. - С. 3-11.
5. Шомахов З. В., Молоканов О. А., Кармоков А. М. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига // Нано- и микросистемная техника. - 2011. - № 7. - С. 14-17.
6. Карамурзов Б.С., Кармоков А.М., Кагазежев А.А., Молоканов О.А., Усаев А.А., Шокаров Х.Б. Физические основы перспективных методов генерации энергии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2011. Т. 1, № 3. С. 5–8.
7. Гончаренко Б. Г., Брюхневич Г. И., Олихов И. М. Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь (варианты). Патент на изобретение № 2160478 от 23.06.1998
8. Гончаренко Б. Г. Брюхневич Г. И. Салов В. Д., Зорин С. М., Виленчик Л. С. Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения. Патент на изобретение № 2325725 от 27.12.2004.
9. Мустафаев Г.А., Карамурзов Б.С., Кармоков А.М., Панченко В.А. Способ изготовления пироэлектрической мишени. Патент на изобретение № 2468463 от 27.11.2012.
10. Карамурзов Б.С., Мустафаев Г.А., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Панченко В.А. Электронно-оптический преобразователь. Патент на изобретение № 2476952 от 27.02.2013.
11. Сидоркин А.С., Сигов А.С., Хивов А.М., Яценко С.О., Яценко Ю.Б. Получение и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца // ФТТ. 2000. Т. 42, вып. 4. С. 727–732.

12. Nicolas J. Phillips, Maria L. Calzada, Steven J. Milne. Sol-gel-derived lead titanate films // *Non-Cryst. Solids*. V. 147–148. 1992. P. 285–290.
13. Tandon R. P., Rama V., Ajay Arora, and Hans V. K. Fabrication and characterization of copper containing lead titanate films prepared by sol-gel method // *Ferroelectrics*. 1994. V. 152. P. 151–156.
14. Bai G. R., Chang H. L. M., Kim H. K., Foster C. M., and Lam D. J. Epitaxy-induced phase of near-stoichiometry PbTiO<sub>3</sub> films prepared by metalorganic chemical vapor deposition // *Applied Physics Letters*. 1992. V. 61. I. 4. 61. P. 408–410.
15. Qu B.D., Zhong W., Wang K.M. Ion-beam-assisted deposition of ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> films. // *J. Appl. Phys.* 1993. 74, 4, P. 2896–2899.
16. Kim Sangsub, Kang Youngmin, Baik Sunggi. Sputter deposition of ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin films // *Ferroelectrics*. 1994. V. 152. P. 1–6.
17. Sergio de Lazaro, Elson Longo, Julio Ricardo Sambrano Armando Beltr. Structural and electronic properties of PbTiO<sub>3</sub> slabs: a DFT periodic study. *Surface Science* 2004. V. 552. P. 149–159.
18. Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус Е.Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькагенидов свинца // *Прикладная физика*. 2001, № 6, с. 66-112.
19. Бочков В.Д. Бычковский Я.С., Дrajников Б.И., Кондюшин И.С., Кошавцев Н.Ф. Матричные фотоприемники на основе халькогенидов свинца // *Прикладная физика*, 2013, № 6. С. 42—49. URL: <http://applphys.orion-ir.ru/appl-13/13-6/PF-13-6-42.pdf> (дата обращения 15.04.2015).
20. Илюшин В.А. Многоэлементные фотоприемные устройства и тепловизоры. Уч. пособ. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. – 57 с.
21. Нанотехнология для систем безопасности. [Электронный ресурс] URL: <http://www.do.nano.fcior.edu.ru> (дата обращения 15.04.2015).
22. Jassim Mohammed Yaseen The effect of temperature on the dielectric properties of Lead Titanate PbTiO<sub>3</sub> // *College of Basic Education Researchers Journal* Vol.11 No.3, p. 752-758
23. Михалева Е.А., Флеров И.Н., Горев М.В., Молокеев М.С., Черепяхин А.В., Карташев А.В., Михашенок Н.В., Саблина К.А. Калорические характеристики PbTiO<sub>3</sub> в области сегнетоэлектрического фазового перехода // *ФТТ*, 2012, том 54, вып. 9., с.1719-1726
24. Сидоркин А.С., Солодуха А.М., Нестеренко Л.П., Рябцев С.В., Бочарева И.А., Г.Л. Смирнов. Диэлектрические свойства PbTiO<sub>3</sub> // *ФТТ*, 2004, том 46, вып.10, с. 1841-1844
25. Драгун В.Л. Тепловизионные системы в исследовании тепловых процессов. М.: Наука, 1967. – 256 с.
26. Криксунов Л.З. Тепловизоры. Киев.: Техника, 1987.- 287 с.

## FUNCTIONAL MATERIALS FOR INFRARED IMAGING

Karmokov A.M., Karamurzov B.S.,  
Molokanov O.A., Shomakhov Z.V., Usaev A.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*Some results of thermodynamic study of the effect of processing conditions on the electrical properties of materials used in the devices for capturing images in the near-IR. Presented as new manufacturing techniques and materials design pyroelectric target, the radiation detecting medium IR.*

**СЕКЦИЯ 1**  
**СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ**  
**ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ,**  
**СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**



УДК 621.315. 6 (088.8)

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО  
НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ПОРОШКА И КОМПАУНДА КП-34

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, Томск

*Приведены результаты исследования теплопроводности смесей композиционного состава на основе пропиточного компаунда КП-34 и магнитномягких никель-цинковых частиц.*

Надежность и долговечность обмоток электротехнических и радиотехническихмоточных изделий зависит от многих факторов, одним из которых является уровень рабочей температуры обмоток в процессе их эксплуатации [1]. Величина перегрева обмоток в процессе эксплуатации намоточных изделий определяется рядом технологических факторов, в частности, от эквивалентной теплопроводности обмотки и её теплового сопротивления на границе обмотка - магнитный сердечник. Значение этих показателей, в свою очередь, зависит от теплопроводности пропиточного состава, и степени заполнения этим составом межвитковых и корпусных полостей обмотки. При этом, чем выше теплопроводность пропиточного состава и больше степень заполнения им межвитковых и корпусных полостей обмотки, тем лучше осуществляется из неё теплоотвод в магнитный сердечник и в окружающую среду, тем ниже рабочая температура обмотки и выше срок её службы.

Применение порошка никель-цинкового феррита в пропиточных составах придает им магнитные свойства и повышает теплопроводность состава, а присутствие алюминиевой пудры обеспечивает снижение степени черноты поверхности пропиточного элемента, и дополнительно приводит к повышению теплопроводности состава.

Оценим эквивалентную теплопроводность намоточного изделия на примере индуктивного элемента (ИЭ).

Определяющим параметром пропитки, как это было отмечено выше, является снижение перегрева ИЭ в рабочем режиме. Поэтому необходимо добиться не только наиболее полного заполнения пустот обмотки пропиточным составом, но также, чтобы этот состав обладал максимальной теплопроводностью.

Очевидно, изменение температуры перегрева внутренних слоев ИЭ будет пропорционально изменению теплового потока от внутренних слоев к внешним.

Удельный тепловой поток через стенку будет определяться следующим выражением:  $q = \frac{\lambda_{\text{эКВ}}(T_{\text{в1}} - T_{\text{в2}})}{d_{\text{ст}}}$  (1), где:  $T_{\text{в1}}, T_{\text{в2}}$  - температуры внешних поверхностей стенки  $T_{\text{в1}} > T_{\text{в2}}$ ;  $d_{\text{ст}}$  - толщина стенки;  $\lambda_{\text{эКВ}}$  - теплопроводность стенки, в нашем случае обмотки ИЭ.

Изменения теплового потока через обмотку после пропитки определяется как:  $\Delta q = q_2 - q_1$ , (2), где  $q_1$  - тепловой поток через непропитанную обмотку  $q_2$  - тепловой поток через пропитанную обмотку.

$\Delta q = \frac{(\lambda_{\text{эКВ1}} - \lambda_{\text{эКВ2}})(T_{\text{в1}} - T_{\text{в2}})}{d_{\text{ст}}}$  (3), где:  $\lambda_{\text{эКВ1}}, \lambda_{\text{эКВ2}}$  - эквивалентные теплопроводности обмотки до и после пропитки.

Определим относительное изменение теплового потока:  $\delta q_{\text{отн}} = \frac{\Delta q}{q_1}$ , (4)

Подставляя (1) и (3) в (4) получим:  $\delta q_{\text{отн}} = \frac{(\lambda_{\text{эКВ2}} - \lambda_{\text{эКВ1}})}{\lambda_{\text{эКВ1}}}$ , (5)

Эквивалентную теплопроводность обмотки определим, по формуле  $\lambda_{\text{эКВ}} = \lambda_{\text{э}}^{\text{э}} \left\{ \left[ \arcsin \frac{0,89(d/d_{\text{и}})\sqrt{k_3} - 0,82}{0,95 - 0,77(d/d_{\text{и}})k_3} + 1,57 \right] \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{1 - 0,86(d/d_{\text{и}})^2 k_3}} - 0,9 \right\}$ , (6)

где:  $d, d_{\text{и}}$  - диаметры голого и изолированного провода;  $k_3$  - коэффициент заполнения «по квадратам»;  $\lambda_{\text{э}}^{\text{э}}$  - эквивалентный коэффициент теплопроводности промежутков между жилами.

$\lambda_{\text{и}}^{\text{э}} = \frac{\delta_{\text{и}} + \delta_{\text{в}}}{\delta_{\text{и}}/\lambda_{\text{и}} + \delta_{\text{в}}/\lambda_{\text{вЭКВ}}}$ , (7), где:  $\delta_{\text{и}}$  - двусторонняя толщина изоляции провода;  $\delta_{\text{в}}$  - толщина воздушных промежутков между проводами для шахматной укладки.

$\delta_{\text{в}} = 0,5d_{\text{и}}[1 - 0,5\sqrt{4 - (d/d_{\text{и}})^2}]$  (8),  $\lambda_{\text{и}}, \lambda_{\text{вЭКВ}}$  - коэффициенты теплопроводности соответствующих слоев.

$\lambda_{\text{вЭКВ}} = \frac{2\lambda_{\text{в}}\lambda_{\text{п}}[\lambda_{\text{и}}k_{\text{п}} + \lambda_{\text{в}}(1 - k_{\text{п}})]}{\lambda_{\text{в}}\lambda_{\text{п}} + [\lambda_{\text{и}}k_{\text{п}} + \lambda_{\text{в}}(1 - k_{\text{п}})][\lambda_{\text{в}}k_{\text{п}} + \lambda_{\text{и}}(1 - k_{\text{п}})]}$ , (9), где  $\lambda_{\text{в}}, \lambda_{\text{п}}$  - коэффициенты теплопроводности воздуха и пропиточного состава;  $k_{\text{п}}$  - коэффициент пропитки.

Коэффициент теплопроводности пропиточного состава  $\lambda_{\text{п}}$ , определяется следующим выражением [2]

$\lambda_{\text{п}} = \lambda_{\text{св}} \left[ 1 - \frac{K_{\text{вн}}}{1/(1 - \lambda_{\text{и}}/\lambda_{\text{св}}) - (1 - K_{\text{вн}})/3} \right]$  (10), где:  $\lambda_{\text{св}}$  - коэффициент теплопроводности связующего материала;  $\lambda_{\text{и}}$  - коэффициент теплопроводности наполнителя;  $K_{\text{вн}}$  - объемная концентрация наполнителя в пропиточном составе.



Аналогичный расчет эквивалентной теплопроводности можно реализовать для обмоток любых электротехнических и электротехнических намоточных изделий.

Для исследований теплопроводностей смесей были приготовлены композиции на основе ультрадисперсного порошка феррита М400НН, алюминиевой пудры и пропиточного терморезистивного лака КП-34. Составы композиций приведены в таблице 1.

Для опытного определения коэффициента теплопроводности различных материалов существуют способы абсолютные и относительные. Для нашего случая был выбран последний метод. Он основан на измерении разности температур между концами образца при установившемся тепловом потоке. Этот метод, предложенный Христиансенем [3], состоит в следующем. Между нагревателем с температурой  $T_1$  и холодильником с температурой  $T_3$  помещен испытуемый образец и эталон в виде пластинок одинакового поперечного сечения.

Таблица 1. Состав магнитодиэлектрической смеси

№ состава	Содержание КП-34, вес %	Содержание феррочастиц, вес %	Содержание алюминиевой пудры, вес %	Объемная доля феррочастиц, Р	Объемная доля алюминиевой пудры, Р
1	80	20	-	0,077	-
2	70	30	-	0,096	-
3	60	40	-	0,16	-
4	50	50	-	0,25	-
5	40	60	-	0,33	-
6	30	70	-	0,45	-
7	30	68	2	0,44	0,024
8	30	67	3	0,41	0,04
9	30	65	3	0,37	0,064
10	30	60	10	0,33	0,13
11	67	30	3	-	0,04
12	65	30	5	-	0,064
13	60	30	10	-	0,13
14	100	-	-	-	-

Для обеспечения надежных тепловых контактов между нагревателем, образцом, эталоном и холодильником предусматриваются металлические прокладки. Температура прокладок между образцом и эталоном  $T_2$  измеряется термометром. Прибор окружается теплоизоляцией. Об установившемся тепловом потоке можно судить, по стабилизации показаний термометра во времени. Нагревающей средой является кипящая вода, а охлаждающей - лед, так что  $T_1=100^\circ\text{C}$ ,  $T_3=0^\circ\text{C}$ . В качестве эталонной была взята пластинка отвержденного лака КП-34. Теплопроводность испытуе-

мого материала определялась по формуле:  $\lambda_{и} = \lambda_{э} \frac{(T_2 - T_3)h_1}{(T_1 - T_2)h_2}$ , (11), где:  $\lambda_{э}$  - коэффициент теплопроводности эталона;  $h_1, h_2$  - толщина образца и эталона, в нашем случае  $h_1 > h_2$ .

По формуле (10) определяется теоретическое значение теплопроводности состава.

Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 2. и на рис. 1.

Таблица 2. Коэффициент теплопроводности смесей

№ состава	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{э}, \text{Вт/ м}\times\text{К}$	$\lambda_{и(\text{эксп})}, \text{Вт/ м}\times\text{К}$	$\lambda_{и(\text{теор})}, \text{Вт/ м}\times\text{К}$
2	59		0,4	0,36
4	62		0,46	0,43
6	67		0,57	0,62
7	70		0,65	0,68
9	74		0,8	0,77
10	80		0,12	0,94

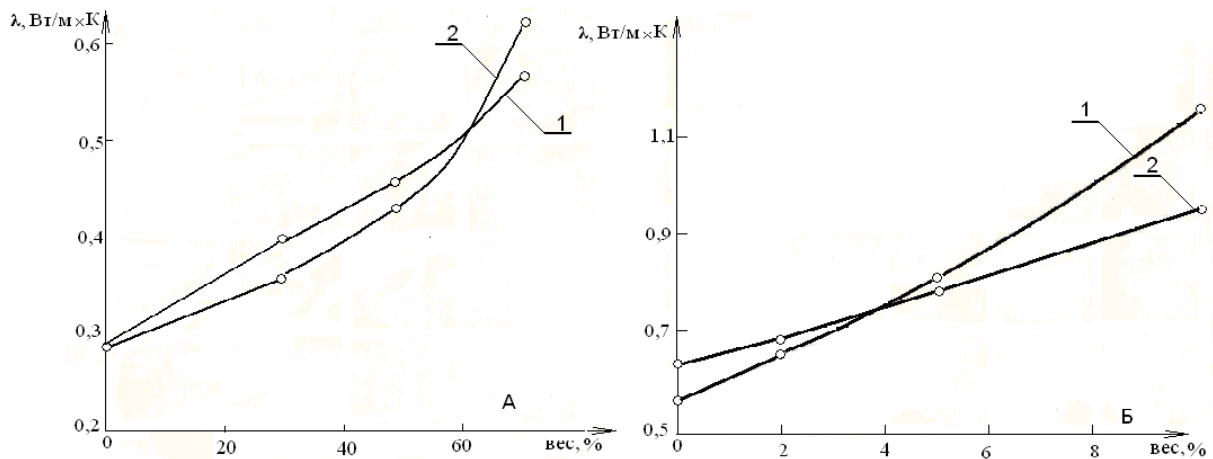


Рис. 1. (А) Зависимость теплопроводности смеси от содержания феррита М400НН, и (б) от содержания алюминиевой пудры (при концентрации феррита М400НН -60 вес. %). 1- экспериментальная кривая; 2- теоретическая кривая

Рассмотренный в статье магнитодиэлектрический состав имеет ряд технологических и эксплуатационных преимуществ, по сравнению с обычными компаундами, применяемыми для пропитки обмоток электротехнических и радиотехнических намоточных изделий [4-7]. Высокая теплопроводность предлагаемой смеси и высокие коэффициенты пропитки позволяют снизить перегрев обмоток при их эксплуатации, что в несколько раз повышает их эксплуатационную надежность и долговечность.

## Литература

1. Смирнов Г. В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий. – Томск: Изд-во Том. ун-та. 1990-192с.
2. Дульнев Г.И., Зарытяк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиций материалов. \_ Л.: Энергия, 1984.
3. Казарновский Д.М, Горев Б.М. Испытание электроизоляционных материалов .-Ленинград.: Энергия, 1969.
4. А.с. 1246257(СССР). Способ изготовления обмотанных магнитопроводов/Смирнов Г.В., Щерб С.Ш., Христюков В.Г./.- Оpubл. в Б.И. 23.07.86.№ 27.
5. А.с. 1399859 (СССР). Способ капсулирования обмоток электродвигателей // Смирнов Г.В., Щерб С.Ш. - Оpubл. в Б.И. 30.05.85..№ 20
6. Патент РФ №2467452. Способ пропитки обмоток электротехнических изделий/ Смирнов Г.В, Смирнов Д.Г. – Оpubл.:20.11.2012 Бюл. №32.
7. Патент РФ№2510563 Способ струйно-капельной пропитки обмоток электротехнических изделий. / Г.В.Смирнов, Смирнов Д.Г.- Оpubл.: 27.03.2014 Бюл. № 9

### THERMAL PROPERTIES MAGNETODIELECTRICS COMPOSERS ZATIONAL STRUCTURE ON THE BASIS OF THE ULTRAFINE NICKEL-ZINC POWDER AND COMPOUND KP-34

G. V. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University of control systems and Radioelectronics, Tomsk

*The results of investigation of thermal conductivity of mixtures of composite structure on the basis of impregnating compound KP-34 and the sorcerer ninarca Nickel-zinc particles.*

УДК 621.315. 6 (088.8)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ПОРОШКА

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, Томск

*Приведены результаты исследования электрофизических свойств смесей композиционного состава на основе пропиточного компаунда КП-34 и магнитномягких никель-цинковых частиц.*

Для улучшения теплопроводности пропиточных составов и придания им магнитных свойств был предложен следующий состав пропиточной смеси [1,2]: связующее вещество - пропиточный термореактивный лак КП-34; наполнители- мелкодисперсный порошок магнитномягкого феррита М400 нн; пудра алюминия АЛ-9.

На качество пропитки обмоток оказывают влияние не ряд физических параметров пропиточных составов. Для определения этих параметров необходимо экспериментально исследовать следующие зависимости:

- а) магнитную проницаемость состава от концентрации феррита;
- б) зависимость вязкости от концентрации;
- в) содержание наполнителя в обмотке после сушки в зависимости от первоначальной его концентрации в смеси;
- г) зависимость электрической прочности материала от концентрации наполнителя.

Для исследований были приготовлены композиции на основе порошка феррита М400НН, алюминиевой пудры и пропиточного термореактивного лака КП-34. Составы композиций приведены в таблице 1. Составы 7-13 использовались для проведения эксперимента только по пункту (г).

Вязкость многих материалов является характеристикой, необходимой для оценки их эксплуатационных и технологических свойств.

Определение вязкости производится с помощью вискозиметров. В зависимости от устройства прибора он может служить для измерения либо условной, либо динамической вязкостей, либо для получения значений кинематической вязкости. В нашем случае определи условную вязкость пропиточных составов вискозиметром типа ВЗ-4, разработанный для измерения вязкости электроизоляционных лаков. Этот вискозиметр используется для испытания лаков по времени истечения 20-150 секунд.

Таблица 1

№ состава	Содержание КП-34, вес %	Содержание феррочастиц, вес %	Содержание алюминиевой пудры, вес %	Объемная доля феррочастиц, P	Объемная доля алюминиевой пудры, P
1	80	20	-	0,077	-
2	70	30	-	0,096	-
3	60	40	-	0,16	-
4	50	50	-	0,25	-
5	40	60	-	0,33	-
6	30	70	-	0,45	-
7	30	68	2	0,44	0,024
8	30	67	3	0,41	0,04
9	30	65	3	0,37	0,064
10	30	60	10	0,33	0,13
11	67	30	3	-	0,04
12	65	30	5	-	0,064
13	60	30	10	-	0,13
14	100	-	-	-	-

Вискозиметр ВЗ-4 имеет объем воронки 100 мл, диаметр сопла 4 мм, высоту сопла 4 мм. Воронка заливается до краев испытуемым лаком с температурой 20°C.

Результаты измерений приведены в таблице 2. и на рис. 1.

Таблица 2

№ состава	1	2	3	4	11	12	13	14
Вязкость, с	51	55	59	72	82	91	140	48

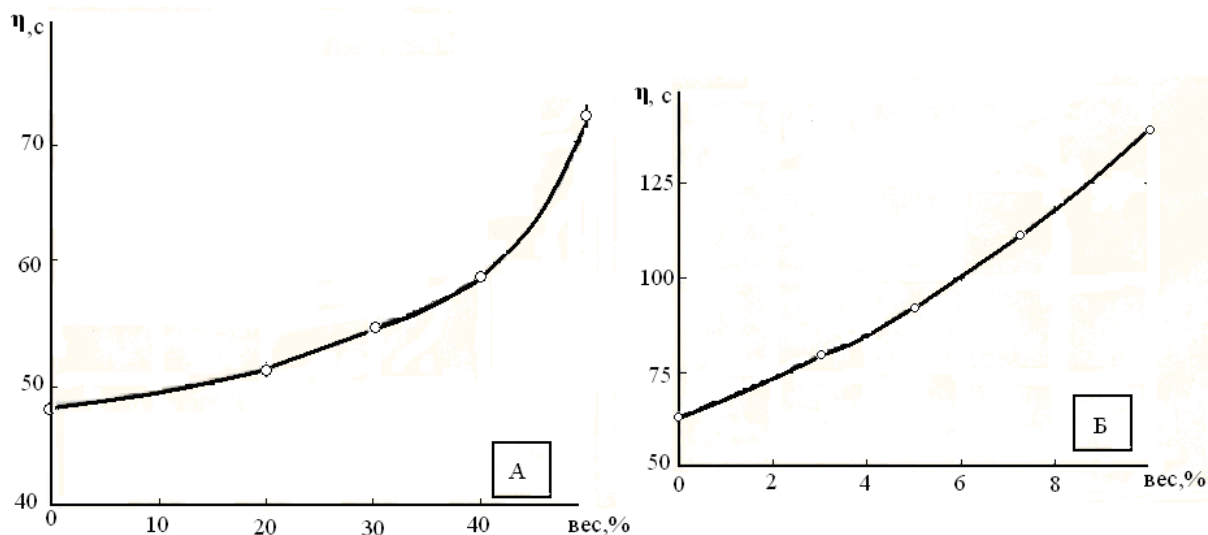


Рис. 1. Зависимость вязкости смеси от содержания феррита М400 НН (А) и зависимости вязкости смеси от содержания алюминиевой пудры (Б)

Из рис. 1. видно, что добавка алюминиевой пудры даже в незначительных количествах приводит к резкому увеличению вязкости состава, поэтому добавлять в смесь более 5 вес. % алюминиевой пудры нецелесообразно.

Для изучения магнитных свойств смеси изготавливали кольцевые магнитопроводы типа К24-13-7. После запекания и контроля геометрических размеров на кольца наматывали по 32 витка провода диаметром 0,86 мм марки ПЭВШО-2.

Проводились измерения начальной магнитной проницаемости. Расчет начальной магнитной проницаемости  $\mu$  определялась по формуле

$$\mu = \frac{Ll_c}{\mu_0 w^2 Q_c} \quad (1),$$

где L- индуктивность, Гн; w- число, витков;  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Гн/м - абсолютная магнитная проницаемость вакуума;  $l_c$  - средняя длина магнитной силовой линии в магнитопроводе, м;  $Q_c$ -площадь поперечного сечения магнитопровода, м<sup>2</sup>.

Результаты расчетов и измерений представлены в табл. 3. и на рис. 2.

Измерения проводились на частоте  $f = 100$ кГц. Из рис. 2. видно, что теоретическая и экспериментальная кривая совпадают практически на всем протяжении используемых концентраций феррита.

Таблица 3

№ состава	Индуктивность, мкГн	Относительная магнитная проницаемость	
		теоретическая	экспериментальная
1	2	3	4
1	0,94	1,25	1,31
2	1,1	1,32	1,46
3	1,4	1,99	2,1
4	1,9	2,46	2,79
5	6,1	4,0	4,55

Испытание магнитодиэлектрических составов на электрическую прочность осуществлялось следующим образом. На двух отрезках провода в эмалевой изоляции, друг против друга наносятся круговые дефекты длиной 5 мм, и провода скрепляются вместе отрезками полихлорвиниловой трубки. Около десяти подготовленных таким образом пар собираются в пакет и помещаются в стеклянную пробирку. В пробирку заливается пропиточная смесь и производится сушка. Пробой изоляции проводится каждой пары проводников, путем подачи между ними высокого напряжения. Результаты эксперимента приведены в табл. 4. и на рис. 3.

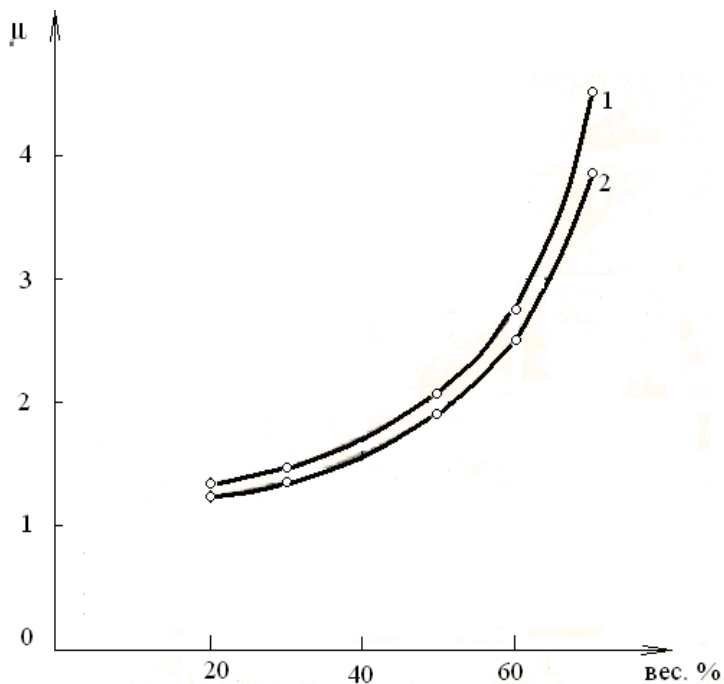


Рис. 2. Зависимость магнитной проницаемости смеси от содержания феррита М400НН. 1- экспериментальная кривая; 2-теоретическая кривая

Таблица 4

№ состава	2	6	7	8	9	10	12	14
Среднее пробивное напряжение, кВ	3,8	2,1	1,7	0,9	0,6	0	0,6	4,0

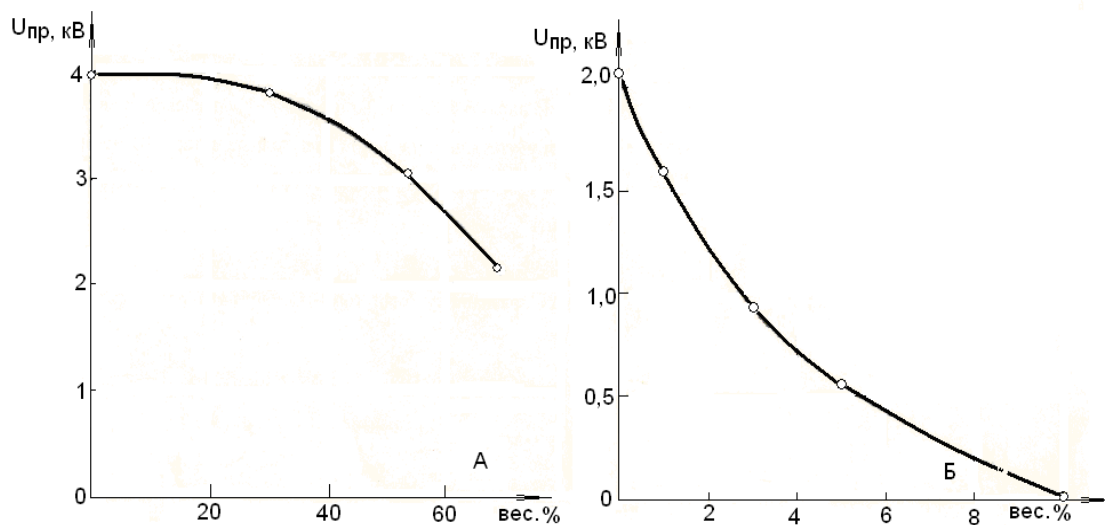


Рис. 3. Зависимость пробивного напряжения от содержания феррита М400НН в пропиточной смеси (А) и от содержания алюминия в пропиточной смеси (Б)

Для исследования зависимости содержания феррита в пропитанной обмотке от первоначальной концентрации смеси и напряженности магнитного поля вокруг проводов обмотки при пропитке были изготовлены тороидальные обмотки без сердечника содержащие по 47 витков провода марки ПЭВ диаметром 0,8 мм в один слой. Через обмотки, помещенные в

пропиточный состав, пропускали ток. Под действием образовавшегося магнитного поля ферромагнитные частицы втягивались внутрь обмотки и удерживались там. После извлечения обмотки из смеси, ток не отключался, и созданное им магнитное поле продолжало действовать на ферромагнитные частицы, препятствуя вытеканию пропиточного состава из обмотки. Излишкам пропиточного состава давали стечь и производили сушку обмотки. В результате внутри обмотки образовывался сердечник из отвержденной массы пропиточного состава. У освобожденного от провода сердечника измерялась масса и объем. Таким образом, были получены зависимости этих величин от концентрации пропиточного состава и напряженности магнитного поля. Определение концентрации феррита в удержанной в обмотке смеси рассчитывался по формуле:

$$K_{\phi} = \frac{\rho_{\phi} \rho_i (m_i - V_i)}{(\rho_i - \rho_{\phi}) m_i}, \quad (14)$$

где:  $m_{\text{п}}$  - масса полученного сердечника;  $V_{\text{п}}$  - его объем;  $\rho_{\phi}$ ,  $\rho_n$  - плотности феррита и компаунда.

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 5. и на рис. 4.

Таблица 5

№ состава	ток I, А	Напряженность магнитного поля H, А/м	Объем $V_{\text{п}}, \text{см}^3$	$m_{\text{п}}, \text{г}$	$K_{\phi}$ , вес %
1	5	3800			
	7	5350	1,00	2,06	63
	10 I	7650	1,1	2,65	69
	15	11500	1,3	2,79	66
2	5	3800	0,7	1,63	71
	7	5350	1,1	2,40	66
	10	7650	1,4	3,16	6
	15	11500	1,85	4,07	9
					67
4	5	3800			
	7	5350	1,7	2,87	47
	10	7650	1,85	3,10	52
	15	11500	1,85	2,93	41

Из табл. 5. видно, что концентрация феррита в отвержденных образцах из составов 1 и 2 практически не зависит от первоначальной концентрации и напряженности магнитного поля при пропитке. Снижение концентрации  $K_{\phi}$  для образца из состава 4 объясняется снижением плотности отвержденной смеси вследствие увеличения воздушных включений, поскольку вакуумирования смеси не производится.



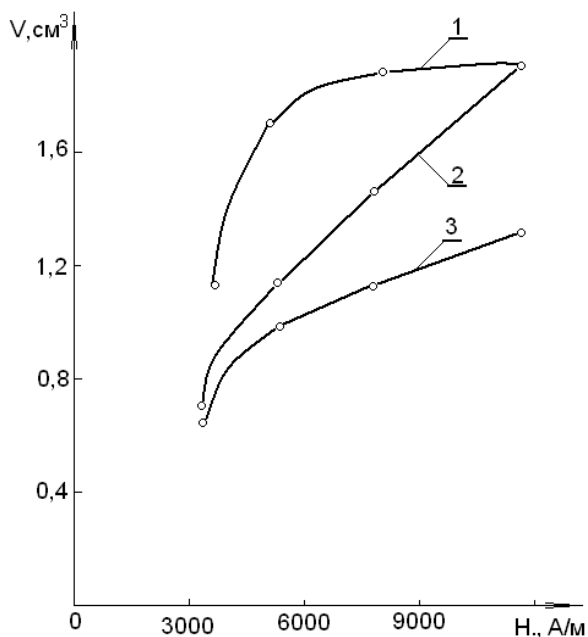


Рис. 4. Зависимость объема удержанной в обмотке смеси от напряженности магнитного поля для различных концентраций феррита М400НН. 1-50 вес.,%; 2-30 вес.,%; 3-20 вес.,%

Из рис. 4. видно, что максимальный объем заполнения обмотки пропиточным составом для различных первоначальных концентраций феррита в смеси достигается при разных напряженностях магнитного поля, поэтому пользуясь этими зависимостями можно подобрать состав смеси, наиболее полно отвечающий поставленным требованиям при заданной допустимой напряженности поля.

### Литература

1. Смирнов Г. В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий. – Томск: Изд-во Том. ун-та. 1990-192с.
2. Смирнов Г.В., Елеушев А.Д., Щерб С.Ш. Пропитка обмоток электрических машин магнетодиэлектрическим составом//Отрасл. информ. сб.: "Электрическое производство, передовой опыт и научно-технические достижения для внедрения". - 1988. - №12. - с.17-18.

### ELECTROPHYSICAL PROPERTIES MAGNETODIELECTRICS COMPOSITION ON THE BASIS OF THE ULTRAFINE NICKEL-ZINC POWDER

G. V. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University of control systems and Radioelectronics, Tomsk

*The results of investigations of the electrical properties of mixtures composition based impregnating compound KP-34 and Magnitnaya Nickel-zinc particles.*

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$

Рембеза С.И., Свистова Т.В., Соловьев А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

*Исследовался механизм протекания тока из измерений вольт-амперной характеристики и влияние света на параметры гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ .*

Гетеропереходы могут с успехом использоваться для создания солнечных элементов. Потенциально они являются более перспективными, чем  $p\text{-}n$  переходы на основе кремния [1].

Создание гетеропереходов на основе широкозонного и узкозонного полупроводниковых материалов позволяет свести к минимуму потери носителей, обусловленные поверхностной рекомбинацией, которые могут быть очень существенными в материалах с прямыми оптическими переходами. Применение гетеропереходов значительно расширяет возможности выбора полупроводниковых материалов для фотоэлектрических преобразователей [2].

Гетеропереходы на основе монокристаллического кремния и и токопроводящего оксидного слоя привлекают большой интерес многих исследователей, так могут обеспечить широкую спектральную чувствительность от ультрафиолетового диапазона до инфракрасного и, соответственно, обеспечить большие значения КПД преобразования солнечной энергии. Также, не менее важным, с точки зрения себестоимости, является простота и низкие температуры технологического процесса получения таких гетероструктур [3].

Целью данной работы является исследование механизма протекания тока в гетероструктурах  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$  по вольтамперной характеристике.

В качестве объектов исследования были взяты гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ , изготовленные магнетронным напылением на переменном токе. Время напыления составляет 60 минут. Напыление оксида цинка на подложку кремния проводилось под различными углами:  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $30^\circ$ . На пленку оксида цинка были нанесены алюминиевые контакты диаметром 1 мм.

Вольт-амперные характеристики были сняты с помощью характеристикографа и осциллографа С1-104. Для снятия ВАХ по точкам использовались источник питания ИПД-1 и мультиметр фирмы Mastech серии MY64. При облучении светом гетероструктур использовались следующие светодиоды: ARL2-5213 UVC (фиолетовый), ARL-5213 UBC (синий), ARL-5513 PGC (зеленый) ARL-5213 URC (красный). Облучение осуществлялось на расстоянии 2 мм от поверхности гетероструктуры.

На рисунках 1, 2 представлены вольт-амперные характеристики гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ , напыленные под углами  $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $30^\circ$ .

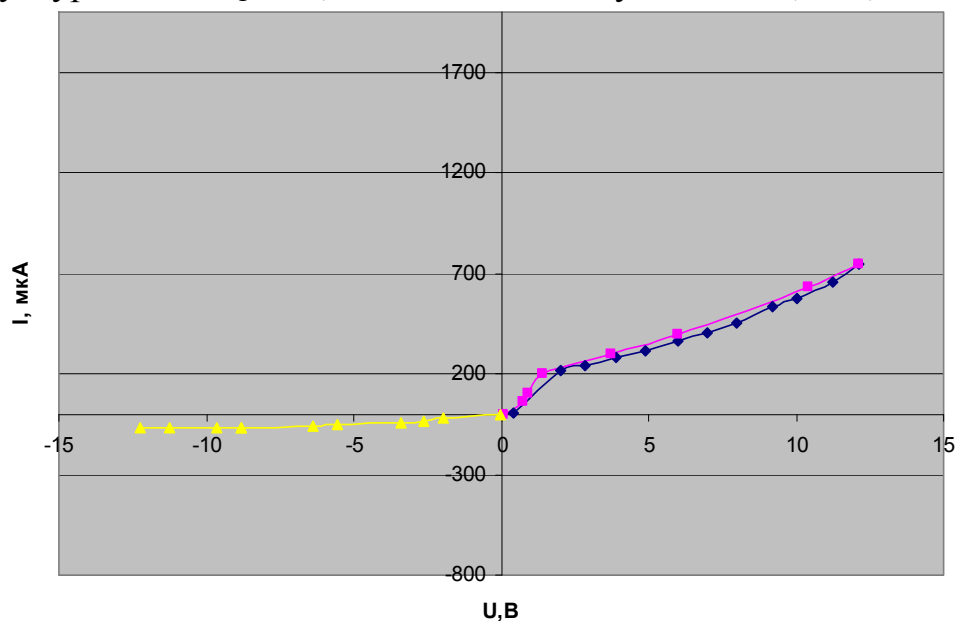


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ , напыленной под углом  $90^\circ$

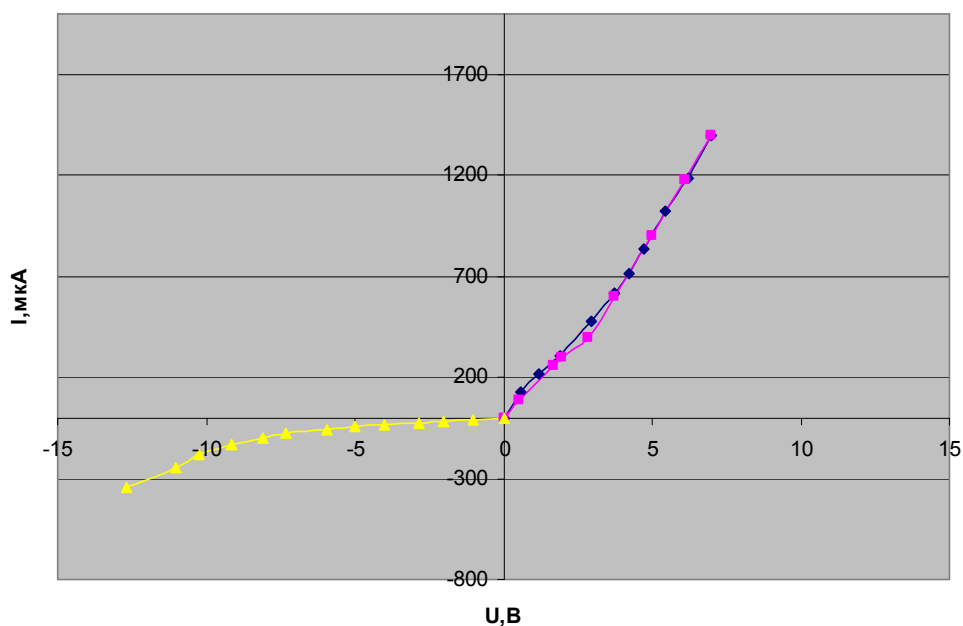


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ , напыленной под углом  $30^\circ$

Значения параметров ВАХ образцов, напыленных под углом  $60^\circ$  имеют промежуточные значения характеристик образцов, нанесенных под углами  $90^\circ$  и  $30^\circ$ , результаты которых будут рассмотрены в дальнейшем.

По вольт-амперным характеристикам можно сделать следующие выводы:

1. Все типы гетероструктур обладают выпрямительными свойствами.

2. При прямом смещении наблюдается раздвоение прямой ветви при увеличении и уменьшении напряжения на гетероструктуре. Возможно, это связано с протеканием медленных ионных и быстрых электронных процессов.

3. Чем меньше угол напыления пленки на подложку кремния, тем меньше сопротивление гетероструктуры и тем больше угол наклона вольт-амперной характеристики.

На рисунках 3, 4 изображены вольт-амперные характеристики гетероструктур с углами напыления  $90^\circ$  и  $30^\circ$ , которые подвергались облучению светом.

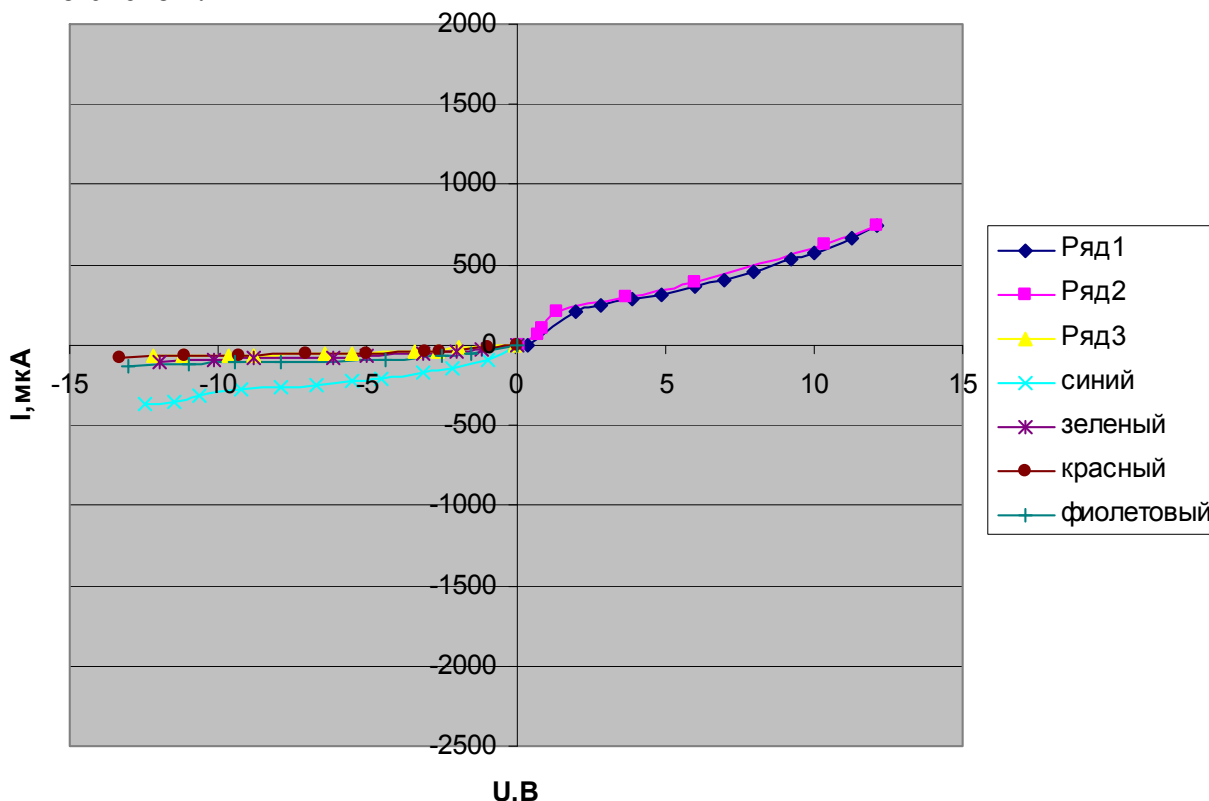


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры  $n\text{-ZnO} / p\text{-Si}$ , напыленной под углом  $90^\circ$ , освещенная светом

Как видно из вольт-амперных характеристик свет практически не влияет на прямую ветвь, но заметно изменяет обратные токи. Наибольший ток дает синее освещение гетероструктуры, а наименьшее влияние на обратную ветвь оказывает красный свет. У исследуемых гетероструктур отсутствует напряжение холостого хода. Это может быть обусловлено тем, что через границу раздела кремния и пленки оксида цинка затруднено перемещение носителей зарядов, возможно, из-за наличия островков естественного оксисла, что затрудняет разделение фотогенерированных носителей зарядов. Чувствительность обратных токов к излучению с различными энергиями указывает на то, что данные образцы можно использовать как фотодиоды или фотодетекторы синего света.

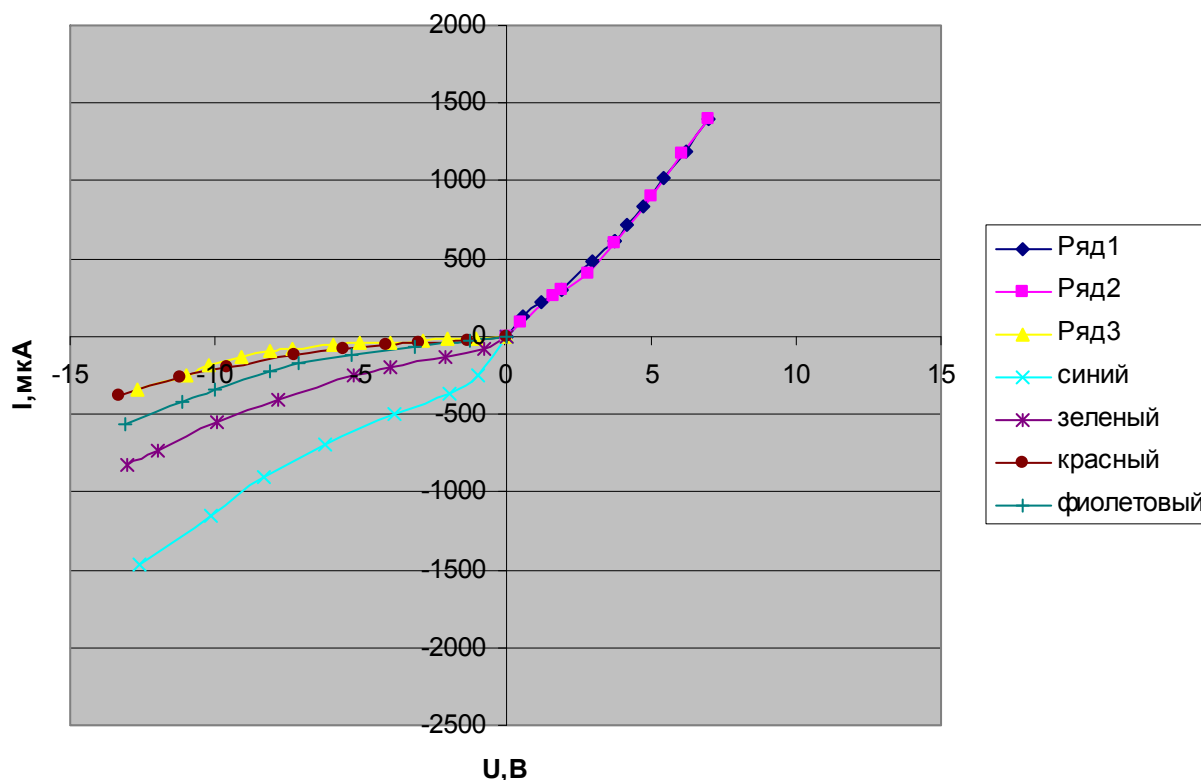


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры  $n\text{-ZnO} / p\text{-Si}$ , напыленной под углом  $30^\circ$ , освещенная светом

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания министерства науки и образования по проекту № 280 и задания № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

### Литература

1. Сердюк В. В Физика солнечных элементов / В. В. Сердюк. – Одесса: ОГУ, 1994. – 336 с.
2. Фаренбух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Пер. с англ. под редакцией М. М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
3. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Пер. с англ. с сокращениями. – М.: Мир, 1986. – 435 с.

VOLT-AMPERE CHARACTERISTICS  
OF GETEROFUNCTIONS  $n\text{-ZnO} / p\text{-Si}$   
Rembesa S.I., Svistova T.V., Solovjov A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

*On the base of volt-ampere characteristics analyses were investigated flow current mechanisms and light influence on the heterostructure parameters.*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СИММЕТРИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ С «МАГИЧЕСКИМ» ЧИСЛОМ АТОМОВ

Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>, Мясниченко В.С.<sup>2</sup>, Андрийчук А.П.<sup>1</sup>, Комаров П.В.<sup>1</sup>,  
Соколов Д.Н.<sup>1</sup>, Самсонов В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, Тверь

<sup>2</sup>Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск

<sup>1</sup>[nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru), <sup>2</sup>[virtson@gmail.com](mailto:virtson@gmail.com)

*Проведены исследования термодинамических характеристик нанокластеров золота с «магическим» числом атомов в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температура плавления нанокластеров определена по температурной зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров.*

Необходимость производства современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к созданию и развитию методов синтеза, изучению их свойств. Изучение наноразмерных частиц экспериментальными методами пока еще сопряжено с определенными трудностями, которые в первую очередь связаны с их малым размером частиц. С методологической точки зрения, компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в наночастицах гораздо более значимо, чем компьютерное моделирование тех же процессов в соответствующих объемных фазах, поскольку в последнем случае прямое нахождение температур плавления и кристаллизации не связано с принципиальными затруднениями. В случае же нанокластеров ситуация становится принципиально иной: лабораторные эксперименты в этой области являются весьма затруднительными, а представленные в литературе результаты – весьма скудными и часто ставятся под сомнение. Хорошее согласие между результатами лабораторных и компьютерных экспериментов можно рассматривать как подтверждение сделанного нами ранее вывода об применимости понятий и концепций термодинамики, в том числе термодинамики фазовых переходов к ансамблям наноразмерных объектов. Использование методов компьютерного моделирования позволяет исследовать равновесные структуры и конфигурации, структурные превращения в нанокластерах, определять их термодинамические свойства и возможные размерные эффекты.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло (МК) [1-2] с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо

использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [3].

Температура плавления кластеров уменьшается с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ( $N < 200$ ) может наблюдаться сильная зависимость температуры плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [4-5]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление – кристаллизация происходит в некоторой области температур [7-10]. К настоящему времени существует ряд работ по термодинамическому исследованию кластеров ОЦК и ГЦК металлов, также размерные эффекты и последовательности роста изучены для леннард-джонсовских частиц в большом диапазоне размеров. Данные исследования выявили особенности в поведении температуры плавления металлических кластеров с «магическим» числом атомов. Особенность упорядоченных, или «магических» наночастиц состоит в том, что для них характерны не произвольные, а строго определенные, энергетически наиболее выгодные – так называемые «магические» числа атомов или молекул. Как следствие, для них характерна немонотонная зависимость их свойств от размеров, т.е. от числа образующих их атомов или молекул. В частности, повышенная стабильность и твердость, присущая «магическим» кластерам икосаэдрической формы, обусловлена жесткостью их атомной или молекулярной конфигурации, которая удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершенным геометрическим формам определенных типов [11-12].

В рамках настоящей работы на основе анализа потенциальной части удельной внутренней энергии нами были определены температуры плавления для нанокластеров золота с числом атомов близким к «магическим» числам  $N = 55, 147, 309, 561$ . В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод МК (схема Метрополиса [1]). Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта, который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем. Аналитическое выражение для данного потенциала задается формулой:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии,  $r_0$  – параметр кристаллической решётки,  $p$  и  $q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T=0K$ . Приведённые выше параметры определяют на основе эксперимента по энергии когезии. Для золота нами были использованы следующие параметры  $r_0 = 0,2884$  нм,  $A = 0,2061$  эВ,  $p = 10,229$ ,  $\zeta = 1,79$  и  $q = 4,036$  [3].

На рис. 1 представлены калорические кривые потенциально части внутренней энергии для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов  $N = 55, 147, 309, 561$ . По результатам анализа калорических кривых нами были определены значения температуры плавления исследуемых систем:  $T_m(N = 55) = 1043K$ ,  $T_m(N = 147) = 1051K$ ,  $T_m(N = 309) = 1080K$ ,

$$T_m(N = 561)_{fcc} = 1100K, T_m(N = 561)_{ico} = 1120K.$$

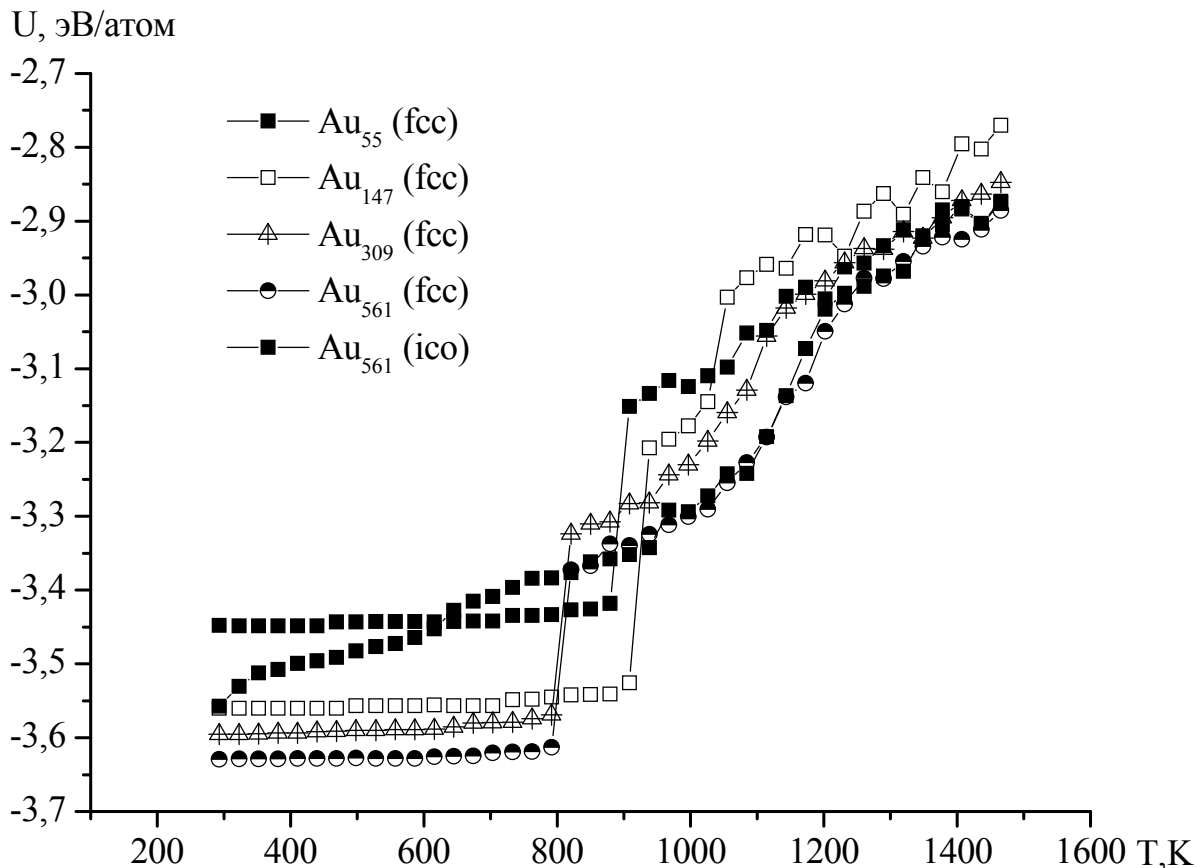


Рис.1. Калорические кривые для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов



Заметим, что для ГЦК и икосаэдрической конфигурации, отвечающей одному и тому же количеству атомов, значение температуры плавления несколько различается. Интересно отметить, что калорические кривые имеют ряд изломов, которые соответствуют изменению внутренней структуры кластера (в частности, в диапазоне 800–900K изломы связаны с резким увеличением объема нанокластера, причины такого явления требуют дополнительного исследования), а не его плавлению ( $T_m$  определена, в том числе, по температурным зависимостям первого координационного числа).

Очевидно, что технологическое применение для таких нанокластеров будет предпочтительнее в случае более высокой температуры плавления. Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, в частности, размерной зависимости температуры плавления нанокластеров должно обеспечиваться комплексным подходом к их изучению, в том числе, за счет использования различных методов моделирования. Так, например, в работе [13] приведены результаты обобщения и сравнительного анализа как наших расчетов, полученных с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), причем наши МД результаты, представленные в данной работе, получены с использованием различных многочастичных потенциалов и различных независимо разработанных компьютерных программ. На рис. 2 представлены размерные зависимости плавления нанокластеров  $Au$ . Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  (см., например, наши работы [7-10, 17]). МД результаты [7, 8, 17] и МК результаты [9, 10] получены с использованием потенциала сильной связи [3]. В целом полученные нами результаты для температуры плавления «магических» нанокластеров золота согласуются с данными, представленными на рис. 2.

Таким образом, с учетом того, что среди металлических нанокластеров особый интерес проявляется именно к нанокластерам ГЦК-металлов, проблема прогнозирования термодинамических характеристик нанокластеров (в частности, температуры плавления) при заданной структуре остается актуальной задачей, требующей проведения дополнительных исследований.

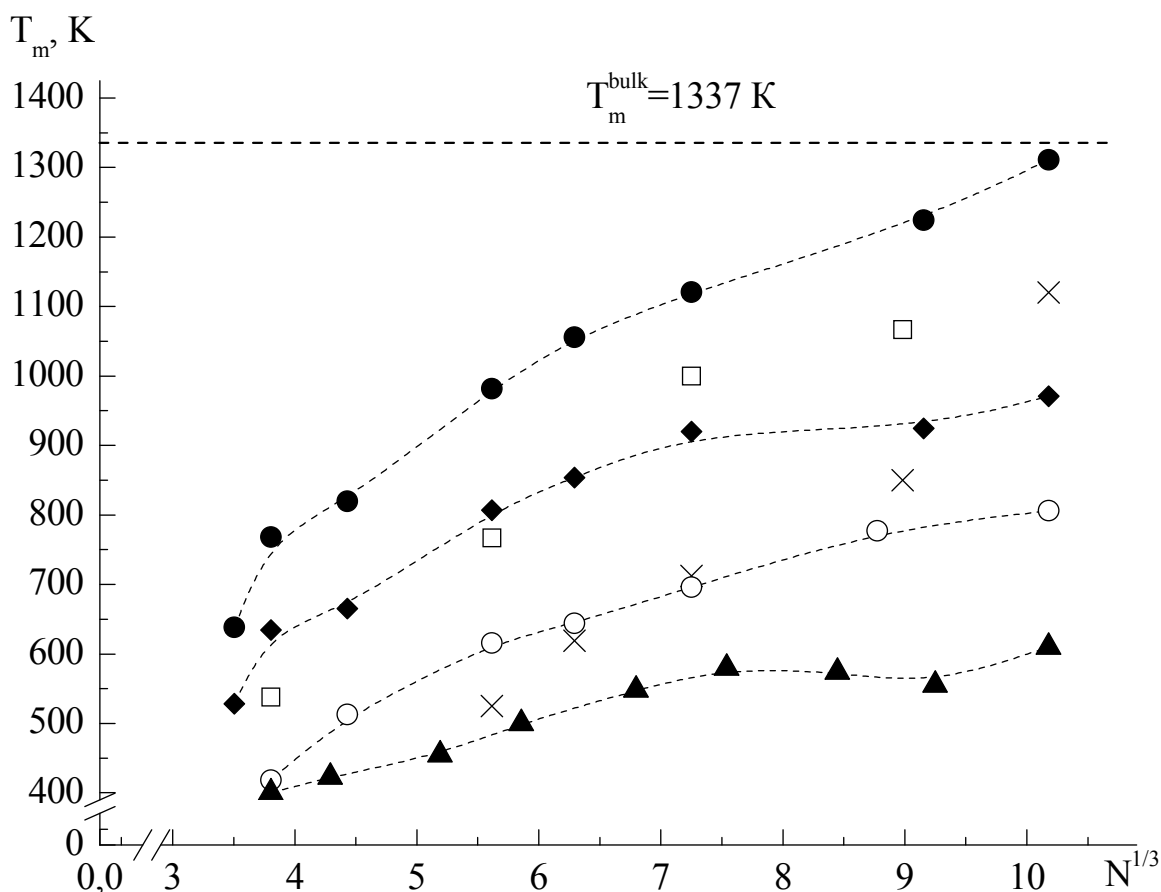


Рис. 2. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота:  $\blacklozenge$  – метод МД [7] (В.М. Самсонов, С.А. Васильев),  $\bullet$  – метод МК [9] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\blacktriangle$  – метод МД (В.С. Мясниченко),  $\circ$  – метод МД, программа DL\_POLY [14] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\square$  – МД результаты других авторов [15],  $\times$  – экспериментальные данные [16]

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

### Литература

- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 16. – P. 1087-1092.
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 386 p.
- Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface. // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

9. Schmidt M., Kusche R., von Issendorff B., Haberland H. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
10. Kusche R., Hippler Th., Schmidt M., B. von Issendorff, H. Haberland Melting of free sodium clusters. // *European Physics Journal D*. – 1999. – V. 9. – № 1-4. – P. 1-4.
11. Breaux G.A., Neal C.M., Cao B., Jarrold M.F. Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 Atoms. // *Physical Review Letters*. 2005. – V. 94. – I. 17. – P. 173401.
12. Самсонов В.М., Бембель А.Г. Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент. // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2013. – Т. 4, № 6. – С. 578-589.
13. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц. // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54, № 3. – С. 530-536.
14. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов В.М., Комаров П.В. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. // *Металлы*. – 2012, № 2. – С. 48-54.
15. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
16. Narbola M.K. Magic numbers for metallic clusters and the principle of maximum hardness. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1992. – V. 89. – № 3. – P. 1036-1039.
17. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. – Минск: Издательский центр БГУ, 2008. – 375 с.
18. В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики. // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д, Грозный, пос. Южный (16-21 сентября 2014). – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
19. Todorov I.T., Smith W. DL\_POLY\_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations. // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2004. – V. 362. – P. 1835-1852.
20. Yu X., Duxbury P.M. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters. // *Physical Review B*. – V. 52, № 3. – P. 2102-2106.

21. Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
22. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров II. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9, № 3. – С. 284-288.

EFFECT OF THE STRUCTURE AND SYMMETRY  
ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF  
NANOPARTICLES WITH THE «MAGIC» NUMBER OF ATOMS

Sdobnyakov N.Yu.<sup>1</sup>, Myasnichenko V.S.<sup>2</sup>,  
Andriychuk A.P.<sup>1</sup>, Komarov P.V.<sup>1</sup>, Sokolov D.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State University, Tver

<sup>2</sup>Scientific Production Company «Katren», Novosibirsk

*The investigation of the thermodynamic characteristics of the gold nanoclusters with «magic» numbers of atoms in melting/crystallization phase transition has been carried out. Using the temperature dependence of the specific internal energy of nanoclusters, the melting temperature has been determined.*

## ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСНОЙ СЕРЫ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ МЕДИ

Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Дадов А.Р., Кунтишев М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Рассмотрена возможность применения данных по составу свободной поверхности, полученных методом ОЭС, для оценки зернограничной прочности электротехнической меди. С использованием известных теоретических моделей показано, что сегрегация примесной серы приводит к снижению энергии разрушения межзеренной границы на 5...8 %.*

Медь относится к важнейшим проводниковым материалам микро- и наноэлектроники. Малые примеси серы, всегда присутствующие в технической меди, незначительно влияют на электро- и теплопроводность меди, однако заметно ухудшают ее механические свойства. Для объяснения этого эффекта обычно рассматривают когезионное взаимодействие на границах зерен, которое изменяется с ростом концентрации примеси [1, 2]. С другой стороны, зернограничная сегрегация серы сопровождается образованием в межзеренном пространстве наноразмерных преципитатов сульфида меди. Наличие хрупкого соединения, которое выделяется по границам зерен в составе эвтектики Cu-Cu<sub>2</sub>S практически при любой концентрации серы, снижает пластичность и затрудняет обработку меди. Таким образом, при наличии данных о поверхностном натяжении и составе межзеренных границ с использованием известных теоретических моделей можно оценить влияние малой примеси на прочностные характеристики металла. В последнее время число подобных исследований с применением Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) быстро растет, однако вследствие экспериментальных трудностей информации о границах зерен все еще недостаточно для практического применения указанного подхода. Отсутствуют такие данные и для системы Cu-S. В отличие от межзеренных границ свободная поверхность металлов и сплавов хорошо изучена. Кроме того, исследования межфазной сегрегации показали взаимосвязь равновесного состава свободной поверхности и концентрации примеси на границе зерна [3]. Настоящая работа посвящена применению этой корреляции и метода ОЭС для оценки сегрегационного понижения прочности электротехнической меди марки М0б с объемным содержанием серы 0,006 ат. %.

Для измерения состава свободной поверхности медного поликристалла использовали оже-электронный спектрометр с четырехсеточным энергоанализатором тормозящего типа. Оже-спектры регистрировали в диапазоне температур 300...875 K при ступенчатом нагреве образца в условиях, близких к равновесным. На основе этих данных в модели моно-

слоистой сегрегации рассчитывалась адсорбция примеси  $\Gamma_S^{(N)}(T)$  (в  $N$ -варианте) и ее изменение с температурой отжига. Более подробно методика эксперимента и обработка данных описана в [4]. Полученные результаты представлены на рис. 1, а и б.

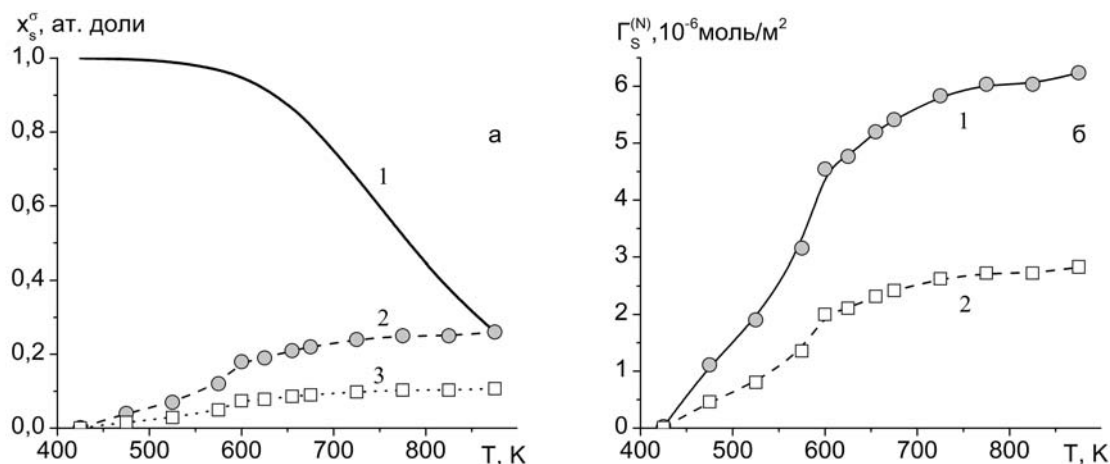


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации (а) и адсорбции серы (б) на межфазных границах  $Cu$ : кривая 1а - модель Маклина - Лэнгмюра для свободной поверхности, 2а - концентрация  $S$  на поверхности меди  $x_S^\sigma(T)$  по данным ОЭС, 3а - оценка изменения с температурой зернограницной концентрации серы  $x_S^{gb}$ , кривые 1б и 2б – адсорбция на свободной поверхности  $\Gamma_S^{(N)}(T)$  и на границе зерен  $\Gamma_{gb}^{(N)}(T)$ , соответственно

Из рис. 1(а) видно, что в области низких температур ( $T \leq 450$  К) сегрегация «заморожена» вследствие низкой диффузионной подвижности атомов (кривая 2а). С ростом температуры обогащение поверхности примесью сначала быстро нарастает, а затем стабилизируется при  $T > 850$  К на уровне  $\sim 25$  ат. %. Для сравнения с экспериментальным профилем на этом же рисунке показано изменение концентрации  $S$  с температурой в модели Маклина - Лэнгмюра (кривая 1а). Температурный профиль адсорбции  $S$  на свободной поверхности, показанный на рис. 1(б) (кривая 1б), по характеру совпадает с ходом кривой  $x_S^\sigma(T)$ , что типично для предельно-разбавленных растворов. Максимальное значение адсорбции составило  $\Gamma_S^{(N)} = 6,2 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

Идеальную работу разрушения межзеренной границы  $\gamma^0$  можно оценить с помощью выражения [5]:

$$\gamma^0 = 2\sigma^s - \sigma^{gb}, \quad (1)$$

где  $\sigma^s$  - энергия новой (свободной) поверхности металла, возникшей в результате разрушения границы,  $\sigma^{gb}$  - энергия границы зерна до разрушения.

Для многих металлов, в том числе для меди, среднее поверхностное натяжение границ зерен  $\sigma^{gb} \approx 0,33 \sigma^s$  [6], поэтому  $\gamma^0 \approx 1,77 \sigma^s$ . Если в результате термообработки сегрегирующая примесь снижает  $\sigma^s$  и  $\sigma^{gb}$ , то уменьшается и энергия разрушения. С другой стороны, когезивная прочность границ зависит от соотношения размеров атомов примеси и матрицы, которое, в свою очередь, связано с параметрами элементарной ячейки чистых компонентов. При таком подходе относительное изменение энергии разрушения границы в процессе сегрегации описывается выражением [1]:

$$\frac{\gamma^b}{\gamma^{b0}} = 1 + \frac{x_S^{gb}}{2} \left[ \frac{E_S^c / a_S^2}{E_{Cu}^c / a_{Cu}^2} - 1 \right], \quad (2)$$

где  $\gamma^{b0}$  и  $\gamma^b$  - энергия разрушения беспримесной границы и границы, обогащенной атомами серы,  $x_S^{gb}$  - средняя концентрация примеси на границе зерен,  $E_S^c$ ,  $E_{Cu}^c$ ,  $a_S$ ,  $a_{Cu}$  - работа когезии и среднее межатомное расстояние для чистых серы и меди, соответственно. В обоих подходах основную трудность для численных оценок представляет определение  $x_S^{gb}$ . Взаимосвязь  $x_S^\sigma$  и  $x_S^{gb}$  является предметом теоретических дискуссий и целью ряда экспериментальных исследований [1-3]. Наиболее достоверные данные, по нашему мнению, получены в работе [3] при одновременном анализе методом ОЭС свободной поверхности и межзеренной границы одного и того же бикристалла предельно разбавленного раствора *Cu-Vi*. Эти результаты позволяют сделать вывод, что для межзеренных границ общего типа можно принять  $x_S^{gb} \approx 0,4 x_S^\sigma$ . На рис. 1(а) построен температурный профиль  $x_S^{gb}(T)$ , основанный на этой корреляции (кривая 3а). Максимальное обогащение границ зерен серой в этой модели  $x_S^{gb}(\max) \approx 11$  ат. %.

Влияние адсорбции примесной серы  $\Gamma_S^{(N)}(T)$  на поверхностное натяжение меди в приближении регулярных растворов можно оценить с помощью данных, полученных методом ОЭС. В случае разбавленных растворов с высокой энергией сегрегации примеси и без учета энтропийных эффектов выражение, связывающее  $\sigma$  сплава и  $\Gamma^{(N)}$ , имеет вид [7]:

$$\sigma(T) = \sigma_{02} - \Delta H_{segr} \cdot \Gamma^{(N)}(T), \dots (3)$$

где  $\Delta H_{segr}$  - энтальпия сегрегации примеси,  $\sigma_{02}$  - поверхностное натяжение чистого растворителя, зависящее от температуры. Энтальпия равновесной сегрегации серы, необходимая для расчетов по формуле (3), определяется из экспериментальных кривых  $x_S^\sigma(T)$  (см. рис.1(а)) с помощью соотношения Ленгмюра – Маклина [5]. В области температур  $T=750 \dots 875$  К среднее значение  $\Delta H_{segr}$  в сплаве *Cu-0,006 ат. % S* составило  $\sim 63,1$  кДж/моль. Другие физические параметры, использованные в расчетах, взяты из справочной литературы (см. таблицу). Отметим, что аналогичная методика приме-

нима и для границ зерен. С этой целью на рис. 1(б) построен температурный профиль адсорбции  $S$  на межзеренной границе  $Cu$  (кривая 2б).

Таблица. Физические параметры  $Cu$  и  $S$ , использованные в расчетах [8]

Компонент	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> ( $T$ , К)	$d\sigma/dT$ , Дж/(м <sup>2</sup> ×К)	$a$ , нм
$Cu$	1,83 (1357)	$-3,1 \times 10^{-4}$	0,226
$S$	0,069 (386)	$-0,6 \times 10^{-4}$	0,296

Результаты расчетов температурной зависимости межфазного натяжения по уравнению (3) с учетом сегрегации серы представлены на рис. 2(а). Кривая 1а показывает снижение с температурой поверхностного натяжения чистой меди, кривые 2а и 3а построены для свободной поверхности  $\sigma_s^0$  и границ зерен  $\sigma_s^{gb}$ , соответственно. На рис. 2(б) показано относительное изменение энергии разрушения границы с ростом межзеренной концентрации серы  $x_s^{gb}$ , рассчитанное по формулам (1) ( $\varepsilon_1 = \gamma^s / \gamma^0$ ) и (2) ( $\varepsilon_2 = \gamma^b / \gamma^{b0}$ ).

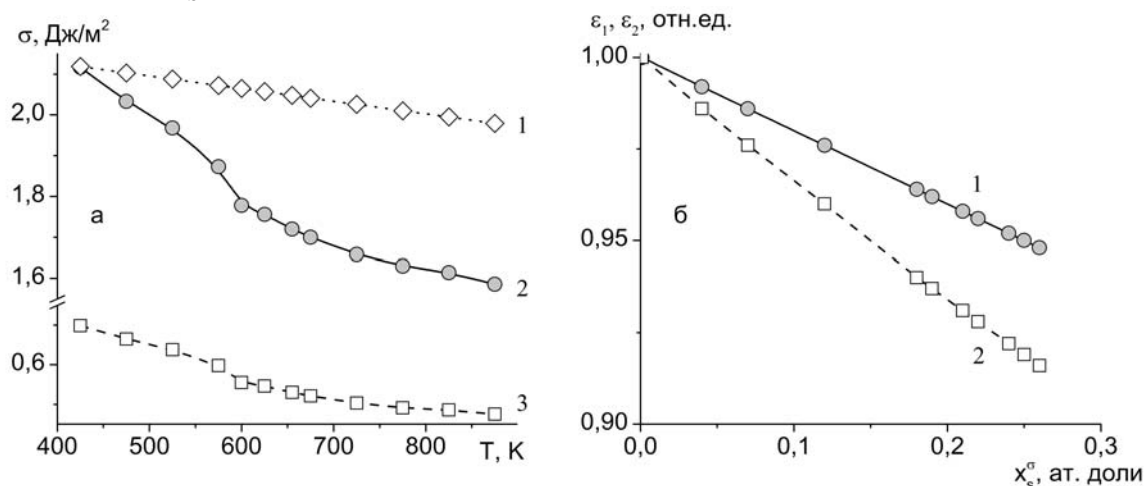


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного натяжения (а) и изменение зернограницной прочности с концентрацией серы (б) электротехнической меди марки М0б. Кривая 1а - температурная зависимость поверхностного натяжения чистой меди, 2а - влияние сегрегации на  $\sigma_s^0$  в модели регулярных растворов (расчет по уравнению 3), 3а - влияние сегрегации на межфазное натяжение границ зерен  $\sigma_s^{gb}$ . Кривая 1б - изменение энергии разрушения границы  $\varepsilon_2 = \gamma^b / \gamma^{b0}$  с ростом  $x_s^{gb}$ , расчет по уравнению (2), 2б - расчет по уравнению (1),  $\varepsilon_1 = \gamma^s / \gamma^0$ ,  $T = 300$  К

Как видно из рис. 2(а), межфазное натяжение границ зерен, по сравнению со свободной поверхностью, изменяется существенно меньше. Относительно чистой меди в точке максимального обогащения серой значение  $\Delta\sigma_s^0$  составляет  $\sim 0,4$  Дж/м<sup>2</sup>, в то время как  $\Delta\sigma_s^{gb}$  не превышает



0,1 Дж/м<sup>2</sup>. С учетом этих изменений, модель предсказывает снижение зернограницной прочности на 5 % (уравнение 2) и на 8 % (уравнение 1).

Как отмечалось выше, сведения о прямых измерениях межфазной энергии и зернограницной прочности  $Cu$  в процессе сегрегации примесной серы в литературе отсутствуют. В тоже время, несмотря на приближенный характер, теоретические оценки, приведенные выше, и учет данных ОЭС для свободной поверхности дают вполне разумные оценки отрицательного влияния серы на механические свойства электротехнической меди.

### Литература

1. Seah M.P. Adsorption-induced interface decohesion // Acta Metallurgica. - 1980. – V. 28. - P. 955–962.
2. Yamaguchi M., Shiga M., Kaburaki H. Grain Boundary Decohesion by Sulfur Segregation in Ferromagnetic Iron and Nickel - A First-Principles Study // Mat. Trans. – 2006. – V. 47. - № 11. – P. 2682-2689.
3. Lopez G.A., Gust W., Mittemeijer E.J. Grain boundary and surface segregation in the Cu–Bi system // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49. – P. 747–753.
4. Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. Атомная структура и электронные свойства поверхности монокристаллического сплава (100)Cu–4 ат. % Mn // Изв. РАН. Сер. физ. - 2013. - Т. 77. - № 9. - С. 1293–1296.
5. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / Series: Springer Series in Mat. Sci., V. 136, 2010, XIII, 239 p.
6. Бокштейн Б.С., Ваганов Д.В., Жевненко С. Н. Изотермы поверхностного натяжения свободной поверхности и границ зерен в системе Cu-Sn // ФММ. – 2007. – Т. 104. – № 6. – С. 586 – 593.
7. Trelewicz J.R., Schuh C.A. Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys // Phys. Rev. B – 2009. – V. 79. - P. 094112-1 - 094112-13.
8. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова - М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

### INFLUENCE OF IMPURITY SULFUR SEGREGATION ON GRAIN-BOUNDARY STRENGTH OF ELECTRICAL COPPER

Sergeev I. N., Bzhihatlov K. Ch., Dadov A.R., Kuntishev M.M.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*The possibility of using the data on the composition of the free surface, obtained by AES, to assess the strength of the grain-boundary electrical copper is considered. Using the known theoretical models show that the segregation of impurity sulfur reduces the fracture energy of the grain boundary by 5 ... 8%.*

ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ БЕСЩЕЛОЧНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ  
МЕТАФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Старцев Ю. К.<sup>1,2</sup>, Пронкин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный  
университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

*Сделана попытка экспериментально определить вид частиц, переносящих заряд в бесщелочных фосфатных стеклах. Показано, что наиболее вероятными частицами, участвующими в этом процессе, являются протоны и ионы гидроксила.*

Несмотря на большое число известных в настоящее время веществ, обладающих ионной проводимостью, их физико-химические свойства не всегда отвечают возрастающим потребностям науки и практики. Сопоставление электрической проводимости твердых стеклообразных композиций с аналогичными по составу кристаллическими веществами показывает, что проводимость последних на 1-2 порядка ниже. Именно поэтому с каждым годом возрастает интерес к стеклообразным композициям, в которых перенос электрического тока осуществляется путём миграции ионов. Интерес к материалам с высокой ионной проводимостью обусловлен необходимостью решения широкого круга задач. Для решения прикладных задач необходимо наличие разнообразных электрохимических датчиков, материалов для оптоволоконной техники и тому подобных. С научной точки зрения исследование особенностей структуры твердых электролитов, обеспечивающей высокую ионную проводимость, важно для понимания механизмов миграции носителей тока.

В настоящее время для области низких и средних температур экспериментально доказано участие в электропереносе однократно ионизированных частиц – катионов элементов I группы Периодической системы и анионов элементов VII группы Периодической системы (см. обзор в [1]). Единичный заряд и, как правило, небольшой размер этих ионов способствуют их высокой подвижности. На основании литературных данных, посвященных исследованию природы проводимости твердых тел, можно сделать заключение, что в переносе электрического тока в стёклах в основном могут принимать участие следующие частицы:

- однозарядные катионы и анионы,
- электроны,
- комбинации этих частиц.

Основное число экспериментальных данных посвящено исследованиям электрических свойств кристаллических тел. В [1] приведен обзор

работ, касающихся электрических свойств модельных стекол систем  $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ . В этих работах показано, что в стёклах с высоким содержанием  $\text{Me}_2\text{O}$  ( $[\text{Me}_2\text{O}] \geq 20$  мол.%) электрический ток переносят ионы  $\text{Me}^+$ , а законы электролиза выполняются с точностью  $0.5 \div 2\%$ . Суждения о природе носителей тока в сложных стёклах противоречивы, а число экспериментальных работ, посвященных прямому определению природы носителей тока в них малó.

подавляющее большинство работ по электрическим свойствам стёкол посвящено исследованию либо простых силикатных, боратных, германатных, либо сложных, многокомпонентных технических стёкол. Природа проводимости в твердых фосфатных стеклах экспериментально пока не установлена. Экспериментальных работ, посвященных прямому определению природы носителей тока в бесщелочных стеклах, не много. Следует подчеркнуть, что в ряде работ природа проводимости стёкол предсказывается на основании косвенных данных и отметить противоречивость имеющихся сведений проводимости бесщелочных стеклообразных метафосфатов щелочноземельных металлов, что обусловлено низкой проводимостью стёкол этого класса. Так, в [2] была изучена электропроводность в системе  $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  при температурах  $890 \dots 1050^\circ\text{C}$  (от верхней границы интервала стеклования, то есть высоковязкого состояния и до состояния расплава) и установлено, что электрический ток переносится ионами магния. В [3], по аналогии с другими классами бесщелочных стекол, сделан вывод, что в твердом метафосфате бария электрический ток обусловлен движением ионов бария. В [4, 5] при изучении диэлектрических потерь и электропроводности в системе  $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , где  $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$  или  $\text{Mg}$ , и влияния на эти свойства воды, оставшейся в объёме стекла при его синтезе, было показано, что потери, наблюдаемые в этих стеклах, не могут быть объяснены с точки зрения миграции щелочноземельных катионов, поэтому авторы высказали предположение о наличии в объёме стекла таких одновалентных катионов, как протоны и примесные щелочные ионы. Однако непосредственных экспериментальных данных о природе носителей тока в бесщелочных фосфатных стеклах и в цитированных выше работах нет.

Целью данной работы являлось определение вида носителей тока в стеклах двухкомпонентных систем  $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ .

В табл. 1 приведены данные, найденные в базе данных по свойствам стёкол SciGlass, и сопоставлены энергия активации и электропроводность метафосфатов бария, кальция и магния, содержащих по данным химического анализа [6], различное количество примесных ионов натрия.

Как видно из табл. 1, несмотря на более высокое содержание натрия в метафосфате магния его проводимость ниже, а энергия активации электропроводности выше, чем у метафосфата бария. Этот факт может, по видимому, свидетельствовать об отсутствии заметного участия примесных щелочных ионов в переносе электрического тока в фосфатных стеклах.

Определение участия электронов в переносе электрического тока в стеклах этих систем, проведенное нами с использованием методики Лианга и поляризационной методики Вагнера (см. ссылки в [7]) показало, что вклад электронной проводимости не превышает 0.001%.

Таблица 1

Me в $Me(PO_3)_2$	Содержание $Na_2O$ (мас%)	$-\lg \sigma_0$	$-\lg \sigma_{200}$	$E_\sigma$ , эВ
Mg	0.1	0.65	11.7	2.32
Ca	0.1	1.75	9.15	2.05
Ba	0.05	0.7	9.35	1.89

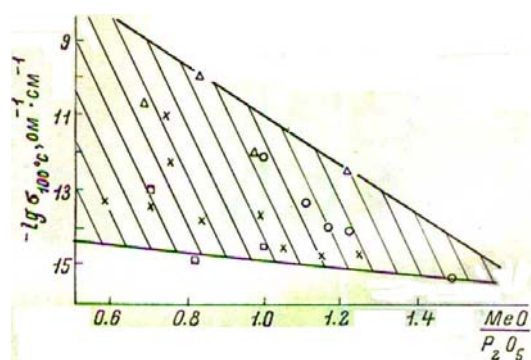


Рис. 1. Концентрационная зависимость электропроводности в системах  $BaO - P_2O_5$  по [5, 6] (данные показаны квадратами и треугольниками соответственно), результаты авторов настоящей работы приведены крестами

Предположив, что электрический ток переносится щелочноземельными катионами, применим для определения их чисел переноса методику Тубандта [7].

Полученные результаты приведены в табл. 2. Как видно из данных, приведенных в таблице, вес анодных стекол во всех изученных метафосфатах остается постоянным в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 2

Состав стекла	Количество прошедшего электричества (кулоны)	Изм. веса, $\cdot 10^5$ г		$\eta_{Me^{++}}$
		среднее стекло	анодное стекло	
$BaO \cdot P_2O_5$	3.68	-1	+3	0.00
	2.84	0	-1	
	3.05	-1	-4	
$CaO \cdot P_2O_5$	2.14	+4	-2	0.00
	3.10	-3	-5	
	2.94	+1	+3	
$MgO \cdot P_2O_5$	3.16	0	+4	0.00
	2.46	-5	-7	
	8.07	+3	+4	
	2.75	0	+2	
	3.97	-1	-3	

Анализ полученных данных дает основание полагать, что ионы щелочноземельных металлов в переносе электрического тока не участвуют или их участие мало ( $<0,01$ ), а основными носителями тока в метафосфатах являются протоны, образующиеся в результате диссоциации воды, так или иначе сохранившейся в объеме стекла. Проверка возможности существования подобного явления в стеклообразных метафосфатах щелочноземельных металлов в настоящей работе проводилась путем контроля напряжений в образцах до и после электролиза поляризационно-оптическим методом в соответствии с [6, 8]. В результате переноса электрического тока щелочноземельными ионами в образце метафосфата должен возникнуть градиент концентрации этих ионов, а вследствие этого изменение оптических характеристик по высоте образца и механических напряжений в стекле, которые можно зарегистрировать поляризационно-оптическим методом. Однако прохождение 3...8 кулонов электричества не сопровождалось появлением напряжений, что свидетельствует либо о полном отсутствии движения щелочноземельных ионов либо об очень малой их доли участия в переносе электричества. В качестве электродов использовался графитовый войлок, обеспечивающий надежный электрический контакт, легко отделяющийся от поверхности стекла, что позволяло проводить на образцах стекла после электролиза оптические измерения.

Наиболее вероятными носителями тока в подобных системах являются ионы, образующиеся в результате диссоциации воды, находящейся в объеме стекла [7]. Для выявления влияния воды на электропроводность метафосфата бария были синтезированы стекла системы ВаО-Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, содержащие различное количество воды.

В табл. 3 приведены составы стекол (по данным химического анализа), близких к метафосфату бария, содержание в них водорода и параметры температурных зависимостей электропроводности, откуда видно, что изменение концентрации носителей тока  $[H^+]$  с 0.23 до 0.34 мг-ион/см<sup>3</sup> вызывает изменения как величин предэкспоненциального множителя, так и электропроводности, но не энергий активации, которые остаются постоянными.

Таблица 3

ВаО/Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub>	$[H^+]$ , мг-ион/см <sup>3</sup>	$\lg \sigma_0$	$-\lg \sigma_{200}$	$E_\sigma$ , эВ
1.06	0.23	1.05	11.0	2.26
1.08	0.29	1.55	10.5	2.26
0.99	0.31	1.70	10.35	2.26
0.99	0.34	2.35	9.7	2.26

Для определения вида мигрирующих водородных частиц ( $H^+$  или  $OH^-$ ) и расчета их чисел переноса был синтезирован метафосфат бария из дейтерированной ортофосфорной кислоты и оксида бария. Однако авторам из полученных экспериментальных данных определить числа переноса не

удалось, так как из-за совместного присутствия в стекле водорода и дейтерия под действием приложенного электрического поля ионы  $H^+$  и  $D^+$  одновременно двигаются, а подвижности их в стекле неизвестны и, поэтому, хотя содержание дейтерия может быть определено с точностью до  $5 \cdot 10^{-6} \dots 1 \cdot 10^{-5}$  вес.%, провести расчет чисел переноса невозможно. В работах [2, 5] показано, что в фосфатных стеклах всегда остается связанная вода, которая при диссоциации полярных структурных групп может давать как  $H^+$ , так и  $OH^-$ . Поэтому, хотя полученные результаты экспериментов не показали участия групп  $OH^-$  в переносе электрического тока, утверждать, что гидроксильная группа совсем не участвует в электропереносе нельзя.

Из всех методов, используемых для определения природы носителей тока и их чисел переноса, наиболее достоверные результаты есть надежда получить лишь с использованием методики Гитторфа и ее различных модификаций.

### Литература

1. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. Электрохимические данные о строении некоторых сложных стекол. в кн.: "Химия твердого тела", Л.: 1965, с.173-180.
3. Петросян В.П. Электрические свойства фосфатных стекол. Ереван. 1961. 139 с.
4. Namikawa H., Asahara Y. Electrical conduction and dielectric relaxation in BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and their dependence on water content. J. Cer. Assoc. Japan 1966, Vol. 74, No. 6, p. 205-212.
5. H.M.J.M. van Ass, Stevels J.M. Internal friction and dielectric losses of mixed alkali-alkaline earth metaphosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids 1974, Vol. 16, No. 2, p. 267-280.
6. Elyard C.A., Baynton P.L., Rawson H. The properties of binary phosphate glasses. Glastechn. Ber. 1959, 32k, S. v/36-v/43.
7. Левин А.С., Пронкин А.А., Коженова Б.Н. Изоляционные свойства электровакуумных стекол, Электронное приборостроение в. 4, с. 183-191.
8. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Т. I. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
9. Пронкин А.А., Левин А.С. Некоторые вопросы электролиза стекла. Электронное приборостроение, 1967, вып. 3, с. 198-206.

### NATURE OF CONDUCTIVITY OF ALKALI FREE GLASSY METAPHOSPHATES WITH ALKALI EARTH CATIONS

Yu.K.Startsev<sup>1,2</sup>, A.A.Pronkin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

<sup>2</sup>Saint-Petersburg State University of Civil Aviation, St.-Petersburg

*Authors made the attempt to determine by special experiments the kind of particles moving charge in phosphate glasses with alkali earth cations. It was shown that the most likely particles involved in this process are the protons and hydroxyl ions.*

ФИЗИКА КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ  
НАНОЧАСТИЦ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

Ахкубеков А.А.<sup>1</sup>, Ахкубекова С.Н.<sup>1</sup>, Гудиева О.В.<sup>2</sup>, Елекоева К.М.<sup>2</sup>,  
Коротков П.К.<sup>1,2</sup>, Манукянц А.Р.<sup>2</sup>, Созаев В.А.<sup>1,2</sup>, Хуболов Б.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

<sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ  
*sozaeff@mail.ru*

*В работе приводится анализ современного состояния изучения контактного плавления наночастиц и нанопленок металлических систем. Определенное внимание уделено влиянию внешних воздействий на размерные эффекты температуры КП.*

Знание закономерностей КП в тонких пленках и порошковых системах имеет большое значение для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки, жидкофазного спекания, металлизации керамик.

Данные о КП в тонкопленочных и дисперсных системах описаны в литературе (см., например, [1, 2]). С использованием двухкомпонентных пленок переменного состава и переменного состояния, полученных испарением компонентов из отдельных источников, получена диаграмма состояния системы олово–висмут [3]. Показано, что при переходе к тонким пленкам, толщиной менее 50 нм, наблюдается смещение диаграммы состояния в сторону более низких температур. В частности, для пленок висмут–олово толщиной 32, 20 и 10 нм наблюдается понижение эвтектической температуры на 5, 10 и 18 К соответственно. Это указывает на то, что и температура КП в тонкопленочных системах Sn–Bi также должна понижаться с уменьшением толщины пленок. Измерение температуры КП по скачку электросопротивления в тонкопленочной системе висмут–индий и индий–висмут, напыленных на кремниевые подложки показало, что температура КП ( $T_{КП}$ ) на 2–3 градуса меньше, чем  $T_{КП}$  у массивных образцов [4].

Теоретический анализ размерного эффекта  $T_{КП}$  проводился в работах П.А. Савинцева и др. в рамках термодинамики поверхностных явлений в приближении регулярных растворов [5, 6].

Исходя из условия равновесия между кристаллической крупинкой радиуса  $r$ , представляющей собой твердый раствор А в В, и их расплавом с учетом поверхностного давления, для  $T_{КП}$  получено уравнение [6], которое показывает понижение температуры КП с уменьшением толщины пленки.

Представляет интерес проанализировать влияние выбора размерной зависимости поверхностной энергии на размерную зависимость температуры КП. Такой анализ проводился в работах [7, 8].

Результаты экспериментальных исследований размерной зависимости КП в двухслойных металлических пленках подтверждают уменьшение температуры КП с уменьшением толщины пленки [7, 8].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что во всех случаях температура КП ниже эвтектической точки и понижается с уменьшением толщины пленок, что можно рассматривать как размерный эффект температуры КП [2].

Большой интерес представляет выявление взаимосвязей между параметрами КП и физико-химическими характеристиками контактируемых пленок [9, 10].

Установлено, что между температурой КП и температурой эвтектики системы контактируемых пленок также существует корреляция (рис. 1) [11].

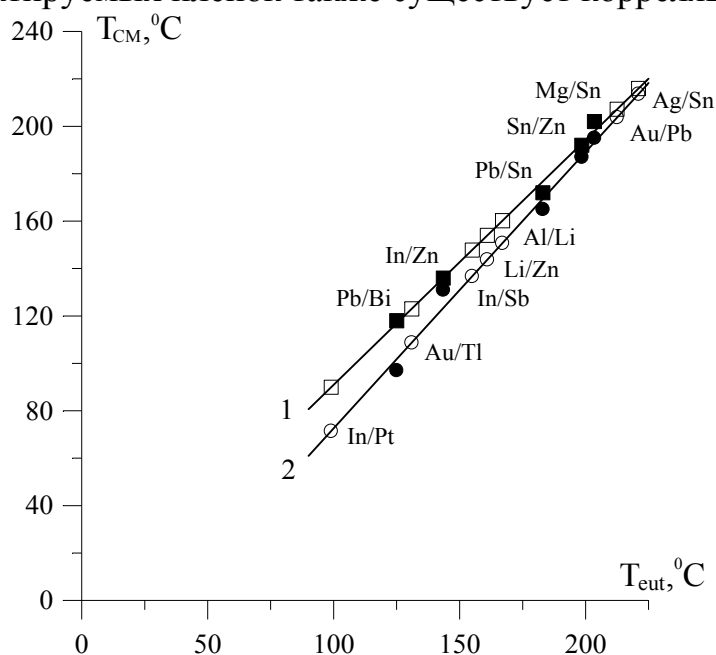


Рис. 1. Зависимости температуры контактного плавления  $T_{КП}$  от температуры эвтектики  $T_{эвт}$  для различных бинарных систем толщиной 250 нм (кривая 1) и 150 нм (кривая 2)

Показано, что между температурой КП и разностью работ выхода электрона (РВЭ) контактируемых пленок существуют корреляции (рис. 2), аналогичные таковым для массивных металлов.

Этот факт указывает на то, что имеет место именно процесс КП.

Влияние давления на ТКП микро- и наноразмерных образцов не изучено. Вместе с тем подобные данные необходимы для оптимизации технологии контактно-реактивной пайки под давлением [20].

Существенное влияние на структуру пленок, а следовательно на параметры КП, оказывает предварительный нагрев подложек. На рис. 3 показана пленка олова напыленная на медную подложку, предварительно нагретую до 200°C. Напыление производилось на установке УВН-3М в вакууме  $10^{-2}$  Па.



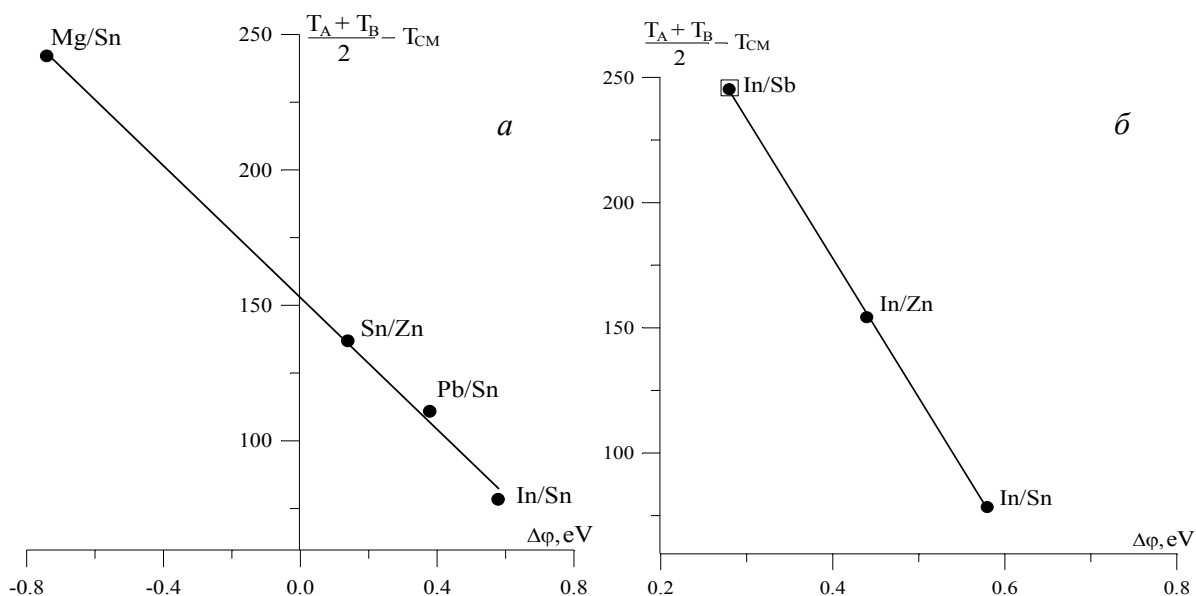


Рис. 2. Зависимость температуры КП от разности работ выхода контактирующих пленок: а) одна из пленок Sn, б) одна из пленок In

Исследования морфологии поверхности пленок с помощью атомно-силовой микроскопии показывают, что поверхности пленок разрыхлены, что не всегда учитывалось в теории КП. В работе [11] получено, что температура КП зависит от степени разрыхленности поверхности пленок.

В работах [12 - 17] предпринята попытка изучения влияния внешнего давления и электрического поля на температуру КП наночастиц и нанопленок.

В рамках термодинамики поверхностных явлений показано [12], что внешнее электрическое поле, независимо от направления, приводит к увеличению температуры КП наноструктур, но характер размерной зависимости температуры КП, при этом не меняется.

Следует отметить, что в работах [18, 19] показано, что поля напряженностью  $2.5 \sim 5 \cdot 10^4$  В/см начинают тормозить образование новой фазы, а следовательно в этих полях будет наблюдаться замедление процесса КП.

Изучению процессов контактного плавления (КП) металлических систем в условиях высоких всесторонних давлений посвящены работы [13–16]. Экспериментально показано, что в системах Vi-Pb и In-Cd температура КП повышается с ростом  $P$  в интервале от 0 до 1.5 ГПа. В системе Vi-Sn ТКП сначала уменьшается с ростом  $P$  до 0.7 ГПа от  $139^\circ$  до  $129^\circ\text{C}$ , а затем монотонно повышается в исследованном интервале давлений. В системе Vi-Cd, наоборот, ТКП вначале растет от  $144$  до  $155^\circ\text{C}$  с ростом давления до 0.5 ГПа, а затем уменьшается. Особенности на зависимости ТКП от  $P$  в системах Vi-Sn и Vi-Cd, видимо, связаны с появлением новых промежуточных фаз при давлениях порядка 0.7 и 0.5 ГПа соответственно [16].

Теоретические оценки влияния давления на ТКП, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Следует отметить также, что эксперименты [13–16] проводились на макроскопических образцах.

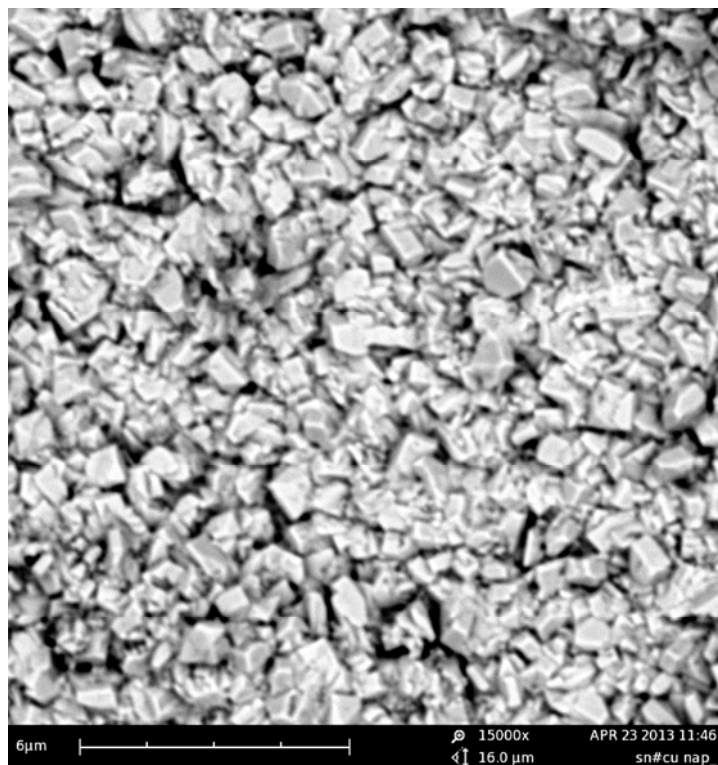


Рис. 3. Фотография пленки олова напыленная на медную подложку, сделанная на растровом электронном микроскопе Phenom,  $\times 15000$

Из рис. 3 видно, что на поверхности пленки проходили процессы перекристаллизации и образуется поликристаллическая пленка, состоящая из отдельных кристаллов размером 0.4 – 1 мкм.

Результаты работы получены при поддержке гранта РФФИ “Влияние щелочных и щелочноземельных добавок на кинетику высокотемпературного контактного плавления металлов” № 13-02-00079а.

### Литература

1. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе / М.: Физматлит.- 2008.- 152с.
2. Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Сухов Р.В. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа // ФТТ.- 2010.- Т.52. - Вып. 3. -С. 585-592.
3. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок // ДАН СССР.-1985.-Т.280.-№4.-С.858–861.
4. Гетажеев К.А., Динаев Ю.А., Орквасов Т.А., Шидов Х.Т. Исследование контактного плавления и электропроводности пленок в системах In, Bi, In-Bi-Si, Bi-In-Si // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – Нальчик: КБГУ, 1999. -Вып '33. -С. 16-19.

5. Савинцев П.А., Рогов В.И. О смещении инертных меток при диффузии в эвтектических расплавах // Известия вузов СССР. Физика. -1967. -Т.8. - С. 151-153.
6. Савинцев П.А., Шебзухов А.А., Диденко Н.Я., Афаунов М.Х. О применении контактного плавления в процессах пайки // Электронная техника. – 1970. – Вып. 3(35). Серия 10. – С.71-77.
7. Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Размерный эффект контактного плавления металлов // Письма в ЖТФ.- 2006.- Т. 32, Вып. 2.- С. 28-32.
8. Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлических микро- и наноструктур // Известия РАН. Серия. Физическая.-2006.- Т.70. -№4.- С. 586-588.
9. Елекоева К.М., Коротков П.К., Мусуков Р.А., Созаев В.А. О корреляции между температурами плавления эвтектик и контактного плавления двуслойных металлических пленок // Известия РАН. Серия Физическая.-2011-Т.75, №5-с.742-743.
10. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Елекоева К.М., Мусуков Р.А., Созаев В.А. Связь поверхностных свойств и параметров контактного плавления твердых растворов с металлами // Известия РАН. Серия Физическая.-2014-Т.78, №4-с.426-429.
11. Елекоева К.М., Коротков П.К., Мусуков Р.А., Созаев В.А. Хоконов Х.Б. Температура контактного плавления разрыхленных малых частиц и нанопленок // Известия КБГУ. Серия физическая.-2013.- Т.3, №1.- С. 9-12.
12. Канчуков В.З., Коротков П.К., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Влияние электрического поля на температуру контактного плавления микро- и наноструктур // Вестник КБГУ, сер. Физические Науки. Нальчик. – 2005. – Вып. 10. – С. 18–19.
13. Савинцев П.А., Малкандуев И.К., Рогов В.И., Темукуев И.М. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово // ФММ. – 1974. – Т. 37, В.2. –С. 438–440.
14. Савинцев П.А., Малкандуев И.К. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi-Sn // Изв. АН СССР. Металлы. – 1975. – №4. – С. 72–75.
15. Савинцев П.А., Малкандуев И.К. О состоянии границ кристалл-жидкость при контактном плавлении и влияние малых примесей и всестороннего сжатия на эти границы // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – №4. – С. 146–148.
16. Малкандуев, И. К. О влиянии высоких давлений на контактное плавление металлов: автореф. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: / Малкандуев. – Ростов-на-Дону, РГУ. – 1979.- 17 с.
- 17.. Гудиева О.В., Коротков П.К., Созаев В.А. Размерный эффект температуры контактного плавления металлов, находящихся под давлением // Международная научно-техническая конференция «Микро– и нанотех-

- нологии в электронике», 11–16 октября 2010 г., Нальчик, Каб.-Балк. ун.-т, 2010, С. 45-46
18. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Кумыков З.М., Созаев В.А. Влияние электрического поля на кинетику начальной стадии контактного плавления // Вестник Кабардино–Балкарского государственного университета, Серия Физические науки. Нальчик: КБГУ. – 2002. – Вып. 7. – С. 17–18.
  19. Эпштейн Э.М. Зародышеобразование на заряженной подложке / Кристаллография, 1993. – Т.38, Вып. 3. – 194с.
  20. Малкандуев И.К., Гаврилов Н.И., Рогов В.И., Савинцев П.А. Контакт-но-реактивная пайка под давлением // Материалы I-й Республиканской научно-технической конференции «Теплопроводность и диффузия в технологических процессах». Рига, редакц. отдел МИПКСМХ Латвийской ССР. – 1977. – С. 156–157.

PHYSICS OF CONTACT MELTING OF  
NANOPARTICLES AND THIN FILMS

Ahkubekov A.A.<sup>1</sup>, Ahkubekova S.N.<sup>1</sup>, Gudieva O.V.<sup>2</sup>, Elekoeva K.M.<sup>2</sup>,  
Korotkov P.K.<sup>1,2</sup>, Manukyants A.R.<sup>2</sup>, Sozaev V.A.<sup>1,2</sup>, Khubolov B.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

<sup>2</sup>North-Caucasus Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz  
*sozaeff@mail.ru*

*State-of-art of investigations of contact melting of metallic nanoparticles and thin films has been analyzed. Special attention has been paid to the influence of external factors on the size effect of temperature of contact melting.*

ПОЛИТЕРМЫ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ РАСПЛАВАМИ  
ОЛОВО-БАРИЙ И ИНДИЙ-НАТРИЙ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ

Кашежев А.З.<sup>1</sup>, Кутуев Р.А.<sup>2</sup>, Манукянц А.Р.<sup>3</sup>,  
Понежев М.Х.<sup>1</sup>, Созаев В.А.<sup>1,2</sup>, Шерметов А.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет, Грозный

<sup>3</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

sozaeff@mail.ru

*В работе впервые изучены политермы углов смачивания расплавами олово-барий и индий-натрий пористого карбонильного никеля (пористостью 30%). Установлены температурные режимы, при которых начинается смачивание: для расплавов олово-барий при  $T > 475^\circ\text{C}$ , а для расплава индий-натрий при  $T > 250^\circ\text{C}$ . Методом растровой электронной микроскопии на поверхности образцов обнаружены кустообразные структуры интерметаллидов, размером 7–9 мкм при смачивании пористого никеля расплавом  $\text{In}-0,5 \text{ мас. \% Na}$ .*

Данных по политермам углов смачивания металлическими расплавами пористых металлов в литературе недостаточно. Известные результаты исследований углов смачивания связаны с конструированием композиционных припоев и, как правило, содержали свинецсодержащий легкоплавкий компонент.

Технология пайки труднопаяных изделий с использованием капиллярно-пористых сред в основном развивалась в СССР [1-9] и получила название дисперсионной [1] или композиционной пайки [7, 8]. Наибольшее распространение получили при этом технологии пайки, в которых использовались пористые металлы ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) с размерами пор 1÷10 мкм, пропитанные свинцом, сплавами  $\text{Pb}-\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}-\text{Ag}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Pb}-\text{In}$ ,  $\text{Sn}-\text{In}$  и др., или же припой армировались порошками микронных размеров. Дисперсионная или композиционная пайка позволила сэкономить драгметаллы, получать паяные соединения с улучшенными характеристиками, расширить круг паяемых соединений.

Уменьшение размера пор менее 1 мкм приводило к закупорке пор в пористых лентах, а увеличение более 10 мкм уменьшало капиллярные силы. Применение вместо пористых лент порошков субмикронного и нанометрового размера приводит к увеличению капиллярных сил, интенсификации массопереноса на межфазной границе припой – твердое тело, усилению эффектов смачивания, растворимости и т.д.

Однако, физико-химические свойства подобных припоев изучены недостаточно. Ранее установленные закономерности (размерные эффекты

температуры плавления, растворимости, смачивания и т.д.) касались, как правило, дисперсных систем микронных размеров.

Следует отметить также, что в литературе отсутствуют данные по смачиванию пористого никеля расплавами, содержащими добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Наличие подобных высокоактивных добавок открывает путь не только к созданию новых композиционных припоев, но и катодных материалов вакуумной электроники.

В настоящей работе методом лежащей капли изучаются политермы углов смачивания пористого никеля расплавами олово-барий и индий-натрий. Исследования проводились на высокотемпературной вакуумной установке методом лежащей капли [10]. В качестве подложки использовался карбонильный никель, пористостью 30%. Сплавы  $Sn-Ba$  и  $In-Na$  готовили в физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. Исследования показывают [11], что  $Ba$  и  $In$  являются поверхностно-активными добавками соответственно к  $Sn$  и  $In$ . Результаты исследований приведены на рис. 1 и 6.

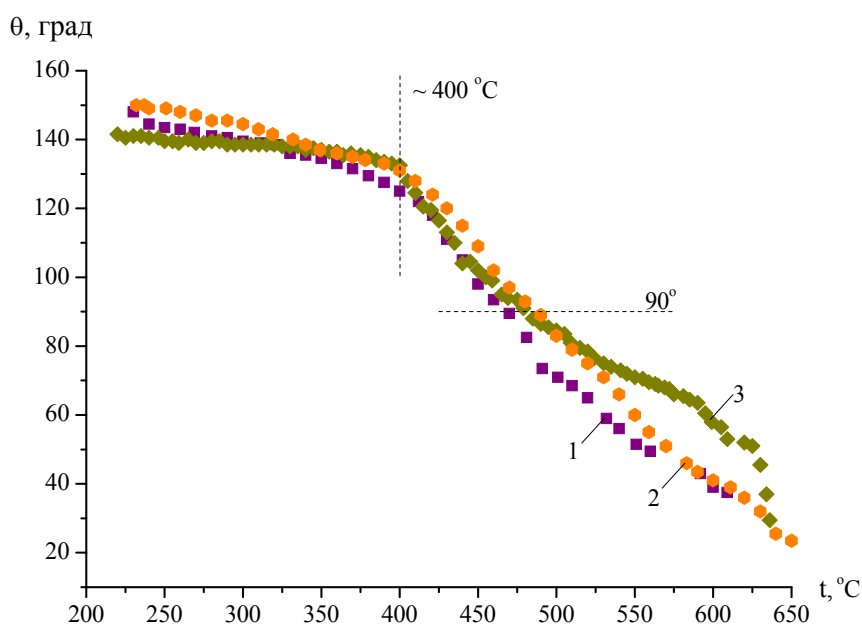


Рис. 1. Политермы углов смачивания пористого никеля расплавами  $Sn-Ba$ : 1 – чистое олово; 2 –  $Sn-0,152 \text{ ат. \%Ba}$ ; 3 –  $Sn-0,396 \text{ ат. \%Ba}$

Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры угол смачивания пористого никеля расплавами  $Sn-Ba$  понижается и при температуре  $475^\circ C$  расплавы  $Sn-0,152 \text{ ат. \%Ba}$  и  $Sn-0,396 \text{ ат. \%Ba}$ , а также чистым оловом начинают смачивать пористый никель.

После кристаллизации с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология пленки расплава на никелевой подложке,

было обнаружено, что на капле образуются кристаллы интерметаллидов (см. рисунок 2), как правило, пирамидальной формы размером от 1-4 мкм.

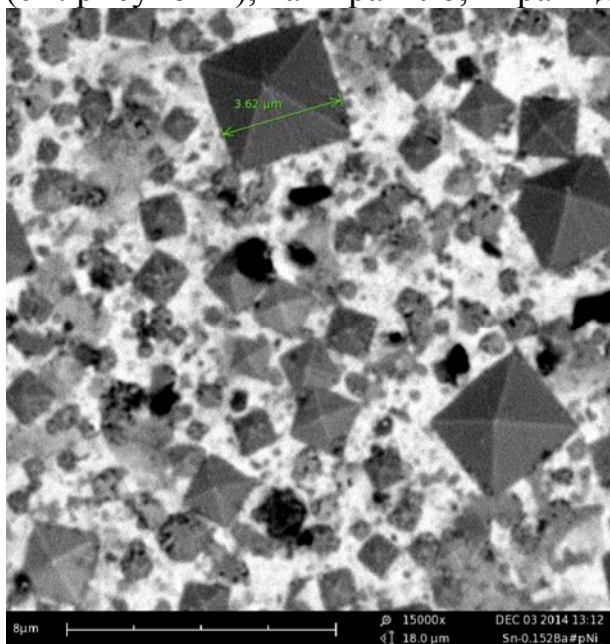


Рисунок 2. Фотография закристаллизовавшегося расплава Sn-0.152ат.%Ba на пористом Ni, полученная с помощью растровой электронной микроскопии.  $\times 15000$

На рисунке 3 показаны результаты рентгенофазового анализа закристаллизовавшегося расплава. Из рисунка 3 видно, что образуются интерметаллиды  $Ni_nSn_m$ :  $NiSn_2$ ,  $(Ni_{19}Sn)_{0.2}$ . Наибольшую долю составляют соединения  $NiSn_2$  имеющие гексогональную структуру  $P63/mmc$ , периоды решетки  $a = 4,1500$ ,  $c = 5.1000$  нм.

На рис. 2 приведены политермы углов смачивания пористого никеля расплавами  $In - 0,3 \text{ мас. \% Na}$  (кривая 1) и  $In - 0,5 \text{ мас. \% Na}$  (кривая 2). Из рис. 2 видно, что смачивание пористого никеля начинается при температуре  $250^\circ C$ . При этом чем больше содержание  $Na$  в расплаве, тем ниже углы смачивания. При смачивании пористого никеля расплавом  $In - 0,5 \text{ ат. \% Na}$  после кристаллизации, с помощью растровой электронной микроскопии обнаруживаются кустообразные соединения (см. рис. 3-6).

На рис. 4-6 эти соединения показаны в более увеличенном масштабе. Размер данных образований составляет  $7-9 \text{ мкм}$  (см. рис. 6). Лепестки образований в ширине  $500-800 \text{ нм}$ .

Интересно отметить, что интерметаллические соединения образуются и на тыльной стороне подложки из пористого никеля, куда по порам вышел расплав  $In - 0,5 \text{ ат. \% Na}$ .

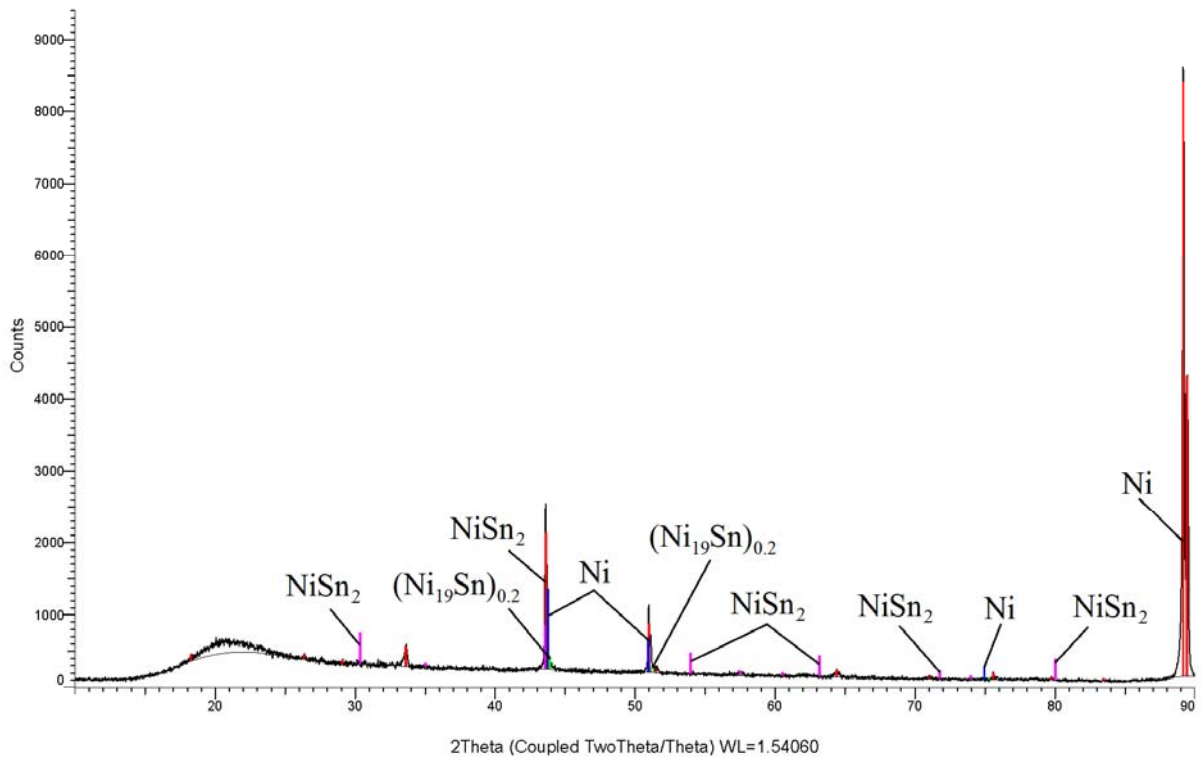


Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа расплава Sn-0.152 ат.% Ва на пористом Ni

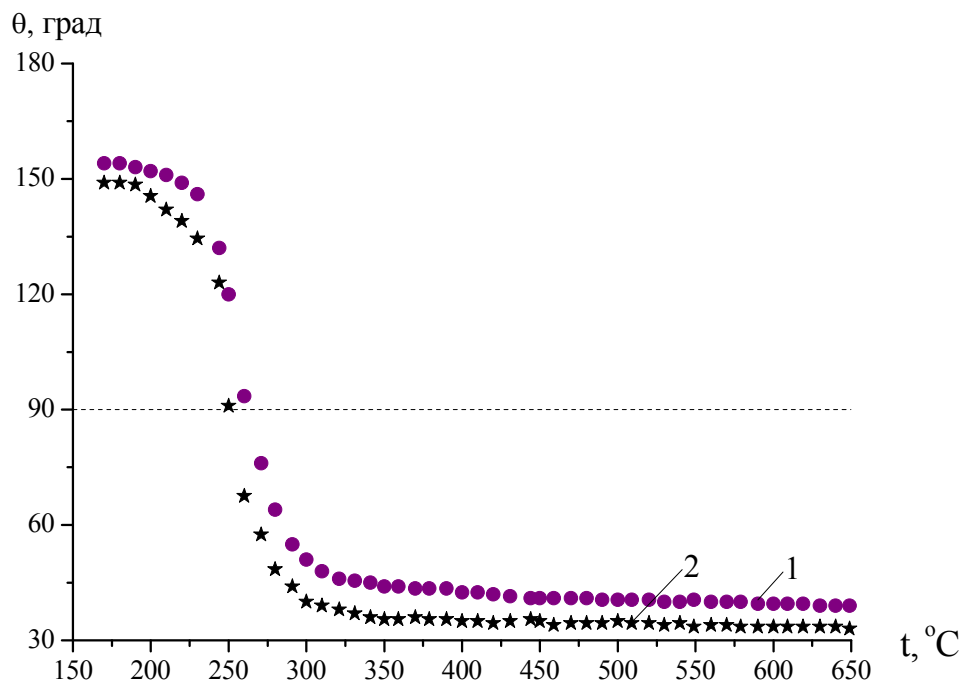


Рис. 4. Политермы углов смачивания пористого никеля расплавами In-Na: 1 – In – 0,3 мас. % Na; 2 – In – 0,5 мас. % Na



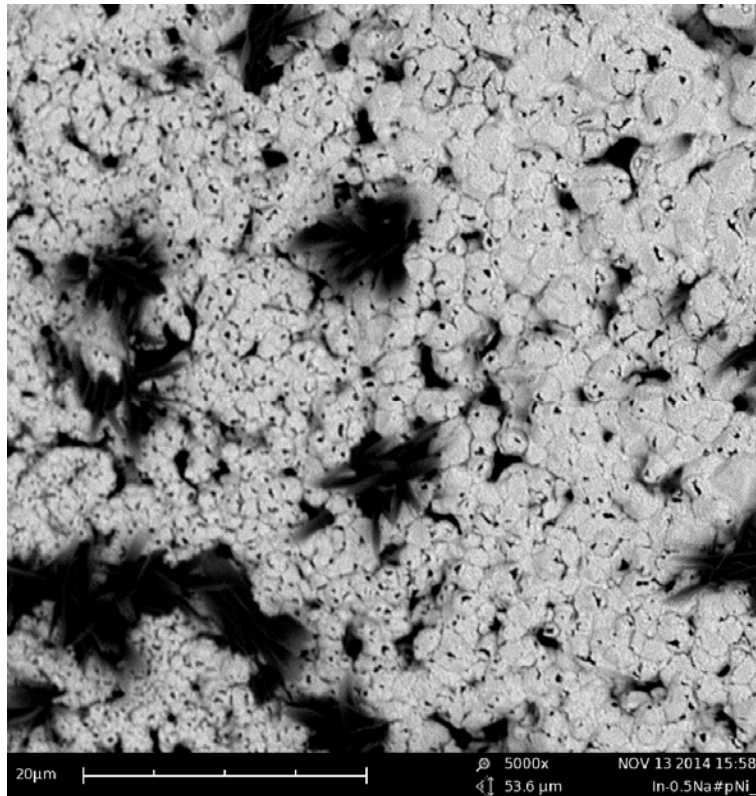


Рис. 5. Морфология поверхности пористого никеля с з акристаллизовавшейся пленкой  $In - 0,5 \text{ ат. \% Na}$ .  $\times 5000$

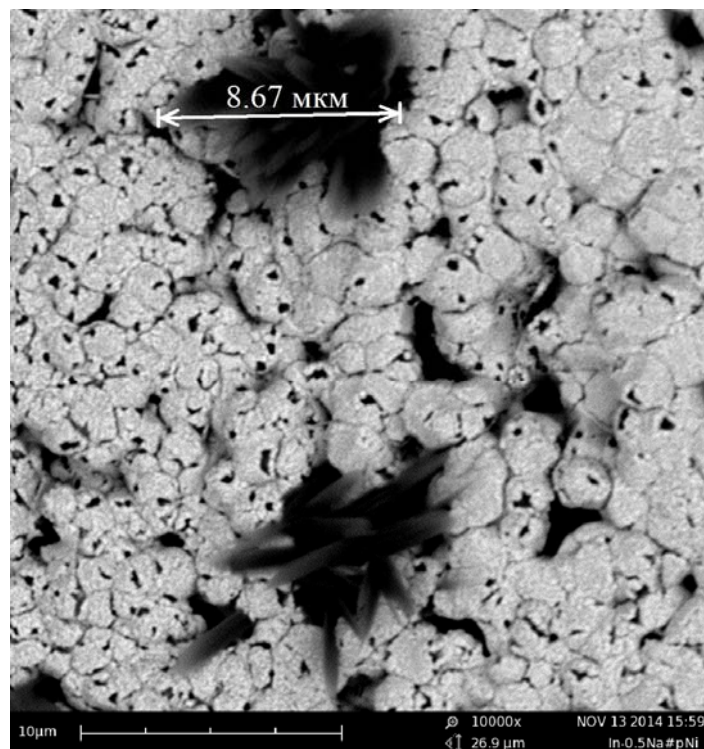


Рис. 6. Морфология поверхности пористого никеля с з акристаллизовавшейся пленкой  $In - 0,5 \text{ ат. \% Na}$ .  $\times 10000$

## Выводы

1. Впервые изучены политермы углов смачивания расплавами  $Sn-Ba$  и  $In-Na$  пористого никеля. При температурах более  $475^{\circ}C$  расплавы  $Sn-0,152 \text{ ат. \%Ba}$  и  $Sn-0,396 \text{ ат. \%Ba}$  начинают смачивать пористый никель, а при температурах более  $250^{\circ}C$  пористый никель начинают смачивать расплавы  $In-0,3 \text{ мас. \%Na}$  и  $In-0,5 \text{ мас. \%Na}$ .

2. На поверхности пленки  $In-0,5 \text{ мас. \%Na}$  на пористом никеле методом растровой электронной микроскопии обнаруживаются кустообразные структуры интерметаллидов размером  $7-9 \text{ мкм}$ .

Результаты работы получены при поддержке проекта № 423 «Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение поверхностных свойств, кинетики и температуры контактного плавления металлов с целью создания новых микро и наноматериалов», выполняемого в рамках государственного задания № 3.423.2014/К.

## Литература

1. Морохов, И.Д. Дисперсионные методы соединения материалов / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, В.А. Пушков, Х.Б. Хоконов, Л.К. Григорьева. – М.: ЦНИИ «Электроника». – 1977. – Вып. 3. – 142 с.
2. Чижик, С.П. К исследованию кинетики физико-химических процессов при пайке через пористые среды / С.П. Чижик, Л.К. Григорьева, Р.Н. Куклин // Металлы. – 1984. – № 3. – С. 181–185.
3. Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди: а.с. 219770 СССР: МПК С 03 с Кл. 32b 27/02 / Ю.В. Найдич (СССР). № 896524/29-14; заявл. 10.04.1964; опубл. 14.06.1968, Бюл. № 19. – 3 с.
4. Гусев, О.В. Бесфлюсовая композиционная пайка кремния с металлами / О.В. Гусев, О.Д. Чистяков, Г.А. Яковлев // Электронная промышленность. – 1980. – Вып. 5. – С. 20-25.
5. Яковлев, Г.А. Исследования физико-механических свойств припоев свинец – никелевая губка и паяных ими соединений / Г.А. Яковлев // Электронная техника. – Серия Электроника СВЧ. – 1978. – Вып.8. – С. 84–89.
6. Яковлев, Г.А. Применение композиционных припоев  $Pb-Ni$  для сборки мощных полупроводниковых приборов / Г.А. Яковлев, В.Г. Яковлев // Электронная техника. Серия Полупроводниковые приборы. – 1979. – Вып. 1 (127). – С. 80–88.

7. Гусев, О.В. Физико-химические аспекты, технология и перспективы применения композиционной пайки полупроводников и металлов припоями на основе свинца / О.В. Гусев, Г.А. Яковлев, Ю.Д. Чистяков // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка. – 1982. – № 9. – С. 64–77.
8. Патент 2236331 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> В23К 1/00. Способ композиционной пайки / Ахкубеков А.А., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Унежев М.Л.; заявитель и патентообладатель КБГУ им. Х.М. Бербекова. №; заявл. 09.09.2002; опубл. 20.09.2004, Бюл. № 26. – 3 с.
9. Елекоева, К.М. Капиллярные свойства бессвинцовых припоев для электроники / К.М. Елекоева, Ю.Н. Касумов, А.З. Кашежев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – 2007.– № 11.– С. 31-37.
10. Kambolov, D.A. Polytherms of the density and surface tension of a zinc-aluminium-molybdenum-magnesium melt / D.A. Kambolov, A.Z. Kashezhhev, R.A. Kutuev, M.Kh. Ponezhev, V.A. Sozaev, A.Kh. Shermetov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014, Vol. 78, No. 8, pp. 785–787
11. Кашежев, А.З. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Расплавы, 2013, №5, с. 1-12.

СМАЧИВАНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС  
РАСПЛАВАМИ ИНДИЙ – НАТРИЙ  
Касумов Ю.Н.<sup>1</sup>, Коротков П.К.<sup>1,2</sup>, Понежев М.Х.<sup>2</sup>,  
Созаев В.А.<sup>1,2</sup>, Хасцаев Б.Д.<sup>1</sup>, Хачиров Р.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
*sozaeff@mail.ru*

*На основе зависимости температуры начала порога смачивания пьезокерамики ЦТС от концентрации малых добавок натрия к индию предлагается использовать в качестве системы металлизации расплав In-Na с концентрацией от 0.2 до 0.3 ат.% натрия.*

Для металлизации функциональной пьезокерамики марки ЦТС (цирконий – титан – свинцовая керамика) необходим поиск низкотемпературных систем металлизации [1]. К их числу можно отнести сплавы In-Na (с малыми содержанием натрия). Малые добавки натрия резко снижают поверхностное натяжение индия [2], что увеличивает силы растекания.

В связи с этим нами изучались политермы углов смачивания расплавами In-Na пьезокерамики ЦТС. При температуре  $T \geq 600^\circ\text{C}$  наблюдались пороги смачивания, именно из-за малых добавок натрия, т.к. у чистого индия порог смачивания отсутствует.

На рисунке 1. показана зависимость температуры начала порога смачивания расплавами индий-натрий пьезокерамики марки ЦТС в зависимости от концентрации натрия.

Из рисунка 1 видно, что в интервале от 0.2 до 0.3 ат.% натрия наблюдается минимум, т.е. подобные расплавы наиболее предпочтительны в качестве бессвинцовой системы металлизации пьезокерамики ЦТС.

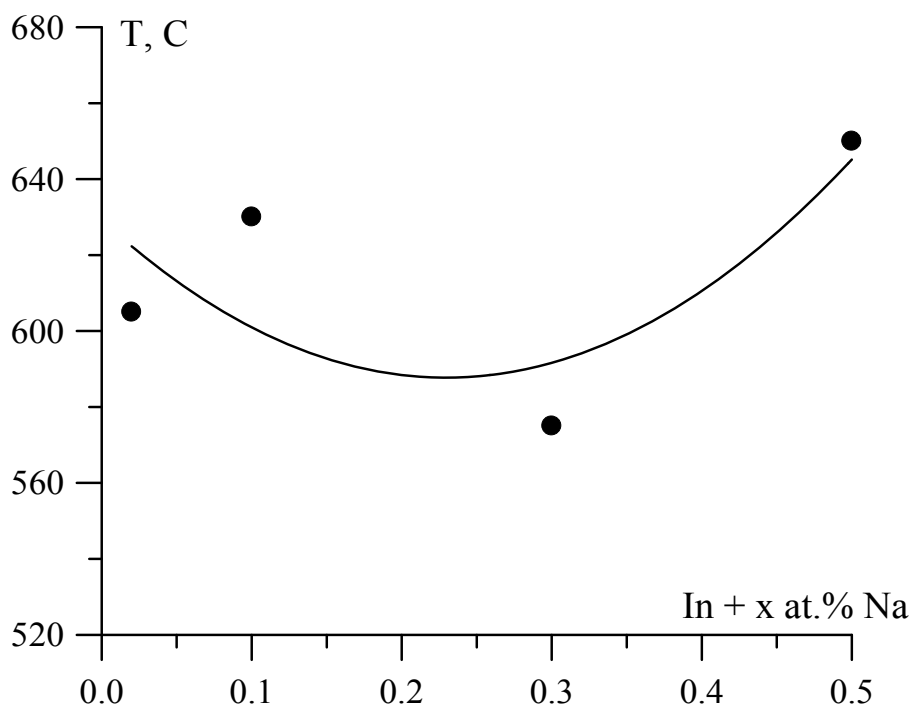


Рисунок 1. Зависимость температуры начала порога смачивания расплавами In-Na пьезокерамики марки ЦТС

### Литература

1. Губжоков М.М., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Созаева А.Б. Политермы углов смачивания расплавами свинец-никель и свинец висмут керамики системы ЦТС // Труды международной конференции «Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий», «Пьезотехника-2005».- Ростов-на-Дону, Азов, НИИ физики РГУ.- 2005.- с. 218-219
2. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия // Расплавы.- 2013.- №5.- 1-12

## О ПРИРОДЕ ХРУПКОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

*Показано, что хрупкость полупроводниковых кристаллов из элементов подгруппы углерода можно объяснить двойственным значением их парной энергии межатомного взаимодействия. Это приводит к двойственности их удельной поверхностной энергии: при создании поверхности путем (необратимого) разрыва удельная поверхностная энергия более чем в два раза меньше, чем при создании поверхности путем (обратимой) упругой деформации.*

Хрупкость – это свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций. Для хрупких материалов удлинение при разрыве не превышает 2 – 5 %, а в ряде случаев измеряется долями процента. Элементарные полупроводники (алмаз, кремний, германий) характерны своей хрупкостью, что связано с ковалентным характером химической связи. Температура хрупко-вязкого перехода у них разная, но при всех условиях хрупкость сохраняется до температур, значительно больших относительно температуры плавления, чем у металлов. При этом температура хрупко-вязкого перехода тем выше, чем меньше доля металлической связи.

Природа хрупкости элементарных полупроводников до сих пор не ясна [1]. Более того, неясно – **почему при упругом изгибе этих кристаллов образуются трещины без пластического растяжения?** Для ответа на этот вопрос мы рассчитали поверхностную энергию для кристаллов элементарных полупроводников подгруппы углерода: алмаза, Si и Ge.

В [2; 3, гл. 3], исходя из экспериментальных данных, были определены параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса для элементов подгруппы углерода:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b > a$ .

Так как для элементов подгруппы углерода энергия нулевых колебаний на два-три порядка меньше, чем энергия межатомной связи, то для определения параметров  $r_0$ ,  $b$  и  $a$  можно с хорошей точностью использовать выражения следующего вида [2; 3, гл. 3]:

$$r_0 = [6 k_p V_{00} / (\pi N_A)]^{1/3}, \quad b = 6 \gamma_{00} - 2, \quad a = 3 [ B'(P)_{00} - 2 ] - b. \quad (2)$$

Здесь  $V$  – молярный объем кристалла,  $N_A$  – число Авогадро,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры,  $\gamma = - [\partial \ln(\Theta) / \partial \ln(V)]_T$  – параметр Грю-

найзена,  $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$  – модуль упругости,  $B'(P) = \partial B_T/\partial P$  – производная модуля упругости по давлению. Индекс "00" означает, что данная величина определена при нулевых значениях температуры и давления:  $T = 0$  К,  $P = 0$ .

Глубина межатомного потенциала (1) была определена двумя способами: из  $B_{00}$  – модуля упругости, и из  $L_{00}$  – энергии атомизации (на атом) при  $T = 0$  К и  $P = 0$  [2, 3]:

$$D_b = 3\pi B_{00} r_o^3 / (k_n k_p a b) \text{ и } D_s = (2 / k_n)L_{00} \text{ ,} \quad (3)$$

где  $k_n$  – первое координационное число:  $k_n = 4$  и  $k_p = 0.3401$  – для структуры алмаза,  $k_n = 12$  и  $k_p = 0.7405$  – для ГЦК структуры свинца.

В **таблице 1** представлены значения:  $m$  – масса атома,  $\gamma_{00}$ ,  $B'(P)_{00}$ ,  $B_{00}$ ,  $L_{00}$  – это экспериментальные данные из работ [2; 3, гл. 3], определенные из выражений (2) и (3) параметры межатомного потенциала (1), и рассчитанные из них значения:  $\Delta D = D_b - D_s$  и  $d = \Delta D - (D_b/2)$ .

<i>Element</i> <i>m [a.u.m.]</i>	$\gamma_{00}$	$B'(P)_{00}$	$B_{00}$ GPa	$L_{00}$ eV	$r_o$ Å	$b$	$a$	$D_b$ eV	$D_s$ eV	$\Delta D$ eV	$d$ eV
<b>C-diam</b> 12.01	0.965	4.00	443.0	7.36	1.545	3.79	2.21	8.43	3.68	4.75	0.535
<b>Si</b> 28.09	1.00	4.16	97.7	4.64	2.351	4.00	2.48	5.54	2.32	3.22	0.450
<b>Ge</b> 72.59	1.05	4.35	74.9	3.88	2.450	4.30	2.75	4.03	1.94	2.09	0.075
<b><math>\alpha</math>-Sn</b> 118.7	1.072	4.44	42.6	3.12	2.798	4.43	2.79	3.15	1.56	1.59	0.015
<b>Pb</b> 207.2	2.7	7.52	45.0	2.03	3.500	14.2	2.38	0.378	0.338	0.04	-0.15

Оказалось, что глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости ( $D_b$ ) приблизительно в два раза больше той величины, что следует из энергии атомизации кристалла ( $D_s$ ). Причем, разница:  $\Delta D = D_b - D_s$ , уменьшается с ростом массы атома  $m$ , и для свинца становится равной нулю:  $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$ . Так как выполняется:  $\Delta D \approx D_b/2$ , то был сделан вывод, что внутри ковалентного кристалла связь между парой атомов является двойной. Но две эти связи у атома не равнозначны по величине: одна «слабая», а другая «сильная» [2; 3, гл. 3]. Причем разница между энергиями «сильной» и «слабой» связи:  $d = \Delta D - (D_b/2)$ , растет с ростом  $D_b$ , либо при уменьшении массы атома  $m$ . Особенностью данной двойной связи между парой атомов является то, что для ее разрушения достаточно оборвать самую слабую из двух связей.

Как было показано в [2-6], при упругой (обратимой) деформации ковалентного кристалла работают одновременно сильное и слабое звенья ковалентной связи и глубина потенциала (1) равна  $D_b$ . Именно из значения  $D_b$  и необходимо рассчитывать такие параметры, при измерении которых не

происходит разрыва межатомных связей: скорость звука, температура Дебая, модуль упругости и коэффициент теплового расширения. Но при пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла рвутся только слабые звенья связи, и глубина потенциала (1) определяется величиной  $D_s$ . Поэтому из величины  $D_s$  рассчитываются такие (связанные с разрывом межатомных связей) параметры, как энергия сублимации, поверхностная энергия, энергия образования вакансий и энергия самодиффузии атомов [3-6].

В рамках такого подхода удельную (на единицу площади) поверхностную энергию кристалла можно рассчитать двумя путями:

1) из величины  $D_b$  – эта поверхностная энергия  $\sigma_b$  определит обратимый прирост поверхности при упругом растяжении или сгибе кристалла,

2) из величины  $D_s$  – эта поверхностная энергия  $\sigma_s$  определит необратимый прирост поверхности при образовании трещины, т.е. при разрыве кристалла.

Если при бесконечно малом изгибе кристалла создается новая поверхность, то создать этот бесконечно малый прирост площади поверхности  $\delta S$  можно как путем обратимого упругого сгиба (тогда значение  $\sigma_b$  определится из  $D_b$ ), так и путем необратимого хрупкого разрыва поверхности кристалла (тогда  $\sigma_s$  определится из  $D_s$ ). В первом случае необходимо затратить энергию:  $E_b = \sigma_b \delta S$ , а во втором:  $E_s = \sigma_s \delta S$ .

Очевидно, что **необходимым условием** реализации хрупкого разрыва является условие:  $\Delta E = (\sigma_b - \sigma_s)\delta S \geq 0$ , которое означает, что энергетически выгоднее является создание поверхности путем хрупкого разрыва. **Достаточным условием** реализации хрупкого разрыва является условие:  $\Delta E = (\sigma_b - \sigma_s) \delta S \geq \sigma_s \delta S$ , которое означает, что выигрыш в энергии при хрупком разрыве оказывается большим, чем энергия необходимая для создания поверхности. Очевидно, что чем больше отношение:  $\Delta E/(\sigma_s \delta S) \cong (\sigma_b - \sigma_s)/\sigma_s$ , тем больше вероятность хрупкого разрушения кристалла при его деформации (растяжении или сгибе).

Из полученных нами результатов (см. табл. 2) следует, что для алмаза, Si и Ge выполняется достаточное условие хрупкого разрыва. Т.е. при деформации этих кристаллов им энергетически выгодно расколоться, ибо выигрыш в энергии ( $\Delta E$ ) будет больше, чем энергия, затраченная на создание поверхности раскола:  $(\sigma_b - \sigma_s)/\sigma_s > 1$ . Этого выигрыша нет в случае металла (Pb), ибо для него:  $\sigma_b = \sigma_s$ . Поэтому при бесконечно малом изгибе металла ему выгодно создать площадь поверхности путем обратимой упругой деформации.

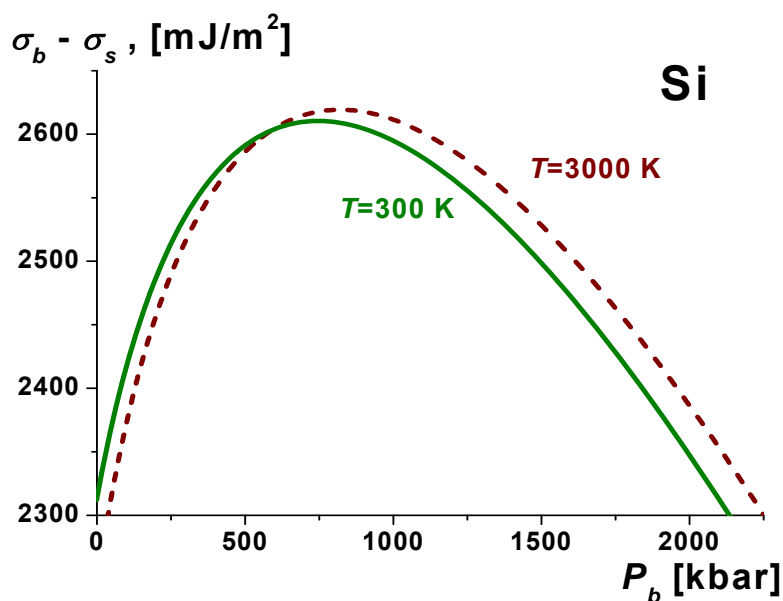
В **таблице 2** показаны значения удельной поверхностной энергии для грани (100) кристалла при  $T = 300$  К – первая строка и 3000 К – вторая строка, рассчитанные из потенциала (1) как с величиной  $D_b$ , так и с  $D_s$  методом из [3, гл. 6; 5; 6]. Также представлены значения абсолютной и отно-



сительной (к величине  $\sigma_s$ ) разницы рассчитанных величин поверхностной энергии.

Crystal	$\sigma_b(100)$ $10^{-3} \text{ J/m}^2$	$\sigma_s(100)$ $10^{-3} \text{ J/m}^2$	$\sigma_b - \sigma_s$ $10^{-3} \text{ J/m}^2$	$(\sigma_b - \sigma_s)/\sigma_s$
C-diam	14058.20	6114.75	7943.45	1.2991
	13814.70	5849.50	7965.20	1.3617
Si	3995.87	1665.18	2330.69	1.3997
	3874.26	1541.35	2332.91	1.5135
Ge	2674.82	1280.95	1393.87	1.0882
	2560.07	1165.65	1394.42	1.1963

Отметим, что в таблице 2 представлены значения поверхностной энергии рассчитанной для изохорного процесса, когда расстояние между центрами ближайших атомов ( $c$ ) не изменяется с температурой:  $c = r_0$ . Поэтому и получилось, что с ростом температуры величина  $\sigma_b - \sigma_s$  растет. Если же рассчитать разницу  $\sigma_b - \sigma_s$  для изобарического процесса, то величина  $\sigma_b - \sigma_s$  с ростом температуры будет уменьшаться.



На рисунке показана изотермическая зависимость разницы  $\sigma_b - \sigma_s$  от величины давления для кремния. Давление рассчитано по методу, представленному в работе [7] из параметров потенциала (1) с величиной  $D_b$ . Из рисунка видно, что при низких давлениях (в области упругих деформаций) разница  $\sigma_b - \sigma_s$  уменьшается с ростом температуры тем заметнее, чем ниже давление. Т.е. вероятность хрупкого разрушения кристалла при его деформации тем выше, чем ниже температура.

**Выводы:** хрупкость полупроводниковых кристаллов из элементов подгруппы углерода можно объяснить двойственным значением их парной энергии межатомного взаимодействия. Это приводит к двойственности их

удельной поверхностной энергии, и при создании поверхности путем необратимого разрыва поверхностная энергия более чем в два раза меньше, чем при создании поверхности путем обратимой упругой деформации. С ростом температуры вероятность хрупкого разрушения полупроводникового кристалла уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № 13П).

### Литература

1. *Mattoni A., Ippolito M., Colombo L.* Atomistic modeling of brittleness in covalent materials // *Physical Review B.* – 2007. – V. **76**, № 22. – P. 224103(7).
2. *Магомедов М.Н.* О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода // *Журнал Неорганической Химии.* – 2004. – Т. **49**, № 12. – С. 2057– 2067.
3. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
4. *Магомедов М.Н.* Параметры самодиффузии в кристаллах подгруппы углерода // *Физика и Техника Полупроводников.* – 2010. – Т. **44**, № 3. – С. 289 – 301.
5. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах наноалмаза // *Физика Твердого Тела.* – 2010. – Т. **52**, № 6. – С. 1206 – 1214.
6. *Магомедов М.Н.* О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния // *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* – 2011, № 7. – С. 104 – 110.
7. *Магомедов М.Н.* О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // *Физика Металлов и Металловедение.* – 2013. – Т. **114**, № 3. – С. 227 – 236.

### ON THE NATURE OF BRITTLENESS OF THE SEMICONDUCTOR CRYSTALS

Magomedov M.N.

Institute for Geothermal Research, Daghestan SC RAS, Makhachkala

*It is shown that brittleness of semiconductor crystals of the carbon-subgroup elements can explain by the dual meaning their pair energy of interatomic interactions. It is cause of the duality their specific surface energy: if the surface made by the breakup (irreversible way) the specific surface energy more then two times as less, than when the surface made by the elastic deformation (reversible way).*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦП В ZnSe  
МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Хамидов М.М.<sup>1</sup>, Хаджиев Р.Р.<sup>2</sup>, Баркинхоев Ю.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский Государственный Университет, Махачкала

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет,  
Грозный

<sup>3</sup>Ингушский Государственный Университет, Магас

*Предложен новый метод анализа широких спектров ТСП – метод «оптической очистки» спектров ТСТ, который впервые использован при исследовании кристаллов ZnSe. На основе анализа результатов эксперимента установлен мономолекулярный характер (без повторного прилипания) термоопустошения центров прилипания, участвующих в формировании спектров ТСТ.*

Отжиг кристаллов ZnSe в атмосфере паров Pr приводит к появлению полосы оранжевой люминесценции с  $\lambda_m \approx 580$  нм, а в атмосфере паров Pr и Zn - полос люминесценции с  $\lambda_m \approx 510$  и 640 нм. Отжиг кристаллов ZnSe в атмосфере паров Pr и Pr +Zn приводит к значительному уширению полосы примесной полосы люминесценции с одновременным смещением ее в сторону меньших длин волн, что являются следствием образования в кристаллах в процессе отжига центров типа донорно-акцепторных пар.

Для определения энергетической структуры оптически активных центров прилипания, использовали метод «оптической очистки» интегральных спектров ТСТ и ТСЛ [1]. Фоточувствительность полупроводника к примесному свету определяется по спектру фотопроводимости. Последующий нагрев кристалла позволяет получить начальные участки роста ТСТ без вклада уровней опустошенных оптическим путем. Результат определения термической энергии ионизации  $E_t$  ловушек оказывается более точным.

Результаты реализации предлагаемого метода спектрального анализа полосы ТСТ продемонстрированы на кристаллах ZnSe (рис. 1). Как видно из рисунка с ростом энергии фотонов монохроматического света максимум наблюдается сдвиг низкотемпературного края полосы ТСТ и ее максимума в высокотемпературную область. При этом растет наклон начального участка полосы ТСТ (сравни кривые b – e на рис. 1). Величина энергии термической ионизации  $E_t$  ловушек, выявленных в процессе температурной активации кристалла ZnSe, при этом изменяется от 0.166 до 0.25 эВ. Применение метода «оптической очистки» приводят к выводу, что эта электронная ловушка имеет квазидискретный спектр электронных состояний распределенных в интервале энергий  $E_t=0.166 - 0.25$  эВ.

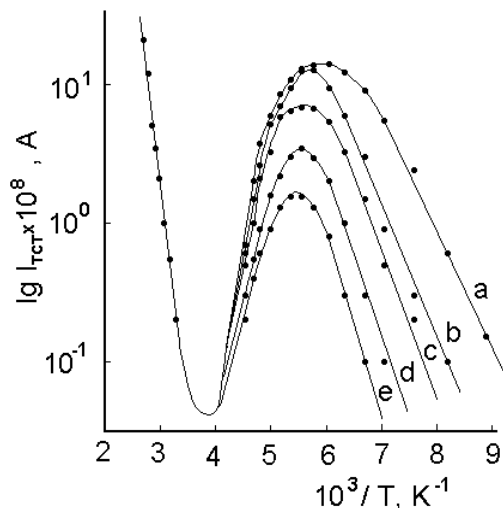


Рис. 1. Спектры ТСТ кристаллов ZnSe до (кривая а) и после облучения его светом: b –  $h\nu = 0.58$  эВ; c –  $h\nu = 0.65$  эВ; d –  $h\nu = 0.71$  эВ; e –  $h\nu = 0.77$  эВ. Энергии термической ионизации  $E_t$  ловушек, определенные по методу [8,9], составили: a – 0.166 эВ; b - 0.18 эВ; c - 0.19 эВ; d - 0.22 эВ; e - 0.25 эВ

Следовательно, в отличие от метода «термической очистки», который позволяет определить некоторое усредненное значение энергии термической ионизации ( $E_t=0.22$  эВ) ловушки, имеющей сложную структуру с уровнями, распределенными в интервале энергий  $\Delta E=0.084$  эВ, метод «оптической очистки» имеет более высокое спектральное разрешение. Анализ особенностей электронных центров прилипания, наблюдаемых только термоактивационными методами, приводит к ряду интересных выводов об их природе и характере пространственного распределения в объеме кристаллов ZnSe.

Согласно литературным [2-8] и нашим [9-12] исследованиям электронные центры прилипания  $E_C - (0.11 - 0.56)$  эВ в ZnSe различной модификации проявляются только в методах термоактивационной спектроскопии (ТСТ, ТСЛ, НСГУ). Причем относительное распределение интенсивности отдельных полос на термоактивационных спектрах (связанных с термической ионизацией этих уровней) испытывает достаточно сильное изменение при смене образцов полученных не только различными технологическими методами, но и вырезанных из одного массивного кристалла. Результаты наших исследований показывают, что энергетическое распределение электронных центров прилипания, участвующих в термоактивационных процессах (ТСТ, ТСЛ), квазидискретно. Ясно, что в рамках предлагаемой модели центров прилипания эта особенность их спектра находит объяснение. Так, если уровень глубиной 0.11 эВ отвечает наиболее компактной паре с наименьшим межатомным расстоянием  $r_m$  ее компонентов, то по мере удаления последних друг от друга вклад кулоновского взаимодействия и энергия  $E_t \cong E_{D\infty} - \frac{e^2}{\epsilon \cdot r_m}$  постепенно уменьшаются, стремясь при  $r_m \rightarrow \infty$  к нулю. По мере роста  $r_m$  эта зависимость приобретает характер квазинепрерывного спектра, что и наблюдается в экспериментах (таблица 1). В рамках предлагаемой модели ассоциатов типа  $(V_{Se}^+ - A^-)^0$  частично

удается объяснить и зависимость  $S_t(E_t)$  (см. таблицу 1), наблюдаемую для медленных электронных центров прилипания.

Таблица 1 Параметры электронных центров прилипания в кристаллах ZnSe, выделенных методом оптической очистки

Параметры	Порядковый номер полос				
	1	2	3 <sup>1</sup>	4	5
$T_m, K$	105	119	130	135	148
$E_t, эВ$	0.116	0.18	0.19	0.22	0.25
$S_t, см^2$	$10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-21}$	$3.5 \cdot 10^{-20}$	$10^{-19}$	$6 \cdot 10^{-19}$
$\Delta T, K$	17	18	19	18	17
$E_p, эВ$	0.11	0,18	0,2	0.25	0.31
$\psi(S_t, E_t, T_m)$	1.18	0.9		6.34	8.45

Очевидно, что строгое доказательство реализации того или иного механизма термоопустошения центров прилипания может быть получено при непосредственной оценки величины

$$R = \frac{(N_{ii} - n_{ii}) \cdot S_{ii}}{(n + n_{ii} + \sum_{i \neq j} N_{ij}) \cdot S_{nr,s}}$$

для каждого  $i$ -го центра. В (3.1)  $N_{ii}, n_{ii}$  - полная концентрация и заполненная электронами часть  $i$ -го центров прилипания, опустошаемого при данной температуре,  $n$  - концентрация свободных электронов,  $\sum_{i \neq j} N_{ij}$  - сум-

марная концентрация центров прилипания, пребывающих в очереди термоопустошения,  $S_{nr}, S_{ns}$  - сечения захвата электрона медленными (r-) и быстрыми (s-) центрами рекомбинации. Исследования явления температурного и оптического гашения фототока в ZnSe обнаруживают два типа центров  $E_V + 0.24$  и  $E_V + 0.6$  эВ с типично малыми сечениями  $S_{nr} \cong 10^{-18} см^2$  и контролирующими процессы рекомбинации в области низких температур  $T \leq 200 K$ . Причем центры  $E_V + 0.6$  эВ в ZnSe являются r-центрами рекомбинации [1]. Величина сечения захвата  $S_t$ , сравнительно неглубоких электрон-ных центров прилипания  $E_t \cong (0.11 - 0.4)$  эВ, температурная ионизация которых наблюдается в области  $T \leq 200 K$ , сравнима (см. таблицу 1) или меньше сечений захвата электрона  $S_{nr}$  на r-центры рекомбинации. Из-за пребывания при этих температурах большого числа центров прилипания с близкими по значению концентрациями в заполненном состоянии, одновременно для этих центров выполняется и неравенство  $N_{ii} - n_{ii} \ll n + n_{ii} + \sum_{i \neq j} N_{ij}$ . Одновременное выполнение этих двух факторов

для электронных центров прилипания с  $E_t \cong (0.11 - 0.4)$  эВ приводит, как видно из (1), к величине  $R \ll 1$ .

Рекомбинации быстрых s-центров, характерных для фотопроводников и имеющих сечения захвата электронов  $S_{ns} \cong 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Этот переход сопровождается тем, что неравенство  $N_{ii} - n_{ii} \ll n + n_{ii} + \sum_{i \neq j} N_{ij}$  постепенно теряет силу. Однако, характер кинетики термической ионизации ЦП ( $R < 1$ ) не изменяется, так как процесс рекомбинации уже контролируется s-центрами и  $S_{ns} \gg S_t$ .

Проведенный анализ приводит к выводу о том, что процесс термической ионизации электронных ЦП в кристаллах ZnSe носит мономолекулярный характер и не сопровождается процессами повторного прилипания электронов на ЦП.

### Литература

1. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. // Киев: изд-во "Наукова Думка". - 1981. - 264 С.
2. Wakim F.G. Stimulated photocurrent and thermally stimulated current excitation spectra in cubic ZnSe crystals. // J. Appl. Phys. - 1970. - v. 41. - N 2. - p. 835.
3. Smith F.T.I. Evidence for a nature donor in ZnSe from high temperature electrical measurements. // Solid Stat. Commun. - 1969. - v. 24. - № 7. - P. 1757- 1761.
4. Георгобиани А.Н., Илюхина З.П., Левит А.Д., Лепнев Л.С., Муллабаев И. Д., Урсаки В.В. Исследование глубоких уровней в структурах на основе селенида цинка, полученных путем ионной имплантации элементов I и V групп, методами емкостной спектроскопии, электро- и фотолюминесценции. // Препринт 83, Москва: ФИАН. - 1990. - 30 С.
5. Saton Shiro, Igaki Konso. Termally-stimulated Current of Zinc selenide Heat-treated in Controlied Partial Pressures of Constituent Elements. // Japan J. Appl. Phys. - 1980. - v. 19. - N 3. - P. 485-490.
6. Besomi P., Wessels B. Deep level defects in heteroepitaxial zinc selenide. // J. Appl. Phys. - 1982. - v. 53. - № 4. - p. 3076-3084.
7. Глущенко Н.И., Загоруйко Ю.А., Мигаль В.П. и др. Исследование монокристаллов и пленок ZnSe методом термостимулированной проводимости в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом. // Деп. в НИИТЭХИМ. - Черкасы: 1975. - N 469.
8. Lee Choon-Ho, Jeon Gyoung-Nam, Yu Seung-Cheoh, Ho Seok-Yong. Simultaneous measurement of thermally stimulated luminescence and thermally stimulated current of ZnSe singl crystal. // J. Phys. D. - 1995. - v. 28. - № 9. - P. 1951-1957.
9. Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Гарягдыев Г.Г., Абдулгамидов С.А. Параметры и природа центров прилипания в неактивированных кристаллах ZnSe. // Тезисы докладов 3-го Всесоюз. сов. «Физ. технол. широкозонных полупроводников». - Махачкала. - 1986. - С. 139-140.

10. Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Горягдыев Г.Г., Абдулгамидов С.А., Гасанбеков Г.М. Структура и параметры центров прилипания в неактивированных кристаллах ZnSe.// Межвуз. научно-техн. Сб. «Широкозонные полупроводники».- Махачкала.- 1988.- С.140-145.
11. Ризаханов М.А., Хамидов М.М. Фотоэлектрически активные и неактивные медленные центры прилипания электронов в кристаллах ZnSe.// ФТП.- 1993.- т. 27.- № 5.- С. 721-727.
12. Зобов Е.М., Магомедова П.М., Сафаралиев Г.К., Хамидов М.М. Термоактивационные процессы в неактивированных кристаллах ZnSe.// Вестник ДГУ «Естественно-технические науки».- Махачкала.- №4.- 1997.- С. 52-55.

#### STRUCTURE CPU IN ZNSE METHODS OF THERMAL

<sup>1</sup>Chamidov M.M., <sup>2</sup>Matiev A.Kh, <sup>3</sup>Hajiyev R.R., <sup>2</sup>Barkinhoev Y.A.

<sup>1</sup>Dagestan State University

<sup>2</sup>Ingush State University

<sup>3</sup>Grozny State Oil Technical University

*A new method for analyzing a wide spectrum TSP - a method of "optical clearing" TSC spectra, which was first used in the study of crystals of ZnSe. Based on the analysis of the experimental results set monomolekulyarny character (without re-sticking) termoopustosheniya trapping centers involved in the shaping of the TST.*

ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В  $\text{AgInSe}_2$   
Матиев А.Х., Мархиев М.М., Матиев М.А., Евлоев А.В.

Ингушский Государственный Университет, Магас

*В настоящей работе из исследований фотопроводимости (ФП) и ее температурного гашения (ТГФ) определены глубины залегания уровней рекомбинации и прилипания. Из спектров ФП найдены очувствляющие уровни 0,56 и 0,90 эВ. Из спектров ТГФ и термостимулированного тока (ТСТ) найдены уровни рекомбинации 0, 157 эВ и уровни прилипания 0,30; 0,36 и 0,43 эВ. Исследование ТГФ при различных уровнях собственного возбуждения и привлечение метода ТСТ позволило однозначно объяснить полученные результаты.*

Тройные полупроводниковые кристаллы  $\text{AgInSe}_2$  относятся к соединениям группы  $A^1B^3C_2^6$  и кристаллизуются в структуре халькопирита [1]. Решетка халькопирита образована из решетки цинковой обманки, в узлах которой находятся катионы двух сортов, чередующиеся таким образом, что элементарная ячейка удваивается вдоль направления оси  $C$  [2].

К настоящему времени известны две работы [3,4], посвященные изучению фоточувствительности кристаллов  $\text{AgInSe}_2$ . В работе [3] впервые сообщалось об умеренной фоточувствительности  $\text{AgInSe}_2$ , а авторы [4] исследовали фотоплекроизм в кристаллах  $\text{AgInSe}_2$ , выращенных методом зонного выравнивания. Согласно [4] в таких кристаллах время фотоотклика значительно больше, времени жизни носителей тока, что ограничивает применение их в качестве детекторов ИК-излучения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования стационарной фотопроводимости и ее температурного гашения а также данные об энергетических положениях примесных уровней в запрещенной зоне в  $\text{AgInSe}_2$ .

Исследования проводили на кристаллах  $n$  –  $\text{AgInSe}_2$ , выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера. Температурный градиент в зоне кристаллизации составлял  $\sim 50$  К/см, а скорость распространения фронта кристаллизации -  $\sim 0,4$  мм/час. Параметры кристаллической решетки:  $a = 6,0928 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,6723 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,916$ . Симметричные контакты к образцам изготавливали вплавлением индия в потоке водорода в течении 15 минут, что обеспечивало линейность вольтамперной характеристики (ВАХ) вплоть до  $\sim 10^3$  В/см. Измерения проводились при 77 К. На рис. 1 приведена кривая (1) спектрального распределения фототока для монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$ . Спектр содержит ярко выраженную область примесной фоточувствительности в интервале длин волн 1,0 – 2,2 мкм. Длинноволновый край примесного фототока формируется переходами электронов с уровня



0,56 эВ в зону проводимости. При энергиях фотонов  $\sim 0,90$  эВ наблюдается вклад переходов с еще одного примесного уровня. Таким образом, спектр содержит две полосы примесной фоточувствительности. Первая полоса простирается от 1,2 до  $\sim 1,35$  мкм, а вторая полоса – от  $\sim 1,35$  до 2,2 мкм. Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , определенная из спектров фототока по критерию Мосса, составляла 1,22 эВ и довольно хорошо согласуется с результатами работы [5].

На рис. 2 представлена температурная зависимость темнового тока (кривая 1) и фототока (кривые 2-5) при напряжении питания 1 В для различных уровней возбуждения. Кривая температурной зависимости темнового тока содержит три характерных участка: в области 77 – 160 К темновой ток почти не меняется, а в областях 160 – 210 К и 210 – 330 К имеет активационный характер с энергиями активации 0,15 и 0,40 эВ соответственно. Рост температуры гасит фототок, созданный собственным светом ( $\lambda = 1,02$  мкм) из области ЛАХ, соответствующей  $\alpha = 1$ . Максимальное гашение наблюдается при  $L = 3 \cdot 10^2$  отн.ед.

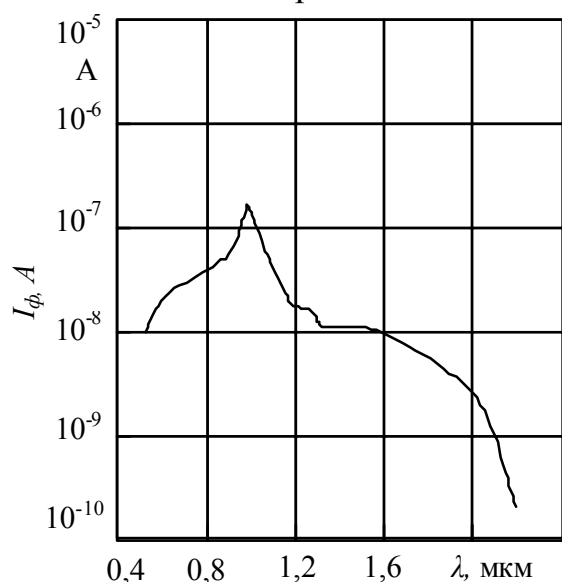


Рис. 1. Спектр фотопроводимости монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$  при 80 К

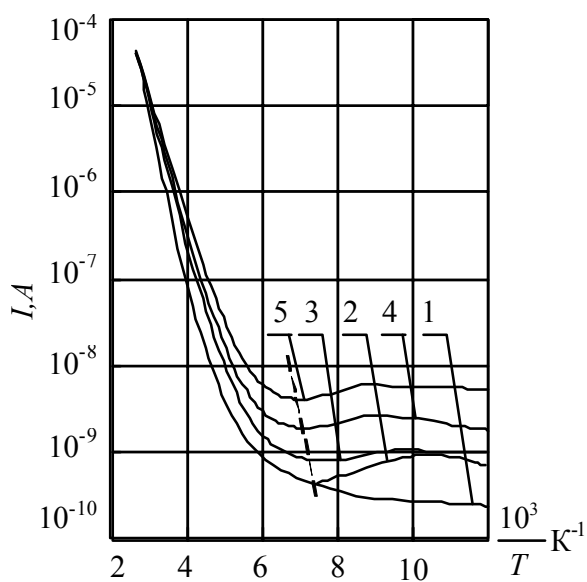


Рис. 2. Температурная зависимость темнового (1) и фототока (2-5)  $\text{AgInSe}_2$  при различных уровнях возбуждения: 1-0%; 2-2%; 3-11%; 4-48%; 5-100%

Люксамперные характеристики (ЛАХ) кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  содержат два участка зависимости  $I_\phi = L^\alpha$  со значениями  $\alpha = 0,5$  и  $\alpha = 1$ .

Спектр термостимулированного тока (ТСТ), приведенный на рис. 3, регистрировался после предварительного освещения образца  $\text{AgInSe}_2$  собственным светом в течение 15 минут. Скорость нагрева образца составляла 0,30 К/с. Спектр ТСТ содержит три разрешенных максимума при темпера-

турах 172, 300 и 250 К. Энергии ионизации соответствующих уровней прилипания (УП), определенные согласно [6], составили 0,30; 0,36 и 0,43 эВ.

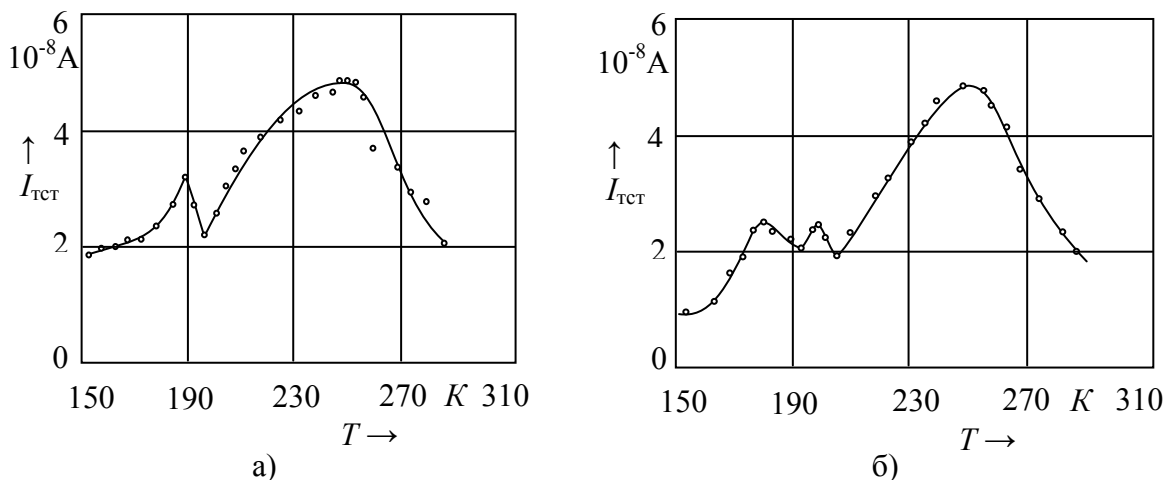


Рис. 3. Кривые ТСТ в монокристаллах  $\text{AgInSe}_2$ . а)  $V=1\text{В}$ ,  $\beta=0.256\text{ К/С}$ ,  $\Delta t = 600$ ; б)  $V=2\text{В}$ ,  $\beta=0.300\text{ К/С}$ ,  $\Delta t = 900$

Наблюдение четкого края fotocувствительности кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  свидетельствует об эффективности переходов с уровней 0,5 эВ, обусловленной высокой степенью заполнения электронами в темноте. Спад фототока в коротковолновой области обусловлен высокой интенсивностью поверхностной рекомбинации.

Как известно температурное гашение фототока (ТГФ) в фотопроводниках обычно сопровождается сверх линейностью ЛАХ [6,7]. Однако, несмотря на отсутствие сверх линейного участка ЛАХ, наблюдалось ТГФ в  $\text{AgInSe}_2$  при интенсивностях собственного света  $10^2 \leq L \leq 10^4$  отн. ед. Такие расхождения между ЛАХ ТГФ свидетельствуют о наличии УП высокой концентрации, которые всегда уменьшают наклон ЛАХ и ход ее становится более пологим. Аналогичные ситуации наблюдались в монокристаллах  $\text{CdS}$  и  $\text{CdSe}$  [8,9].

Более подробное рассмотрение начала ТГФ и его минимума показывает их закономерное смещение с ростом уровня возбуждения. Основные параметры и характеристики ТГФ обрабатывали используя методы описанные в [10,11]. По наклону линии, соединяющей точки начала гашения, определили энергию активации уровня  $E_{cr} = 0,15\text{ эВ}$ , обуславливающего ТГФ в  $\text{AgInSe}_2$ . По значению тока в точке пересечения этой линии с ординатой определили  $\frac{S_{pr}}{S_{nr}}$ , которое составляет  $\sim 300$  ( $S_{pr}$  и  $S_{nr}$  - сечения захвата дырки и электрона  $r$  – центром).

В области термической активации фототока имеются два характерных участка с энергиями активации 0,15 и 0,40 эВ. Таким образом, энергетическое положение уровня, обуславливающего ТГФ, и энергии активации на первом участке термической активации фототока совпадают. По-

видимому, когда квазиуровень Ферми пересекает энергетическое положение уровня 0,15 эВ, эти уровни рекомбинации превращаются в УП для электронов. Это приводит к уменьшению времени жизни электронов, что экспериментально наблюдается при ТГФ. Дальнейший рост температуры приводит к термическому выбросу захваченных электронов в зону проводимости, при этом начинает проявляться участок термической активации. Действительно, области ТСТ и термической активации фототока совпадают. Согласно [3] с ростом температуры от 160 до 300 К величина подвижности изменяется всего в два раза. Поэтому естественно предположить, что в этом температурном интервале происходит эффективное электронное опустошение УП.

Сужение области активации фототока с ростом уровня возбуждения происходит из-за того, что начало этого процесса с ростом интенсивности  $L$  сдвигается в сторону более высоких температур, причем соответствующие точки перегиба экспериментально зависят от температуры. Энергия активации составляет 0,28 эВ и, как ожидалось [7,10], почти вдвое превышает наклон пунктирной линии, проведенной по точкам начала ТГФ.

В заключении отметим, что многообразие причин активации фототока (температурные изменения подвижности носителей, сечений захвата их на центры рекомбинации, квантового выхода фотоэффекта и, наконец, прилипания основных носителей) в полупроводниках затрудняют интерпретацию результатов. Однако, исследования ТГФ при различных уровнях собственного возбуждения и привлечение метода ТСТ позволяет убедительно и однозначно объяснить полученные экспериментальные результаты.

### Литература

1. Hahn H., Frank G., and others. Über einige ternäre chalcogenide mit chalcopyrite structur. // Z. anorg. allg. Chem. –1953.- V.271.- P.153-170.
2. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors. Growth, Electronic Properties and Applications.// Pergamon Press. Oxford. – 1975. – P-245.
3. Tell B., Kasper H.M. Electrical properties of AgInSe<sub>2</sub>. //J. Appl. Phys. – 1974. - V.45. - №12. – P.5367-5370.
4. Tell B., Hammonds E. M., Bridenbaugh R.M. and Kasper H.M. Photoconductivity in AgInSe<sub>2</sub>. //J. Appl. Phys. - 1975. - V.46. - № 7. - P.2998-3001.
5. Shay I.L., Tell B. Energy band structure of I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors. // Surface Sci. - 1973. - V.37. - P.748-761.
6. Бьюб Р. Фотопроводность твердых тел. // М.: ИЛ. - 1962. – 534с.
7. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. // М.: Мир. - 1996. - 192с.
8. Carolon F., Bufe P. Theory of superliner photoconductivity in CdS and related materials/ -J, Appl. Phys. -1964. - V.35. - № 11. - P.3344-3351.

9. Вайткус Ю.Ю., Мишкинис Ю.Ю. Особенности стационарно фотопроводимости неактивированных монокристаллов CdSe. – Лит.физ. сб. – 1971. –Т.11. - №4. – С.667-673.
10. Лошкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев: - Наукова Думка. -1981. – 264с.
11. Любченко А.В., Шейнкман М.К. Определение параметров центров прилипания в полупроводниках по температурной зависимости фототока. –УФЖ. – 1973. –Т.18. - №1 – С.134-139.

PHOTO- AND THERMALLY STIMULATED CONDUCTIVITY IN AgInSe<sub>2</sub>  
Matiev A.Ch., Markhiyev M.M, Matiev M.A, Evloev A.V.

Ingush State University

*In this paper we study photoconductivity (PC) and its thermal quenching (THF) determine the depth levels of recombination and trapping. From the PC spectra found ochuvstvlyayuschie levels 0.56 and 0.90 eV. From the spectra of THF and thermally stimulated current (TSC) found levels of recombination 0, 157 eV and 0.30 levels of adhesion; 0.36 and 0.43 eV. Investigation of THF at different levels of their own excitement and attraction method TCT allowed unambiguously explain the results.*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ  
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК МОНОКРИСТАЛЛА  $\text{AgInSe}_2$ 

Матиев А.Х., Мархиева А.Х., Матиева Т.А.

Ингушский Государственный Университет, Магас

*В настоящей работе на основе экспериментального исследования температурных зависимостей параметров кристаллической решетки монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$ , установлено, что термическое расширение кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  вдоль осей  $a$  и  $c$  меняет свой знак при температуре 142,31 и 135,14 К соответственно.*

Термическое расширение тройных соединений класса  $A^1B^3C^2_6$  изучалось разными авторами с использованием дилатометрии [1-3], измерениями изменения плотности с температурой и рентгеновскими методами [3-10]. Однако, во всех исследованиях, кроме [4-8] проводились при температурах выше 300 К. С другой стороны представляют интерес исследования температурной зависимости параметров решетки вплоть до низких температур, так как они тесно связаны с динамикой решетки и поэтому могут привести к более глубокому пониманию этих свойств в кристаллах  $A^1B^3C^2_6$ .

Сообщения о термическом расширении кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  вообще отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты экспериментального рентгеновского исследования температурной зависимости параметров кристаллической решетки монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$ .

Исследуемые кристаллы  $\text{AgInSe}_2$  выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера, а после предварительного ориентирования на установке РКОП в направлениях (200) и (112), отрезались и подвергались шлифовке, полировке. Изучение термического расширения кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  проводили на стандартной рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием низко-температурной приставки УРНТ-180. Скорость вращения детектора установки ДРОН-3 составляла 0,25 град/мин. Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществлялась через каждые  $0,1^\circ$ . Для повышения точности исследуемый образец облучали характеристическим излучением от медной мишени, в результате чего рефлекс становился более резкими. Охлаждение образца осуществлялось низкотемпературной приставкой УРНТ-180, работающей по методу обдува.

Халькопиритная решетка имеет осевую симметрию, поэтому параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  независимо изменяются с температурой. Для определения температурной зависимости параметра  $a$ , проводили измерения изменения межплоскостного расстояния  $d_{200}$ , так как  $a = 2d_{200}$ . Зависимость  $c(T)$  определяли по изменению  $d_{112}$  с температурой, откуда находили параметр решетки  $c$  по формуле

$$c = \frac{2ad_{112}}{\sqrt{a^2 - 2d_{112}^2}}.$$

На рис. 1  $a, b$  представлены зависимости  $a(T)$  и  $c(T)$ , построенные на основании экспериментальных результатов температурных зависимостей межплоскостных расстояний  $d_{200}(T)$ ,  $d_{112}(T)$ . Зависимости  $d_{200}(T)$ ,  $d_{112}(T)$  и  $a(T)$ ,  $c(T)$  аппроксимировали соотношениями на ЭВМ во всем температурном интервале, в результате чего были определены постоянные  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$ , которые составили 5,97 Å; 6,83 Å·K;  $3,27 \cdot 10^{-4}$  Å/K; 11,53 Å; 7,89 Å·K;

$$d_i(T) = A_i + B_i T + \frac{C_i}{T}$$

$4,41 \cdot 10^{-4}$  Å/K для  $a(T)$  и  $c(T)$  соответственно. Видно, что при определенном значении температуры, термическое расширение меняют свой знак. Из зависимостей  $a(T)$  и  $c(T)$  также рассчитывали значения коэффициентов температурного расширения вдоль соответствующих кристаллографических направлений по формуле

$$\alpha_a = \frac{1}{a_o} \cdot \frac{da}{dT}; \quad \alpha_c = \frac{1}{c_o} \cdot \frac{dc}{dT}.$$

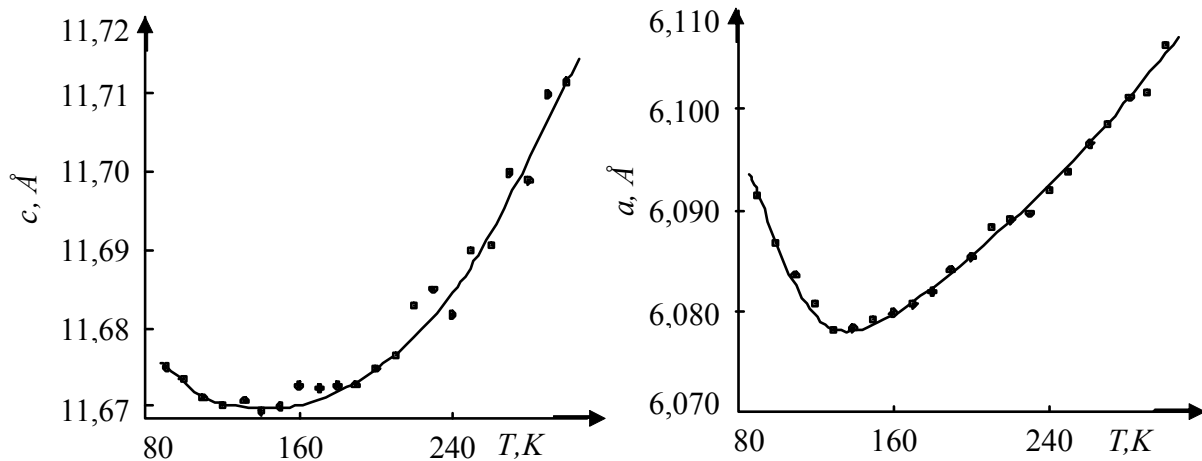


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек монокристалла  $\text{AgInSe}_2$

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициентов термического расширения кристаллов  $\text{AgInSe}_2$ . Анизотропия термического расширения в этих кристаллах слабо выражена, однако в области низких температур ( $T < 120$  K) с уменьшением температуры отношение  $\left(\frac{\alpha_c}{\alpha_a}\right)$  растет и составляет 1,91 и 1,41 при 80 и 300 K соответственно.

Термическое расширение кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  вдоль осей  $a$  и  $c$  меняет свой знак при температуре 142,31 и 135,14 K соответственно. Значения объемного коэффициента термического расширения, рассчитанные по формуле  $\alpha_V = (2\alpha_a + \alpha_c)$  показали, что  $\alpha_V$  изменяет свой знак при темпера-

туре  $T_o = 139,44$  К. Значение характеристической температуры изменения знака  $\alpha_V$  очень близко по величине температуры Дебая  $\theta = 138$  К для кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  [9,10].

Сравнивая полученные результаты с нашими результатами по исследованию температурной зависимости  $E_g(T)$  по спектрам поглощения [11] приходим к выводу, что объемное тепловое расширение в  $\text{AgInSe}_2$  к изменению  $E_g(T)$  по-видимому, доминирует во всем исследованном интервале температур. Однако соотношение между относительным изменением объема  $\frac{\Delta V}{V}$  и  $\frac{\Delta E_g}{E_g}$  в температурных интервалах  $90 < T < 120$  К и  $140 < T < 300$  К весьма различны, что дает основание предполагать существование конкурирующего механизма, дающего положительное изменение  $\Delta E_g$ . При  $T > 120$  К нами наблюдалась [11] явная аномалия в поведении  $\Delta E_g$  в том смысле, что некий «положительный» механизм почти полностью компенсирует сужение, обусловленное объемным эффектом. Обычно термическое расширение твердых тел, описывают использованием параметров Грюнайзера [12]. Вслучае с  $\text{AgInSe}_2$ , который кристаллизуется в одноосной халькопиритовой структуре, нужно ввести два независимых параметра Грюнайзера  $\gamma_a$  и  $\gamma_c$ , которые связаны с коэффициентами термического расширения  $(\alpha_a, \alpha_c)$  соотношениями:

$$\gamma_a = \frac{V_m}{C_p} [(C_{11}^S + C_{12}^S)\alpha_a + C_{13}^S \cdot \alpha_c] \quad \gamma_c = \frac{V_m}{C_p} [2C_{13}^S \alpha_a + C_{33}^S \cdot \alpha_c]$$

где  $V_m$  - молярный объем,  $C_p$  - удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении,  $C_{ij}^S$  - адиабатическая постоянная жесткости [13]. На данный момент нет сведений об экспериментальных значениях  $C_{ij}^S$  и  $C_p(T)$  в  $\text{AgInSe}$  в интересующей нас температурной области и это создает трудности в проведении количественного анализа температурных зависимостей  $\gamma_a$  и  $\gamma_c$ . Однако, не исключая других объяснений, можно предполагать существование низкоэнергетических колебаний мод решетки с отрицательной модой параметров Грюнайзера в  $\text{AgInSe}$ . К сожалению, сведения о низкоэнергетических ветвей фононного спектра не достаточны.

### Литература

1. Жузе В.П., Сергеева В.М., Штрум Е.Л. Полупроводниковые соединения с общей формулой  $\text{ABX}_2$ . // Журнал технической физики. – 1958. Т. 28. № 10. С.2093-2108.
2. Глазов В.М.Ф. Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. Металлургиздат, М.: - 1962. 255 с.
3. Дубров И.Н., Димарова Е.Н., Слесаренко В., Пасечник Л.А. Термическое расширение некоторых тройных полупроводниковых соединений

- $A^1B^III C_2^{VI}$ . // В сб. «Диэлектрики и полупроводники». Киев. «Наукова Думка». -1983. № 24. С.78-80.
4. Brühl H.G., Neumann H., Pfeiffer T. and Kühn G. Anisotropic thermal expansion of Cu-III-VI<sub>2</sub> compounds. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1981. V. 66. № 2. P.597-600.
  5. Deus P., Neumann H., Kühn G. and Hinze B. Low-temperature thermal expansion in CuInSe<sub>2</sub>. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1983. V. 80. № 1. P.205-209.
  6. Bodnar J.V., Orlova N.S. X-ray study of the thermal expansion in CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> compounds over the temperature range from 90 to 650 K. // Phys. Stat. Sol.(a). –2008. V. 78. № 1. P.k59-k63.
  7. Neumann H., Deus P., Tomlinsjn R.D., Kühn G., Hinze B. Thermal expansion of CuInTe<sub>2</sub> from 30 to 300 K. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1984. V. 84. № 1. P.87-93.
  8. Smith T.F. and White G.K. The lontemptrature expansion and Grüneisen parameter of some tetrahedrally boned solids. // J/ Phys. C. – 2005. V. 8. № 13. P.2031-2042.
  9. Samanta L.K., Ghosh D.K., Bhar G.G. // Cryst. Res. And Technology. – 1985. V. 20. № 4. P.491-497.
  10. Ощерин Б.Н.. Кожина И.И. Прогнозирование коэффициентов термического расширения тройных полупроводников типа  $A^2B^4C_2^5$  и  $A^1B^3C_2^6$ . // Рук. Деп. В ВИНТИ. – 2008. № 3573-85.
  11. Матиев А.Х. Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем  $TIB^3C_2^6 - A^1B^3C_2^6$ . Диссертация на соискание ученой степени доктора физ-мат наук. 2005. – 399 с.
  12. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: «Наука». – 1975. – 90 с.
  13. Neumann H. Influence of intrinsic defects on the electrical properties of  $A^1B^III C_2^{VI}$  compounds. // Cryst. Res. And Technol. – 1983. V. 18. № 4. P.483-490.

TEMPERATURE DEPENDENCE PARAMETERS  
SINGLE CRYSTAL UNIT CELLS AGINSE<sub>2</sub>  
Matiev A.Ch., Marhieva A.Ch., Matieva T.A.

Ingush State University

*In this paper, based on the experimental study of the temperature dependence of the lattice parameters of single crystals AgInSe<sub>2</sub>, found that the thermal expansion of the crystal axes along AgInSe<sub>2</sub> and changes its sign at 142.31 and 135.14 K, respectively.*



## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ Pr

Хамидов М.М.<sup>1</sup>, Цокиева А.А.<sup>2</sup>, Хаджиев Р.Р.<sup>3</sup><sup>1</sup>Дагестанский Государственный Университет, Махачкала<sup>2</sup>Ингушский Государственный Университет, Магас<sup>3</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет,  
Грозный

*Отжиг кристаллов ZnSe в атмосфере паров Pr приводит к появлению полосы оранжевой люминесценции с  $\lambda_m \approx 580$  нм, а в атмосфере паров Pr и Zn - полос люминесценции с  $\lambda_m \approx 510$  и 640 нм. Отжиг кристаллов ZnSe в атмосфере паров Pr и Pr + Zn приводит к значительному уширению полосы примесной полосы люминесценции с одновременным смещением ее в сторону меньших длин волн, что является следствием образования в кристаллах в процессе отжига центров типа донорно-акцепторных пар.*

Известно, что примеси Pr в кристаллах ZnSe, играют роль доноров в при замещении селена и акцептора в междоузельном положении в решетке кристалла. Выяснение влияния их на формировании центров излучения дает важную информацию о роли этих примесей и условий термообработки на спектральное положение и интенсивность люминесценции в кристаллах ZnSe. Стационарная люминесценция возбуждалась линией 0,365 мкм излучения ртутной лампы ДРШ-250, предварительно проходящей через фильтр насыщенного раствора  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , толщиной 4 см. Этот фильтр срезал длинноволновую часть в спектре возбуждающего света  $\lambda > 0,6$  мкм. Люминесценция регистрировалась с использованием комплекса КСВУ. Исследовались монокристаллы ZnSe, выращенные из расплава по методу Бриджмена под давлением инертного газа 150 атм. Примеси в кристаллы вводились путем их термоотжига в парах Zn и Pr.

Отжиг их в парах Pr приводит к появлению оранжевой полосы люминесценции с  $\lambda_m \approx 580$  нм ( $\hbar\nu_m=2,12$  эВ). С ростом времени отжига интенсивность этой полосы растет с последующим уменьшением по мере роста времени отжига. Однако заметного изменения в спектральной структуре полосы не наблюдается (рис. 1. ср. кр. a-d), за исключением длинноволнового смещения всей полосы излучения при малых временах отжига (ср. кр. a и b рис. 1).

Как видно из рис. 2, отжиг кристаллов ZnSe в атмосфере Pr + Zn приводит к появлению двух полос фотолюминесценции с  $\lambda_m \approx 510$  нм ( $\hbar\nu_m=2,4$  эВ) и 640 нм ( $\hbar\nu_m=1,93$  эВ). Увеличение времени экспозиции отжига способствует росту интенсивностей этих полос люминесценции. При слишком больших временах отжига наблюдается тушение люминесценции.

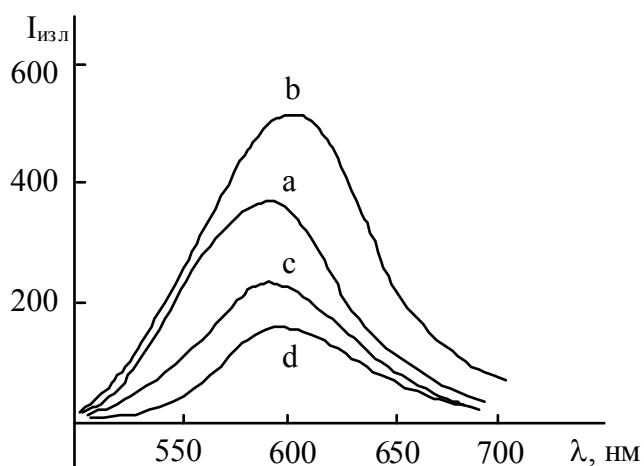


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции в кристаллах ZnSe, легированных Pr (время отжига a – 0,5 ч; b – 1 ч; c – 3 ч; d – 6 ч)

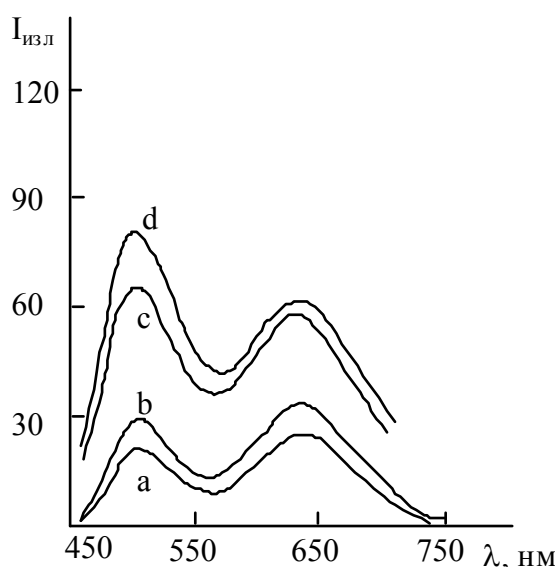


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции в кристаллах ZnSe от времени отжига в парах Zn+ Pr (a- 1 ч; b – 1,5 ч; c – 3 ч; d – 6 ч)

Следует отметить, что отжиг кристаллов ZnSe в активирующей атмосфере паров Pr и Pr +Zn приводит к росту интенсивностей всех наблюдаемых полос люминесценции только при температуре отжига 750-900<sup>0</sup>С и времени экспозиции до 2 ч. в парах Pr и до 6 ч. в парах Zn+ Pr.

Как видно из рис. 3, в обработанных кристаллах ZnSe наблюдаются длинноволновые хвосты излучений. Исследования в этих областях были ограничены возможностями использованных ФЭУ. Увеличение продолжительности отжига ZnSe в парах Pr приводит к гашению люминесценции. Причиной этого может быть как концентрационное тушение, так и уменьшение излучательных переходов в результате Оже-процессов. Эти оба механизма тушения являются характерными для многих люминофоров на основе  $A^2B^6$  [1].

Как видно из рис. 2, присутствие во время отжига наряду с парами Pr и паров Zn, приводит к резкому изменению не только спектрального состава люминесцентного излучения, но и зависимости интенсивности излучения от времени отжига.

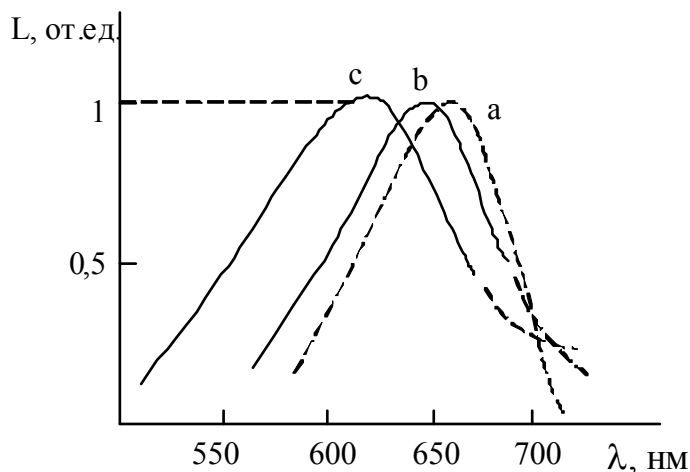


Рис. 3. Кривые спектрального распределения фотолюминесценции в кристаллах ZnSe в зависимости от времени отжига в парах Pr (a – 0; b – 1,5 ч; c – 6 ч)

Добавление паров цинка приводит к появлению новых полос излучения, не характерных для кристаллов, обработанных только в парах Pr. Наличие в атмосфере отжига паров Zn может привести, во первых, к образованию донорных центров междоузельного цинка [2], во вторых, к стимуляции диффузии атомов Pr равномерно в объем кристалла, и в третьих, уменьшению концентрации вакансий цинка в результате диффузии самого цинка вглубь объема.

Очевидно то, что с ростом времени отжига, растет как концентрация празеодиума, так и концентрация цинка в кристаллах. Следовательно, можно предположить связь сине-зеленой и красной полос фотолюминесценции и их особенностей с центрами, в состав которых входят эти дефекты и примеси.

Сильное уширение полосы излучения, наряду с ее смещением в сторону меньших длин волн, скорее всего результат постепенного увеличения концентрации донорно-акцепторных пар с меньшими межатомными расстояниями по мере увеличения диффузии в объем кристаллов как атомов Pr, так и атомов Zn [3-5].

Как следует из приведенных выше результатов, исследования фотолюминесценции и оптического гашения фотопроводимости (ОГФ) (рис. 4), в запрещенной зоне ZnSe в результате термоотжига в парах Pr+Zn возникают два близко расположенных центра излучения  $E_v+0,63$  и  $0,81$  эВ, ответственные соответственно за две полосы фотолюминесценции с  $\hbar\nu_m=1,97$  и  $2,12$  эВ.

Результаты сложения этих данных с учетом ошибок получаем величину, равную ширине запрещенной зоны ZnSe  $E \approx 2,78$  эВ.

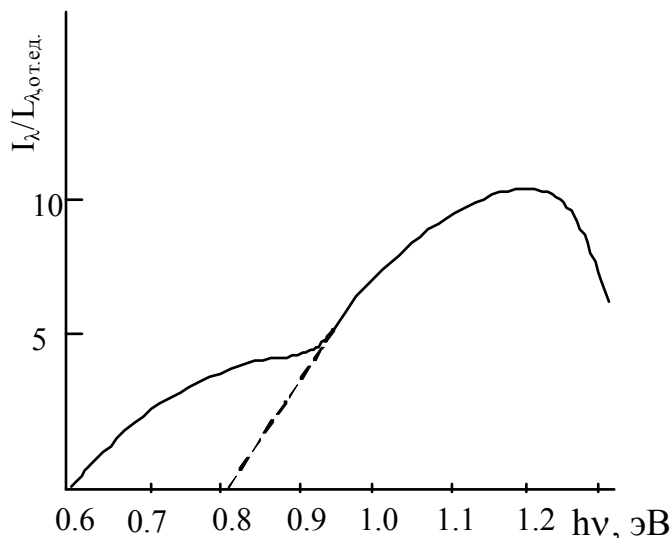


Рис. 4. Спектральная зависимость ИК-гашения (ОГФ) собственной фотопроводимости в кристаллах ZnSe-Pr

Ширина запрещенной зоны ZnSe при азотных температурах  $E_g = 2,8$  эВ. Это величина близка к значению данных, полученных на основе ОГФ и спектров люминесценции. Действительно, излучательный переход электронов с уровня междоузельного цинка глубиной 0,1 Эв, на уровень  $E_v+0,63$  эВ дает полосу  $\hbar\nu_m = 2,12$  эВ, а на уровень  $E_v+0,81$  эВ - полосу, Как мы предполагаем, полоса излучения с  $\hbar\nu_m = 2,4$  эВ скорее всего результат излучательного перехода электрона с донорных уровней, определенных по данным исследования примесной фотопроводимости,  $E_c-0,32$  и  $0,43$  эВ, в валентную зону.

При температуре  $800^\circ\text{C}$ , парциальное давление паров Zn больше, остальных элементов, и поэтому генерация новых центров - вакансий цинка или увеличении их концентрации маловероятно. Атомы празеодима в замещении цинка являются донорами, и возможно создают центры глубиной  $E_c-0,32$  и  $0,43$  эВ. в зависимости от ближайшего окружения и возможно играют роль новых центров свечения  $E_v+0,63$  эВ в комплексе с другими донорами типа междоузельный Zn, вакансии аниона  $V_A$  или же других дефектов, присутствующих в ZnSe и в порошке для отжига как остаточные неконтролируемые примеси.

### Литература

1. Глушенко Н.И., Загоруйко Ю.А., Мигаль В.П. и др. Исследование монокристаллов и пленок ZnSe методом термостимулированной проводимости в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом.- Деп. в НИИТЭХИМ, Черкассы, 1975.- С. 469.
2. Ваксман Ю.Ф., Малушин Н.В., Сердюк В.В. Исследование спектров фотолюминесценции монокристаллов ZnSe, легированных алюминием//Ж.прикладной спектроскопии, 2001.- Т.25, №5. – С.832-835.
3. Блашков В.С., Манжаров В.С., Ткачук П.Р., Цосопь В.М. Термовысвечение селенида цинка, легированного акцепторными примесями. //ФТП, 2003.- Т.14, № 8.- С.2104.

4. Bawobek E.I., Wessels B.W. Optical properties of deep centres in semiinsulating ZnSe. //Thin Solid Films, 1983. - V.102, N3. – Electron and opt.-P.251-258.
5. Хамидов М.М., Зобов Е.М., Магомедова П.М. Термоактивационные процессы в неактивированных кристаллах ZnSe. //Вестник ДГУ. Естественные науки.- Махачкала, 1997.- № 4.

LUMINESCENCE IN CRYSTALS ZnSe, DOPED Pr

<sup>1</sup>Chamidov M.M., <sup>2</sup>Tsokieva A.A., <sup>3</sup>Hajiyev R.R.

<sup>1</sup>Dagestan State University

<sup>2</sup>Ingush State University

<sup>3</sup>Grozny State Oil Technical University

*Annealing ZnSe crystal in vapor atmosphere Pr leads to orange luminescence band with  $\lambda_m \approx 580$  nm and a vapor atmosphere and Pr Zn - luminescence bands  $\lambda_m \approx 510$  and 640 nm. Annealing of ZnSe crystals in the vapor atmosphere Pr and Pr + Zn leads to a significant broadening of the impurity band luminescence band with a simultaneous shift it toward shorter wavelengths, which are due to the formation in crystals in the annealing process centers such as donor-acceptor pairs.*

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ СПЕКТРЫ  
 МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $0 \leq x \leq 0.015$ )

Матиев А.Х., Матиева Т.А., Картоева А.Р.

Ингушский Государственный Университет, Магас

*Изучены спектры ИК отражения и КРС монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $0 \leq x \leq 0,015$ ) в области температур  $84 \div 300$  К. Показано, что частичное замещение атомов таллия атомами меди приводит к уменьшению частот соответствующих колебаний в области частот  $40-500$   $см^{-1}$  и не приводит (при данных концентрациях) к появлению локальных колебаний. Сегнетоэлектрический фазовый переход был обнаружен по перестройке спектров ИК-отражения при  $T_2 \approx 185$  К.*

Спектры ИК отражения монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) исследовались в области частот  $40-500$   $см^{-1}$  в области температур  $84 \div 300$  К от плоскостей свежего скола в геометрии  $\vec{E} \perp \vec{C}$ . Разрешение во всей области спектра было около  $1$   $см^{-1}$ . Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''(\nu)$  и функции потерь  $Im[-\epsilon(\nu)^{-1}]$  вычислялись из анализа Крамерса-Кронига [1]. Низкотемпературные измерения ИК отражения проводились с шагом  $5-10^\circ$  С при стабилизации каждой промежуточной температуры не хуже  $\pm 0,05^\circ$ .

Спектры КРС регистрировались на спектрофотометре ДФС-24 в интервале частот  $10-400$   $см^{-1}$ . Источником возбуждения служил криптоновый лазер ( $\lambda = 6470$  Å). Точность определения частот была  $2$   $см^{-1}$ .

Анализ состояния изученности колебательных спектров кристаллов  $\beta$ - $TlInS_2$  [2] показал, в частности, что участок спектра ИК-отражения  $250 \div 350$   $см^{-1}$  связан с колебаниями атомов  $Tl-S$ . Так как в монокристаллах  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  атомы таллия частично замещены атомами меди, то все предполагаемые особенности должны были наблюдаться именно в вышеуказанной области частот. Исходя из этого, все наше внимание было направлено изучению концентрационных и температурных особенностей спектров ИК-отражения монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) в диапазоне частот  $250 \div 350$   $см^{-1}$ . На рис. 1, 2 приведены спектры ИК-отражения и  $\epsilon''(\nu)$  монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) при  $84$  К и  $300$  К. Как и ожидалось, из анализа рисунков можно заключить, что частичное замещение атомов таллия атомами меди приводит к уменьшению частот соответствующих колебаний в указанном участке спектра. Это уменьшение наиболее заметно при низкой и в значительно меньшей степени – при комнатной температуре. Анализ спектров ИК-отражения показывает, что

частичное замещение атомов таллия атомами меди в атомной подрешетке кристаллов  $\beta\text{-TlInS}_2$  не приводит (при данных концентрациях) к появлению локальных колебаний. Твердые растворы  $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) проявляют характерные особенности одномодового поведения.

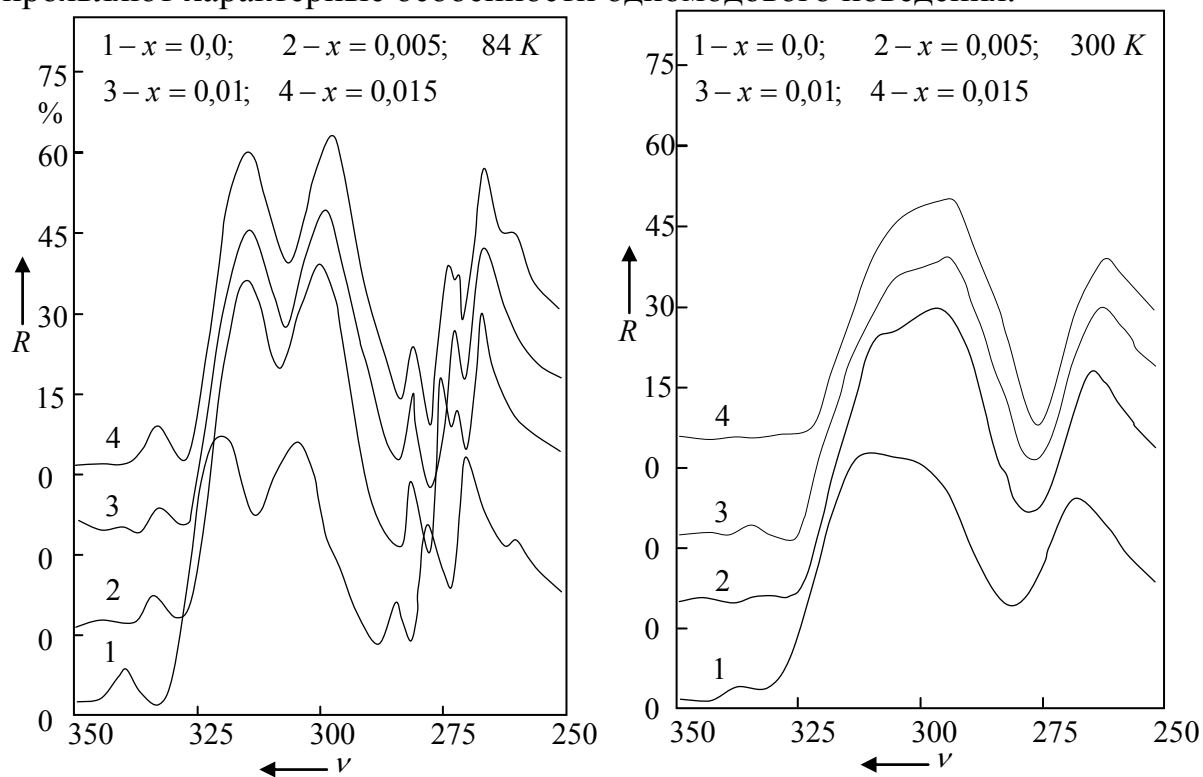


Рис. 1

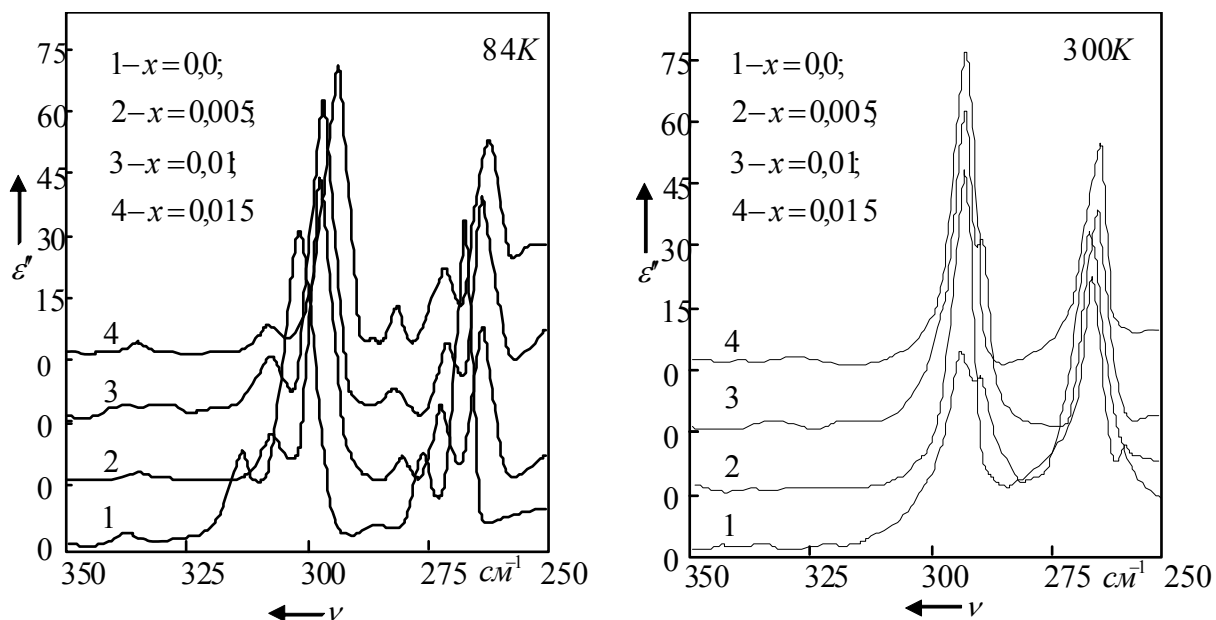


Рис. 2

Согласно существующим представлениям [3], при замещении тяжелого атома на более легкий, частота соответствующего колебания должна

сдвигаться в сторону больших значений частоты. В твердых растворах  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0,005; 0,01; 0,015$ ) наблюдается противоположное, т. е. частичное замещение атомов таллия атомами меди приводит к уменьшению частот соответствующих оптических фононов. Здесь, по-видимому, играет существенную роль, кроме фактора массы, также резкое изменение силы связи между атомами. Частичное замещение атомов таллия атомами меди, на наш взгляд, приводит к существенному ослаблению силы связи  $Tl-S$  в восьмивершиннике. С ростом концентрации атомов меди, все больше уменьшается сила связи в восьмивершинниках, которая проявляется на спектрах ИК-отражения уменьшением частот соответствующих колебаний.

С другой стороны, замещение атомов таллия атомами меди уменьшает температурную зависимость частот соответствующих колебаний (см. рис. 1, 2). Как следует из [4] температурная зависимость частот нормальных мод может быть обусловлена двумя механизмами – тепловым расширением кристаллической решетки и процессами ангармонического взаимодействия колебаний. Следует отметить, что упомянутые механизмы различного проявления ангармоничности парного потенциала взаимодействия между атомами состоят в том, что первый связан с внутримодовым ангармонизмом, а второй межмодовым. Частоты продольных ( $LO$ ), поперечных ( $TO$ ) оптических фононов и оптические константы монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) при 84 К приведены в табл. 1. Анализируя табл. 1, и проследив за изменением соответствующих колебаний в  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) можно заключить, что атомы меди, в действительности, замещают атомы таллия в восьмивершинниках  $Tl-S$ .

Таблица 1. Частоты продольных ( $LO$ ), поперечных ( $TO$ ) оптических фононов и оптические константы монокристаллов  $\beta$ - $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0 \div 0,015$ ) при 84 К

	x = 0		x = 0,005		x = 0,01		x = 0,015	
	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$4\pi\rho$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$4\pi\rho$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$4\pi\rho$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$4\pi\rho$
$TO_1$	314	1,349	308	2,222	308	2,109	309	0,950
$LO_1$	342		336		336		337	
$TO_2$	302	149	298	2,222	297	2,109	295	0,910
$LO_2$	329		325		323		323	
$TO_3$	287	1,207	281	2,450	282	2,331	282	0,850
$LO_3$	311		309		305		307	
$TO_4$	277	0,639	273	0,351	272	0,333	272	0,150

Согласно [5] в кристаллах наблюдаются три ФП: переход в соразмерную фазу при  $T = 220$  К, сегнетоэлектрический переход, сопровож-



дающийся изменением модуляции структуры при  $T_2 \approx 200$  К и переход в соразмерную фазу при  $T_3 \approx 170$  К. Из отмеченных выше трех температурных ФП, в наших исследованиях по ИК - отражению проявился только сегнетоэлектрический ФП, который был обнаружен по перестройке спектров отражения. На рис. 3, 4 приведены зависимости спектров ИК-отражения кристаллов  $\beta-Tl_{1-x}Cu_xInS_2$  ( $x = 0,0; 0,015$ ).

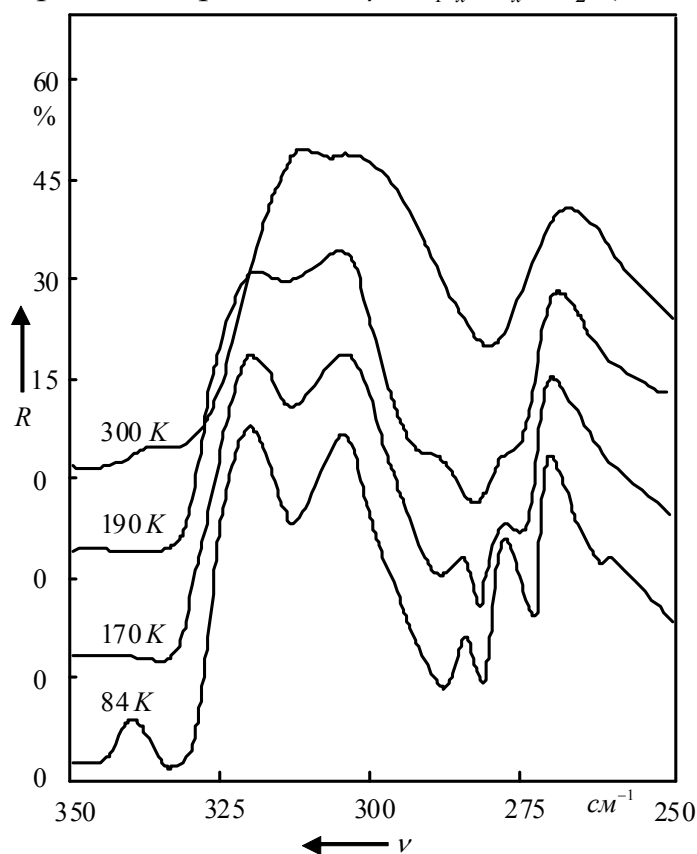


Рис. 3.

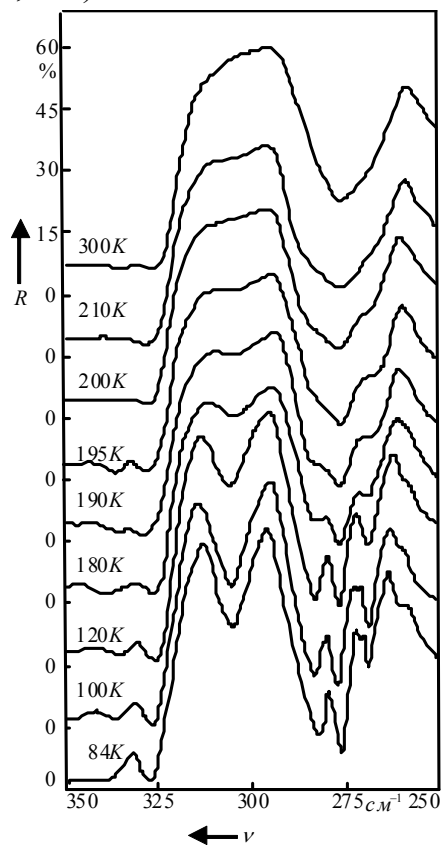


Рис. 4.

Как видно из рисунков, с ростом температуры происходит плавное уширение и размытие спектров ИК-отражения, что затрудняет установление точной температуры фазового перехода в исследованных кристаллах. Тем не менее, влияние меди на температуру сегнетоэлектрического ФП является очевидным. На рис. 3, 4 изображены спектры ИК-отражения монокристаллов  $\beta-TlInS_2$  и  $\beta-Tl_{0.985}Cu_{0.015}InS_2$  вблизи температуры сегнетоэлектрического ФП ( $T \approx 185$  К). Как видно из рис. 4 перестройка спектров отражения при наличии атомов меди в решетке  $\beta-TlInS_2$  начинается при более низких температурах. Судя по контрастности спектров можно заключить, что увеличение концентрации атомов меди в кристаллах  $\beta-TlInS_2$  приводит к сдвигу точки ФП в сторону более низких температур.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 02-02-39007 и 04-02-16942), Отделения

физических наук РАН по программам « Полупроводниковые лазеры» и «Новые материалы и структуры», Президиума РАН по программе «Низко-размерные квантовые структуры», а также Министерства промышленности, науки и технической политики Российской Федерации по Федеральной целевой программе «Разработка методов управления параметрами лазерной генерации для создания перспективных компактных источников когерентного излучения».

### Литература

1. В.М. Бурлаков. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ.. канд. физ-мат наук. 1982. Троицк, 21 с.
2. N.M. Gasanly, B.M. Dzhovadov // Physica B-C. 1982. V. 112 B. № 1. С. 78.
3. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М., Наука 1978. 204.
4. В.М. Бурлаков, Е.А. Виноградов и др. // ФТТ. Т. 26. № 5. 1984. С. 1271.
5. С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова и др. // Письма в ЖЭТФ Т. 39. № 6. 1984. С. 245.

LONG-WAVELENGTH SPECTRUM  
MONOCRYSTALS  $\beta$ -Tl<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InS<sub>2</sub> (0≤x≤0.015)  
Matiev A.Ch., Matieva T.A, Kartoeva A.R

Ingush State University

*He spectra of IR reflection and Raman single crystals of  $\beta$ -Tl<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InS<sub>2</sub> (0≤x≤0,015) in the temperature range 84 300 K. It is shown that the partial substitution of thallium atoms of copper leads to a decrease in the frequency of the corresponding oscillations in the frequency range of 40-500 cm<sup>-1</sup> and not results (for fixed concentrations) to the emergence of local vibrations. Ferroelectric phase transition was found to restructure the IR reflection spectra at T<sub>2</sub>≈185 K.*

КЛАСТЕРЫ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ  
ПОЛУПРОВОДНИКЕ CdGeP<sub>2</sub>:Mn ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Арсланов Р.К.<sup>1</sup>, Моллаев А.Ю.<sup>1</sup>, Камилов И.К.<sup>1</sup>, Арсланов Т.Р.<sup>1</sup>,  
Залибеков У.З.<sup>1</sup>, Kilanski L.<sup>2</sup>, Minikaev R.<sup>2</sup>, Reszka A.<sup>2</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И.Амирханова

Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow, Warsaw

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

arslanovr@gmail.com

*Приложение внешнего давления в прототипном ферромагнитном халькопирите CdGeP<sub>2</sub>:Mn демонстрирует наличие двух последовательных магнитных переходов при комнатной температуре. Показано, что данный эффект связан с необычными свойствами MnP магнитных кластеров внутри материала-хозяина. Полученные результаты свидетельствуют о новом подходе в управлении магнитного отклика кластеров в неоднородных ферромагнитных полупроводниках.*

На протяжении 15 лет интерес к разбавленным магнитным полупроводникам (РМП) был вызван возможностью использования их в качестве новых материалов спинтроники, в которых произвольно замещенные атомы полупроводниковой структуры магнитной примесью (Mn, Co, Cr, Fe и т.д.) обуславливают спиновый перенос из ферромагнетика в не магнитный полупроводник [1]. Однако, использование основных магнитных характеристик РМП (спонтанная намагниченность, спиновая поляризация) для потенциальных приложений спинтроники [1,2] представляется затруднительным в связи с их низкой температурой ферромагнитного упорядочения [3]. Известно, что РМП в которых существуют неоднородности или формации различных кластеризацией могут заметно повысить критическую температуру ферромагнитного порядка, что с другой стороны накладывает серьезное препятствие для контроля магнитных свойств этих соединений. Преобладание ферромагнетизма в виде дополнительных кластерных включений в подобного рода материалах приводит к выраженному аномальному эффекту Холла и эффекту гигантского магнетосопротивления до 200% при 300 К [4]. Таким образом, самоорганизация вторых фаз или кластеров может стать решающим критерием для создания новых устройств хранения памяти и магнитных полевых сенсоров.

Образование неоднородностей и кластеризации в результате фазовых сегрегаций в РМП является ярким примером высокотемпературных ферромагнитных полупроводников со структурой халькопирита (I42d) [5]. Недавно было показано, что конкурирующий механизм взаимодействия между MnAs кластерами различной кристаллической конфигурации в CdGeAs<sub>2</sub>

может привести к нетипичному метамагнито-подобному состоянию, индуцируемого давлением [6]. Прямой контроль кластеров за счет приложения внешнего изотропного давления может сопровождаться рядом необычных магнитных явлений, что представляет особенный интерес изучения наиболее прототипного соединения  $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$  семейства  $\text{II-IV-V}_2:\text{Mn}$  ферромагнитных халькопиритов.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование, магнитных кластеров при гидростатическом давлении в ферромагнитном халькопирите  $\text{CdGeP}_2:\text{Mn}$ .

Исследованные объемные поликристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  с  $0 \leq x \leq 0.225$  характеризовались рентгеновской дифракции с высоким разрешением (HRXRD), энерго-дисперсионной спектроскопией (EDS) и сканирующей электронной микроскопией (SEM). По данным HRXRD, основная кристаллическая фаза была определена в качестве тетрагональной структурой халькопирита  $\text{CdGeP}_2$  с пространственной группой  $I42d$ . Анализы EDS и SEM выявили неоднородное распределение нескольких (немагнитных) фаз, в том числе и магнитных кластеров MnP кластеров микронных размеров (рис. 1).

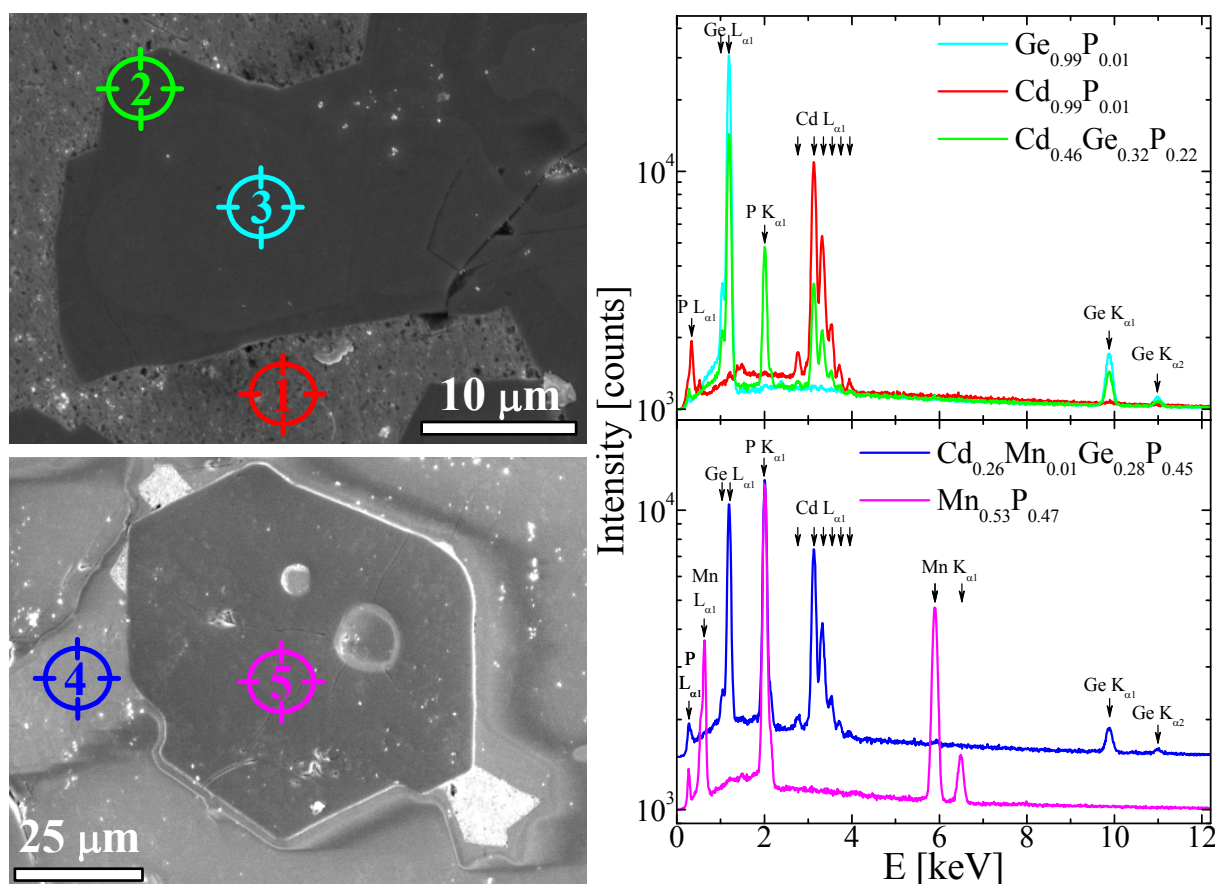


Рис. 1. Данные SEM и EDS анализа для  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  образцов

На рисунке 2 приведены зависимости ас магнитной восприимчивости  $\chi_{AC}$  и изменения относительного объема  $\Delta V/V_0$  как функции от давления. Как следует из Рис. 1(a) в исследованном интервале давления наблюдалось два последовательных пика при  $P_{C1}=2.18\text{--}2.4$  ГПа и при  $P_{C2} \approx 3$  ГПа, для составов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  с  $0.09 \geq x \geq 0.225$ . Появление первых пиков при  $P_{C1}$  на  $\chi_{AC}$  демонстрирует значительный отклик восприимчивости как функции допинга с увеличением концентрации Mn и смещением пиков в сторону высоких давлений [Рис. 2, вставка]. Это поведение указывает на магнитный переход от ферромагнитного (ФМ) к немагнитному (НМ) состоянию, которое связано со вкладом MnP магнитных кластеров. Далее отметим, что появление вторых маленьких пиков на  $\chi_{AC}$  в районе 3 ГПа указывает о происхождении второго магнитного перехода в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ , что так же происходит от кластерного отклика MnP. Интересно, что появление этих вторых пиков сопровождается резким изменением относительного объема [Рис. 2(b)], связанным с индуцированным высоким давлением магнетообъемным эффектом [7]. Оцененное значение спонтанной магнитострикции  $\omega_S=0.2\div 0.98\%$  может быть так же сопоставимо с результатами  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$  [7].

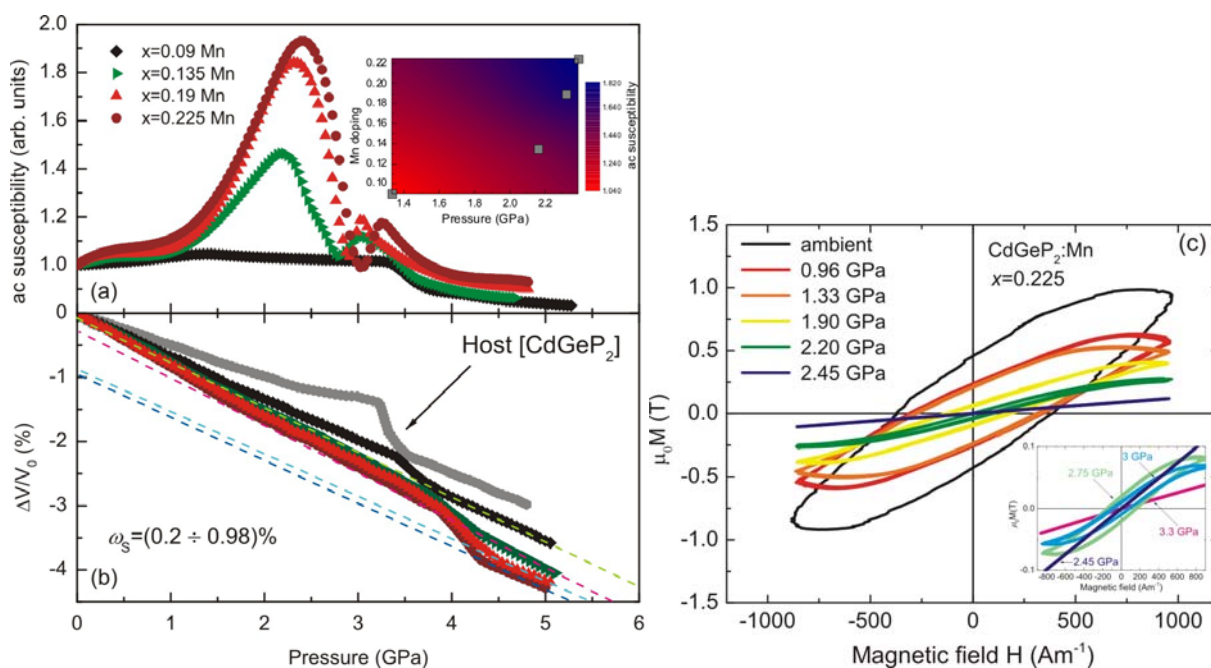


Рис. 2. Зависимости (a) ас магнитной восприимчивости и (b) изменения относительного объема от давления, измеренные при комнатной температуре для образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$  с различным содержанием Mn. (c) минорные петли гистерезиса измеренные при  $H \leq 1000$  А/м (т.е в магнитном поле самих катушек) и фиксированных значениях давления. Наличие гистерезиса указывает о ФМ состоянии и его динамике изменения с повышением давления. Вставка демонстрирует появление второго ФМ сигнала при 2.75 ГПа.

С целью показать, что наблюдаемые характеристики на зависимости  $\chi_{AC}$  от давления, в самом деле, связаны с двумя магнитными переходами (оба из ФМ-НМ) в  $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$  далее мы провели исследование минорных петель гистерезиса при различных фиксированных давлениях [Рис. 2(с)]. Наблюдаемое гистерезисное поведение, соответствующее ФМ состоянию, начиная с области атмосферного давления до  $P=2.2$  ГПа и возникающее снова при  $P=2.45$  ГПа (вставка), ясно указывает на характер необычного переключения ФМ MnP кластеров в материале.

### Литература

- [1] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [2] J. Sinova, & I. Zutic, Nature Materials **11**, 368–371 (2012).
- [3] Do Le Binh, B. J. Ruck, F. Natali, et al, Phys. Rev. Lett. **111**, 167206 (2013).
- [4] M. Jamet<sup>1</sup>, A. Barski<sup>1</sup>, T. Devillers, et al, Nature Materials **5**, 653–659 (2006).
- [5] Kilanski, L., Dobrowolski, W., Dynowska, et al, Solid State Commun. **151**, 870 (2011).
- [6] T. R. Arslanov, A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, L. Kilanski, V. M. Trukhan, T. Chatterji, S. F. Marenkin, I. V. Fedorchenko, Appl. Phys. Lett. **103**, 192403 (2013).
- [7] A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, T. R. Arslanov, U. Z. Zalibekov, V. M. Novotortsev, S. F. Marenkin and V. M. Trukhan, Appl. Phys. Lett. **100**, 202403 (2012).
- [8] G. Kresse & D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [9] Z. Gercsi & K. G. Sandeman, Phys. Rev. B **81**, 224426 (2010).

### CLUSTERS IN A NONUNIFORM MAGNETIC SEMICONDUCTORS $CdGeP_2$ : Mn AT HIGH PRESSURES

R.K.Arslanov<sup>1</sup>, A.Yu.Mollaev<sup>1</sup>, T.R. Arslanov<sup>1</sup>, U.Z. Zalibekov<sup>1</sup>,  
L. Kilanski<sup>2</sup>, R. Minikaev<sup>2</sup>, A. Reszka<sup>2</sup>, S.F. Marenkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics,

Daghestan Scientific Center, RAS, Makhachkala

<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow, Warsaw

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow

*The application of external pressure prototype ferromagnetic chalcopyrite  $CdGeP_2$ : Mn demonstrates the presence of two consecutive magnetic transitions at room temperature. It is shown that this effect is associated with unusual properties MnP magnetic clusters in the host material. The results suggest a new approach in the management of the magnetic response in heterogeneous clusters of ferromagnetic semiconductors.*

ТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ГРАНУЛИРОВАННЫХ  
СТРУКТУРАХ  $Cd_3As_2+MnAs$  ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Алибеков А.Г.<sup>\*</sup>, Моллаев А.Ю.<sup>\*</sup>, Сайпулаева Л.А.<sup>\*</sup>,  
Хохлачев П.П.<sup>\*</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>\*\*</sup>, Федорченко И.В.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала  
a.mollaev@mail.ru

<sup>\*\*</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

*В гранулированных структурах  $Cd_3As_2+MnAs$  при высоком гидростатическом давлении в области комнатных температур измерено электро- и магнетосопротивление. На барической зависимости электросопротивления при давлении  $P \approx 4.4$  ГПа наблюдается фазовый переход, а на барической зависимости магнетосопротивления наблюдается ОМС индуцированное давлением.*

В работах [1,2] сформулированы основные критерии к гранулированным структурам, в которых возможны эффекты ГМС и ТМС из которых основными являются: композит должен состоять из немагнитной матрицы с нанокластерами ферромагнетика, с высокой температурой Кюри (не ниже комнатной); граница раздела ферромагнетика и немагнетика должна быть стабильной; расстояние между ферромагнитными нанокластерами должно удовлетворять Гейзенберговскому виду, т.е. обладать обменным магнитным взаимодействием; размер ферромагнитных нанокластеров должен соответствовать однодоменному состоянию (рис. 1). В работах [3-9] получены гранулированные структуры с высокими значениями магнетосопротивления. В данной работе в качестве объекта исследований был выбран композит  $Cd_3As_2+MnAs$ . Данный материал обладает электронным типом проводимости и температурой Кюри  $T_c=314$  К [8]. Из результатов фазового состава, температурных и магнитополевых зависимостей намагниченности, был сделан вывод что электрические и магнитные свойства определяют нанокластеры  $MnAs$ . Нам представляется перспективным дальнейшее исследование этих соединений при высоких гидростатических давлениях.

В гранулированной структуре  $Cd_3As_2+MnAs$  ( $MnAs-44.7\%$ ) исследованы электротранспортные свойства: электросопротивление и магнетосопротивление при высоком гидростатическом давлении до 9 ГПа в области комнатных температур. Давление генерировалось пресс установкой усилием 530 тс. Измерения проводились в аппаратах высокого давления типа «Тороид», образцы имели форму параллелепипеда размерами 3x1x1 мм. Для измерения коэффициента Холла и магнетосопротивления аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью магнитного поля 400 кА/м. Более подробно методика описана в работах [10, 11]. Экспериментальные результаты исследований удельного электросопротивления и

магнетосопротивления приведены на рис. 2-3. На рис. 2 представлены результаты измерения электросопротивления при подъеме и сбросе давления. Электросопротивление с давлением растет с различными барическими коэффициентами, при  $P \approx 4.4$  ГПа наблюдается структурный фазовый переход, что подтверждается наличием гистерезиса. Расхождения в величинах электросопротивления до и после приложения давления может быть связано со структурой соединения, или же с тем что, при  $P > 8$  ГПа вероятно имеет место второй фазовый переход.

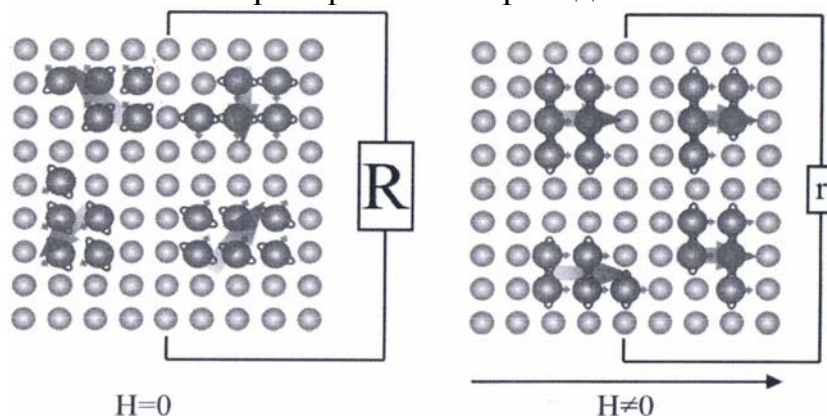


Рис. 1. Схема образования магнетосопротивления в гранулированной структуре

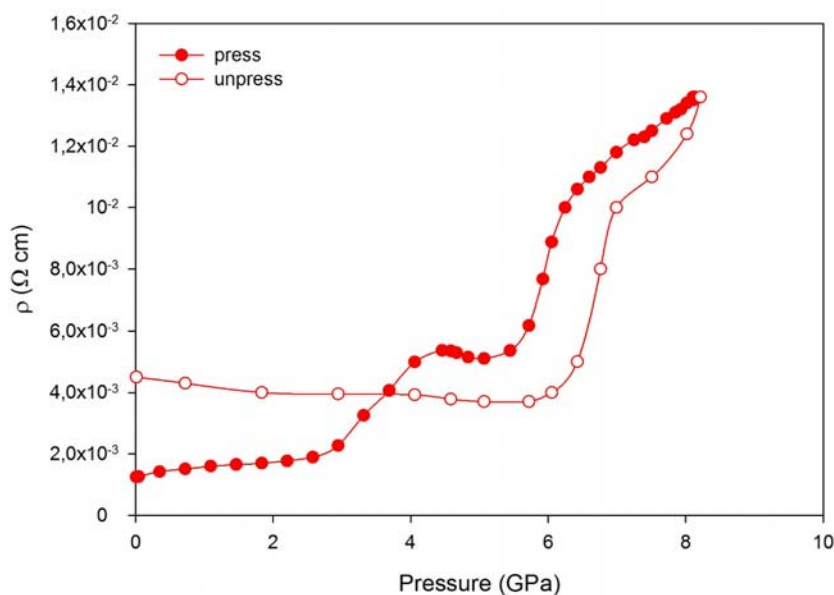


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления при высоком гидростатическом давлении (темные символы – подъем давления, светлые – сброс)



На рис. 3а представлены магнитополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях  $P \approx 0.04 \div 7.8$  ГПа. При  $P \approx 0.04$  ГПа магнетосопротивления положительно и растет с различными барическими коэффициентами. Дальнейший рост давления подавляет положительную составляющую магнетосопротивления. Магнетосопротивление с ростом давления падает, и при  $P \approx 0.9$  ГПа и при  $H = 2$  кЭ появляется максимум, который с ростом давления сдвигается в сторону высоких полей. При давлениях  $P \approx 7$  ГПа при  $H = 3$  кЭ наблюдается область отрицательного магнетосопротивления (ОМС). В максимуме ОМС составляет 3.6%. На рис.3б представлены кривые ОМС при  $P \approx 0.04$  ГПа и  $P \approx 7.8$ . В работах [1, 2] представлен механизм возникновения отрицательного магнетосопротивления в гранулированных структурах. В отсутствие магнитного поля угол между магнитными моментами ферромагнитных кластеров случаен, а при приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль поля, что приводит к заметному изменению сопротивления (уменьшение). Величина магнетосопротивления пропорциональна величине магнитного поля, косинусу углов между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров. Приложение давления усиливает влияние магнитного поля, что приводит к возникновению ОМС, индуцированного давлением.

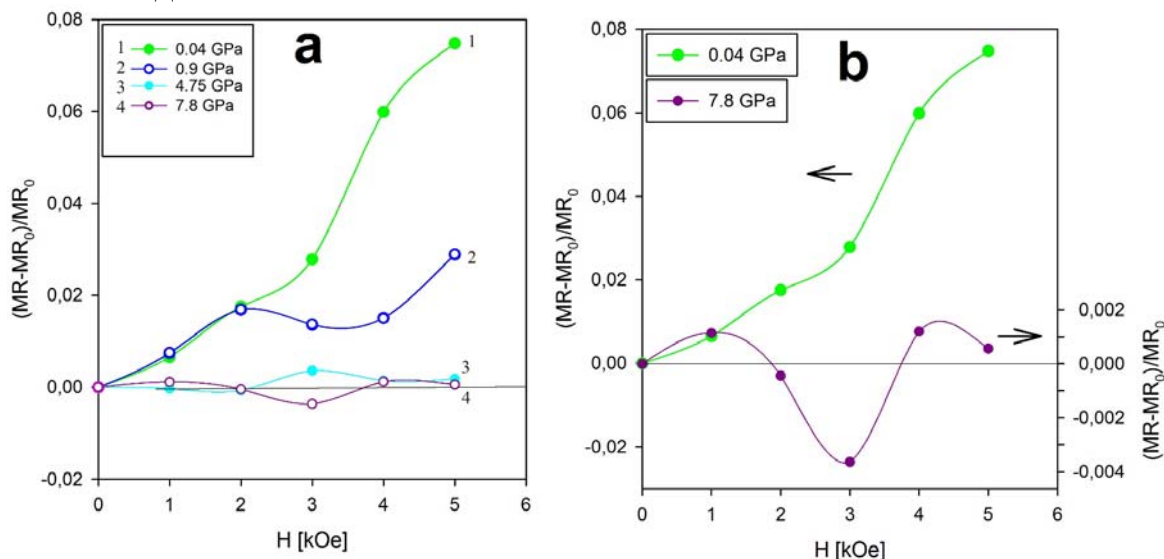


Рис. 3. Магнитополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях 0,04÷7,8 ГПа

### Литература

1. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Новоторцев В.М. // Междунар. науч. конф. ФТТ. Минск, 2013. т. 1. с. 56.
2. Marenkin S.F., Novodvorsky O.A., Shorokhova A.V., Davydov A.B., Aronzon B.A., Kochura A.V., Fedorchenko I.V., Khramova O.D., Timofeev A.V. Growth of magnetic eutectic GaSb-MnSb films by pulsed laser deposition // *Inorganic Materials*. 2014. V. 50. № 9. P. 897-902.

- Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А., Кочура А.В., Федорченко И.В., Храмова О.Д., Тимофеев А.В. Синтез магнитных пленок состава эвтектики системы GaSb-MnSb методом импульсного лазерного осаждения // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 973–978.
3. Fedorchenko I.V., Aronov A.N., Marenkin S.F., Simonenko N.P., Bueva N.M., Kochura A.V., Lahderanta E. Phase diagram of the ZnSnAs<sub>2</sub>-MnAs system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 626. P. 9-10.
  4. Marenkin S.F., Trukhan V.M., Trukhanov S.V., Fedorchenko I.V., Novotortsev V.M. Phase equilibria and electrical and magnetic properties of a eutectic in the GaSb-MnSb system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. V. 58, № 11, P. 1324–1329.  
Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Труханов С.В., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Фазовые равновесия, и электрические и магнитные свойства эвтектики системы GaSb-MnSb // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 11. С. 1324-1329.
  5. Novotortsev V.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Kochura A.V. Physicochemical foundations of synthesis of the new ferromagnets form chalcopyrites AIBIVCV<sub>2</sub> // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010. V. 55, № 11, P. 1762-1773.
  6. Mollaev A.Yu., Kamilov I.K., Arslanov R.K., Arslanov T.R., Zalibekov U.Z., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Trukhan V.M. Hall effect in magnetogranulated structure of a semiconductor-ferromagnetic system at high pressures // *Inorganic Materials*. 2014. V. 50. № 7. P. 647-650.  
Моллаев А.Ю., Камиллов И.К., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Залибеков У.З., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Трухан В.М. Эффект Холла в магнетогранулированной структуре системы полупроводник-ферромагнетик при высоком давлении // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 7. С. 699-702.
  7. Marenkin S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V., Trukhanov S.V., Shelkova T.V. Magnetic and electrical properties of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>+MnP materials // *Inorganic Materials*. 2013. V. 49. № 6. P. 545–549.  
Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В., Труханов С.В., Шелковая Т.В. Магнитные и электрические свойства образцов Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>+MnP // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 6. С. 580–584.
  8. Marenkina S.F., Trukhan V.M., Fedorchenko I.V., Trukhanov S.V., Shelkova T.V. Magnetic and Electrical Properties of Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + MnAs Composite // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. V. 59. № 4. P. 355–359.  
Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В., Труханов С.В., Шелковая Т.В. Магнитные и электрические свойства композита Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs // ЖНХ 2014, Т. 59, № 4, С. 511-517.

9. Novotortsev V.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Kochura A.V., Drogunov S.V., Lashkul A., Lähderanta E. *Synthesis and magnetic properties of the Insb-MnSb eutectic // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2011. V. 56. № 12. P. 1951*
10. 11. Моллаев А.Ю., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Маренкин С.Ф. *Электрические и магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников Cd1-xMnxGeP2 // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С.405-408.*
11. Mollaev A.Yu., Arslanov R.K., Kamilov I.K., Novotortsev V.M., Marenkin S.F., Dzhamaamedov R.G., Khokhlachev P.P., Fedorchenko I.V. *Electrical properties of n-Cd1-XCoXGeAs2 (x = 0.05–0.15) at high pressures // Inorganic Materials. 2012. V. 48. № 11. P.1070-1074.*  
 Моллаев А. Ю., Арсланов Р. К., Камиллов И. К., Новоторцев В. М., Маренкин С. Ф., Джамамедов Р. Г., Хохлачев П. П., Федорченко И. В. *Электрические свойства Cd1-XCoXGeAs2 (x = 0.05–0.15) при высоких давлениях // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1200–1204.*

TRANSPORT PHENOMENA IN GRANULAR  
STRUCTURE Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs AT HIGH PRESSURES

A.G.Alibekov<sup>1</sup>, A.Yu/Mollaev<sup>1</sup>, L.A.Saypulaeva<sup>1</sup>,  
S.F. Marenkin<sup>2</sup>, I.V.Fedorchenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics, Daghestan Scientific Center, RAS,  
Makhachkala

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow

*In granular structures Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs at high hydrostatic pressure at room temperatures measured electric and magnetoresistance. The pressure dependence of the resistivity at a pressure P≈4.4 GPa phase transition is observed, and the pressure dependence of the magnetoresistance is observed CHI-induced pressure.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДЬ-  
И КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Воронова А.А., Семенистая Т.В.

Инженерно-технологическая академия  
Южного Федерального университета, Таганрог

*Получены тонкие пленки Си- и Со-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) методом пиролиза под воздействием ИК-излучения при неглубоком вакууме ( $h = 0,07-0,2$  мкм). Изучены электрофизические свойства полученных пленок в зависимости от толщины ( $R = 10^5-10^{11}$  Ом), определены их газочувствительные характеристики ( $S = 2,4-13,7$  отн. ед.). Установлено, что температурно-временные режимы получения пленок и массовое содержание модифицирующей добавки оказывает влияние на селективность и газочувствительные свойства полученных пленок.*

Полиакрилонитрил (ПАН) относится к линейным синтетическим полимерам, химически стоек к действию многих растворителей, атмосферостоек и светостоек, широко применяется в производстве прочных термически стойких волокон. Технологически представляет интерес из-за способности изменять химическое строение при термообработке, что дает возможность направленного синтеза материала с заданными свойствами [1,2], вследствие чего используется в качестве органической проводящей матрицы в чувствительных слоях сенсоров резистивного типа [3,4].

Особенность ПАН изменять химическую структуру при термообработке дает возможность при варьировании температурно-временных режимов ИК-отжига получать структуры с разным процентом степени полисопряженности полимерной молекулы ПАН, что отражается на сопротивлении получаемого материала. С другой стороны, из раствора ПАН в диметилформамиде возможно получать тонкие пленки, что является преимуществом перед другими органическими полимерными материалами. Кроме того, ПАН возможно использовать в качестве полимерной матрицы для формирования композитов, в которых равномерно диспергированы наночастицы неорганических веществ (металлов), поскольку ПАН, являясь высокомолекулярным соединением образует гелевые структуры, что делает возможным наночастицам модифицирующих добавок не агрегировать. Использование разных по природе модифицирующих добавок открывает перспективу создания селективных газочувствительных материалов.

По экспериментальным данным отобрано несколько образцов, которые демонстрируют чувствительные свойства к различным газам. Как видно из табл. 1, образцы получены в разных температурно-временных режимах ИК-отжига, из пленкообразующих растворов с различным процентным содержанием металла.

Таблица 1. Технологические режимы получения пленок Cu- и Co-содержащего ПАН, значения их сопротивления и коэффициента газочувствительности

№	Модиф. добавка	$\omega$ (Me), масс. %	T1, °C – t1, мин.	T2, °C – t2, мин.	R, Ом	Детек. газ	c, ppm	S, отн.ед.
1	Cu	0,75	300-15	350-5	$1,22 \cdot 10^9$	NH <sub>3</sub>	68	5,0
2	Co	0,75	250-15	350-5	$4,5 \cdot 10^9$	CO	300	2,4
3	Co	0,75	300-20	350-5	$6 \cdot 10^9$	NO <sub>2</sub>	68	13,0
4	Co	0,25	300-15	350-10	$5,6 \cdot 10^8$	Cl <sub>2</sub>	68	13,7

Примечание: образцы, номер которых выделен курсивом, предварительно перед ИК-отжигом подвергали сушке в термошкафу при T = 160 °C, t = 30 мин.

Чувствительность сенсора оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S, который рассчитывается как:

$$S = R_g/R_o, \text{ при } R_g > R_o,$$

где R<sub>o</sub> – значение сопротивления плёнки на воздухе, R<sub>g</sub> – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Зависимость толщины пленок и значений их сопротивления представлена на рис. 1.

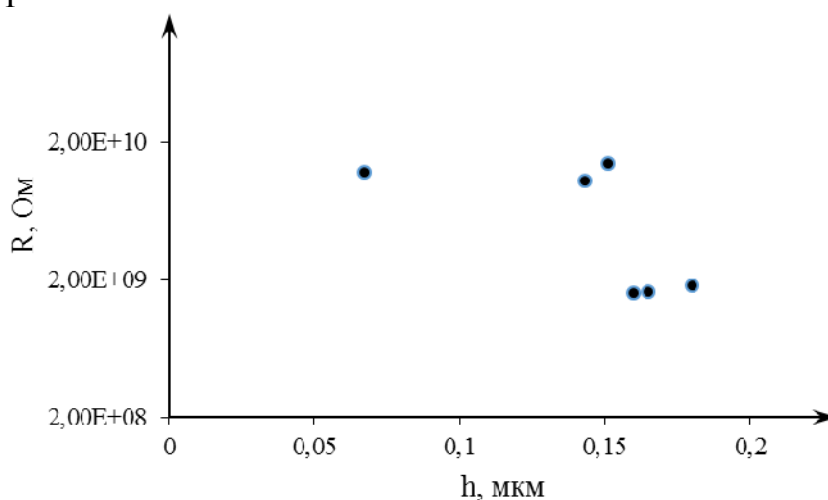


Рис. 1. Зависимость значений сопротивления пленок Co-содержащего ПАН от их толщины

Таким образом, получены тонкие пленки композитных материалов на основе Cu- и Co-содержащего ПАН, которые могут найти применение в сенсорах газа.

Работа выполнена при частичной поддержке базовой части государственного задания Минобрнауки России (проект №1509, задание № 2014/174).

## Литература

1. Semenistaya T., Plugotarenko N., Petrov V. A Monte-Carlo method for simulating drying temperature of the gas-sensing material based on polyacrylonitrile // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vols. 727-728. pp 145-149.
2. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Semenistaya T.V. Self-organization in the thin gas-sensitive Ag-containing polyacrylonitrile films // Chaotic Modeling and Simulation. – 2013. – № 4. – P. 609–614.
3. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Kalazhokov Kh.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Karamurzov B.S., Kushkhov Kh.V., Konovalenko S.P. Study of the properties of nanocomposite cobalt-containing IR-pyrolyzed polyacrylonitrile films // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2015, Vol. 51, No. 1, pp. 9–17.
4. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 804. – P. 135–140.
5. Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Королев А.Н. Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокompозитных материалов на основе полиакрилонитрила // Перспективные материалы. 2012. № 5. С. 39 – 44.

### RESEARCH OF PROPERTIES OF COPPER- AND COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE THIN FILMS

Voronova A.A., Semenistaya T.V.

Engineering-technological Academy of the Southern Federal University,  
Taganrog

*Thin films based on Cu- and Co-containing polyacrylonitrile (PAN) was fabricated by the pyrolysis method under the influence of incoherent IR-radiation under low vacuum conditions ( $h = 0,07-0,2 \mu\text{m}$ ). Electrophysical properties of the films are depended on thickness ( $R = 10^5-10^{11} \Omega$ ), their gas-sensitive characteristics ( $S = 2,4-13,7$  r. u). It is established that the temperature and time modes of IR-annealing and a modifying additive concentration influence on its selectivity and gas-sensitivity.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАДМИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Иваненко А.В., Семенистая Т.В.

Инженерно-технологическая академия  
Южного Федерального университета, Таганрог

*Получены тонкие электропроводящие пленки Cd-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) методом пиролиза под воздействием ИК-излучения при неглубоком вакууме ( $h = 0,1-0,24$  мкм). Изучены электрофизические свойства полученных пленок ( $R = 10^9-10^{12}$  Ом) в зависимости от процентного содержания модифицирующей добавки. Выявлено, что полученные пленки чувствительны к сероводороду ( $S = 0,16-0,23$  отн. ед.).*

Изучение органических полупроводников, к которым относится термообработанный полиакрилонитрил (ПАН), вызывает сейчас наибольший интерес, поскольку с исследованиями органических материалов связаны многие перспективные разработки, такие как создание OLED-дисплеев, светочувствительных материалов, в микроэлектронике, для изготовления различного типа датчиков. Главное достоинство работы с органическими полимерами – возможность целенаправленного изменения химического строения и структуры при синтезе неограниченного числа объектов для выяснения природы особых свойств органических полупроводников и для модифицирования этих свойств в желаемом направлении.

ПАН является непроводящим ток линейным синтетическим полимером акрилонитрила, под воздействием ИК-излучения становится полупроводником за счет образования полисопряжения  $\pi$ -связей основной цепи макромолекулы, что обеспечивает его проводимость [1-3].

В данной работе органический полимер используется в качестве проводящей матрицы для формирования тонких пленок Cd-содержащего ПАН и в перспективе с целью разработки чувствительного элемента сенсора сероводорода.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследований полученных пленок Cd-содержащего ПАН на примере одной. Обычно в целях модифицирования материала добавляют не более 1-3% добавки. Как показано ранее в наших исследованиях, для формирования газочувствительных материалов целесообразно использование модифицирующих добавок в количестве не более 1 масс. % [4,5]. Определены зависимости толщины полученных пленок и значений сопротивлений от процентного содержания модифицирующей добавки в плёнкообразующем растворе. Экспериментальные точки аппроксимированы прямой и экспонентой соответственно.

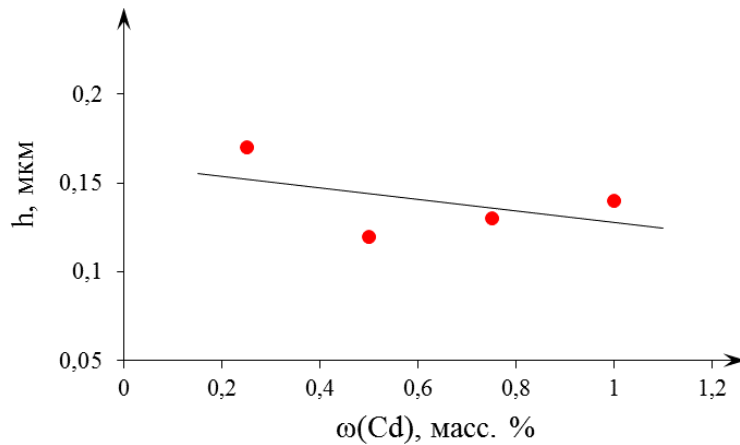


Рис. 1. Зависимость значений толщины пленки Cd-содержащего ПАН от процентного содержания модифицирующей добавки в плёнкообразующем растворе

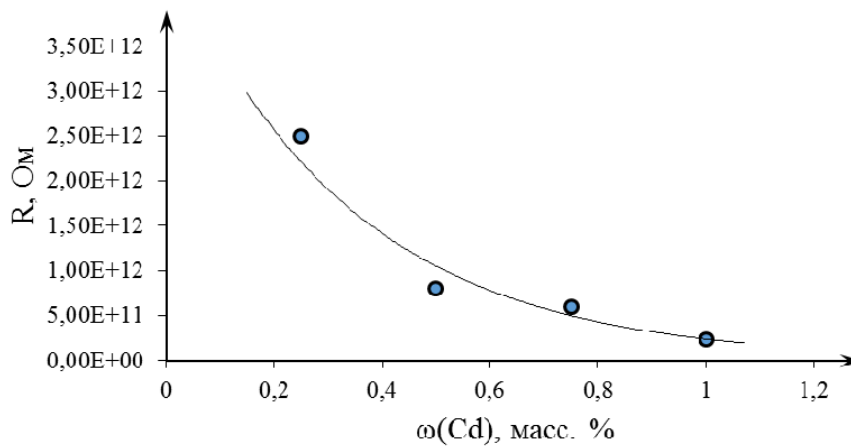


Рис. 2. Зависимость значений сопротивления пленки Cd-содержащего ПАН от процентного содержания модифицирующей добавки в плёнкообразующем растворе

При определении газочувствительных характеристик установлено, что наиболее чувствительны к сероводороду пленки с содержанием модифицирующей добавки в количестве 0,5 и 0,75 масс. %. Значения коэффициента газочувствительности составили от 0,16 до 0,23 отн. ед.

Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента чувствительности  $S$ , который рассчитывается как:

$$S = (R_0 - R_g) / R_0, \text{ при } R_0 > R_g,$$

где  $R_0$  – значение сопротивления пленки на воздухе,  $R_g$  – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Таким образом, проведены исследования зависимости толщины значений сопротивления и полученных пленок от процентного содержания модифицирующей добавки в пленкообразующем растворе. Определены газочувствительные характеристики полученных пленок Cd-содержащего ПАН.



Работа выполнена при частичной поддержке базовой части государственного задания Минобрнауки России (проект №1509, задание №2014/174).

### Литература

1. Коноваленко С.П., Бедная Т.А., Семенистая Т.В., Королев А.Н. Прогнозирование влияния технологических параметров формирования газочувствительных материалов на основе полиакрилонитрила на электросопротивление // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2013. № 1. С. 48 – 52.
2. Фалчари М.М., Семенистая Т.В., Плуготаренко Н.К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло. // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 34 – 40.
3. Семенистая Т.В., Петров В.В., Калажоков Х.Х., Калажоков З.Х., Карамурзов Б.С., Кушхов Х.В., Коноваленко С.П. Исследование свойств нанокompозитных пленок кобальтсодержащего ИК-пиролизованного полиакрилонитрила // Электронная обработка материалов. 2015. Т. 51. №1. С. 9-18.
4. Семенистая Т.В., Петров В.В., Коноваленко С.П. Моделирование электрофизических свойств и коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего полиакрилонитрила // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. № 2. Т. 66. С. 116-121.
5. Лу П., Горбатенко Ю.А., Семенистая Т.В., Воробьев Е.В., Королев А.Н. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 9. С. 5 – 12.

### RESEARCH OF PROPERTIES OF CADMIUM-CONTAINING POLYACRYLONITRILE THIN FILMS

Ivanenko A.V., Semenistaya T.V.

Engineering-technological Academy of the Southern Federal University,  
Taganrog

*Thin electroconductive films based on Cd-containing polyacrylonitrile (PAN) was fabricated by the pyrolysis method under the influence of incoherent IR-radiation under low vacuum conditions ( $h = 0,1-0,24 \mu\text{m}$ ). Electrophysical properties of the films are depended on the percentage of the modifying addition ( $R = 10^9-10^{12} \Omega$ ). It is revealed that the fabricated films are sensitive to hydrogen sulfide ( $S = 0,16-0,23 \text{ r. u}$ ).*

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ НАНОПОЛНЕННЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Аль Хауляни Я.Ф.М.,  
Пшихачев А.Г., Шомахов А.В., Бжихатлова Ф.М., Кумыков А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
shomahovalim@rambler.ru

*Исследовано влияние малых добавок нанодисперсной сажи на деформационно-прочностные характеристики композитов на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Показано, что наилучшей прочностью обладает композит с содержанием 0,27 масс. % сажи.*

Введение различных наполнителей в полимеры формирует новый комплекс свойств, связанный с формированием межфазных взаимодействий на границе раздела полимер - низкомолекулярное вещество. Это прежде всего, адсорбционные или молекулярные взаимодействия, являющиеся ответственными за адгезию на межфазной границе, физические, механические и другие свойства наполненных систем. Особенности структуры граничного слоя, характер молекулярной упаковки, молекулярная подвижность, морфология и другие свойства связаны с межфазными взаимодействиями. Наноразмерные наполнители различного химического строения и формы позволяют заметно повысить механические характеристики композита, термостойкость, теплопроводность и др. [1-6]. В связи с этим нами было исследовано влияние наночастиц сажи ДГ-100 с удельной адсорбционной поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  на морфологию и деформационно-прочностные свойства полимерных композитов на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Количество наночастиц рассчитывали по экспоненциальному закону (1) [2-4], который позволяет в области малых концентраций (до 5 масс. %) охватить больше систем, нежели при линейном расчете количества наполнителя.

$$c = 0,1e^n,$$

где  $c$  - содержание сажи в смеси, в масс. %,  $n$  - целые числа от 0 до 4 включительно,  $e$  - показатель натуральных логарифмов численно равный примерно 2,71.

Смешение композитов проводили на смесительно-валковом оборудовании с последующим прессованием при температуре  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 100 атм.

Образцы полученных композитов разрывали при комнатной температуре со скоростью растяжения  $100 \text{ мм/мин}$  на специально сконструиро-

ванной разрывной машине. Полученные зависимости напряжения от деформации приведены на рисунке 1.

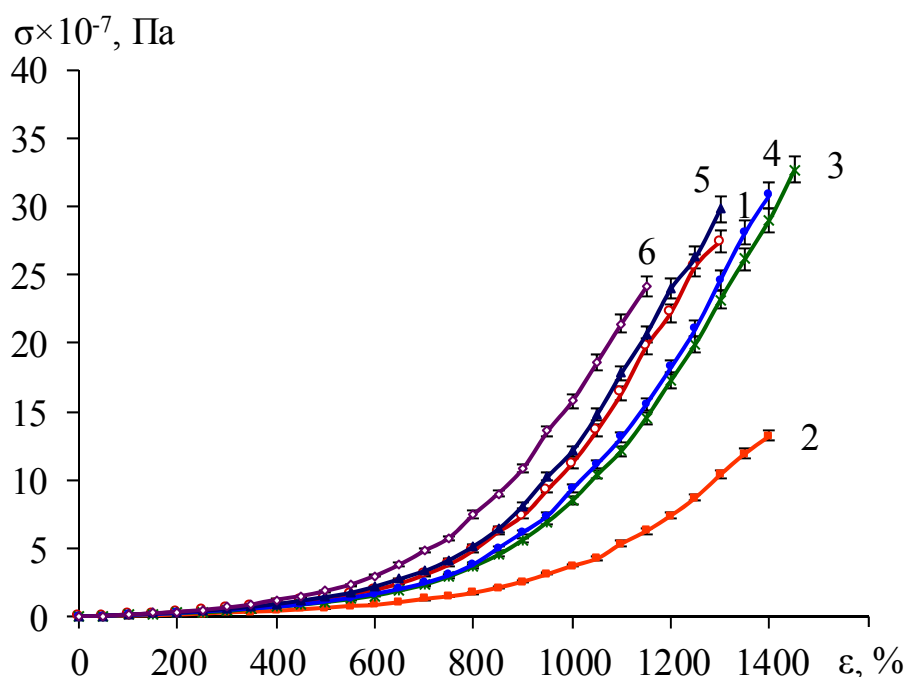


Рис. 1. Зависимости напряжения от деформации для композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП при концентрации сажи: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,27%; 4 – 0,73%; 5 – 1,99%, 6 – 5,37% по массе

Способность СКИ-3 кристаллизоваться при растяжении [4] и гибкость его макромолекул обуславливают высокие динамические и механические свойства композитов на его основе. При больших степенях растяжения (более 200%) у кристаллизующихся полимеров возникают ориентационные эффекты. В данном случае процесс кристаллизации начинается при деформации 500%- 700%, что ведет к резкому повышению напряжения (рис. 1).

Прочность при разрыве от концентрации частиц меняется нелинейно, а проходит через экстремумы. Наилучшей прочностью обладает композит с содержанием 0,27 масс. % сажи (рис. 2), что, по-видимому, связано с эффектом малых добавок, когда наночастицы заполняя поры и пустоты матрицы, приводят к ее упрочению. Как рассчитано в работе [4] объемная доля сажи в смеси при концентрации 0,27 масс. % составляет 0,047, что меньше доли свободного объема, содержащегося в любом полимере порядка 0,080-0,086 [8], следовательно, частицы сажи могут занять этот объем.

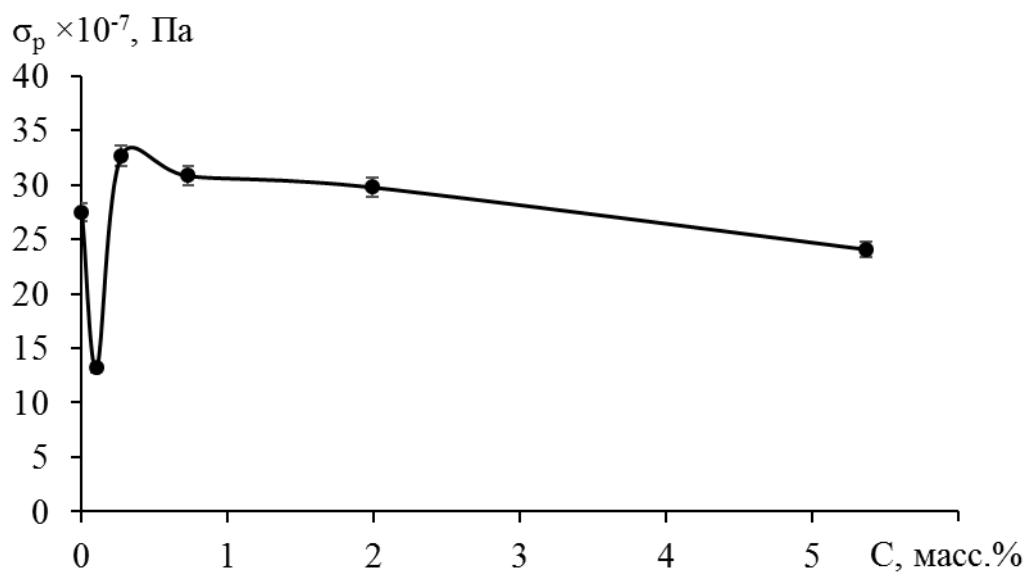


Рис. 2. Зависимость напряжения при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи

На зависимости разрывной деформации от концентрации сажи (рис. 3) максимум наблюдается при той же концентрации наполнителя. Наличие на поверхности частиц различных функциональных групп, характеризует сажу высокой адсорбционной способностью [9], благодаря чему малые добавки наночастиц формируют морфологию внутри композита, образуя коагуляционные структуры, упрочняющие полимерную композицию.

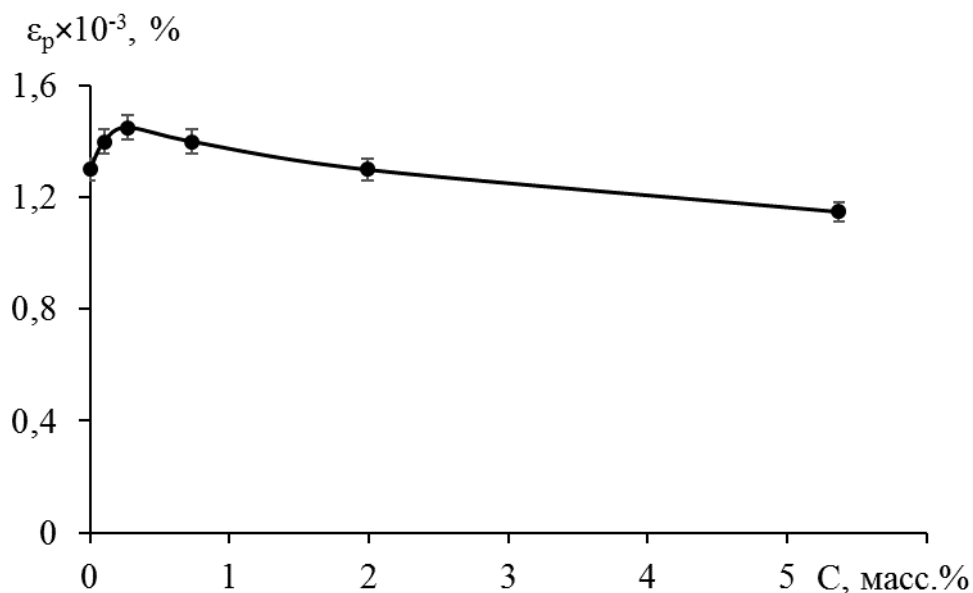


Рис. 3. Зависимость деформации при разрыве композита 95 масс. % СКИ-3 + 5 масс. % ПЭНП от концентрации частиц сажи

Дальнейшее повышение концентрации сажи приводит к тому, что сами частицы способствуют образованию дефектной структуры и понижению деформационно-прочностных характеристик.

### Выводы

Деформационно-прочностные характеристики композитов на основе СКИ-3 и ПЭНП меняются нелинейно от концентрации наночастиц. Установлено, что введение 0,27 масс. % сажи в полимерную смесь приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик, что, по видимому, связано с образованием коагуляционных структур.

Стремительный рост напряжения при деформациях выше 500% – 700%, связанно с процессом кристаллизации СКИ-3, причем наблюдается различный по глубине перегиб на зависимостях « $\sigma$ - $\epsilon$ ». Возможно частицы сажи являются инициаторами или центрами кристаллизации изопренового эластомера при растяжении.

### Литература

1. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. С-Пб: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
2. Жазаева Е.М., Пшихачев А.Г., Губжев Т.А., Каширгов А.А., Геккиева Ж.М., Тхакахов Р.Б. Поверхностные энергетические и прочностные характеристики термообработанных композитов на основе бутадиен-акрилонитрильного эластомера, модифицированного сажой // Пластические массы. М. 2012. №2. С. 42-45.
3. Пшихачев А.Г., Тхакахов Р.Б., Жазаева Е.М., Кумыков Т.С., Карамурзов Б.С., Тхакахов Э.Р. Влияние наноразмерных наполнителей на структуру и деформационно-прочностные характеристики полимерных смесей на основе СКН и ПВХ // Пластические массы. М. 2012. №4. С. 3-7.
4. Тхакахов Р.Б., Пшихачев А.Г., Барагунова Л.В., Аль-Хаулани Я.Ф.М. Упрочнение смесей полярных полимеров малыми добавками сажи и релаксационные свойства смесей // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2014, том 56, №3, С. 333-339.
5. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филлипова О.Е., Хохлов А.Р. Нанокompозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двуокиси кремния. // Высокомолекулярные соединения. 2008, Т.50, №7 С. 1242-1254.
6. Кулезнев В.Н., Суриков П.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентных смесях полимеров // Высокомолекулярные соединения. 2012. Т. 54. № 11. С. 1602.
7. Белозеров Н.В. Технология резины. М.: Химия, 1979. – 472 с.
8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. – 304 с.

9. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса, пер. с англ. под ред. К.А. Печковской. – М.: Химия, 1968. – 484 с.

THE PROPERTIES OF DESTRUCTION NANOFILLED  
COMPOSITES BASED ON CRYSTALLIZING POLYMERS

Thakahov R.B, Zhazaeva E.M, Al. Haulyani Y.F.M., Pshihachev A.G.,  
Shomakhov A.V., Bzhihatlova F. M, Kумыков A.H.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik  
shomahovalim@rambler.ru

*It was investigated the influence of small additions of nano-dispersed carbon black on the deformation-strength characteristics of composites based on synthetic isoprene rubber (SIR-3) and low density polyethylene (LDPE). It is shown that the best strength to the composite has a content of 0.27 wt. % of carbon black.*

*Keywords: polymeric composites, elastomers, small additions, strength, density.*

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА  
ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК  
ОКИСЛОВ ОЛОВА И ЛЮТЕЦИЯ С АДДИТИВОМ СУРЬМЫ  
Гуляев А.М., \*Сарач О.Б., Ванин А.А., Котов В.А., Чирков С.В.,  
Дюдьбин Г.Д.

МЭИ, Москва

\*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва

*Нанокристаллические пленки оксидов олова и лютеция получались реактивным магнетронным напылением методом составной мишени и имели высокое сопротивление. Для уменьшения сопротивления, которое при рабочих температурах (200-300 °С) находилось в интервале от 10 кОм до 10 МОм добавлялся аддитив сурьмы. Резистивные сенсоры на основе этих пленок имели экстремально высокую чувствительность к парам простых спиртов и малую к парам ряда других растворителей. Высокая чувствительность сочетается с достаточно высокой нестабильностью сопротивления на воздухе при сохранении чувствительности к реагентам.*

Вопросы формирования селективности и чувствительности резистивных газовых сенсоров к различным реагентам остаются актуальными, несмотря на многолетнюю историю открытия, совершенствования и успешного применения таких сенсоров, как для решения задачи детектирования отдельных реагентов, так и в случае использования в устройствах типа "Электронный нос".

Одним из наиболее популярных и перспективных материалов для таких сенсоров является  $\text{SnO}_{2-x}$ , который позволяет осуществлять работу при меньших, чем у других, рабочих температурах. Вопросы селективности в данном материале решаются введением аддитивов - добавок в количестве 1-3 %, в качестве которых выступают многие элементы. Согласно (1) в качестве аддитивов к этому материалу уже использовано 32 элемента таблицы Менделеева плюс следующие редкоземельные металлы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu.

Данная работа является продолжением наших исследований по использованию редкоземельных металлов в сочетании с оловом для получения пленок для газовых сенсоров (2-5). В отличие от использования их в качестве аддитивов мы ставили задачу получить пленки, содержащие сравнимые концентрации олова и редкоземельного элемента. Получение пленок проводилось методом реактивного магнетронного напыления при составе газовой смеси 90 % Ar и 10% O<sub>2</sub> (подробное описание в сообщении (3)), при котором на кольцо мишени из олова с диаметром 100 мм и шириной 30 мм накладывались 4 полоски редкоземельного элемента шириной 10 мм. Предварительные эксперименты показали, что, несмотря на целена-

правленное управление режимом испарения, получающиеся пленки при 300 К имели сопротивление от сотен МОм до десятков ГОм, что не обеспечивало необходимое сопротивление сенсоров (100кОм-10МОм) при рабочей температуре (200-300 °С). В связи с этим мы по уже ранее отработанной технологии в процессе напыления методом составной мишени вводили аддитив сурьму. Напыление проводилось на сенсорные структуры на подложки плавленого кремния с матированной поверхностью при неровностях порядка 3-5 мкм, на которые с одной стороны были нанесены встречно-штырьевые платиновые контакты, а с другой стороны нагреватель в виде змейки. Размеры пластины сенсора 5x5x0,2 мм<sup>3</sup>. Активная область сенсора 2x2 мм<sup>2</sup>. Сопротивление платинового нагревателя лежало в интервале 25-75 Ом. После напыления сенсоры нагревались на воздухе до 350 °С и выдерживались в течение 30 мин. Их сопротивление контролировалось с помощью прижимных платиновых контактов.

Для отдельных образцов полученных пленок исследовался состав с помощью энергодисперсионной рентгеновской установки EDAX. На рис. 1 приведена рентгенограмма для одного из образцов, а в таблице 1 приведен их состав.

Как следует из рисунка 1 и таблицы 1 пленки содержат приблизительно в 1,3 раза больше олова, чем лутеция. Высокое содержание кислорода и кремния и наличие платины определяется составом кварцевой подложки и конструкцией сенсора.

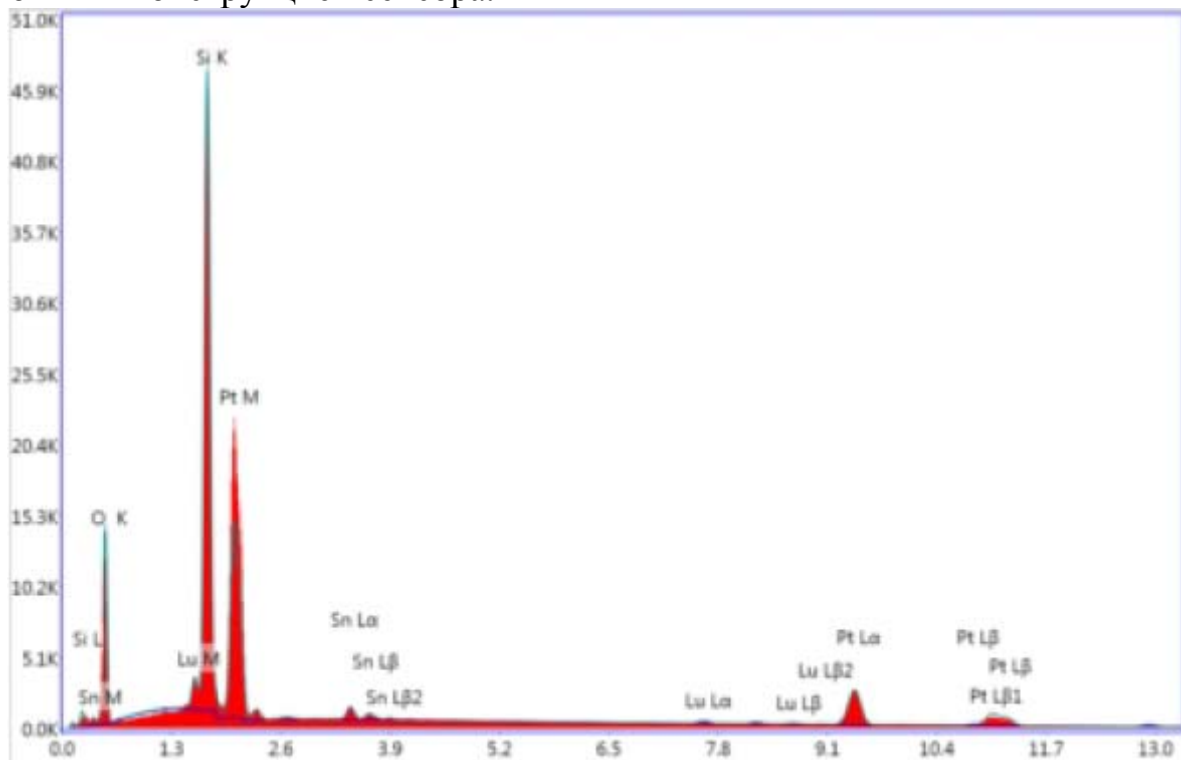


Рис. 1. Рентгенограмма пленки (Sn/Lu)O/Sb



Таблица 1.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int. Error
O K	25.1	60	488	0
Si K	21.46	29.23	2292.5	0
Sn L	2.06	0.66	55.2	0.08
Lu L	1.6	0.35	20.3	0.23
Pt L	49.78	9.76	280	0.02

Задачей на данном этапе было исследование чувствительности сенсоров к ряду растворителей, в который входили спирты (метилловый, этиловый, изопропиловый, пропанол, бутанол, сложный спирт диэтиленгликоль а также: ацетон, бензол, хлороформ, толуол.

Измерения проводились в объеме колпака 3,8 литра, введением реагентов хроматографическими шприцами объемом 1 и 10 мкл. Питание нагревателя и фиксация сопротивления сенсоров осуществлялось на разработанной установке. Одновременно исследовалось 6 сенсоров. Рабочая температура сенсоров определялась по мощности нагрева, которая градуировалась с использованием двух стандартных платиновых нагревателей, нанесенных на противоположные стороны пластины. Один из них был использован в качестве термосопротивления при предварительном нагреве внешним нагревателем с контролем температуры.

Интервал рабочих температур сенсоров составлял 200 - 300 °С.

Относительная чувствительность сенсоров определялась согласно выражению  $S = (R_0 - R) / R_0$ , где  $R_0$  - начальное сопротивление сенсора до введения реагента,  $R$  - минимум сопротивления после введения реагента. Абсолютная чувствительность вычислялась делением относительной чувствительности на дозу, величина которой находилась на основе значений плотности и молекулярного веса реагентов при 300 К и значения давления  $1,01 \cdot 10^5$  Па.

На рис. 3 приводятся результаты измерения абсолютной чувствительности для вышеуказанных реагентов при рабочей температуре 300 °С для трех сенсоров при введении дозы для спиртов и толуола 0,2 мкл и варьировании дозы для остальных реагентов от 5 до 10 мкл. При этом в случае спиртов относительная чувствительность доходила до 80-95 % , что приводило к заведомо заниженным значением чувствительности в силу насыщения.

Как следует из рисунка, сенсоры данного состава обладают весьма высокой чувствительностью к простым спиртам, которая в десятки раз превышает чувствительность к ацетону, бензолу, хлороформу (0,8-1,5 %/10 ppm). В тоже время чувствительность к сложному спирту-диэтиленгликолю не обнаружена в пределах 0,5 %/10ppm.

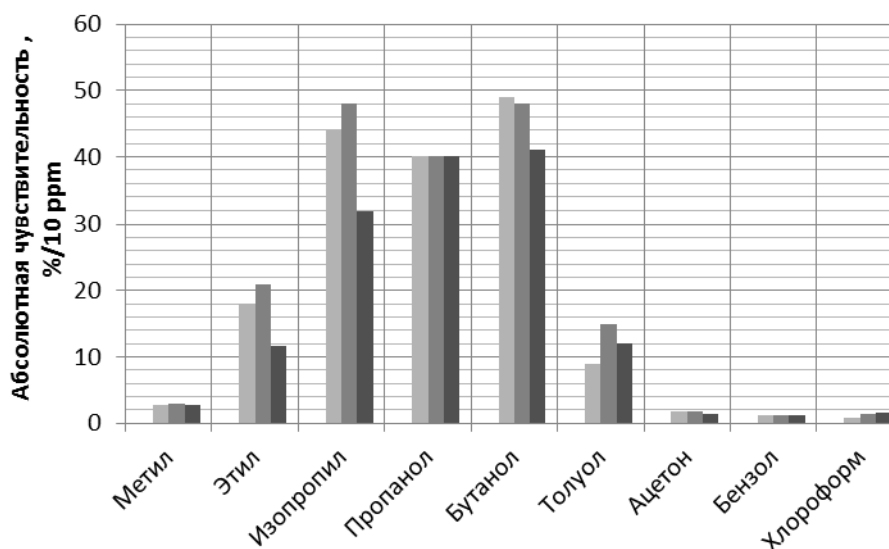


Рис. 3 Абсолютная чувствительность трех сенсоров к реагентам при рабочей температуре 300 °С

На рис.4 приведена температурная зависимость абсолютной чувствительности к бутилу и этилу для трех сенсоров при трех рабочих температурах 200, 250, 300 °С. Для всех сенсоров наблюдается повышение чувствительности с повышением рабочей температуры. Максимальная температура ограничена использованной температурой отжига и надежной работой нагревателя.

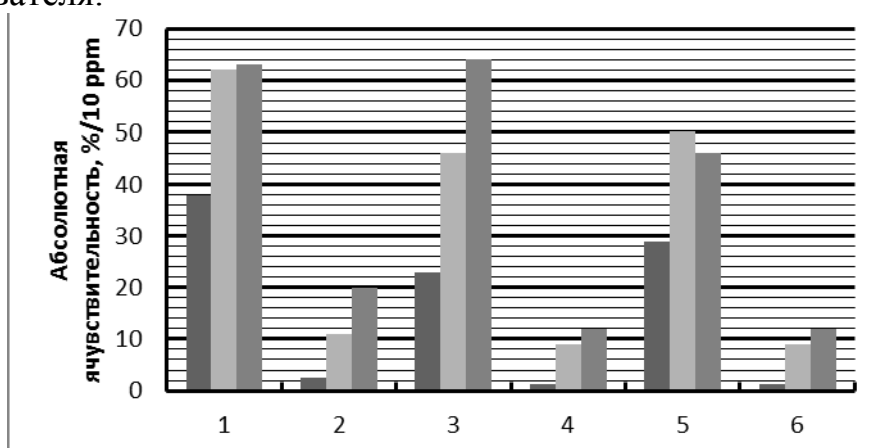
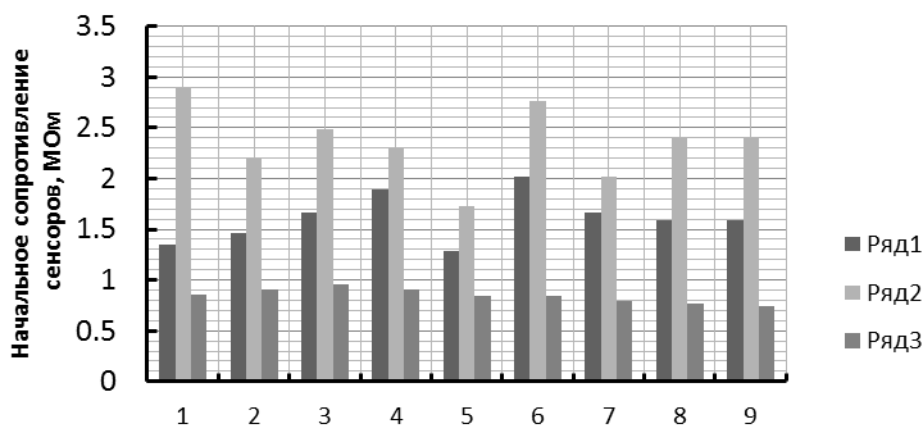


Рис. 4 Температурная зависимость абсолютной чувствительности трех сенсоров к двум реагентам. 1;3;5 - бутанол; 2;4;6 этанол. В каждом ряда температура 200; 250; 300 °С

На рис.5 приведены начальные сопротивления сенсоров при последовательных измерениях реагентов при интенсивной смене атмосферы в области открытого колпака в течение не менее 5 мин.

Как следует из рисунка 5, наблюдается большая невоспроизводимость в значениях сопротивлений, что является особенностью данного материала.



Номера сенсоров соответствуют реагентам рис.3  
Ряды соответствуют трем сенсорам.

Рис. 5 Вариации начального сопротивления сенсоров в процессе измерения чувствительности к реагентам, представленным на рис. 3

Кроме того сопротивление сенсоров меняется до полутора-двух раз при закрывании колпака. Это говорит с одной стороны о высокой чувствительности сенсоров к не контролируемым вариациям состава атмосферы, что вызывает сложности их применения. При этом чувствительность к спиртовым реагента сохраняется в пределах 5-10 % при вариации начального сопротивления. Более точные измерения чувствительности были проведены в шкафу объемом 490 литров, где доза 1 мкл для изопропила в кварцевом колпаке равная 82 ppm превращается 0,63 ppm. При рабочей температуре 300 °C относительная чувствительность равнялась 0,39, что соответствует абсолютной чувствительности 62 %/1 ppm.

Природа столь высокой чувствительности указанного материала в сенсорных структурах требует выяснения. Известно, что лютеций является хорошим катализатором. Наши исследование структуры поверхности сенсоров с помощью сканирующего силового микроскопа показали, что размеры кристаллитов лежат в интервале от 10 до 100 нм. При толщине пленок порядка 100 нм поликристаллическая пленка имеет при вышеуказанном составе сложную кристаллографическую структуру.

Известно, что процессы окисления спиртов на поверхности сенсоров могут идти по реакциям дегидрирования и дегидратации с образованием ацетальдегида и этилена, в которых существенную роль играет ОН.

В тоже время сложные спирты, содержащие также эту группу, показывают полное отсутствие взаимодействия.

Еще одним интересным фактом является значительно более слабая реакция спиртов с материалом, содержащим редкоземельный гадолиний (2).

Вопрос целесообразности рассматриваемого материала в газовых сенсорах требует дальнейшей проработки в силу сочетания высокой избирательности и чувствительности и значительной нестабильности в атмосферных условиях.

**Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ №14-0700311**  
Разработка "Электронного носа" на основе нанокристаллических компози-  
тов окислов олова и редкоземельных металлов.

### Литература

1. Химическая модификация нанокристаллического оксида олова для га-  
зовых сенсоров В.В.Криветский, М.Н. Румянцева, А.М.Гаськов // Успе-  
хи химии. 2013. 82 (10) С. 917-941
2. Исследование влияния ультрафиолетового излучения на свойства газо-  
вых сенсоров на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub>-X с аддитивами Gd, Sm и  
каталитическим покрытием Pt / Сергеев Е.В., Рамазанов Г.А., Са-  
рач О.Б., Ле Ван Ван, Мощнев И.С., Гуляев А.М. // Материалы междуна-  
родного научно-методического семинара "Флуктуационные и деградаци-  
онные процессы в полупроводниковых приборах". М. 2011. С. 201-206
3. Изготовление и исследование газовых сенсоров на основе тонких компо-  
зитов оксидов Sn и Lu, легированных Sb/ Гуляев А.М., Сарач О.Б., Вар-  
лашев И.Б., Митасов П.В. Дюдьбин Г.Д. Чирков С.В. // Материалы меж-  
дународного научно-методического семинара "Флуктуационные и де-  
градационные процессы в полупроводниковых приборах". М. 2013. С.  
237-232
4. Газовые сенсоры на основе композитов окислов олова и лютеция / Гуля-  
ев А.М., Сарач О.Б., Чирков С.В., Дюдьбин Г.Д. // Материалы междуна-  
родного научно-методического семинара "Флуктуационные и деграда-  
ционные процессы в полупроводниковых приборах". М. 2014. С. 160-166
5. A.M. Guljaev, O.B. Sarach, A.A. Vanin, M.A. Slepneva "The Electronic No-  
se" on the base of nanocrystalline films of tin and rare earth oxides. SPITSE  
2014 Simposium Spitse Anable spitse. Sensors Ilmenau 06.2014 N 64

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА С ПРИПОЯМИ

Ахмедханова Н.А., Кармокова Р.Ю., Нагоев Б.Н., Мискарова А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе описано межфазное взаимодействие теллурида свинца с высокотемпературным припоем и исследована зависимость краевого угла смачивания PbTe низкотемпературными припоями от температуры.*

Создания новых приборов и использование в них подходящих конструкционных материалов зачастую связано с получением материалов, обладающих определенными свойствами, и последующим исследованием их межфазного взаимодействия в многокомпонентных системах [1]. Теллурид свинца PbTe широко используется как материал для ИК-оптоэлектроники и термоэлектропреобразователей [2,3].

Для исследования межфазного взаимодействия теллурида свинца с припоями в качестве легкоплавких припоев использовалось несколько видов сплавов на основе ПОС 60 и в качестве высокотемпературного припоя была исследована система медь-алюминий-теллурид свинца типа «сэндвича».

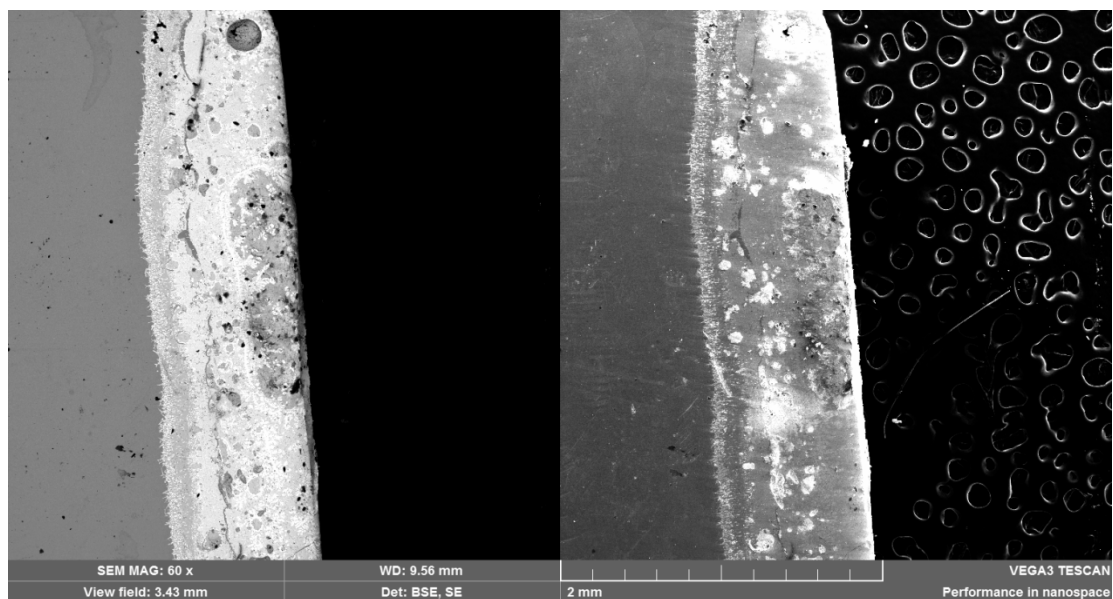
Спекание образцов типа «сэндвича» проводилось на вакуумной установке для исследования смачивания материалов «ГОНАКА-1» в среде аргона, температура эксперимента составляла 800°C. Для «сэндвичей» использовались поликристаллический синтезированный теллурид свинца, алюминиевая фольга и медь особой чистоты.

Перед загрузкой в вакуумную камеру поверхность используемых материалов подвергалась травлению, с целью удаления окисных пленок. Алюминий травился в 20%-ном растворе NaOH в течение 30 секунд, медь - в 4%-ном растворе азотной кислоты HNO<sub>3</sub>, затем следы травителей промывались спиртом. Полученный образец далее подвергался шлифовке и полировке абразивными порошками и пастами на основе оксида алюминия.

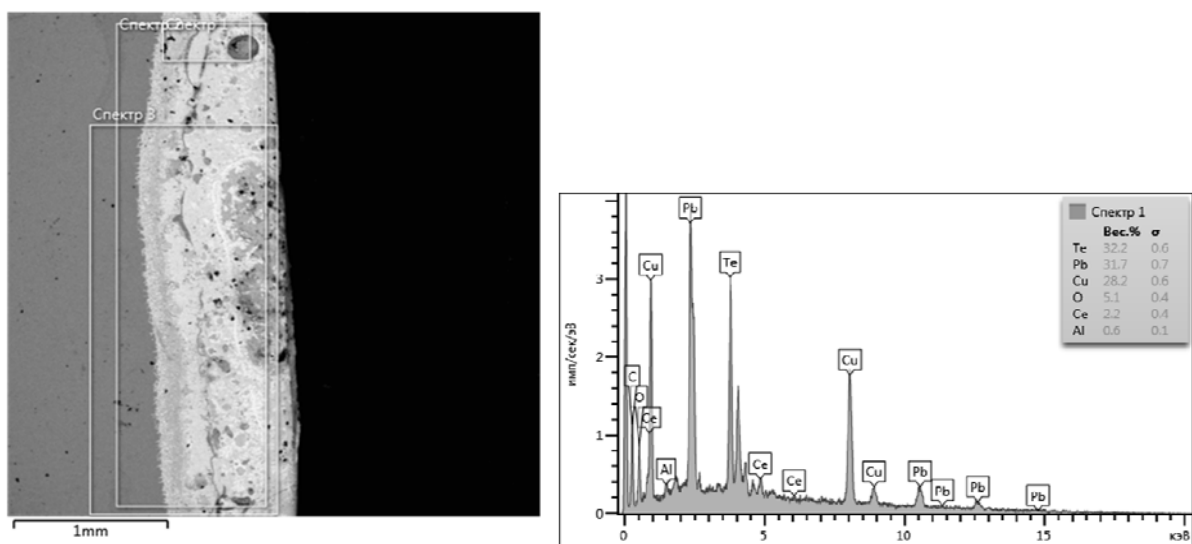
Исследование полученного образца проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SEM центра коллективного пользования КБГУ. Было проведено исследование поверхности и получены снимки в режиме рельефа, а также в режиме фазового контраста (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что спекание прошло равномерно вдоль всей границы раздела.

Электронный микроскоп оснащен приставкой, позволяющей проводить качественный и количественный анализ поверхности как на участке, т.к. и в отдельной точке образца (рис. 2).



(а) (б)  
Рис. 1. Фотография поверхности образца в режиме рельефа (а) и фазового контраста (б)



(а) (б)  
Рис. 2. Микрофотография образца с выделенными спектрами (а) и спектр 1 (б)

Из полученных спектров видно, что на выделенных участках присутствуют такие элементы, как Pb, Te, Cu, Al, O, Ce. Первые четыре соответствуют соединению PbTe, алюминию и меди которые использовались для получения «сэндвича», кислород, т.к. образуются оксиды на поверхностях используемых материалов, церий – поляриту, которым ведется финишная полировка образца.

На рис. 3 представлены микрофотография границы сплавления (а), поперек которой был получен спектр прилегающих областей (б). Из спектра четко видна граница сплавления, красная линия соответствует меди,

слева на спектре видно, что ей соотносится самое большое значение интенсивности, после перехода границы это значение резко падает. И наоборот, слева на спектре значения для свинца – желтая линия и теллура – зеленая линия минимальны, а после границы сплавления - резко повышаются.

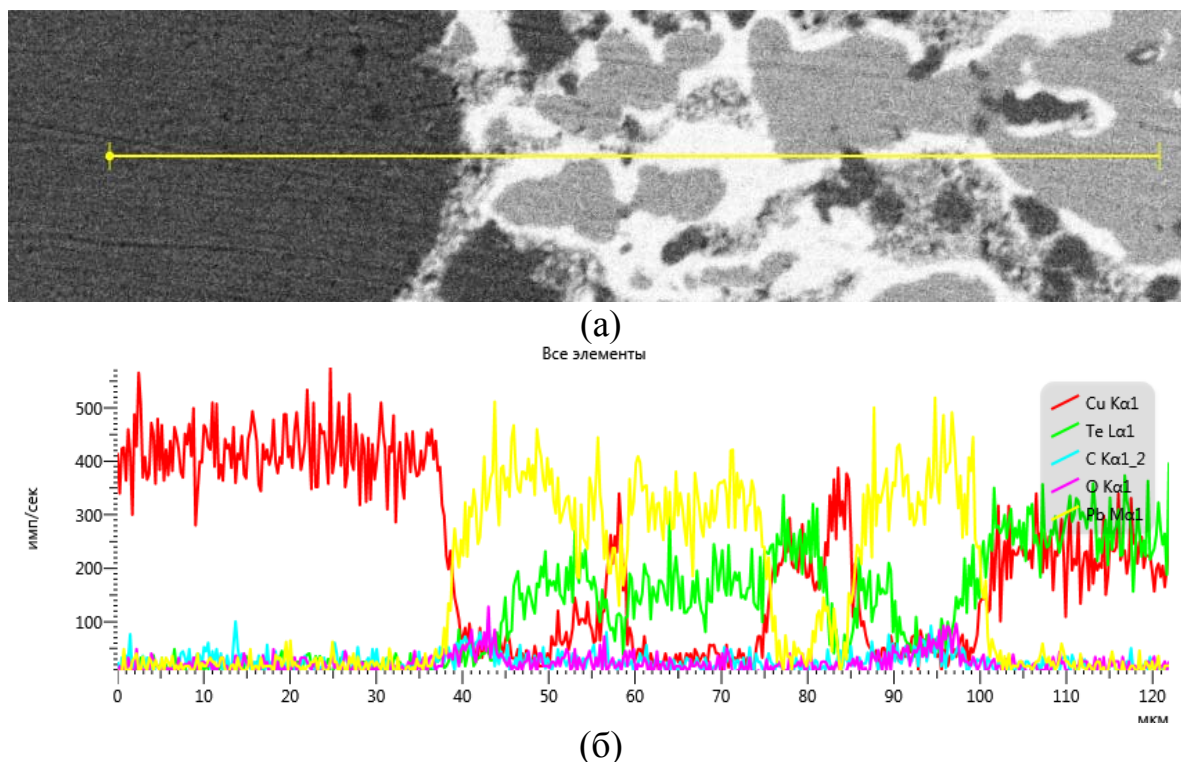


Рис. 3. Микрофотография образца (а) с выделенной линией и с соответствующим ей спектром

В качестве низкотемпературных припоев использовались свинцово-оловянный припой ПОС60 с добавлением к нему In и Вi в различных концентрациях. Таким образом, было получено шесть сплавов: три с добавлением в ПОС60 висмута с концентрацией 1, 3, и 5% по массе, и три с добавлением индия – 5, 10, 20% по массе.

Выбор добавок к ПОСу обусловлен тем, что индий – мягкий металл, с высокой теплопроводностью (86 Вт/мК), хорошо смачивает большинство поверхностей и не меняет своих свойств при термоциклировании, добавление в эвтектический оловянно-свинцовый припой висмута, улучшает смачивающую способность припоя. [40]

Вместо теллурида свинца припой высаживались на никель, т.к. для производства термоэлектрических модулей поверхность теллурида свинца покрывают пленкой никеля [4]. На рис. 4. представлена зависимость краевого угла смачивания припоев на основе ПОС60 с добавлением Вi в различных концентрациях с никелем от температуры. Из него видно, что в целом с добавлением висмута краевой угол смачивания уменьшается. Например, при температуре 395 °С для ПОСа угол составляет 93°, т.е. смачивание еще не наблюдается, для припоя с добавлением 1 процента висмута -

62°, при добавлении 3% висмута - 57°, а при 5 % - 65°, т.е. при данной температуре наблюдается смачивание для всех трех припоев.

Смачивание наблюдается для ПОСа после достижения температуры равной 400 °С, для припоя с добавлением 1% висмута при 300 °С, для припоя с 3 % висмута приблизительно при 275 °С, а при 5% - 335.

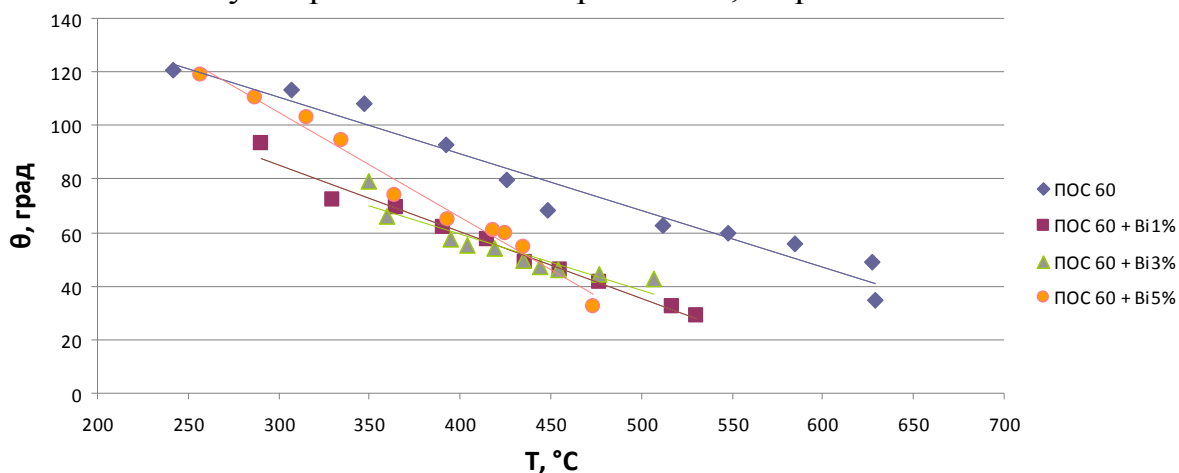


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания припоев на основе ПОС60 с добавлением Bi в различных концентрациях никелем от температуры

На рис. 5 представлена зависимость краевого угла смачивания припоев на основе ПОС60 с добавлением In в различных концентрациях с никелем от температуры. Из него видно, что в целом с добавлением индия краевой угол смачивания увеличивается. Например, при температуре 400 °С для ПОСа угол составляет 94°, т.е. смачивание еще не наблюдается, для припоя с добавлением 5 процента индия - 106°, при добавлении 10% индия - 103°, а при 20% - 95°, т.е. при данной температуре также смачивания представленными припоями не наблюдается.

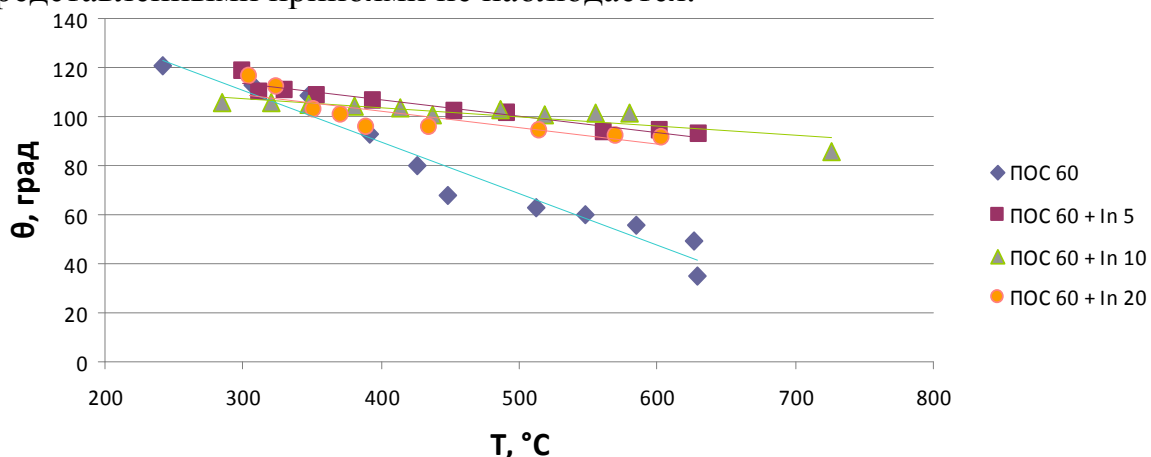


Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания припоев на основе ПОС60 с добавлением In в различных концентрациях никелем от температуры

Как отмечалось выше смачивание поверхности ПОСом наблюдается выше температуры 400 °С, а для припоев после достижения температуры выше 600 °С. Дальнейшие измерения краевого угла смачивание, выше 600



°С, затруднялись тем, что блок питания нагревательного устройства печи является трехступенчатым. Диапазон температур свыше 600 °С обеспечивается третьей ступенькой, и при переходе на нее наблюдается резкое повышение температуры за незначительный промежуток времени, который недостаточен для установления термодинамического равновесия капли, а следовательно и для ее фотографирования. Следует отметить, что смачивание полученными припоями наблюдается при температуре свыше 720 °С, когда происходит полное растекание капли на подложке.

### Литература

1. Вяткин Г. П., Ширяева Н. И., Герасимов. Адгезия расплавов и пайка материалов. Вып. 24. Киев: Наукова думка, 1990г.
2. Ю. И. Равич, Б.А. Ефимова, И. А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. Под ред. Л.Б. Стельбанса. М.: Наука. 1968.
3. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Монография / Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ. – 2011. – 232 с.
4. Патент 2195049 Российская Федерация, H01L21/50, H01L35/34. Способ изготовления термоэлектрических модуле / Прилепо Ю.П.; Кичкайло А.А. № 2001119079/28, заявл. 11.07.2001, опубл. 20.12.2002.

### INTERPHASE INTERACTION PLUMBUM TELLURIDE WITH THE SOLDERS

Ahmedhanova N.A., Karmokova R.Ju., Nagoev B.N., Miskarova A.G.

Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik

*In article describe interphase interaction plumbum telluride high-temperature solder and research dependence corner wetting PbTe with low-temperature solders from temperature.*

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe

Кармоков М.Х. , Нагоев Б.Н., Мискарова А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе описано получение пленок PbTe методом взрывного напыления и их исследование оптических и электрических свойств.*

Известно, что теллурид свинца (PbTe) по многим параметрам отличается от других материалов, что приводит к расширению спектров его применения [1-3]. Однако особенностью фазовой диаграммы состояния данного соединения является сложности в приготовлении материалов, близких по составу к стехиометрии. Существующие к настоящему времени методы кристаллизации из расплава не могут обеспечивать постоянство состава жидкой фазы. Это приводит к получению кристаллов, характеризующихся неоднородностью свойств, заметным отклонением от стехиометрии. Поэтому разработка надежных методов синтеза качественных тонких пленок теллурида свинца, который до настоящего времени остается основным материалом современной микроэлектроники, является актуальным.

Получения пленок теллурида свинца производилось на вакуумной установке «ГОНАКА - 1», предназначенной для получения тонких (микро- и нанотолщин) одинарных и многослойных пленок полупроводников, металлов, оксидов сложных диэлектриков и других композитов.

Напыление производилось на стекла марки К208 в вакуумной камере при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. методом термического распыления с импульсным нагревом. Стекла помещались на подложкодержатель, который устанавливался в непосредственной близости от нагревательного элемента. Через тоководы на нагревательный элемент подавался ток  $20 \div 25$  А от источника тока, температура распыления составляла  $650 - 700$  °С. Для того чтобы получить пленки различной толщины, в ходе процесса напыления камера вскрывалась через байпасную линию и снималось по одному образцу с подложкодержателя, затем повторно проводился процесс напыления. Таким образом, было получено четыре образца с различными толщинами пленок. Измерение толщины полученных образцов пленок проводилось на микроинтерферометре Линника МИИ-4, результаты измерения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Толщина пленки теллурида свинца для образцов №1-4

№ образца	1	2	3	4
h, мкм ( $\pm 0,005$ )	0,448	0,523	0,618	0,692

Для всех полученных образцов в дальнейшем предполагалось исследование методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии для подтверждения стехиометрии осажденных пленок, а также определение их электропроводности и коэффициентов отражения и пропускания, для исследования электрических и оптических свойств. Но в связи с техническими возможностями используемого оборудования некоторые виды анализа были проведены только для образцов 3 и 4.

Рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 [3] и на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SEM [4] центра коллективного пользования КБГУ.

Результаты рентгенофазового анализа показали наличие соединения РbТе в обоих образцах. Такие параметры как плотность и постоянная решетки также хорошо совпадают с табличными значениями для РbТе.

Из результатов сканирующей электронной микроскопии, представленных на рис. 1 видно, что свинец и теллур, равномерно расположены по поверхности исследуемых образцов и их весовые проценты почти имеют одинаковые значения как для образца 3, так и для образца 4. Таким образом, можно сделать вывод, полученные пленки стехиометричны по составу на все поверхности образцов.

С помощью четырёхзондового метода была определена, электропроводность полученных пленок. В ходе измерений снималась зависимость разности потенциалов между 2-м и 3-м электродами  $U_{23}$  от подаваемого тока на 1-й и 4-й электроды  $I_{14}$ , затем по формуле 1 определялось удельное сопротивление, а из него и электропроводность пленок.

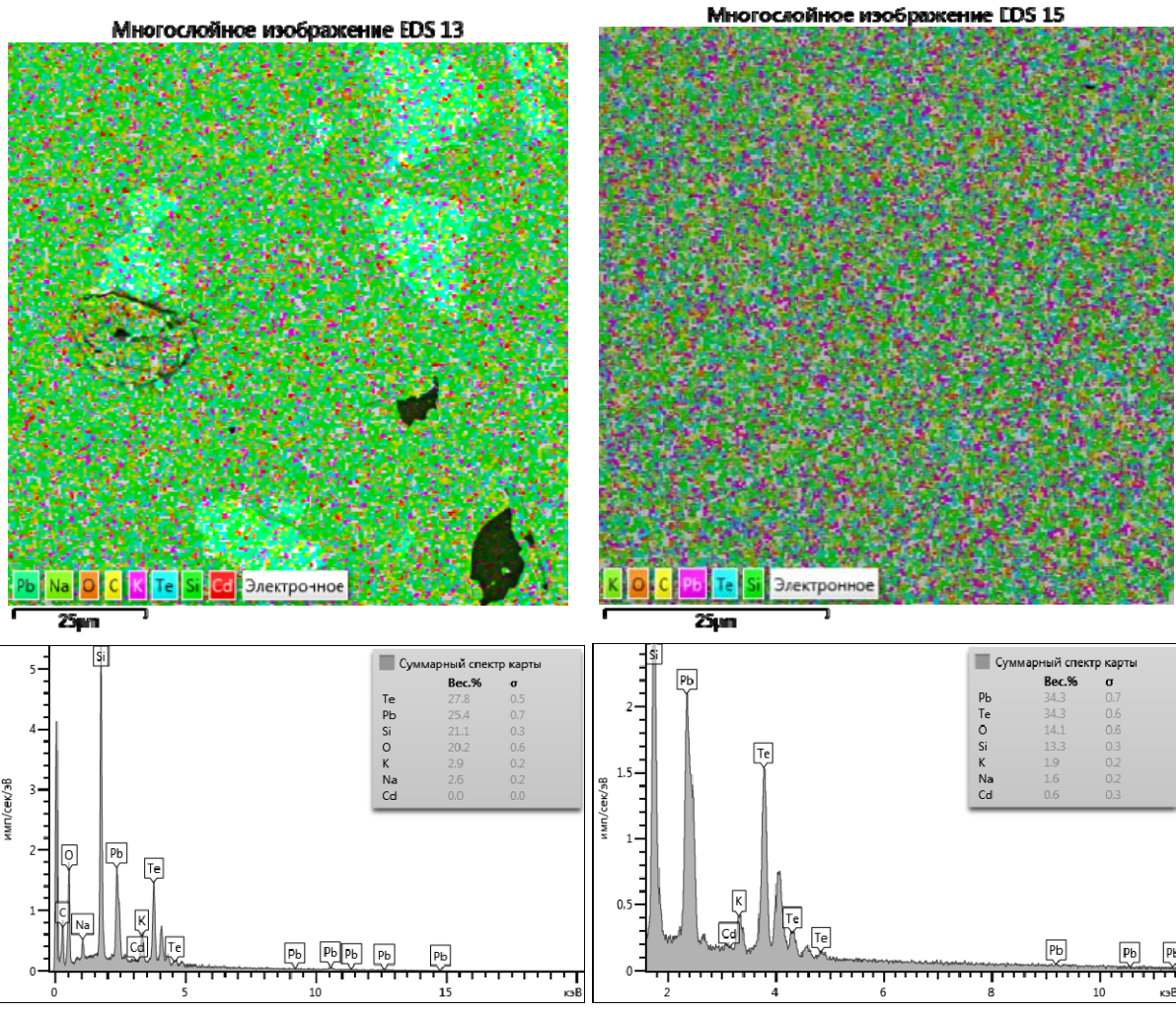
$$\rho = 2\pi s \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (1)$$

Для образца 3 и 4 значение электропроводности пленок РbТе составило 108 и 106 Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> соответственно.

Измерение коэффициента отражения проводилось по абсолютному методу на фотометре отражения ФО-1.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента отражения пленки РbТе от длины волны. Из этих зависимостей видно, что максимальное значение коэффициента отражения достигается на всех образцах при одной длине волны равной 582 нм. При других длинах волн для образца с большей толщиной пленки  $h=0,692$  мкм значения коэффициента отражения выше, чем для образца с меньшей толщиной пленки. Например, при 400 мкм значения коэффициента отражения для образцов 3 и 4 составляет 35 и 40 % соответственно. После наблюдаемого максимума, например, при длине волны равной 750 мкм – 22 и 38 % соответственно.

Измерение коэффициента пропускания проводилось на спектрофотометре СФ-26 в области спектра от 360 до 1080 нм.



(а) (б)  
 Рис. 1. Изображения и спектры поверхности образцов 3 (а) и 4 (б) с пленкой PbTe

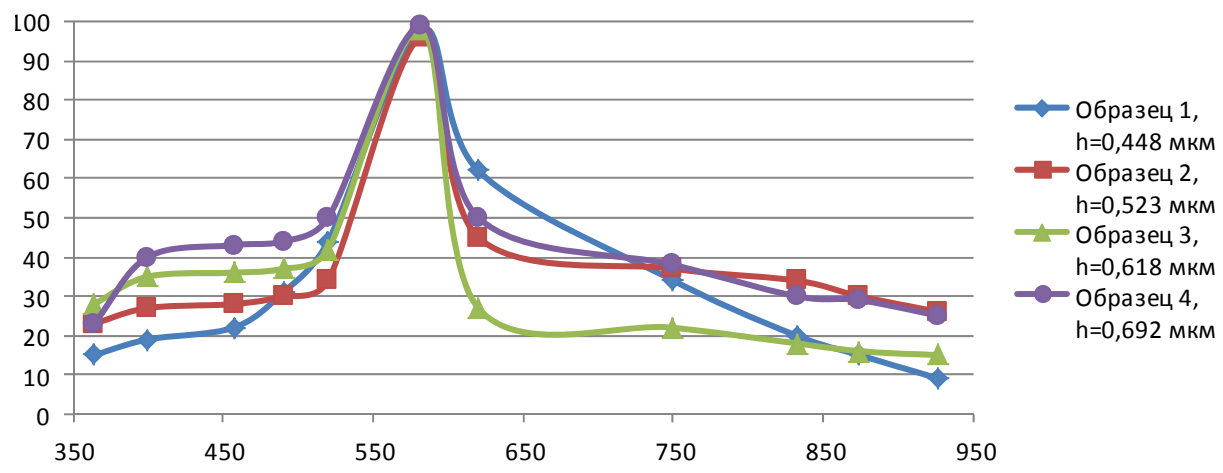


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения пленки PbTe от длины волны для образцов 1-4

На рис. 3 представлены рассчитанные по измеренным спектрам коэффициенты поглощения в координатах Тауца, откуда по общепринятой методике определены значения оптической запрещенной зоны для пленок РbТе. Для образцов 3 и 4 она составила 0,35 и 0,37 эВ соответственно.

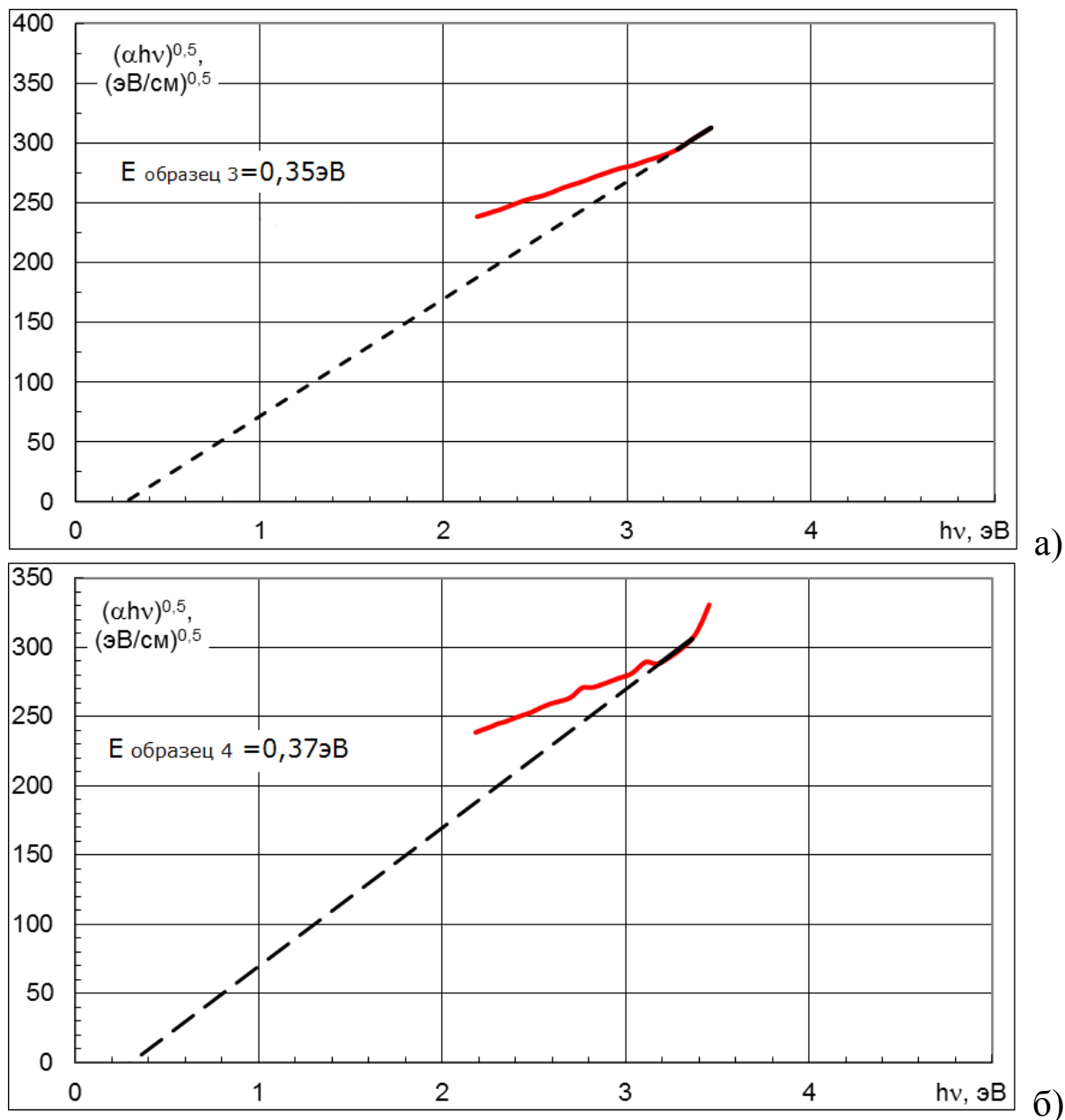


Рис. 3. Коэффициенты поглощения в координатах Тауца пленок РbТе: а – образец 3,  $h=0,618$  мкм, б – образец 4,  $h=0,692$  мкм

### Литература

1. Новый метод выращивания тонких пленок твердых растворов  $A_{IV}B_{VI}$  / В.Н. Васильков и др.//Неорган, материалы. 2001. - Т. 31, № 1.-С. 26-29.

2. Фоточувствительные поликристаллические пленки компенсированного теллурида свинца  $PbTe:C1,Teex$  / И.Б. Захарова и др. // Физика и техника полупроводников. 1994. - Т. 28, № 10. - С. 1802-1807.
3. Равич Ю. Р., Ефимова Б. А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенам свинца  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ . М: "Наука". 1968;
4. Дифрактометр рентгеновский ДРОН–6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб.: Научно–производственное предприятие Буревестник, 2002. – 56с.;
5. Сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 SEM. Руководство по эксплуатации. TESCAN. Брно, Чехия. 2010 – 53с.

OPTICAL AND ELECTRIC PROPERTIES  
OF FILMS OF SOLID SOLUTIONS  $PbTe$

Karmokova R.Ju., Karmokov M.H., Nageev B.N., Miskarova A.G.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*In work receiving layers of  $PbTe$  by method of an explosive dusting and research of optical and electric properties of the received layers.*

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ  
РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ С КАВИТАЦИОННЫМИ ПУЗЫРКАМИ

Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Ахмедханова Н.А., Кармоков М.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе исследовано перераспределение примесей, содержащихся в алюминии, в результате акустического воздействия на его расплав. Проведен численный расчет изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  пузырьков для оценки возможности образования слоя новой фазы на внутренней поверхности пузырьков, включающей все атомы примеси в алюминии. Расчеты показали, что изменение свободной энергии Гиббса, для всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27-0.35 мкм.*

В настоящее время в цветной металлургии, в частности металлургии алюминия, применяется флюсовая обработка жидких металлов. В целом флюсы, используемые для алюминия, можно разделить на основные группы: покровные и рафинирующие. Покровные флюсы предотвращают окисление алюминия и снижают его содержание в шлаке. Рафинирующие флюсы используются для очистки жидкого алюминия от различного рода примесей, в основном от неметаллических включений и щелочных и щелочноземельных металлов [1,2]. Дополнительное шлакообразование происходит также во время интенсивного перемешивания расплава с флюсом, т.к. жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха. Таким образом, разработка способов равномерного распределения флюса по объему расплава, а также способов очистки алюминия, являются важной задачей.

Альтернативным может являться способ акустического воздействия на расплав, так как перемешивание жидкого алюминия с флюсом обеспечивается перемещением излучателя по всему его объему. Также при акустическом воздействии в расплаве образуются дополнительные центры адсорбции примеси – кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси [3].

В настоящей работе расплав алюминия подвергался акустическому воздействию частотой 5 и 15 кГц в течение 2 мин. В качестве флюса в алюминии добавлялся калий хлористый (КСl) марки ЧДА в количестве 2 мас.%. Температура эксперимента составляла 780–800°C. Полученные таким образом образцы подвергались шлифовке и полировке абразивами на основе оксида алюминия и окислов редкоземельных элементов и травлению в течение 2 мин в 2%-ном водном растворе плавиковой кислоты.

Исследование микроструктуры полученных шлифов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микро-

скопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ локальных участков образца производился с помощью системы микронзондового анализа Bruker Quantax 200 (Германия), обеспечивающего количественный анализ от бора до урана. Диаметр зондирующего пучка для микроскопа Hitachi S-570 составлял ~ 1 мкм. В случае характерного размера фаз менее 5 мкм, точность определения состава фазы повышалась поиском наибольшего зерна по площади шлифа, а также статистически (многократным измерением для одной и той же фазы).

Для каждого образца производилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производился методом фундаментальных параметров. Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической системе Менделеева, а также от чувствительности приставки и колеблется от 0.5 масс.% для легких элементов до 0.3 масс.% для тяжелых. Обнаружение меньших количеств элементов методом МРСА является ненадежным. Стандартное время накопления спектра составляло 60 с. Для определения малых количеств элементов время накопления увеличивалось до 300 с.

На рис. 1 представлена микрофотография образца после акустического воздействия с частотой 5 кГц. Темные участки на микрофотографиях соответствуют кавитационным пузырькам. Определение состава проводилось в отдельных отмеченных точках, т.е. непосредственно в области пузырьков, на их периферии и местах свободных от пузырьков. В таблице 1 приведены результаты исследования элементного состава. Из нее видно, что в областях, соответствующих кавитационным пузырькам, содержание алюминия снижается и появляются элементы, такие как натрий, кремний, фосфор, сера, хлор, калий и кальций. Это можно объяснить тем, что примеси содержащиеся в алюминии под действием сил поверхностного натяжения сегрегируют на внутреннюю сферическую поверхность кавитационных пузырьков микронных размеров. Тем более величины этих сил под искривленной поверхностью с положительной кривизной увеличиваются.

В области соответствующей кавитационному пузырьку (1-1P4) наблюдается наибольшее скопление примесей Na, Si, S, Cl, K, Ca. Очевидно, что калий и хлор соответствуют добавленному флюсу, присутствие фтора и фосфора в результатах анализа связано с остатками следов травителя использованного при подготовке поверхности образцов к исследованиям, высокое содержание кислорода можно объяснить образованием окисла алюминия на поверхности шлифа, а другие примеси вытягиваются из расплава за счет сегрегации.

Аналогичная картина наблюдается и на поверхности алюминия с акустическим воздействием частотой 15 кГц (рис. 2). Как видно из таблицы 2 в точке 1-1P4, которая соответствует кавитационному пузырьку, также идет скапление примеси.



Как и в предыдущем случае из таблицы 2 видно, что наибольшее скопление примеси происходят в области кавитационного пузырька. Если не учитывать содержание на поверхности кислорода, фтора и фосфора, то в результате акустических воздействий, алюминий очищается до предела чувствительности прибора.

В последующем образовавшиеся твердые частицы в области кавитационных пузырьков легко удаляются центрифугированием или снятием сплывающихся на поверхность расплава частиц или другими методами.

Содержание остальных примесей в алюминии марки 4N находятся ниже предела обнаружения микронного анализатора Bruker Quantax 200. В связи с этим нами проведена оценка возможности образования слоя новой фазы на внутренней поверхности пузырьков, включающей все атомы примеси в алюминии. Проведен численный расчет изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  для пузырьков по уравнению [3]:

$$\Delta G = 4\pi(r^2 + r_i^2)\sigma + 4\pi n_2 \int_{h_0}^{r_i} \frac{4}{3} \pi r^3 n_1 U_0 \left[ \frac{r_0 (5r^6 + 45r^4 h^2 + 63r^2 h^4 + 15h^6)}{15 (r-h)^9 (r+h)^9} - \frac{2r_0^6}{(r-h)^3 (r+h)^3} \right] h^2 dh,$$

где  $r$  – исходный радиус пузырька;  $r_0$  и  $U_0$  – равновесное расстояние между двумя атомами и энергия их взаимодействия соответственно;  $r_i$  – радиус внутренней части пузырька после адсорбции;  $\sigma$  – межфазное натяжение;  $n_1$  и  $n_2$  – объемная плотность атомов вещества, окружающего пузырек и адсорбированных атомов соответственно;  $h$  – расстояние от адсорбирующегося атома до центра пузырька;  $h_0 = r - r_0/\sqrt[6]{5}$ . Исходные данные для расчетов взяты из [4,5] и приведены в таблице 3. Межфазное натяжение на границе конденсированных фаз рассчитывали в приближении парного взаимодействия алюминия с каждым компонентом примеси [6].

Из этой зависимости (рис.3) видно, что изменение свободной энергии Гиббса, для всех примесей, содержащихся в алюминии, имеет положительное значение при радиусах пузырька больших 0.27-0.35 мкм. При меньших радиусах,  $\Delta G$  имеет отрицательное значение. Это означает, что адсорбция примесей внутри пузырьков будут проходить при размерах больших 0.27-0.35 мкм. Как показывают эксперименты, размеры кавитационных пузырьков в жидком алюминии при акустическом воздействии с частотой 5 и 15 кГц и мощностью 0.4 кВт составляют от 1 до 3 мкм. Как видно из рисунка 3, при таких размерах пузырьков в расплаве алюминия, наблюдается значительное возрастание изменения свободной энергии Гиббса, что способствует также возрастанию адсорбции примесей на внутренней поверхности пузырька.

Таким образом, последующие физико-химические процессы перераспределения примесей, происходящие в области кавитационных пузырьков получаемых в результате акустических воздействий на расплав алюминия способствуют очистке металла, в частности, от трудно выводимого из расплава кремния. Кроме того, одновременное поглощающее действие солей-адсорбентов вводимых в расплав адсорбируют ряд других примесей содержащихся в алюминии.

Анализ образцов проводился на кафедре физической химии в СПбГЭТУ “ЛЭТИ” (Санкт-Петербург) в рамках ФЦП “Мобильность молодых ученых”. Авторы искренне признательны профессору В.А. Мошникову и сотруднику кафедры физической химии В.И. Альмяшеву за содействие в проведении исследований.

### Литература

1. Сабиров Х.Х. Ларионов А.А. Черепанов С.Я. Патент РФ. № 2041292 1995.
2. Сабиров Х.Х., Ларионов А.А., Черепанов С.Я., Савинов В.И., Мурашкин А.И., Колпаков Ю.И., Макашев Г.Н. Авторское свидетельство СССР, № 1688595, 1996
3. Кармокова Р.Ю., Рехвиашвили С.Ш., Кармоков А.М. // Физика и химия обработки материалов, 2012, №5, с. 20-26.
4. Свойства элементов. Справочник под ред. Самсонова Г.В., 2-е издание. Москва, Металлургия, 1976, ч. 1, 600 с.
5. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2010, 544 с.
6. Кармоков А.М., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами, сборник научных трудов, Нальчик, КБГУ 1998, с.52-56.

REDISTRIBUTION OF IMPURITIES IN THE INTERFACE LAYER  
OF MELTED ALUMINUM WITH CAVITATION BUBBLES  
Karmokov A.M., Karmokova R.Ju., Ahmedhanova N.A., Karmokov M.H.

Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik

*The aim of the article is to examine the impurity redistribution which can be found in aluminum after sonic action on its melt. There has been done a numeric evaluation of Gibbs energy of the bubbles for computation of the new phase appearance possibility on the inner surface of the bubbles, including all dopant atoms in aluminum. The calculations showed that Gibbs energy changes has positive value for all aluminum impurities at the bubble radius more than 0.27-0.35 micron.*

## ХАОС В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Торхов Н.А.

АО НИИПП, Томск

Томский государственный университет, Томск

Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, Томск

*Исследования показали, что в локальном приближении на наноуровне поведение электрофизических свойств полупроводниковых поверхностей, интерфейсов, процессов токопрохождения и токопереноса, а также большинство технологических процессов удовлетворяет всем свойствам хаотических систем. Зависимости в локальном приближении электрофизических свойств полупроводниковых объектов от линейных размеров и дробных значений фрактальных размерностей позволяют управлять на наноуровне их электрофизическими и приборными характеристиками, что может рассматриваться как признак нового нанотехнологического направления полупроводникового материаловедения.*

Исследования хаотического движения носителей электрических зарядов, связанных с нелинейными эффектами в передаточных характеристиках полупроводниковых приборов (ударная ионизация, Ганновские колебания, различные кинетические эффекты, электронная турбулентность, эффекты динамической неустойчивости в скрещенных электрических и магнитных полях, процессы шнурования тока, флуктуация магнитопроводимости, квантовые интерференционные эффекты и т.д.), сопровождающиеся хаотическими колебательными процессами, активно продолжаются с 60-х годов прошлого века [1]. Было обнаружено, что непериодические и нерегулярные колебания сигналов, вызванные хаотическим движением носителей электрических зарядов, могут быть описаны только в рамках теории "детерминированного хаоса" на языке фрактальной геометрии дробных размерностей [2]. Таким образом, стало понятно, что традиционные представления о токопрохождении как о диффузионном процессе на субмикронном и наноуровнях уже не могут быть использованы для точного описания и моделирования электрических характеристик полупроводниковых приборов.

В полупроводниковом материаловедении сложность в применении теории хаоса до недавнего времени в основном была связана с укоренившимися ограниченными представлениями о линейных свойствах трансляционной симметрии кристаллических структур. Из-за этого было принято считать, что все процессы, происходящие на поверхностях и в объеме монокристаллических полупроводников, линейны, а неоднородности определяются дефектами, примесями и анизотропией свойств кристаллической

решетки. На самом деле трансляционной симметрии могут быть присущи и нелинейные свойства. В качестве одних из первых работ по комплексному изучению фрактальной геометрии полупроводниковых объектов и ее связи с их электрофизическими характеристиками можно рассматривать работы [3 – 8]. Так, например, неровности рельефа и латеральные неоднородности поверхностного потенциала, процессы осаждения, окисления на поверхности кристаллов, образование зародышей и их рост носят нелинейный - хаотический характер [3-8]. Все эти объекты в полупроводниковой электронике, как и квантовые, относятся к нанообъектам ( $\leq 100$  нм). Это обусловлено технологией их получения и заключается в том, что линейные размеры неоднородностей электрически активных центров, фазовых составов и поверхностных потенциалов кристаллических и аморфных полупроводников, зеренной субструктуры тонких диэлектрических и металлических пленок, точечных и линейных дефектов, кластеров, неровностей рельефов поверхностей и гетеропереходов могут варьироваться от десятых долей до сотен нанометров. Было показано [3-8], что подобного рода полупроводниковые объекты удовлетворяют всем свойствам хаотических систем: 1) сильной зависимости от начальных условий (небольшие изменения внешних условий: термодинамических параметров - приводят к значительным изменениям состояния системы); 2) относительность и неопределенность процессов измерения – зависимости от выбора системы координат и измерительного масштаба и 3) зависимости от наличия свойств топологического смешивания. Поэтому поведение физических параметров нано- и микросостояний вышеперечисленных объектов в локальном приближении (при линейных размерах  $l$  меньше некоторого значения  $L$ ) часто проявляют свойства хаотических, например фрактальных, систем, характеризующихся зависимостью электрофизических свойств от своих линейных размеров [3-8]. Фрактальная геометрия описывает пространственную часть хаотических (случайных или броуновских) систем, обладающих свойствами подобия. В общем случае идеальный фрактальный объект образован вложенными непересекающимися множествами самоподобных фигур и может быть охарактеризован следующими параметрами: Мерой  $M$ , пределом локального приближения  $L$ , фрактальной (дробной) размерностью  $D_f$ , скейлинговыми коэффициентами подобия  $\zeta$  и  $\eta$ , и законом аффинного преобразования  $x_i = Ax_{i-1}$  [2]. В то же время большинство броуновских или хаотических объектов в природе, к которым часто можно отнести и полупроводники, не самоподобны в буквальном смысле этого слова. Можно говорить лишь о некоем статистическом подобии и статистической самоаффинности – подобии в некотором интервале измерительных масштабов, характеризующихся средним по множеству значением фрактальной (дробной) размерности [3 – 8]. Для описания таких объектов успешно применяется математический аппарат фрактальной геометрии, что, согласно [2], дает основание оперировать с такими объектами как с фрактальными.

Напомним, что в общем случае физический процесс (изменение формы тела, его положения или агрегатного состояния) не может рассматриваться отдельно от геометрии пространства. В настоящее время практически все происходящие в полупроводниках физические процессы рассматриваются в Евклидовом пространстве целых топологических размерностей  $D_T=1, 2$  и  $3$  (одномерный, двухмерный и трехмерный случаи) описываемых линейной Декартовой системой координат. В этом случае предполагается, что все аддитивные параметры системы определяются линейным преобразованием координат, а её относительные характеристики инвариантны к линейным преобразованиям – не зависят от них. Исключение составляют физические законы квантовой механики. Благодаря закону квантования энергии на наноуровне имеется возможность управлять энергетическим спектром электронов (дырок) посредством изменения геометрической формы квантовой ямы. При этом для электронного спектра не имеет значения каким способом была получена необходимая форма квантовой ямы.

Для полупроводниковых объектов имеющих фрактальную геометрию дробных размерностей ситуация совершенно иная. Было показано, что их электрофизические характеристики нелинейно зависят от измерительного масштаба и во многом определяются технологией изготовления. В частности, в [3-8] было показано, что в полупроводниковом материаловедении в локальном приближении зависимость от линейных размеров практически всех физических (работа выхода, тепловые и механические свойства, средние значения неровности и шероховатости, концентрация дефектов и др), электрических (поверхностный потенциал, емкость, проводимость) и химических (скорость травления) свойств полупроводников не ограничивается только энергетическим спектром электронов (дырок) и часто приводит к проявлению так называемых размерных эффектов – зависимости измеряемых Мер  $M$  электрофизических характеристик полупроводниковых объектов от их геометрических размеров. В качестве Мер  $M$  таких объектов в полупроводниковом материаловедении в локальном пределе ( $l < L$ ) может выступать любая их аддитивная величина: плотность дефектов, заряженных частиц и неоднородностей, площади поверхностей, интерфейсов, гетеропереходов, диффузионных фронтов и т.д. При этом значение предела локального приближения  $L$ , до которого полупроводники могут проявлять статистически фрактальные или самоафинные свойства, определяется технологией их получения и, в отличие от размеров областей применимости квантовых эффектов, может достигать десятков микрометров [4]. Это позволяет управлять Мерами  $M$  их электрофизических характеристик в более широком интервале измерительных масштабов, что стало возможным благодаря тому, что в локальном приближении ( $l \leq L$ ) отношение Мер  $M$  фрактальных объектов, соответствующих разным линейным размерам  $d$ , подчиняется более медленной степенной зависимости [4], как:

$$\frac{M_i}{M_{i+1}} = \left( \frac{d_i}{d_{i+1}} \right)^{2D_T - D_f}, \quad (1)$$

где  $2 < D_f < 3$ . Из (1) видно, что Меры фрактальных объектов зависят не только от линейных размеров  $d$ , но и от значений фрактальной размерности  $D_f$ , которая тесно связана с физической природой объекта, а, следовательно, и с технологией его получения. Размерностью  $D_f = D_f(U, F, G, S)$  фрактальных объектов и их свойствами можно также управлять прецизионным изменением термодинамических потенциалов при их изготовлении или обработке: внутренней энергией  $U(N, S, V)$ , свободной энергией Гельмгольца  $F(N, T, V)$ , потенциалом Гиббса  $G(N, T, P)$  и энтропией  $S(N, T, V)$ . Так, например, согласно (1), изменение в локальном приближении линейных размеров стороны квадратного основания участка фрактальной поверхности с  $D_f = 2.36$  в три раза приведет к изменению его электрического заряда  $Q$  всего в  $3^{4-D_f} = 3^{4-2.36} = 3^{1.64} \approx 6.06$  раза, тогда, как для аналогичной двумерной поверхности  $Q$  изменился бы в  $3^2 = 9$  раз. Это приведет к тому, что Мера фрактального объекта, например, поверхностная плотность электрического заряда  $M \equiv \sigma$  изменится в  $9/6.06 \approx 1.49$  раза, тогда как для обычной двумерной поверхности  $\sigma = \text{Const}$  останется неизменной.

Таким образом, найденное в [4] соотношение (1) описывает закон, позволяющий управлять в локальном приближении физическими свойствами полупроводниковых объектов и систем на их основе посредством изменения их линейных размеров и значений фрактальных размерностей  $D_f$ , что можно рассматривать в качестве признака нового нанотехнологического направления полупроводникового материаловедения [9].

### Литература

1. Richard Taylor, Richard Newbury, Adam Micolich, et al. A Review of Fractal Conductance Fluctuations in Ballistic Semiconductor Devices. // J.P. Bird (ed.). Electron transport in quantum dots. 2003. P. 277-316.
2. Федер Е, Фракталы. М.: Мир, 1991. 261 с.
3. Торхов Н.А. Формирование структуры собственного оксида на поверхности n-GaAs при естественном окислении на воздухе. ФТП. 37(10). 1205-1213 (2003).
4. N.A. Torkhov. Method to Determine the Interface's Fractal Dimensions of Metal-Semiconductor Electric Contacts from Their Static Instrumental Characteristics. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 4, No. 1. p. 45-58 (2010).

5. N.M. Shmidt, V.V. Emtsev, A.G. Kolmakov, A.D. Kryzhanovsky, W.V. Lundin, D.S. Poloskin, V.V. Ratnikov, A.N. Titkov, A.S. Usikov and E.E. Zavarin. Correlation of mosaic-structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal parameters for GaN epitaxial layers. *Nanotechnology*. 12. p.471-474 (2001).
6. Poloskin D.S., Ratnikov V.V., Titkov A.N., Zavarin E.E. Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal parameters for GaN epitaxial layers. *Nanotechnology*. 12. p. 471-474 (2001).
7. Shmidt N.M., Aliev G., Besyul'kin A.N., Davies J., Dunaevsky M.S. , Kolmakov A.G. , Loskutov A.V. , Lundin W.V. , Sakharov A.V. , Usikov A.S. , Wolverson D., E.E. Zavarin E.E. Mosaic structure and optical properties of III-nitrides. *Physica Status Solidi(c)*. p. 558-562 (2002).
8. N. A. Torkhov, V. G. Bozhkov. Fractal Character of the Distribution of Surface Potential Irregularities in Epitaxial n-GaAs (100). *Semiconductors*, vol. 43, No. 5. p. 551-556 (2009).
9. Torkhov N.A. Fractality AS NEW NANOTECHNOLOGICAL DIRECTION OF SEMICONDUCTOR MATERIAL SCIENCE/ «КрыМиКо 2014». 24th International Crimean Conference “Microvawe & Telecommunication Technology”. September 7-13, 2014, Sevastopol, Russia, 663-664. IEEE Catalog Number CFP09788-CDR.

## CHAOS IN SEMICONDUCTORS

Torkhov N.A.

Scientific-Research Institute of Semiconductor Devices, Tomsk  
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk  
National Research Tomsk State University, Tomsk

*Studies have shown that in the local approximation on the nanoscale level, the behavior of electrical properties of semiconductor surfaces, interfaces, processes of current flow and current transfer, as well as the majority of technological processes satisfies all the properties of chaotic systems. In the local approximation, the dependences of electrical properties of semiconductor objects on the linear sizes and fractional values of fractal dimensions allow to control their electrical and instrumental characteristics on the nanoscale level, which can be considered as a sign of a new nanotechnology direction in the semiconductor material science.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С87-2

Молоканов О.А., Молоканова О.О.,  
Шомахов З.В., Кармоков А.М., Усаев А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Исследованы закономерности фазовых превращений на поверхности и в объеме свинцово-силикатного стекла С87-2 при различных термодинамических воздействиях и связанные с ними изменения электрофизических свойств.*

Электрофизические и эксплуатационные характеристики электронно-оптических преобразователей, в основном, определяется физико-химическими свойствами стекол, используемых в микроканальных пластинах. В связи с этим, знание закономерности изменения электрофизических характеристик в зависимости от термодинамических воздействий на свойства поверхности и объема стекол является важным для технологии производства микроканальных пластин [1-4].

Результаты элементного и рентгенофазового анализа стекол С87-2 показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени изотермической выдержки образцов [5].

Анализ результатов свидетельствует о том, что в объеме стекол образуются в основном наноразмерные кристаллические фазы  $\text{SiO}_2$  и в незначительных количествах  $\text{Pb}$  и  $\text{Pb}_2\text{O}$ , причем дифракционные максимумы соответствующие  $\text{Pb}$  и  $\text{Pb}_2\text{O}$  трудно разрешаются из-за совпадения в основном их параметров решетки. С повышением температуры отжига размеры кристаллофаз возрастают монотонно и насыщается со временем. Кинетику роста новой кристаллической фазы в исследованных стеклах приближенно согласуется с классической теорией Зельдовича для жидкой и зародышей кристаллической фазы и позволяет оценить параметры роста.

Из сравнения результатов исследования стекол и МКП следует, что при термоводородном восстановлении поверхность обогащается  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ . Их содержание на поверхности превосходит объемное в 1,5÷2 раза. В этом случае на поверхности фиксируются пики соответствующие нескольким кристаллографическим ориентациям свинца.

Фазовые изменения на поверхности и в объеме стекол оказывают существенное влияние на проводимость и диэлектрические свойства стекол. С повышением температуры, как и следует ожидать, возрастает, причем энергия активации проводимости имеет два значения в низкотемпературной и высокотемпературной областях зависимости. Очевидно, энергия



активации в низкотемпературной области ответственна за стабильность работы стекла в составе изделия, т.е. чем меньше энергия активации проводимости, тем выше стабильность работы прибора.

Изотермический отжиг образцов приводит к изменению проводимости стекла. В свинцово-силикатных стеклах проводимость уменьшается со временем. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз. Причем во время экспериментов через образец пропускаться электрический заряд  $\sim 0,01 \div 1$  Кл, что усиливает массоперенос и стимулирует рост новых фаз, так как при высоких температурах в стеклах считается преобладание ионной проводимости. Проводимость монотонно уменьшается со временем и через 4÷5 часов зависимость, практически, выполаживается [6-9].

Изменение размеров кристаллитов и проводимости стекла со временем согласуются между собой. Используя модель проводимости предложенный Максвеллом для неоднородной среды состоящей из матрицы и сферических частиц в нем и модель образования и роста новой кристаллической фазы Зельдовича, получено соотношение связывающая скорость роста новой фазы  $v = dr/dt$  и изменения проводимости в стеклах в виде:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2}{3} R \left( \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma - \sigma_1)(2\sigma_1 + \sigma_2)} \right)^{2/3} \frac{(2\sigma_1 + \sigma_2)(\sigma_1 + \sigma)}{(\sigma_2 - \sigma_1)(2\sigma_1 - \sigma_2)} \frac{d\sigma}{dt} = K \frac{d\sigma}{dt},$$

где  $R$  – половина среднего расстояния между частицами новыми фазами, а  $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – электропроводность среды, внешней (между частицами) и внутренней частей шара, соответственно,  $r$  – радиус частицы новой фазы.

Используя последнее уравнение, экспериментально полученные кинетические кривые электропроводности и результаты рентгенофазового анализа стекол С87-2 построена зависимость скорости роста наночастиц от времени отжига и изменение размера частиц со временем отжига.

С увеличением времени отжига скорость роста нанокристаллов уменьшается по гиперболическому закону. Для всех трех стекол анализируя полученные кривые можно сказать, что все они аппроксимируются полиномом третьей степени, например для  $T=400$  °С определяется уравнением

$$\frac{dr}{dt} = -0.035x^3 + 0.41x^2 - 1.66x + 2.67.$$

Интегрируя полученные зависимости для каждого стекла при температурах 400, 450 и 500 °С, построены зависимости роста среднего радиуса нанокристаллов от времени отжига. Результаты расчета для исследованных стекол представлены на рис. 1, полученные зависимости аппроксимируются соотношением  $r = at^2 + bt = c$  и показывает, что кристаллические частицы растут, и со временем их размеры монотонно стабилизируются.

Температурная зависимость проводимости для стекла С87-2 после трехкратного цикла нагрев – охлаждение представлена на рис. 2.

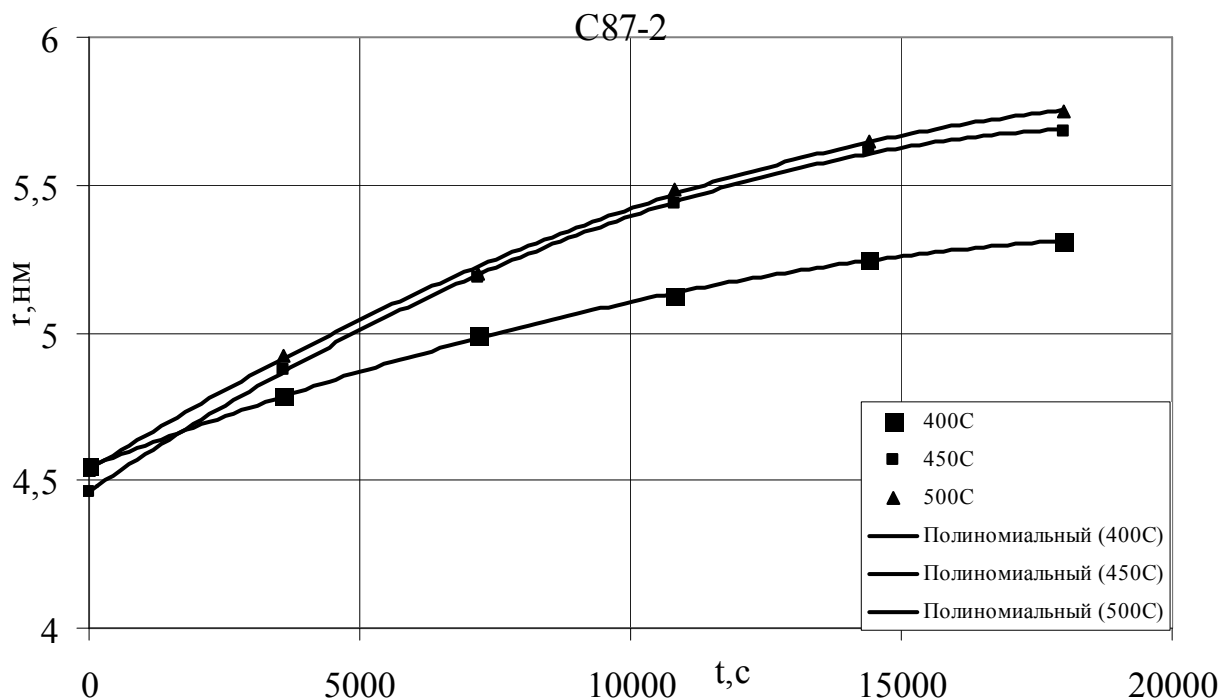


Рис. 1. Зависимость размера нанокристаллов от времени отжига при температурах 400, 450 и 500 °С для свинцово-силикатного стекла С87-2

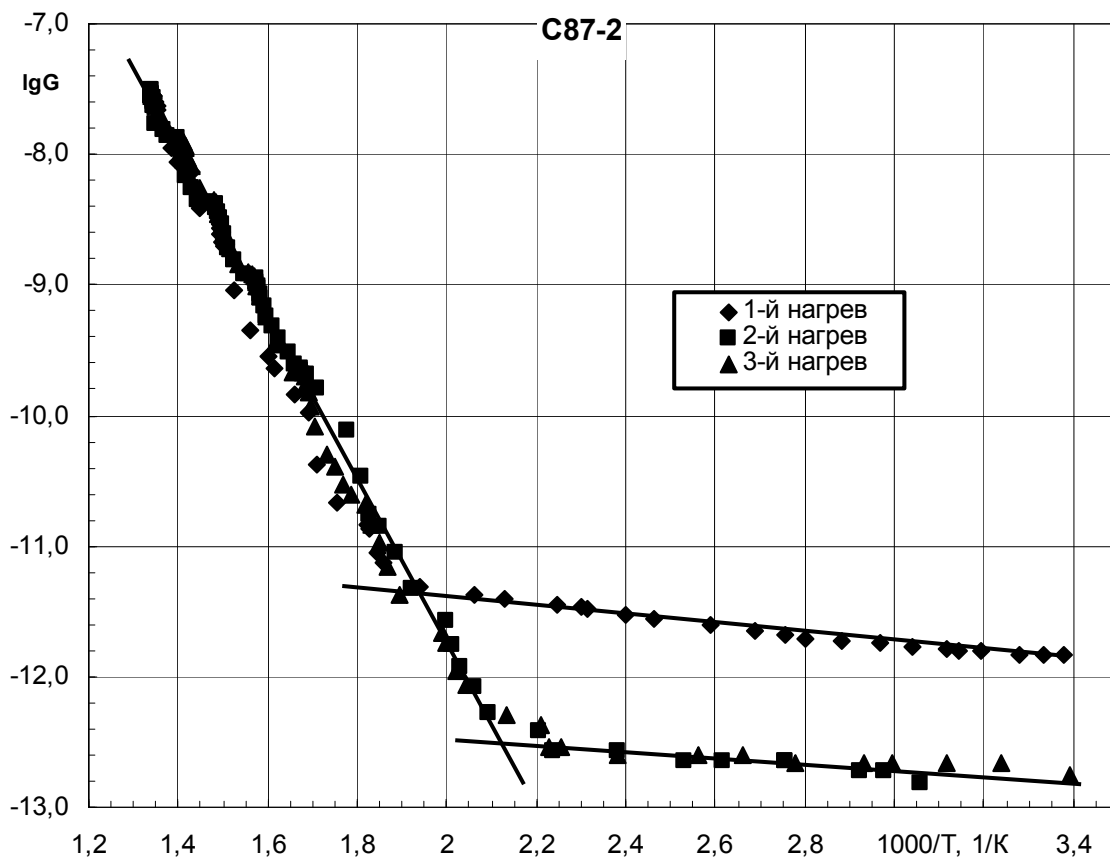


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости диска стекла С87-2, полученная в результате 3-х последовательных нагревов от комнатной температуры до 470 °С

Как видно из рисунка, после второго нагрева при температурах ниже 200 °С проводимость уменьшается приблизительно в 10 раз, а энергия активации проводимости снижается на ~ 30 % по сравнению с первым нагревом (табл.). Третий нагрев заметных изменений в уровень проводимости и энергию активации не вносит.

Таблица. Энергии активации проводимости  $E$  для стекла С87-2

Температура, °С	$E$ , эВ	Примечание
20...240	0,069	1-й нагрев
20...196	0,048	2-й нагрев
20...196	0,048	3-й нагрев
240 (196)...470	1,241	1-й и 2-й нагрев

Таким образом, отжиг ССС С87-2 приводит к образованию наноразмерных кристаллов, что, по-видимому, стабилизирует структуру. Это, в свою очередь, приводит к снижению проводимости и энергии активации проводимости при температурах от комнатной до ~ 200 °С, что, на наш взгляд, является важным для надежности работы МКП.

### Литература

1. Кулов, С.К. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП / А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Известия Российской академии наук. Серия Физическая. – 2009. – Т.73. – № 11. – С. 1649–1651.
2. Кармоков, А.М. Электропроводность и массоперенос в стеклах микроканальных пластин при различных условиях отжига / О.А. Молоканов, З.В. Шомахов / X Юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Ставрополь: СевКавГТУ. – 2010. – С.418 – 419.
3. Шомахов, З.В. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла / О.А. Молоканов, С.К. Кулов, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2010. – № 1. – С. 102-108.
4. Кармоков, А.М. Электропроводность и электроперенос свинцово-силикатного стекла, применяемого в электронно-оптических преобразователях / О.А. Молоканов, З.В. Шомахов / III Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнология в электронике». – Нальчик. – 2010. – С.296 –301.
5. Шомахов, З.В. Электропроводность свинцово-силикатного стекла в процессах нагрева и изотермического отжига / О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 7. – С. 14-17.

6. Шомахов, З.В. Влияние температуры изотермического отжига на образование нанокристаллов в стекле С78-5 / В.И. Альмяшев, А.М. Кармоков, Р.Ш. Тешев, О.А. Молоканов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 4. – С. 5-7.
7. Кармоков, А.М. Изменение электропроводности свинцово-силикатного стекла С87-2 в процессе изотермической выдержки / О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов / Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Нальчик–Ростов-на-Дону–Туапсе. – 2013. – С. 103-106.
8. Кармоков, А.М. Электропроводность боратно-бариевого стекла С78-5 в процессе образования и роста нанокристаллов / О.А. Молоканов, З.В. Шомахов / 5-й Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь. – 2013. – С. 120–123.
9. Кармоков, А.М. Исследование электрофизических свойств в свинцово-силикатного стекла С87-2 / О.А. Молоканов, О.О. Молоканова, З.В. Шомахов / 6-й Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь. – 2014. – С.138–143.

#### PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD-SILICATE GLASS S87-2

Molokanov O.A., Molokanova O.O.,  
Shomakhov Z.V., Karmokov A.M., Usaev A.A.  
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*The regularities of phase transformations, as well as related changes in the electrical properties of the surface and in the bulk of lead-silicate glass S87-2 at different thermodynamics, dynamical effects.*

**СЕКЦИЯ 2**  
**ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ**  
**ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ**



УДК 621.315. 6 (088.8)

МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ЧАСТИЦ  
ДЛЯ ПРОПИТКИ ОБМОТОК ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, Томск

*Показано, что применение магнитодиэлектрической смеси на основе терморезистивного компаунда КП-34 с добавкой 30мас.% субмикронного порошка никель – цинкового феррита для пропитки обмоток электрических машин, позволяет устранить все энергоёмкие, шумящие электро-механические устройства, обеспечить более равномерный полив лобовых частей, повысить коэффициент пропитки обмоток, и снизить уровень перегрева обмоток.*

Применение магнитодиэлектрических композитов с использованием добавок субмикронных порошков позволяет осуществлять: экологическую защиту биологических объектов от его вредного воздействия, подавление помех средствам связи, а также обеспечить электромагнитную совместимость радиоэлектронной аппаратуры и предотвратить утечку информации по радиоканалу и т.п. [1,2].

Весьма перспективным, на наш взгляд, может стать применение магнитодиэлектрических композитных материалов в технологии пропитки обмоток электродвигателей различного назначения, поскольку от пропитки обмоток в значительной степени зависят показатели качества этого вида продукции [3,4,5]. К наиболее распространенным типам пропитки обмоток можно отнести струйно-капельную, особенности и недостатки которой отражены в работе [5].

Предлагаемый нами магнитодиэлектрический композит имеет следующий состав: пропиточный терморезистивный компаунд КП-34 и субмикронный порошок магнитомягкого никель-цинкового феррита марки М 400 НН в качестве наполнителя. Указанный магнитодиэлектрический композит имеет более высокую теплопроводность, чем используемый для пропитки компаунд КП-34; обладает магнитными свойствами, что позволяет совершенствовать технологию струйно-купельной пропитки и повысить качество и надежность обмоток, что является весьма актуальным.

Максимально допустимый размер зерна порошка магнитомягкого никель-цинкового феррита М400 нн, используемого в качестве добавки, должен быть таким, чтобы легко проходить в межвитковые и прикорпусные полости и капилляры. Порядок этой величины можно оценить следующим образом.

Коэффициент заполнения паза проводом обычно задается в конструктивной документации того или иного вида электродвигателей и равняется величине

$$K_3 = nS_{\text{пр}}/S_{\text{паза}} \quad (1),$$

где  $n$  — количество проводников в пазу,  $S_{\text{пр}}$  - площадь сечения провода,  $S_{\text{паза}}$  - свободная площадь поперечного сечения паза.

Межвитковые полости представляют собой капилляры и их количество в пазу можно принять равным количеству проводников  $n$  в пазу. Если предположить, что упомянутые межвитковые полости (капилляры) имеют цилиндрическую форму и расположены между витками равномерно, то свободную площадь поперечного сечения паза можно представить в виде

$$S_{\text{паза}} = nS_{\text{пр}} + nS_{\text{кап}} = \pi n \left( \frac{d_{\text{пр}}^2 + d_{\text{кап}}^2}{4} \right), \quad (2),$$

где  $S_{\text{кап}} = \pi n \frac{d_{\text{кап}}^2}{4}$  - поперечное сечение межвиткового капилляра;  $d_{\text{кап}}$  - средний диаметр капилляра.

Используя выражения (1) и (2) можно показать, что диаметр межвиткового капилляра  $d_{\text{кап}}$  связан с диаметром провода  $d_{\text{пр}}$  соотношением

$$d_{\text{кап}} = d_{\text{пр}} \sqrt{\left( \frac{1}{K_3} - 1 \right)}. \quad (3)$$

Выбранный размер зерна никель-цинкового порошка должен быть таким, чтобы его можно было использовать при пропитке любых обмоток, в том числе и обмоток электродвигателей, изготовленных из относительно тонкого провода. Струйно - капельный метод пропитки применяется только для электрических машин крупносерийного производства с высотой центров до 200 мм. Диаметры  $d_{\text{пр}}$  используемых обмоточных проводов, для обмоток с упомянутой высотой центров, как правило, больше 0,5 мм. Поэтому за минимальный размер диаметра провода, обмоток, пропитываемых струйным методом, можно принять диаметр провода  $d_{\text{пр}} = 0,5$  мм. Тогда при самом плотном заполнении паза проводом  $K_3 = 0,8$ , диаметр межвитковой полости в соответствии с выражением (3) будет равен

$$d_{\text{кап}} = d_{\text{пр}} \sqrt{\left( \frac{1}{0,8} - 1 \right)} = 0,5 \sqrt{\left( \frac{1}{0,8} - 1 \right)} = 0,5 \times 0,5 = 0,125 \text{ мм}. \quad (4).$$

Для того, чтобы никель - цинковые частицы порошка свободно проходили в межвитковые полости необходимо, чтобы размер  $d_{\text{фер}}$  зерна частиц был много меньше диаметра  $d_{\text{кап}}$  межвитковых полостей. Это условие выполняется при выполнении неравенства  $d_{\text{фер}} \ll d_{\text{пол}}$ , или, исходя из выражения (4)

$$d_{\text{фер}} \ll 0,125 \text{ мм}, \quad (5)$$

Неравенство (5) надежно выполняется, если диаметр никель-цинковых частиц порошка не менее, чем на порядок меньше величины 0,1 мм, т.е. размер ферромагнитных частиц порошка должен удовлетворять неравенству

$$d_{\text{фер}} \leq 0,01 \text{ мм} \quad (6).$$



Вязкость многих материалов является характеристикой, необходимой для оценки их эксплуатационных и технологических свойств. Проведенные измерения вязкости композита, в зависимости от процентного содержания в составе смеси субмикронного порошка никель-цинкового феррита показали, что при содержании его до 30 масс. % вязкость смеси изменяется незначительно и близка к вязкости КП-34. Поэтому для всех дальнейших исследований была выбрана пропиточная смесь из пропиточного компаунда КП-34 с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита. Измерение пробивного напряжения проводили по ГОСТ 2256-59, его определяли при плавном подъеме на установке УПУ-1М. Для пропиточных смесей, содержащих 30 масс. % феррита, оно составляло 35 ... 45 кВ/мм.

Для исследования теплопроводности пропиточных смесей был использован метод неограниченного плоского слоя, применяемый при исследовании материалов с малой теплопроводностью (изоляционные материалы, пластмассы).

Было установлено, что введение в пропиточный компаунд КП-34, теплопроводность которого  $\lambda_k = 0,2 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ , 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита повышает теплопроводность смеси до  $0,4 \text{ Вт/ м}\times\text{К}$ ; при 50 масс. % величина теплопроводности составляет  $0,46 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ ; а при 70 масс. % -  $0,59 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ .

Проведенные экспериментальные исследования показали что, чем выше процентное содержание порошка никель-цинкового феррита в смеси, тем выше коэффициент теплопроводности пропиточной смеси, меньше усадка, но при этом значительно увеличивается вязкость [5].

В связи с этим было установлено, что оптимальная добавка порошка никель-цинкового феррита в компаунд должна составлять  $30 \div 35$  масс. %, поскольку вязкость пропиточной смеси в этом случае незначительно выше вязкости компаунда КП-34, которая в стадии поставки лежит в пределах  $50 \div 100$  с (ОСТ 4Р0.029.260). При этом пробивное напряжение пропиточной смеси изменяется незначительно и отвечает требованиям, предъявляемым к пропиточным электроизоляционным лакам.

Следующим этапом работы по исследованию выбранного пропиточного состава КП-34 с добавкой субмикронного порошка никель-цинкового феррита марки М400НН были испытания на нагревание обмотанных статоров.

Статоры электродвигателей 4МП2М4УЗ были изготовлены на Производственном объединении «Сибэлектромотор» по обмоточным данным БМШИ 520031.001

Перед пропиткой все статоры подвергались испытанию на перегрев. С этой целью в каждой из обмоток подбирался такой ток, чтобы его протекание через обмотку в продолжительном режиме вызывало приблизительно одинаковый уровень их перегрева  $90 \div 96^\circ\text{С}$ . После испытаний на нагревание статоры были взвешены на весах с точностью до 0,1 г.

Были подготовлены статоры в количестве 12 штук. Группа статоров с номерами 5, 6, 7, 8 пропитывались компаундом КП-34, а вторая группа статоров с номерами 3, 4, 9, 10 подвергалась пропитке компаундом КП-34 с добавкой 30 масс. % субмикронного порошка никель-цинкового феррита

Пропитку обмотки каждого из статоров за № 3, 5, 6, 7, 9, 10 осуществляли подготовленной смесью или компаундом объемом 300 мл, поливая верхнюю лобовую часть с внешней и внутренней стороны в течение 6...8 мин. Обмотки статоров № 4 и 8 пропитывались объемом 400 мл. По завершению пропитки, в случае отключения греющего тока, к обмотке снова подводили ток, который выполнял две функции: разогревал пропиточный состав до температуры желирования и за счет влияния магнитного поля обмотки на частицы феррита осуществлял «запирание» капилляров обмотки, снижая вытекание пропиточного состава из нее.

При достижении температуры обмотки 150...160°C выдерживали обмотку до начала желирования состава, что достигалось через 6-8 минут после окончания пропитки. После окончания сушки статора взвешивались. Затем проводили испытания обмоток статоров на перегрев. Результаты исследований сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ статора	7	5	6	8	3	10	9	4
$\Delta P$ , кг	0,192	0,219	0,269	0,274	0,309	0,338	0,352	0,478
$\Delta T_1$ , °C	89,8	96,4	96,2	95,2	96,1	97,8	96,0	94,9
$\Delta T_2$ , °C	84,0	86,2	92,2	90,0	88,9	90,5	84,8	87,4
$\Delta T_3$ , °C	84,7	81,3	88,3	84,7	91,9	82,2	83,1	80,5
$\Delta T_1 - \Delta T_2$ , °C	5,8	10,2	4,0	5,2	7,2	7,3	11,2	7,5
$\Delta T_1 - \Delta T_3$ , °C	5,1	15,1	7,9	10,5	4,2	15,6	12,9	14,4
$\Delta T_2 - \Delta T_3$ , °C	+0,7	-4,9	-3,9	-5,3	3	-8,3	1,7	-3,5
$P_{ст}$ , Вт	183	187	212	201	249	187	184	204

В этой таблице введены следующие обозначения:  $\Delta P$  - привес статора после пропитки;  $\Delta T_1$  - перегрев обмотки непропитанного статора;  $\Delta T_2$  - перегрев обмотки пропитанного статора;  $\Delta T_3$  - перегрев обмотки в собранном электродвигателе;  $P_{ст}$  - мощность потерь.

Как следует из табл. 1 пропитка обмоток статоров компаундом КП-34 ( № 5, 6, 7, 8) привела в среднем к снижению перегрева обмоток на величину 6,3°C, в то время как пропитка обмоток статоров компаундом КП-34 с добавкой субмикронного порошка никель-цинкового феррита ( № 3, 4, 9, 10) привела в среднем к снижению уровня перегрева обмоток на величину 8,3°C.

Таким образом, введение наполнителя в компаунд привело к снижению уровня перегрева обмоток статоров, по сравнению со снижением перегрева обмоток, пропитанных компаундом КП-34 в среднем на 31%.

Высокая теплопроводность предлагаемой смеси и высокие коэффициенты пропитки позволяют снизить перегрев обмоток при их эксплуатации, что в несколько раз повышает их эксплуатационную надежность и долговечность.

### Литература

1. V.G. Kostishyn, A.T. Morchenko, I.I. Kaneva, V.R. Maiorov, R.M. Vergazov, V.G. Andreev, S.B. Bibikov, Russ. Microelectron. 41, 469 (2012)
2. Hossein Mosallaei, Student Member, IEEE, and Kamal Sarabandi, Fellow, IEEE. Magneto-Dielectrics in Electromagnetics: Concept and Applications// IEEE TRANSACTIONS ON
3. Способ пропитки обмоток электротехнических изделий: патент Рос. Федерации №2467452; опубликовано:20.11.2012, Бюл.№-32.
4. Способ пропитки обмоток электрических машин: патент Рос. Федерации №2510564; опубликовано: 27.03.2014, Бюл. № 9
5. Смирнов Г.В. Надежность изоляции обмоток электротехнических изделий - Томск.: Издательство томского университета, 1990. -192с.

### MAGNETODIELECTRICS COMPOSITE ON THE BASIS OF ULTRA-DISPERSED POWDER OF THE NICKEL-ZINC PARTICLES TO THE IMPREGNATION OF WINDINGS OF ELECTRICAL PRODUCTS

G. C. Smirnov, D. G. Smirnov

Tomsk state University of control systems and Radioelectronics, Tomsk

*It is shown that application magnetodielectrics mixture on the basis of ve thermosetting compound KP-34 with the addition of 30% submicron powder of Nickel - zinc ferrite for impregnation of windings of electrical-ski machines, makes it possible to eliminate all energy-intensive, noisy electromech technical devices, to provide a more uniform watering windshields hour-TEI, to increase the ratio of impregnation of the windings, and to reduce the over-current protecti-VA windings.*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАПЫЛЕНИИ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ ЛАТУНИ НА  
ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ  
ИМПУЛЬСАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОЗДУХА

Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор

Белорусский государственный университет, Минск

*Для установления условий влияния между импульсного интервала на процессы целенаправленного формирования компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектроскопии (ЛИС). Изучены возможности получения пленок оксидов цинка и меди, с достаточно хорошими механическими характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из латуни, установленной на расстояниях 3 мм под углом  $45^0$  к подложке в воздушной атмосфере.*

Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых устройств на основе оксида цинка вызван тем, что этот материал обладает рядом существенных достоинств. Оксид цинка - уникальный функциональный полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны (3.37 эВ), *n*-типом проводимости и большой энергией связи экситонов (60 мэВ) при комнатной температуре [1]. Тонкие слои оксида цинка создаются с помощью как физических, так и химических методов [1]). Для улучшения его характеристик модифицируют свойства поверхности путем энергетических воздействий, легирования или модификации процесса изготовления. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет расширить его функциональные свойства. Определено, что алюминий, медь и галлий являются наиболее подходящими добавками для легирования тонких пленок оксида цинка *n*-типа электропроводности [1]. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники [1]. Эти достоинства являются предпосылкой для создания устройств, эффективно работающих при высоких температурах, в открытом космосе и в ядерных реакторах.

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на ос-

нове дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс, с шагом 1 мкс). Длительность импульсов  $\approx 15$  нс.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов цинка исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на мишень из латуни, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия каждого импульса излучения  $\approx 35$  мДж, а временной интервал между импульсами от 0 до 20 мкс.

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению кластеров на поверхность - это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать в глубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионных линий цинка Zn II (492,404 нм) и Cu II (467,47 нм) существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов цинка и меди (см. рис. 1а).

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. 1б и в.

Таким образом, воздействие на мишень второго лазерного импульса с временным сдвигом 6-15 мкс относительно первого, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и на поверхность стекла.

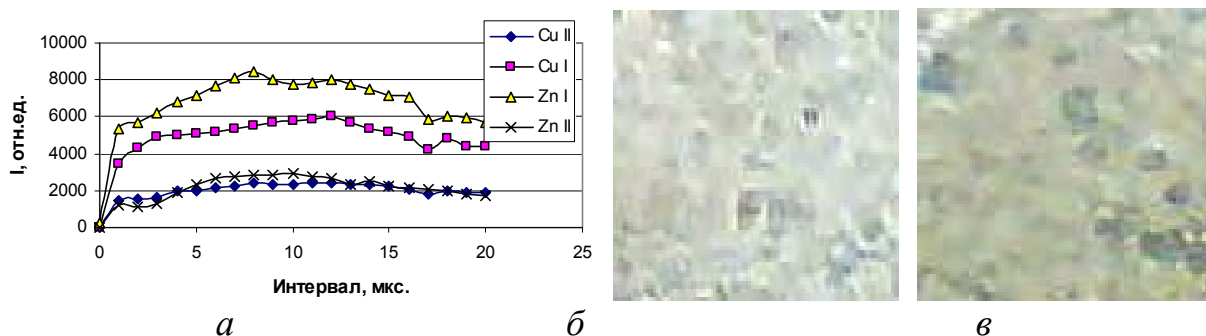


Рис. 1. *а* – интенсивность атомных Zn I (468,014 нм), Cu I (458,695 нм) и ионных Zn II (492,404 нм), Cu II (467,47 нм) линий и изображение поверхности стекла после напыления цинка и меди сдвоенными лазерными импульсами: *б* – 300 импульсов и *в* – 1000 импульсов на полированную поверхность

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

### Литература

1. Shukla, G. ZnO/MgZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique. // J. Phys. D Appl. Phys. - 2009. - V.42. - P.75-105.
2. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. 1990

### SPECTRAL STUDIES OF THIN-FILM DEPOSITION OF ZINC AND COPPER OXIDES FROM BRASS ONTO THE GLASS SURFACE BY DOUBLE LASER PULSES AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Voropay E.S., Fadaijan Ahmad Reza, Bazzal Khoder

Belarusian State University, Minsk, Belarus

*To determine the effects exerted by interpulse time on the processes of forming of the desired component and charge composition in the surface laser plasma, it has been studied by the laser spark spectrometry (LSS) method. The possibilities to form the films of zinc and copper oxides featuring sufficiently good mechanical characteristics have been examined by ablation of a brass target, positioned at a distance of 3 mm and at an angle of 45° to the substrate, in the air with the use of double laser pulses.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СДВОЕННЫХ  
ИМПУЛЬСОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ  
НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ  
СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Умрейко С.Д.

Белорусский государственный университет, Минск

*Методами электронного и ИК-поглощения исследованы процессы осаждения продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористую поверхность оксидированного алюминия. Показано, что при осаждении образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры шестивалентного пероксида урана. При нагревании подложки с осажденным пероксидом урана при температуре 400-450 °С можно получить оксид урана типа  $\beta$ - $UO_3$ , а температурах 500-600 °С - различные формы  $U_3O_8$ . Для получения развитой поверхности алюминия активированной оксидами урана использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 со сдвоенными лазерными импульсами.*

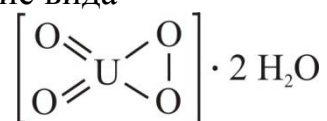
Известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и два эффективнее других технических усовершенствований. Так в работе [1] показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 °С активный компонент катализатора U/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Одним из перспективных способов является получения урановых катализаторов в виде пленок оксидов урана на твердом носителе.

В настоящее время технологии обработки материалов ультракороткими лазерными импульсами широко используются в мире для производства и создания сложных 2-х и 3-х мерных микро- и наноструктур в металлах, полупроводниках, прозрачных материалах, полимерах и др. Лазерные технологии для получения микро- и наноструктур на поверхности металлов и сплавов важны для различных применений: при производстве приборов опто- и наноэлектроники, в технологиях хранения информации, в методиках по управлению механическими и оптическими свойствами твердых тел, в биомедицинских применениях, а также для научных исследований (фотонные кристаллы, плазмонные устройства и т.д.) [2].

В этой связи становится актуальным систематическое изучение физических механизмов взаимодействия оптического излучения с поверхностью металла, а также определение и получение оптимальных лазерных режимов (интенсивности и длительности лазерных импульсов, частоты следования, параметров сканирования лазерного пучка) для контролируе-

мого микро- и наноструктурирования поверхностей объёмных материалов и нанесенных на поверхность подложек пленок с использованием лазерных импульсов с различными параметрами с учетом термодинамических характеристик, исходных механических свойств и качества поверхности облучаемого материала.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для этого нами методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования комплексов урана переменной валентности при облучении растворов  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне при светодиодном облучении (430—450 нм), осаждения их на пористую поверхность оксидированного алюминия с последующим преобразованием в высокореакционные оксиды урана. При осаждении продуктов фотоконденсации ацетона и урана с помощью перекиси водорода на пористой поверхности оксидированного алюминия образуются прочно связанные с подложкой нанокластеры преимущественно шестивалентного пероксида урана. Образовавшийся на пористой поверхности алюминия пероксидные соединения урана практически нерастворимы в воде и ряде органических растворов (ацетон, спирт) [3]. Пероксид урана это характерное для шестивалентного урана соединение вида



или  $[\text{UO}_2(\text{OO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Из растворов солей уранила с рН от 0,5 до 3,5 уран количественно осаждается перекисью водорода. Уран, присутствующий в других валентных состояниях, окисляется перекисью водорода до шестивалентного, который затем уже взаимодействует с избытком перекиси водорода с образованием нерастворимого пероксидного соединения.

Для получения высокореакционных оксидов урана на поверхности оксида алюминия использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd<sup>3+</sup> (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Для уменьшения плотности энергии на мишени она располагалась на расстоянии 109 мм. Зависимости интенсивности ионной линии урана U II ( $\lambda=385,958$  нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных между импульсных интервалов приведены на рис. 1. При обработке поверхности использовался временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс.



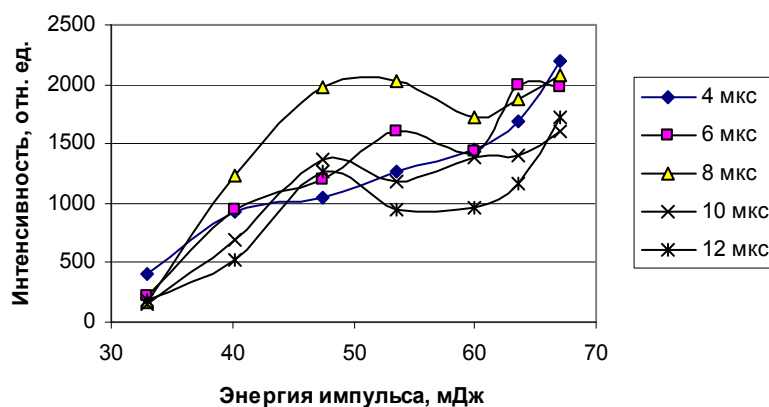


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии урана U II ( $\lambda=385,958$  нм) в эмиссионных спектрах от энергии импульсов для различных между импульсных интервалов

Изображения поверхности оксидированного алюминия с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, приведены на рис. 2 (увеличение в 300 раз).

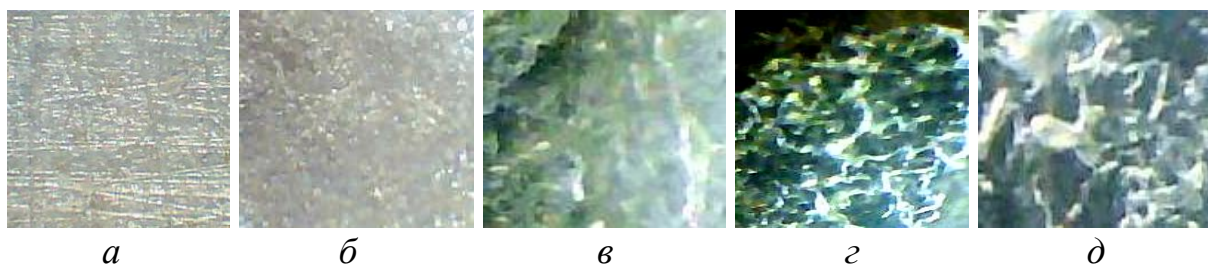


Рис. 2. Изображение поверхности оксидированного алюминия: *а* – с осажденным пероксидом урана; *б* – тоже, прогретое при температуре 420 °C, *в*, *г* и *д* - тоже, что «а», после обработки лазером по площади (*в* – энергия 2 импульсов по 24 мДж; *г* – 10 импульсов по 10 мДж; *д* – 10 импульсов по 24 мДж)

В связи с тем фактом, что получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удастся применить вышеприведенные прямые оптические методы определения оксидов урана. Для полуколичественной оценки содержания урана в порах использовался вышеприведенный спектрометр.

Для получения структур на поверхности материала с минимальными размерами (десятки нанометров), следует выбирать режим воздействия ультракороткими лазерными импульсами без абляции с плотностью энергии импульса ниже порога абляции, но выше порога плавления, обеспечивающий процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и рекристаллизации поверхности металла. Другими словами, технологии создания на поверхности металла структур минимального размера в наномасштабной области

основываются на физических процессах, приводящих к затвердеванию поверхности вещества при сверхвысоких скоростях охлаждения после окончания воздействия лазерными импульсами.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и между импульсный интервал можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и на поверхности твердого тела.

### Литература

1. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинет. катал. - 2007. - Т.48, - № 5. - С. 544-553.
2. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В. Теоретическое и численное исследование процессов Лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур. // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. - 1993. - Т.217. - С. 3-12.
3. Bastians S., Crump G., Griffith W.P., Withnall R.. Raspite and studtite: Raman spectra of two unique minerals. // J. Raman Spectrosc. – 2004. – V.35. - P.726–731.

#### INVESTIGATION INTO THE FORMATION OF URANIUM OXIDE AND ALUMINUM NANOCLUSTERS WITH LASER MODIFICATION OF THE OXIDIZED ALUMINUM SURFACE

Umreiko D.S., Vileishikova E.V., Komyak A.I., Umreiko S.D.

Belarusian State University, Minsk, Belarus

*Using the electron and IR absorption methods, deposition processes of the photocondensation products of acetone and uranium with the help of hydrogen peroxide onto the porous surface of oxidized aluminum have been studied. It has been shown that in the process of deposition the nanoclusters of hexavalent uranium peroxide, strongly bonded to the substrate, are formed. When the substrate with the deposited uranium peroxide is heated to the temperature 400-450 °C, one can produce the  $\beta$ - $UO_3$  type uranium oxide, and at the temperatures 500-600 °C – different forms of  $U_3O_8$ . The developed surface of aluminum activated by uranium oxides was produced using a LSS-1 multichannel atomic-emission spectrometer with double laser pulses.*

УДК 543.42+541.14: 546.791.1

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ K, Na, Mg  
НА ПРОЦЕССЫ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НАНОКОМПЛЕКСОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ  
В РАСТВОРАХ УРАНИЛПЕРХЛОРАТА В АЦЕТОНЕ

Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И.

Белорусский государственный университет, Минск

*Методом электронного поглощения исследовано влияния физико-химических свойств растворов перхлоратов Mg, Na и K на процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов трех, четырех и пятивалентного урана с органическими лигандами при светодиодном облучении растворов  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне (область 420-440 нм). Установлены закономерности таких процессов.*

Исследования в области нанокластеров и наносистем лежат в основе создания новой технологии XXI века – нанотехнологии. Кластерные катализаторы позволяют развивать новые направления управления конверсией и селективностью каталитических реакций за счет размера кластера и взаимодействия его с матрицей.

В настоящей работе исследованы процессы фотохимического образования комплексов трех, четырех и пятивалентного урана при облучении растворов  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне (0,45 М) с добавкой растворов перхлоратных солей Mg, Na и K при светодиодном облучении (430—450 нм) систем (мощность 5 мВт). Спектральные исследования проводились с помощью спектрофотометра PV 1251С производства СП «Солар ТИИ».

На рис. 1 приведены абсорбционные спектры УПХА с Mg в ацетоне Na в ацетоне с различным временем облучения (в рамке) раствора. Установлено, что в системах  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне с добавлением катионов Mg, Na в ацетоне при облучении излучением происходит фотополимеризация ацетона, а катализатором процесса являются возбужденные комплексы уранила. В полимере, который представляет собой очень вязкую темнокоричневую жидкость, уран находится в виде нанокластеров соединений пяти- и четырехвалентного урана, образующихся в результате фотохимических превращений.

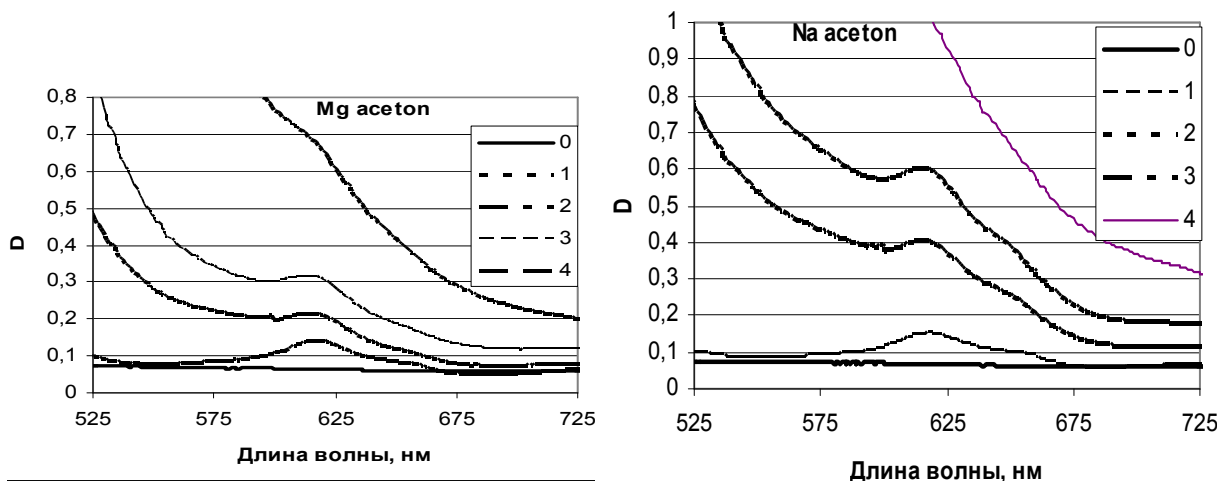


Рис. 1 - Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон – соль (раствор соли в ацетоне)

В спектрах образцов растворов  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  в ацетоне с добавлением катионов Mg, K в воде наблюдается появление полос, принадлежащих комплексам трех- четырех- и пятивалентного урана. В растворе с добавлением катионов Mg наблюдается образование и слабоокрашенного темнокоричневого раствора.

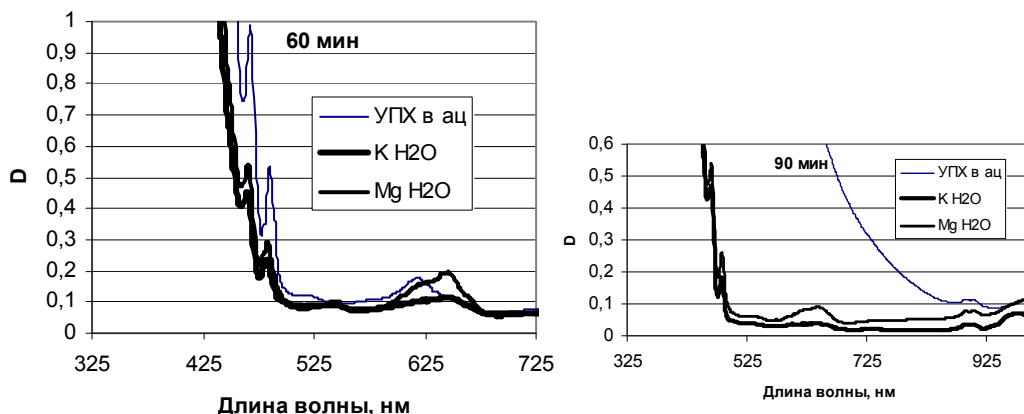


Рис. 2 – Спектры электронного поглощения облученной системы уранилперхлорат-ацетон – соль (раствор в воде)

Процессы образования и виды комплексов урана переменной валентности зависят от физико-химических свойств добавляемых растворов. Об различии вида комплексов четырех- и пятивалентного урана и их координационного окружения свидетельствуют спектры, приведенные на рис. 3а. Видно, что добавление K и Mg в воде смещает их в длинноволновую сторону по сравнению с Na и Mg в ацетоне, а около 900 нм обнаруживается поглощение трехвалентного урана. Для более детальной оценки различия влияния катионов натрия и магния на рис.3б приведены данные об изменении оптической плотности в полосе поглощения комплексов четырех-

и пятивалентного урана (617 нм) в ацетоне и вне ее (550 нм) в зависимости от времени облучения.

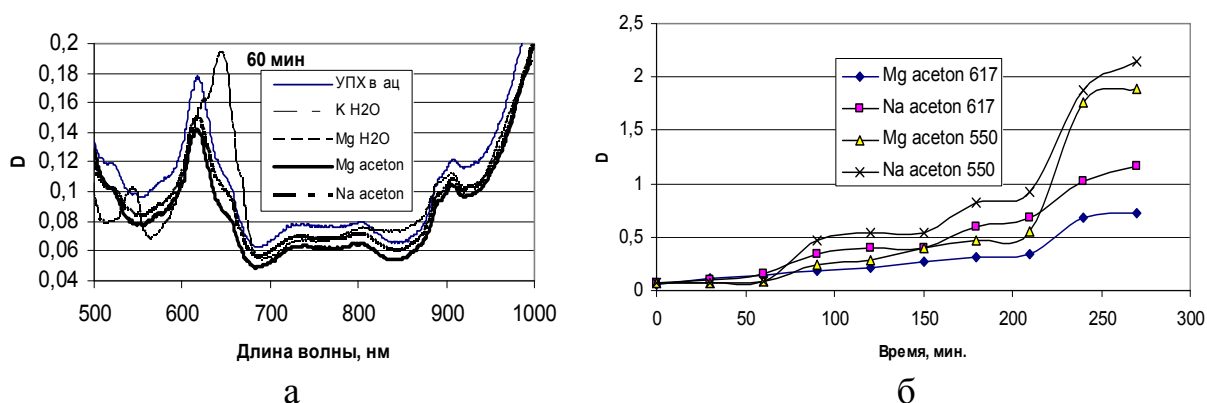


Рис. 3 – а- Спектры поглощения комплексов урана переменной валентности в различных растворах; б - зависимость изменения оптической плотности ацетоновых растворов Na и Mg на длинах волн 617 и 550 нм от времени облучения

На основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что главной причиной сохранения высокой скорости процессов фотохимического образования продуктов поликонденсации ацетона в растворах УПХА при добавлении в него растворов катионов Na и Mg в ацетона, является повышения устойчивости комплексов уранилперхлората в ацетоновом растворе за счет уменьшения как активности воды, так и степени гидратации уранила и лиганда. Оба эти процесса происходят в результате локального повышения концентрации ацетона (вследствие его гидрофобности) в тех областях раствора, где находятся ионы уранила и перхлората [1-3]. В продуктах конденсации нанокластеры соединений пяти- и четырехвалентного урана формируются вследствие фотохимических преобразований. В заключение отметим, что введение дополнительно к основному электролиту небольших содержаний электролитов иной природы, по-видимому, позволит влиять на изменение фотохимических свойств системы более тонким смещением равновесия в нужном направлении, что, в свою очередь, может отразиться на расширении возможностей управления составом и размерами образующихся нанокластеров комплексов урана переменной валентности.

### Литература

1. Зажогин А.П., Зажогин А.А., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Фотопреобразование и фотокаталитическая активность уранила в ацетоновых растворах. // Журн. прикл. спектр. – 2007 – Т. 74, № 5. – С. 565–568.

2. Зажогин, А.П. Коржик М. В., Умрейко Д. С. Образование комплексов переменной валентности с органическими лигандами в растворах. // Журн. прикл. спект. – 2007 – Т. 74, № 2. – С. 184–187.
3. Проблемы химии растворов. Термодинамика растворов электролитов. / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, (1992) 115

SPECTRAL STUDIES K, Na, Mg OF THE PHOTOCHEMICAL  
FORMATION PROCESSES OF VARIABLE VALENCE  
URANIUM NANOCOMPLEXES IN ACETONE

D.S. Umreiko, E.V. Vileishikova, A.I. komyak

Belarusian State University, Minsk, Belarus

*The effect of the physical and chemical properties of Mg, Na, and K solutions on the photochemical formation of the nanoclusters of three-, tetra-, and pentavalent uranium complexes with organic ligands has been studied when  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  solutions in acetone were LED illuminated in the region 420-440 nm. The patterns of these processes have been established. In systems of  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  in acetone with the addition of Mg, Na cations such illumination leads to photopolymerization of acetone, the excited uranyl complexes being the process catalysts. The spectra of  $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$  solutions in acetone with the addition of Mg, K cations into water reveal the bands attributed to the complexes of three-, tetra-, and pentavalent uranium.*

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ  
КАЛЬЦИЕМ И МЕДЬЮ ИЗ ОРТОФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ  
В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ  
Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.

Белорусский государственный университет, Минск

*Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка, кальция и меди, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов металлов.*

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. В настоящее время разработка и исследование методов создания новых материалов пониженной размерности диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1-4]. Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых методик. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов (высокие давления и температура).

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы [5], направляемой на подложку.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (аб-

ляции) пористых мишеней, содержащих нано количества соединений металлов, непосредственно в воздухе.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$  с использованием в качестве анионов осадителей фосфатов в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 37-47 мДж и временных интервалах между сдвоенными импульсами 0-12 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры — диаметр пор 5-10 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 20x20 мм<sup>2</sup> наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей фосфатов калия и затем соли кальция, меди и цинка.

При проведении предварительных исследований на фильтры было нанесено по 10 мкл исследуемого раствора  $\text{CuCl}_2$  с концентрацией 1 %. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 1 % приходится примерно  $10^{-8}$  г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности линии  $\text{Cu I}$  ( $\lambda=324,754$  нм) в спектрах хлорида меди от интервала между импульсами и энергии импульсов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наиболее интенсивной линия наблюдается при возбуждении сухих растворов хлорида меди при энергии импульсов 47 мДж. При увеличении энергии интенсивность несколько падает, из-за увеличивающейся экранировки лазерного излучения приповерхностной лазерной плазмой.



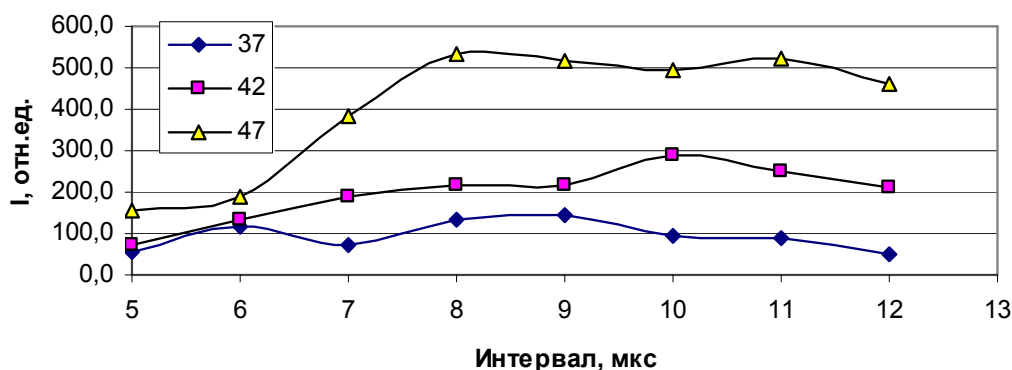


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии меди Cu I ( $\lambda=324,754$  нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их (в скобках энергия импульсов, в мДж)

Для оценки влияния физико-химических свойств водных растворов хлоридов меди и цинка на процессы поступления атомов в приповерхностную лазерную плазму и формирование оксидов проведены исследования при определенной выше энергии импульсов (47 мДж) и интервалах между импульсами равном 8 мкс. В качестве примера на рис.2 приведена зависимость распределения меди по образцу, для различных концентраций, полученном на образце размером  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup>.

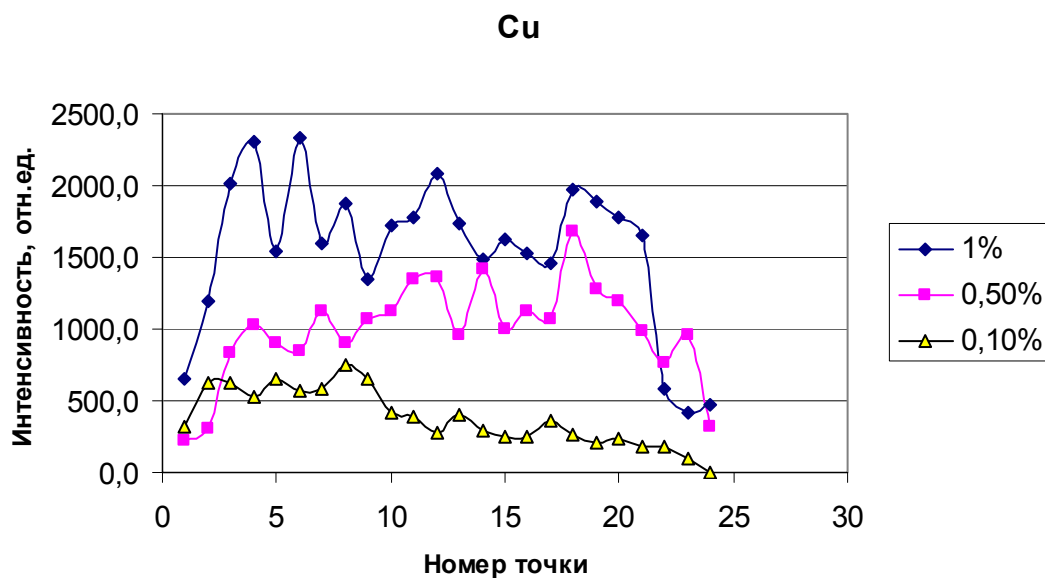


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии меди Cu I ( $\lambda=324,754$  нм) в спектрах  $\text{CuCl}_2$

Как видно из приведенных графиков, раствор высыхает практически равномерно по всей поверхности образца, что несколько ограничивает возможности использования данного метод внесения солей для целей носителя при напылении. Необходимо было найти методику локализации ме-

таллов в центре пробы. Для этих целей нами проведены исследования с применением фосфатов калия, так как фосфаты цинка, меди и кальция мало растворимы в воде [6]. Использована следующая методика приготовления образцов. На фильтр размером 20x20 мм<sup>2</sup> наносилось 10 мкл определенного фосфата калия, затем проводилась сушка при температуре 40 °С в течении 15-20 мин. Поверх высушенного слоя наносилось 10 мкл раствора соли меди, цинка, кальция или их смеси.

Результаты исследований приведены на рис. 3-5.

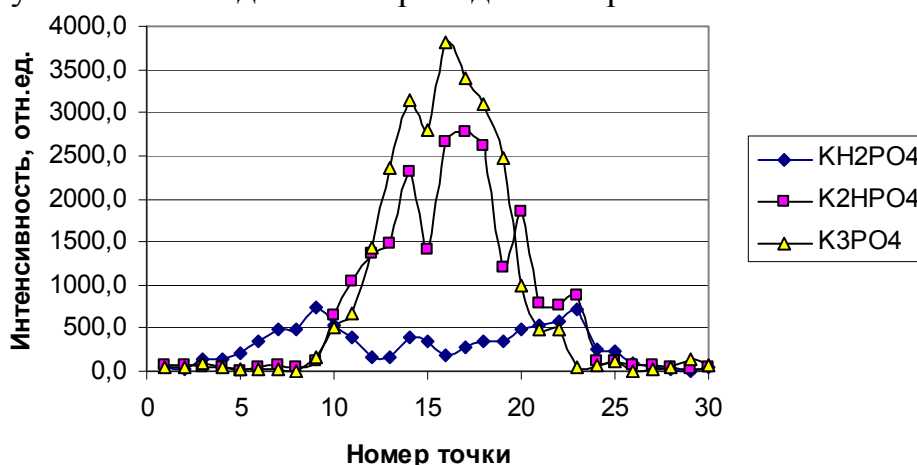


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии меди Cu I ( $\lambda=324,754$  нм) в спектрах солей меди по диаметру образца 20x20 мм<sup>2</sup> для различных фосфатов (в скобках)

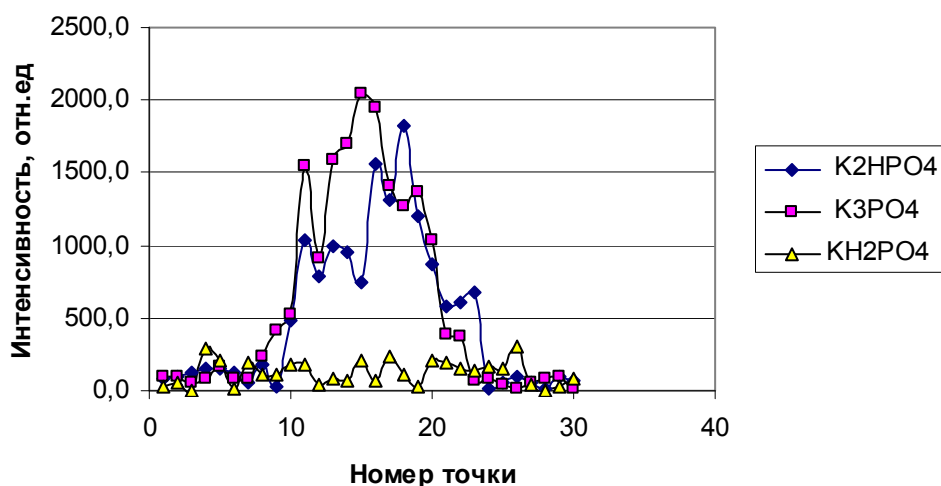


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии цинка Zn I ( $\lambda=334,5$  нм) в спектрах солей цинка по диаметру образца 20x20 мм<sup>2</sup> для различных фосфатов (в скобках)

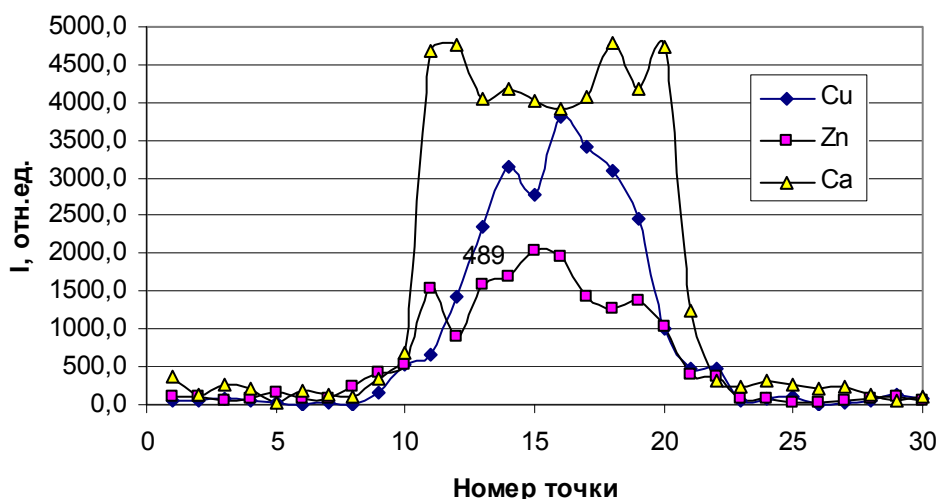


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии цинка Zn I ( $\lambda=334,5$  нм), Ca II 9393,367 нм) и меди Cu I ( $\lambda=324,754$  нм) в спектрах смеси солей цинка, кальция и меди по диаметру образца  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> для оротофосфатов

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего nano количества различных солей металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и размерами кластеров оксидов металла. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и композиционного состава.

### Литература

1. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ. / Л.Т. Сухов. - Новосибирск. 1990. - 143 с.
2. Жерихин, А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. / А.Н. Жерихин. Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. 1990. - 107 с.
3. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции. / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук. //УФН. - 2002. - Т.172, №3. - С.301-333.
4. Воробьев, В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями. / В.С. Воробьев. //УФН. - 1993 - Т.163, №12. - С.51-83
5. Климентов, С.М. Роль низкорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами. / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов, Т.В. Кононенко и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. - 2004. - Т.60 - С.13-29.

6. Алексеев, В.Н. Количественный анализ. / В.Н. Алексеев. - М.: Химия. 1972. – 274 с.

SYNTHESIS OF THE ZINC OXIDE NANOCCLUSERS DOPED WITH  
CALCIUM AND COPPER OF ORTHOPHOSPHATE SALTS IN POROUS  
SAMPLES SUBJECTED TO LASER ABLATION

Zajogin A.P., Trinh Ngok Hoang, Patapovich M.P., Buloichik J.I.

Belarusian State University, Minsk

*The paper presents spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to the porous bodies containing nanoquantities of different salts of zinc, calcium, and copper under the effect of two sequential laser pulses. The possibility for further development of the techniques to produce the nanoclusters of metal oxides is demonstrated. Both the quantity and the composition of metal oxide clusters may be varied depending on the concentrations of starting metals in the solutions used.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖДУИМПУЛЬСНОГО  
ИНТЕРВАЛА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ  
И ФРАКТАЛОВ ОКСИДОВ ОЛОВА ПРИ НАПЫЛЕНИИ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА  
СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В ВОЗДУХЕ

Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Баззал Ходор, Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск

*На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок оксидов олова на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).*

Полупроводниковые оксиды металлов наряду со многими уникальными оптоэлектронными свойствами характеризуются высокой реакционной способностью поверхности, обладают каталитической активностью и высокой чувствительностью электрофизических свойств к составу газовой фазы. Эти качества обусловили широкое использование их в качестве активных элементов химических газовых сенсоров, систем оповещения и других устройств газового контроля. Оксид олова (IV) – полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также химических сенсоров. К последним относятся популярные сейчас датчики на CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей. Для изготовления приборов наиболее часто используется моноимпульсный лазерный синтез [1,2].

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа [3], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов олова исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на мишень из олова, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия каждого импульса излучения  $\approx 48$  мДж. Исследования проведены при временных интервалах между импульсами от 0 до 15 мкс.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс олово распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 7 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионной линии олова Sn II (328,35 нм) существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов (см. рис. 1а).

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. 1б и в. На рис. 1 б приведена свежее напыленная поверхность, которая имеет довольно разрыхленную структуру. После механической очистки поверхности пластмассовым лезвием структура, а также цвет поверхности существенно изменились. Изменение цвета поверхности с коричневатого-желтого на белый свидетельствует о том, что первичная, более прочная пленка образована четырехвалентным оксидом олова типа SnO<sub>2</sub>. Верхняя, более рыхлая, поверхность двухвалентным оксидом олова SnO.

На примере синтеза тонкопленочных металлооксидных покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения

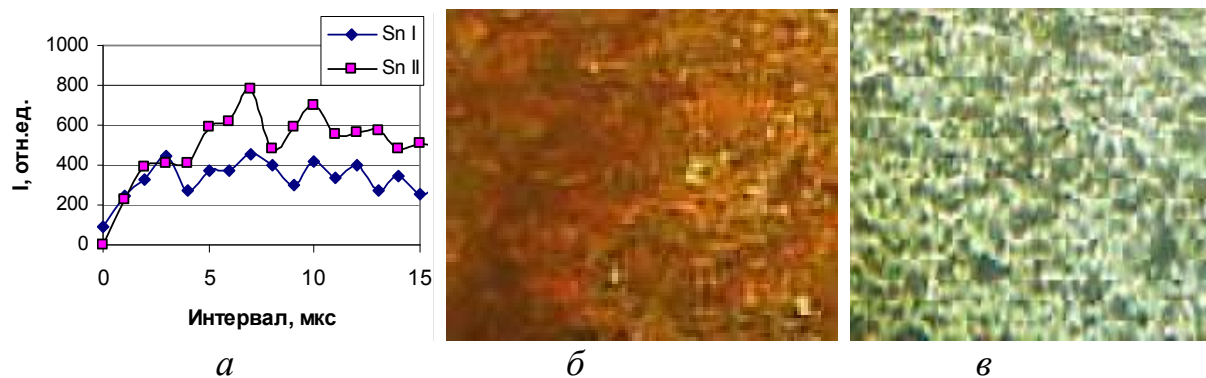


Рис. 1. *a* – интенсивность атомной Sn I (317,502 нм) и ионной Sn II (328,35 нм) линий от интервала между импульсами и изображение поверхности стекла после напыления оксидов олова сдвоенными лазерными импульсами: *б* – 300 импульсов и *в* – 300 импульсов после механической очистки

### Литература

1. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.. Синтез газочувствительных нанокристаллических пленок на основе диоксида олова методом лазерной абляции. В сб.: Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всероссийская конференция. Тезисы конференции. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., - 2004. – С. 37.
2. Шатохин А.Н., Кудряшов С.И., Сафонова О.В., Гаськов А.М., Демидов А.В., Путилин Ф.Н. Легирование палладием поликристаллических пленок SnO<sub>2</sub> методом лазерной абляции. //Химия высоких энергий. – 2000. - Т.34. - №3. – С. 219-225.
3. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. 1990

### THE EFFECT OF INTERPULSE TIME ON THE FORMATION OF TIN OXIDE NANOPARTICLES AND FRACTALS UPON SPUTTERING OF THIN FILMS ONTO GLASS SURFACE BY DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR

Voropay E.S., Fadaijan Ahmad Reza, Bazzal Khoder, Zajogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

*Using synthesis of thin-film metallic coatings as an example, it is demonstrated that the use of high-power double laser pulses enables one to realize laser sputtering of thin tin-oxide films onto glass directly in the air and to reduce negative effects exerted by the ambient (retardation of the sputtered particles, ingress of atmospheric gasses into the film) on the sputtering process.*

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ОЛОВА ЛЕГИРОВАННЫХ  
КАЛЬЦИЕМ И МАГНИЕМ ИЗ СОЛЕЙ В ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦАХ  
ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

Зажогин А.П., Чинь Н.Х., Патапович М.П., Булойчик Ж.И.

Белорусский государственный университет, Минск

*Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества смеси солей олова, кальция, магния и алюминия, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов кальция, магния и алюминия, напыляемых на подложку.*

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1, 2]. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd<sup>3+</sup> (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx$  15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс.



Динамику развития процессов абляции и приповерхностного образования плазмы исследовали при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на анализируемую поверхность образцов высушенных капель водного раствора хлоридов олова, кальция, магния и алюминия. Энергия импульсов излучения - 35 мДж, временные интервалы между сдвоенными импульсами – от 0 до 15 мкс.

Смесь водных растворов хлоридных солей олова, кальция, магния и алюминия были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел при нанесении растворов на подложку. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 5-10 нм. В качестве осадителя катионов использовали ортофосфат калия, поскольку фосфаты этих металлов обладают ограниченной растворимостью.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов олова, кальция, магния и алюминия исследована при воздействии серии из 300 сдвоенных лазерных импульсов на пористую мишень, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм при атмосферном давлении воздуха и различных между импульсных интервалах. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс мишень распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. При интервалах между импульсами 6-14 мкс наблюдается образование на поверхности стекла пленки. В этих интервалах интенсивность ионных линий существенно увеличивается (см. рис. 1а).

Фотографии поверхности стекла с нанесенным покрытием из оксидов олова, кальция, магния и алюминия полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 при увеличении в 300 раз, приведены на рис. 1б.

Кальций легко взаимодействует с кислородом, углекислым газом и влагой воздуха. Магний и алюминий также быстро окисляется на воздухе. Олово при достаточно высокой температуре также хорошо окисляется [3].

Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и на поверхности. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

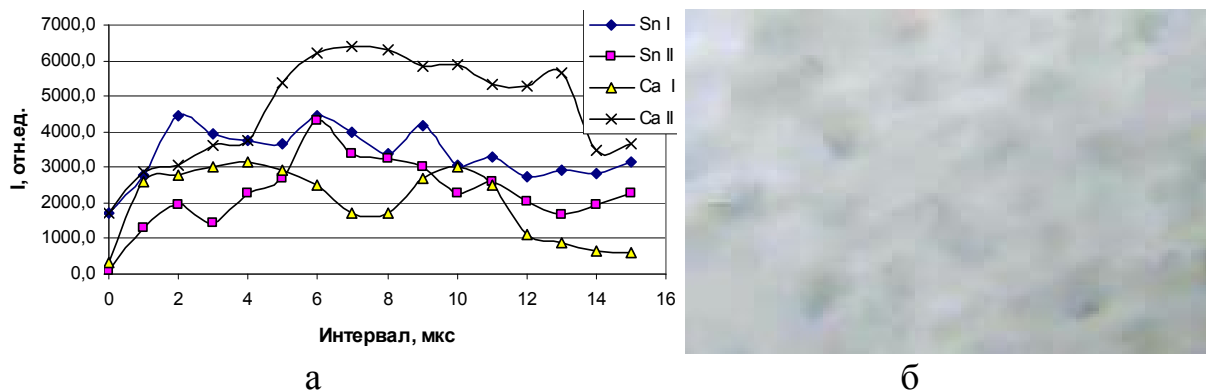


Рис. 1. *а* – интенсивность атомных Ca I (364,441 нм), Sn I (326,233 нм) и ионных Ca II (315,887 нм), Sn II (328,351 нм) линий от интервала между импульсами; *б* - изображение поверхности стекла после напыления оксидов олова, кальция, магния и алюминия сдвоенными лазерными импульсами (интервал между импульсами 8 мкс) на полированную поверхность стекла

### Литература

1. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. - 1990. - 107 с.
2. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции. //УФН. - 2002. - Т.172 - №3. - С.301-333.
3. Талашманова, Ю.С., Антонова Л.Г., Денисов В.М. и др. Окисление жидких сплавов системы олово—висмут // Расплавы —2005.—№5 — С 9-13

SYNTHESIS OF THE TIN OXIDE NANOCCLUSERS DOPED WITH CALCIUM AND MAGNESIUM FROM SALTS IN POROUS SAMPLES ON LASER-CHEMICAL ACTIVATION OF THE PROCESSES  
Zajogin A.P., Trinh Ngok Hoang, Patapovich M.P., Bulovich J.I.

Belarusian State University, Minsk

*The spectroscopic studies of the surface laser plasma formed close to the porous body containing nanoquantities of mixed tin, calcium, magnesium, and aluminum salts under the effect of two sequential pulses have been conducted. The possibility for elaboration of the techniques intended to produce the metal oxide nanoclusters has been shown. Depending on the concentration of the initial metals in the solutions used, one can vary the quantity and the composition of the calcium, magnesium, and aluminum clusters deposited onto the substrate.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В  
ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Сдобняков Н.Ю., Харитонов М.А., Андрийчук А.П., Базулев А.Н.,  
Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М.

Тверской государственной университет, Тверь, nsdobnyakov@mail.ru

*Проведено исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температуры плавления и кристаллизации определены по температурной зависимости среднего значения первого координационного числа. Описан процесс эволюции ГЦК/ГПУ/ОЦК структур при плавлении и кристаллизации нанокластеров меди.*

Очевидно, что изучение структуры нанокластеров может играть важную роль при создании различных наноустройств. Структура и взаимное расположение атомов влияет на оптические, электронные и термодинамические свойства наночастиц. В частности, большую роль структура нанокластеров играет при изучении термодинамических характеристик в процессе фазового перехода (плавление/кристаллизация). В наших предыдущих работах [1, 2] и в данной работе проблема изучения фазовых переходов в нанокластерах рассматривается с позиции исследования поведения структурных характеристик при температурах, близких к температуре фазового перехода для исследуемых размеров нанокластеров. Эти результаты сравнивались с результатами, полученными в рамках термодинамического подхода, т.е. подхода, в котором изучались термодинамические характеристики нанокластера. К структурным характеристикам нанокластера можно отнести радиальную функцию распределения, среднее значение первого координационного числа, локальную плотность, распределение по структурам, асферичность, ацилиндричность и относительную анизотропию формы. Одной из важных проблем является разработка и апробация алгоритмов, которые позволяют проводить такие исследования. Программа Ovito [3] является одним из лучших бесплатных программных продуктов, с помощью которого можно провести численный анализ структуры, ее визуализацию и рендеринг рассматриваемых нами нанокластеров. В данной работе проведено исследование структурных характеристик на примере нанокластера меди, содержащего  $N=1157$  атомов. Для моделирования структурных превращений в нанокластерах был применён метод Монте-Карло (схема Метрополиса [4]) с учетом действия многочастичного потенциала Гупта [5]. Координаты атомов кластера на каждом этапе записывались в файл и использовались для проведения структурного анализа. Среднее значение первого координационного числа рассчитывалось по формуле:

$$\langle Z \rangle = \sum_{i=1}^N \omega_i Z_i, \quad (1)$$

где  $Z_i$  – первое координационное число,  $\omega_i$  – доля атомов с координационным числом  $Z_i$ . Локальная плотность рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{local}(r) = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (2)$$

где  $\Delta N(r)$  – число атомов объема  $\Delta V(r)$ ,  $r$  – радиальная координата,  $d$  – эффективный атомный диаметр. Предполагается, что форма нанокластера в рассматриваемом диапазоне температур близка к сферической, поэтому  $V(r) = (4/3)\pi r^3$ , и тогда  $\Delta V(r) = 4\pi r^2 \Delta r$ . Средняя локальная плотность находилась путем численного вычисления интеграла:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_{cl}} \int_0^{R_{cl}} \rho_{local}(r) dr, \quad (3)$$

где  $R_{cl}$  – размер кластера. Для распознавания структур в кластере использовался метод распределения по углам [6].

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания до температуры фазового перехода и последующего охлаждения. На рис. 1. представлен гистерезис температурной зависимости среднего значения первого координационного числа  $\langle Z \rangle$  в процессе нагревания и охлаждения нанокластера. Видно, что зависимость  $\langle Z \rangle$  терпит скачок с  $\langle Z \rangle \approx 10,4$  до  $\langle Z \rangle \approx 7,0$  в процессе нагревания, т.е. структура кластера становится более «рыхлой». В процессе охлаждения происходит обратный скачок с  $\langle Z \rangle \approx 7,0$  до  $\langle Z \rangle \approx 10,4$ . Соответственно по скачкам этих зависимостей были определены температуры плавления и кристаллизации нанокластера  $Cu_{1157}$  ( $T_m \approx 1100K$  и  $T_c \approx 790K$  соответственно). На рис. 2 представлена зависимость локальной плотности от расстояния до центра инерции до и после плавления. Видно, что после плавления произошло разрушение структуры и средняя локальная плотность уменьшилась с  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 1,2$  до  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 0,9$ , что соответствует существованию жидкой фазы. На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$ . С увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов образующих ГЦК решетку, в структуре нанокластера появляются образования с ГПУ- и ОЦК-структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой (согласно методике [6]) резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера. При охлаждении видно, что исходная структура нанокластера лишь частично восстанавливается, что согласуется с результатами расчетов [2, 7] для нанокластеров золота.

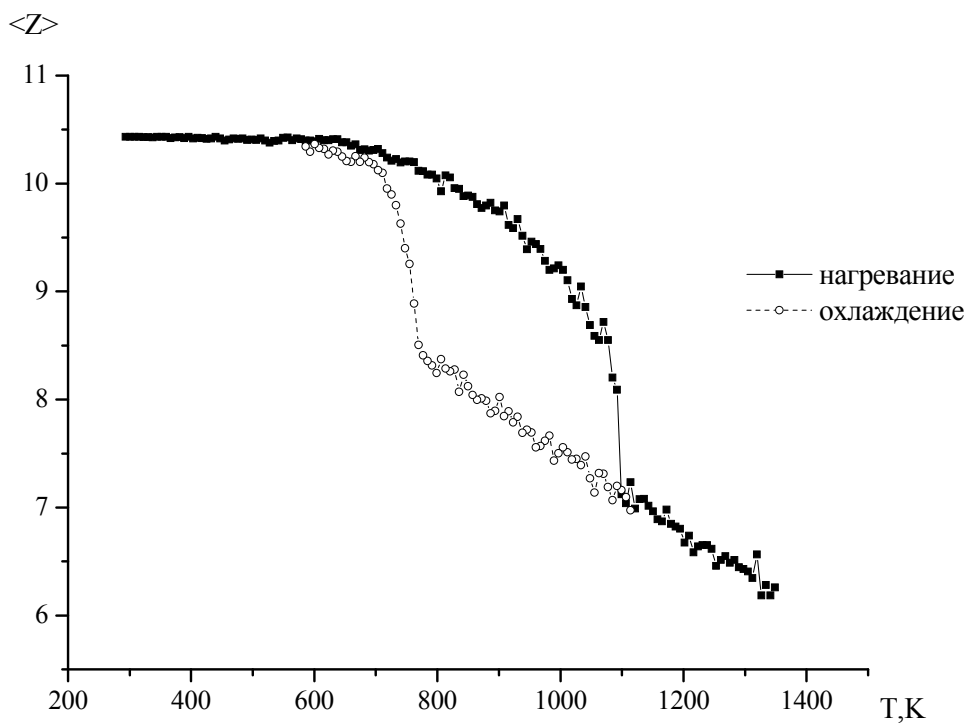


Рис. 1. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа, кластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания и охлаждения

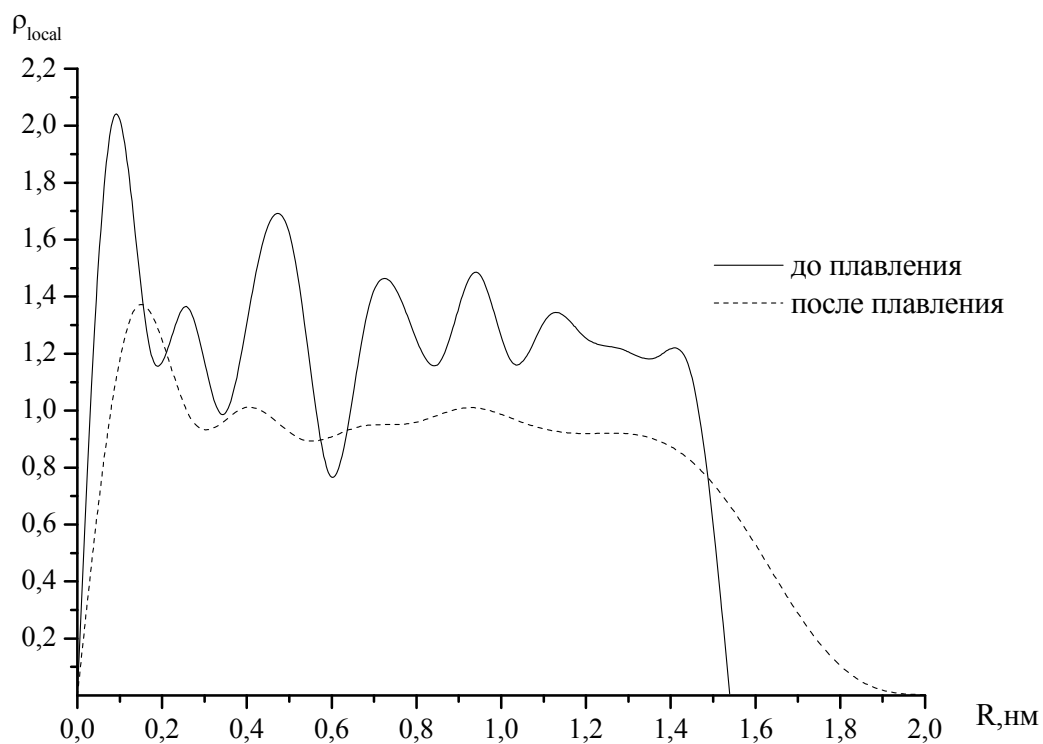


Рис. 2. Локальная плотность атомов кластера  $\rho_{local}$  в зависимости от расстояния до центра инерции

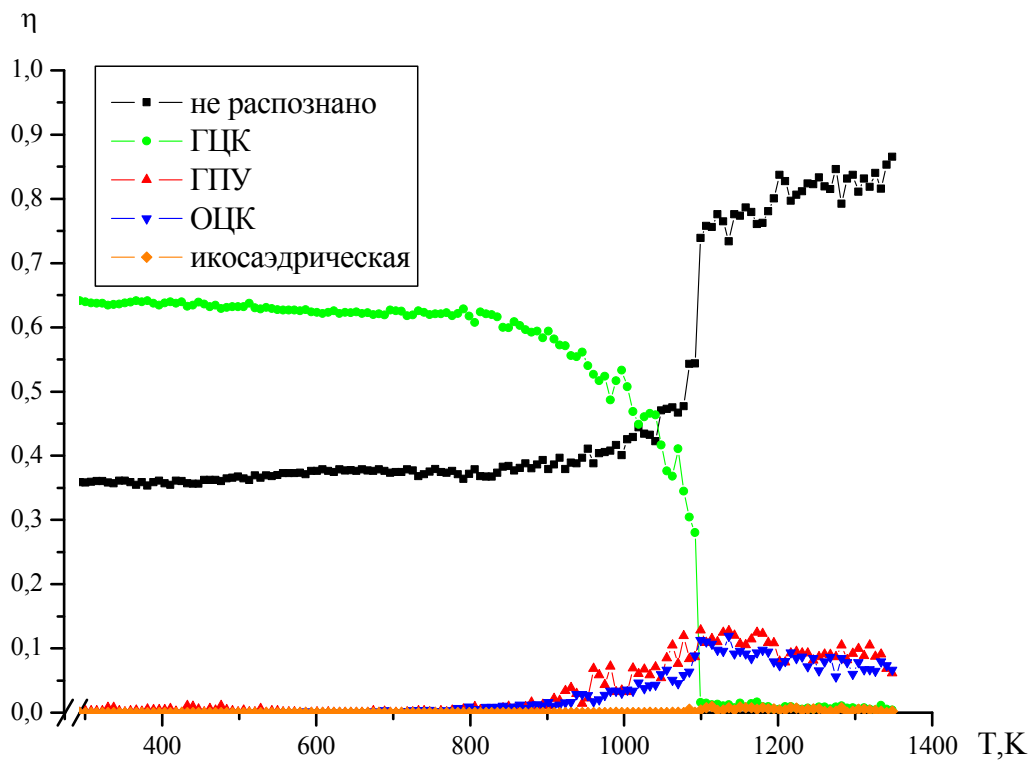


Рис. 3. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания

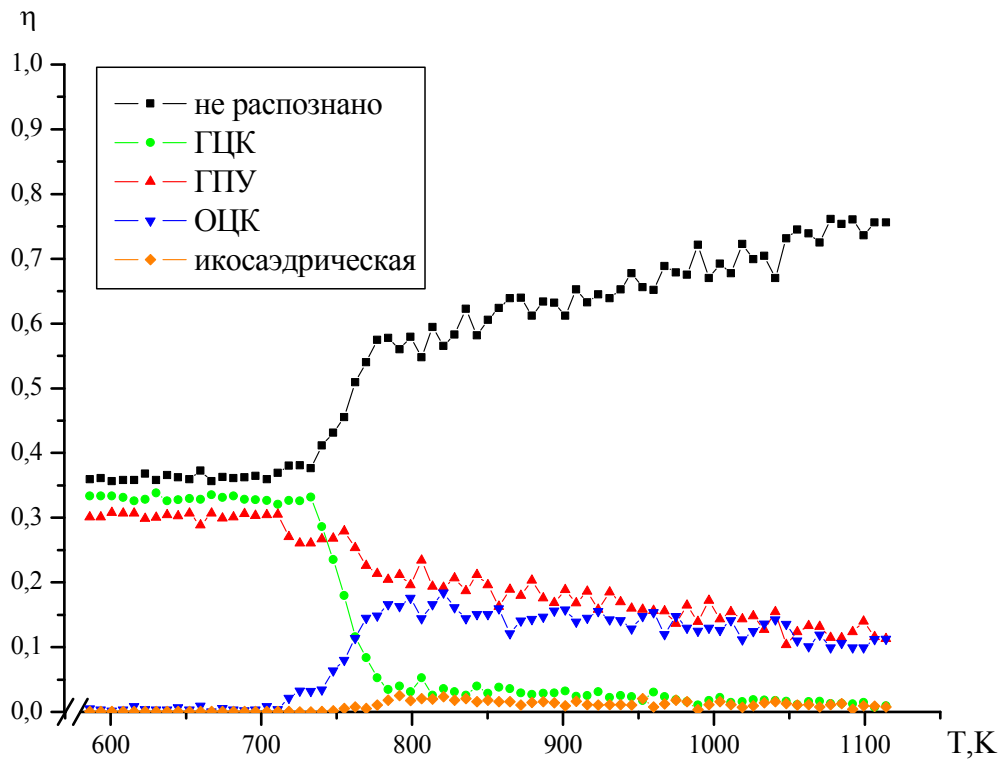


Рис. 4. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения

Анализ мгновенных конфигураций атомов в процессе нагревания кластера показывает, что при температуре  $293\text{K}$  нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК-структурой и поверхностные, которые невозможно распознать, а также ГПУ-атомы. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ- и ОЦК-атомы. При этом доля ГЦК-атомов падает и в окрестности фазового перехода  $T_m \approx 1100\text{K}$  скачком падает до нуля. После фазового перехода доля нераспознанных атомов колеблется около  $100\%$ , что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. Анализ мгновенных конфигураций атомов в процессе охлаждения того же нанокластера показывает, что в интервале температур  $780-700\text{K}$  существуют зародыши ГПУ-атомов и резко возрастает количество ГЦК-атомов. В окрестности температуры кристаллизации  $T_c \approx 790\text{K}$  происходит увеличение доли ГПУ-, ГЦК-атомов и резкое снижение доли ОЦК-атомов. При этом как показано нами в [1], слои ГЦК-структуры и слои ГПУ-структуры чередуются.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

### Литература

1. Соколов Д.Н. и др. Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: ТвГУ, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.
2. Сдобняков Н.Ю. и др. Моделирование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов, содержащих поверхностные и объемные дефекты при фазовом переходе кристалл-расплав // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2013. – № 38 (20). – С. 27-45.
3. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
4. Metropolis N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines // Journal Chemistry Physics – 1953. – V. 21. – P. 1087-1092.  
Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – P. 6265-6270.
5. Ackland G.J., Jones A.P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – P. 054101-1-054104-7.

6. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. Изучение монометаллических и бинарных ГЦК-кластеров с осями симметрии пятого порядка // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: ТвГУ, 2011. – Вып. 3. – С. 143-149.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL  
CHARACTERISTICS OF THE COPPER NANOCCLUSERS  
IN MELTING/CRYSTALLIZATION PROCESS

Sdobnyakov N.Yu., Andriychuk A.P.,  
Bazulev A.N., Komarov P.V., Sokolov D.N.

Tver State University, Tver

*In this work the investigation of the structural characteristics of the copper nanoclusters in the melting/crystallization process has been carried out. The possibility of the determination of the phase transition temperature has been shown by the temperature dependence of the mean value of the first coordination number. The process of the forming FCC/HCP/BCC structures for copper nanoclusters during melting and crystallization has been described.*



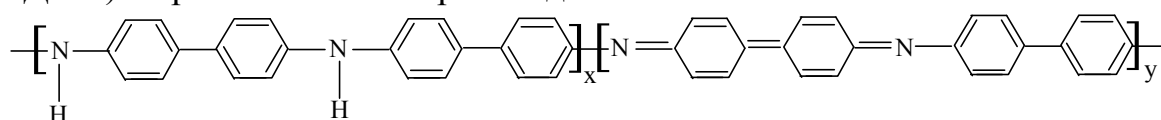
## ГИБРИДНЫЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИНА И НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Жилиева Н.А.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

*Впервые показано, что при ИК нагреве полидифениламина в присутствии железа (III) хлорида  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  в инертной атмосфере при температуре образца  $T = 300-700$  °С формируется металлополимерный наноккомпозит, в котором наночастицы  $Fe_3O_4$  диспергированы в полимерной матрице за счет конденсации кристаллических олигомеров дифениламина с выделением водорода, способствующего восстановлению железа. Образование наночастиц  $Fe_3O_4$  подтверждено методом РФА. Исследованы магнитные и термические свойства наноккомпозита  $Fe_3O_4$ /полидифениламин. Гибридный наноматериал является суперпарамагнитным и термостабильным.*

Одним из путей эффективного предотвращения агрегирования магнитных наночастиц является их стабилизация за счет полимерной матрицы. Металлополимерные наноккомпозиты сочетают полезные свойства полимеров и металлических наночастиц. Материалы на основе полимеров с системой полисопряжения и магнитных наночастиц привлекают особое внимание благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Это обуславливает высокий потенциал их практического использования. В настоящей работе впервые разработан одностадийный метод синтеза гибридного материала на основе наночастиц  $Fe_3O_4$  и полидифениламина (ПДФА) – ароматического производного полианилина.



Молекулярная масса ПДФА  $M_w = (9-11) \times 10^3$  [1-3]. Выбор полимера обусловлен его высокой термостабильностью (до 450 °С на воздухе и до 600–650 °С в инертной атмосфере [4]).

Методом ИК-спектроскопии (рис. 1) показано, что под действием ИК-излучения в присутствии железа (III) хлорида  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  происходит рост полимерной цепи ПДФА. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения при  $810 \text{ см}^{-1}$ , характеризующей неплоские деформационные колебания  $\delta_{C-H}$  4,4'-замещенных ароматических колец [1]. Также из рис. 1 видно, что по мере увеличения температуры образца уменьшается интенсивность полосы поглощения при  $695 \text{ см}^{-1}$  монозамещенного фенильного кольца, т. е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера.

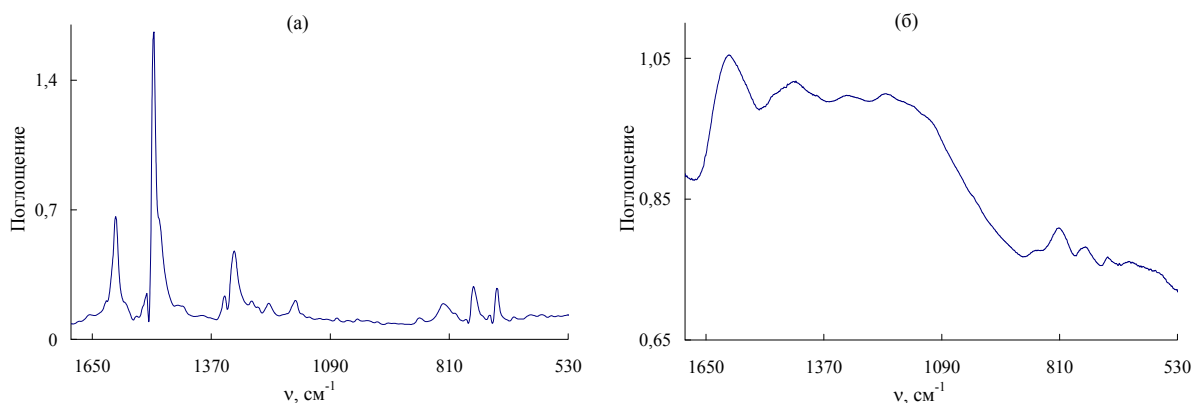


Рис. 1. ИК-спектры ПДФА (а) и нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$ , полученного при температуре образца  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 мин (б)

Установлено, что в условиях ИК нагрева в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  рост полимерной цепи происходит за счет конденсации кристаллических олигомеров дифениламина (рис. 2а) с одновременным восстановлением железа за счет выделяющегося водорода. Об этом свидетельствует отсутствие на дифрактограммах нанокompозита пиков отражения в области углов рассеяния  $2\theta = 5\text{--}35^\circ$ , характеризующих кристаллические олигомеры дифениламина. В результате формируется наноструктурированный композитный материал на основе ПДФА и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [5]. На дифрактограммах нанокompозита четко идентифицируются пики отражения наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в области углов рассеяния  $2\theta = 45.71^\circ, 53.9^\circ, 66.43^\circ, 84.16^\circ, 90.65^\circ, 101.2^\circ$ .

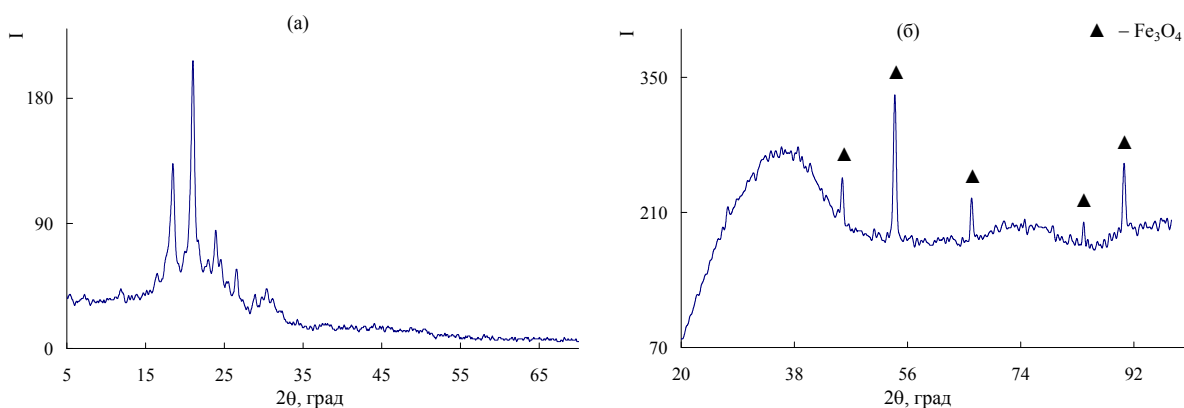


Рис. 2. Дифрактограммы ПДФА (а) и нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$ , полученного при температуре образца  $550^\circ\text{C}$  в течение 10 мин (б)

Электронная дифракция подтверждает кристаллическую природу и фазовый состав нанокompозита. Наличие точечных рефлексов, расположенных на Дебаевских кольцах электронной дифракции, свидетельствует о том, что кристаллические образования достаточно крупные. По результа-

там рентгеноструктурного анализа рассчитано распределение кристаллитов по размерам  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Кривая распределения кристаллитов по размерам  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  довольно широкая. Около 80% кристаллитов имеют размеры  $30 < d < 45$  нм с максимумом 36–37 нм. Металлополимерный нанокompозит представляет собой черный порошок, нерастворимый в органических растворителях.

В зависимости от условий синтеза (температуры образца и времени прогрева, а также концентрации Fe) помимо наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , образуются  $\text{FeOОН}$  и Fe. Установлено, что при температурах синтеза 300–520 °C на дифрактограмме нанокompозита, наряду с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , идентифицируются пики отражения  $\text{FeOОН}$  в области углов рассеяния  $2\theta = 40.3^\circ, 51.81^\circ, 60.28^\circ, 71.82^\circ, 81.31^\circ, 88.12^\circ$ . При этом увеличение времени прогрева в интервале 5–60 мин не приводит к полному восстановлению  $\text{FeOОН}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При температурах синтеза образца выше 580–700 °C на дифрактограмме нанокompозита идентифицируются, наряду с наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пики отражения наночастиц Fe в области углов рассеяния  $2\theta = 68.84^\circ, 106.21^\circ$ .

Найдены оптимальные условия для получения в структуре металлополимерного нанокompозита только наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ИК нагрев необходимо проводить в инертной среде при температурах образца 530–570 °C в течение 10 мин.

При исследовании влияния концентрации Fe на структуру нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  показано, что при концентрациях железа по загрузке  $[\text{Fe}] = 5\text{--}10$  масс. % при  $T = 550$  °C на дифрактограммах нанокompозита регистрируются только наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При увеличении концентрации железа по загрузке до  $[\text{Fe}] = 15\text{--}30$  масс. % на дифрактограммах нанокompозита идентифицируются пики отражения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeOОН}$ .

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что полученные нанокompозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  проявляют гистерезисный характер перемагничивания (рис. 3). В табл. 1 приведены значения основных магнитных характеристик нанокompозита, полученного при 500 и 700 °C. Как видно из таблицы, при повышении температуры образца уменьшаются коэрцитивная сила  $H_C$  и коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $\kappa_n$ , представляющий собой отношение остаточной намагниченности  $M_R$  к намагниченности насыщения  $M_S$ . Это связано с увеличением доли магнитных наночастиц в нанокompозите за счет восстановления  $\text{FeOОН}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe при высоких температурах. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $\kappa_n = 0.12$  и  $0.024$ , что свидетельствует о значительной доле суперпарамагнитных наночастиц. Намагниченность насыщения  $M_S = 2.26$  и  $7.09$  Гс·см<sup>3</sup>/г при 500 и 700 °C, соответственно.

Удельная поверхность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  определена методом BET surface area test. В табл. 2 приведены данные BET нанокompозита по сравнению с ПДФА. Удельная поверхность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  существенно выше полимера и достигает 292.6 м<sup>2</sup>/г. Объем пор: 0.153 см<sup>3</sup>/г; средний размер пор: 20 Å.

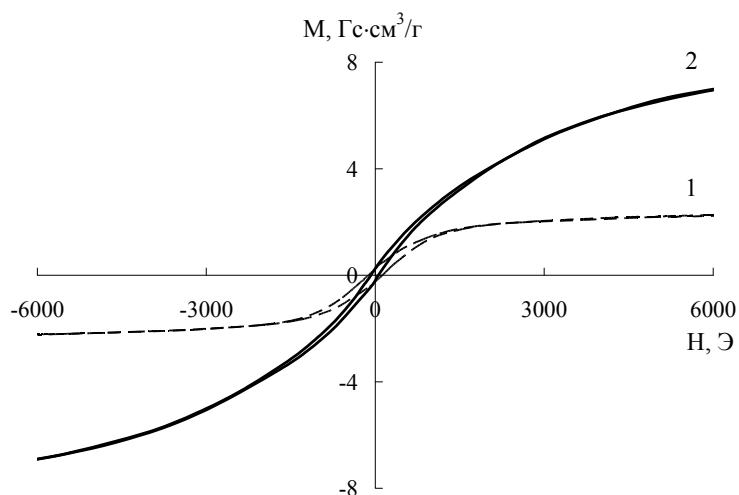


Рис. 3. Намагниченность нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА, полученного при температуре образца 500 (1) и 700 °С в течение 10 мин (2), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Таблица 1. Магнитные характеристики нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА

$T, ^\circ\text{C}$	$H_C, \text{Э}$	$M_S, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$M_R, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$M_R/M_S$
500	118	2.26	0.28	0.12
700	72	7.09	0.17	0.024

$H_C$  – коэрцитивная сила,  $M_S$  – намагниченность насыщения,  $M_R$  – остаточная намагниченность.

Таблица 2. Данные ВЕТ ПДФА и нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА

Образцы	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	t-Plot micropore area, см <sup>3</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	t-Plot micropore volume, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, Å
ПДФА	15.2	16	0.018	-0.0008 (нет микропор)	46
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ПДФА	292.6	262.3	0.153	0.1346	20

Термическая стабильность нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 4 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА по сравнению с ПДФА при нагревании до 920 °С в токе азота и на воздухе. Потеря массы при ~ 118 °С в нанокompозите связана с удалением влаги, что также подтверждается данными ДСК. На термограмме ДСК нанокompозита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФА

в этой области температур присутствует эндотермический пик. При повторном нагревании этот пик отсутствует.

В инертной среде термическая стабильность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  выше, чем ПДФА. Кривая потери массы ПДФА имеет ступенчатый характер, обусловленный удалением кристаллических олигомеров, содержащихся в образце. В температурном интервале 300–400 °С происходит разложение олигомеров дифениламина (~ 15%) [4]. Отсутствие потери массы в данной области температур в нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  связано с тем, что в ходе синтеза нанокompозита происходит конденсация кристаллических олигомеров дифениламина, приводящая к росту полимерной цепи [6-10]. В ПДФА при 650 °С начинаются основные процессы термической деструкции. В нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  наблюдается постепенная потеря массы и при 920 °С в инертной среде остаток составляет 69 %.

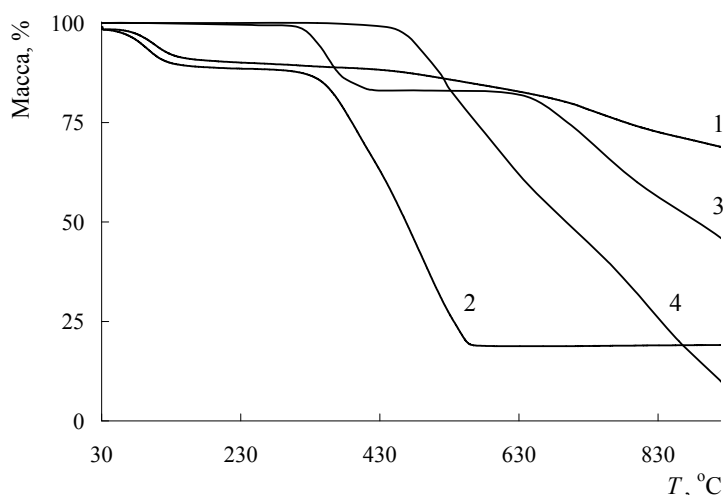


Рис. 4. Уменьшение массы нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  (1, 2) и ПДФА (3, 4) при нагревании до 920 °С со скоростью 10 град/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4)

На воздухе характер кривых потери массы нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  не отличается от ПДФА. Однако, нанокompозит менее термостабилен, чем ПДФА. Основные процессы термоокислительной деструкции ПДФА начинаются при 470 °С, а нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  – при 350 °С. ПДФА теряет половину первоначальной массы при 700 °С, а нанокompозит – при 467 °С. Это связано с тем, что при повышении температуры в ПДФА идет процесс полимеризации олигомеров, индуцируемый кислородом воздуха [4]. При этом наблюдается увеличение степени полимеризации ПДФА и резкое уменьшение содержания кристаллической фракции.

Таким образом, в результате исследования термических превращений ПДФА в присутствии железа (III) хлорида в условиях ИК нагрева установлено, что формируется наноструктурированный магнитный материал на основе ПДФА и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $k_n = 0.024-0.12$ , что свидетельствует о значительной доле

суперпарамагнитных наночастиц. Удельная поверхность нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  достигает  $292.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Показано, что нанокомпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДФА}$  характеризуется высокой термостабильностью. В инертной среде при  $920 \text{ }^\circ\text{C}$  остаток составляет 69%.

### Литература

1. Орлов А. В., Озкан С. Ж., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Карпачева Г.П., Орлов А.В., Киселева С.Г., Озкан С.Ж., Юрченко О.Ю., Бондаренко Г.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 346.
3. Орлов А. В., Озкан С. Ж., Карпачева Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С.134.
4. Озкан С. Ж., Карпачева Г. П., Орлов А. В., Дзюбина М. А. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365.
5. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Чернавский П.А., Ефимов М.Н., Бондаренко Г. Н. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 196.
6. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11-12. С. 78.
7. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Чернавский П.А., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 7-8. С. 34.
8. Ozkan S.Zh., Kozlov V.V., Karpacheva G.P. // J. Balkan Tribological Association. 2010. Book 3. V. 16. № 3. P. 393.
9. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В. // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 187.
10. Karpacheva G., Ozkan S. // Procedia Materials Science. 2013. V. 2. P. 52.

HYBRID MAGNETIC NANOMATERIAL BASED  
ON POLYDIPHENYLAMINE AND MAGNETITE  
Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Zhilyaeva N.A.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis  
Russian Academy of Sciences, Moscow

*It has been shown for the first time that during the IR heating of polydiphenylamine in presence of iron (III) chloride  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in the inert atmosphere at the temperature of the sample  $T = 300\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  a metal-polymer nanocomposite is formed, in which  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles are dispersed into the polymer matrix via condensation of crystalline oligomers of diphenylamine with the evolution of hydrogen which promotes iron reduction.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles formation has been proved by XRD. Magnetic and thermal properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{polydiphenylamine}$  were studied. It was found that the obtained nanocomposite material is superparamagnetic and thermally stable.*

ГИБРИДНЫЙ МАГНИТНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА

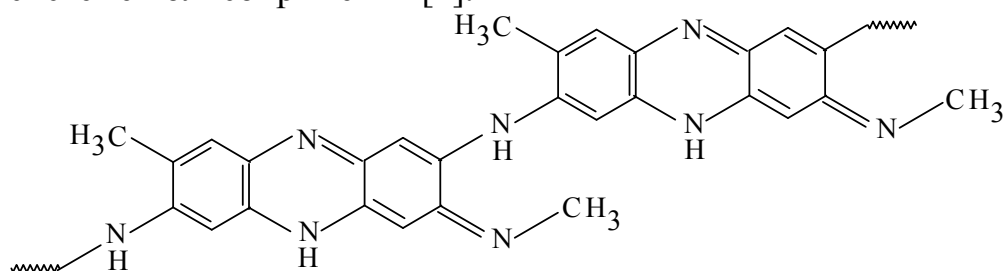
Озкан С.Ж.<sup>1</sup>, Карпачева Г.П.<sup>1</sup>, Чернавский П.А.<sup>2</sup>,  
Шандрюк Г.А.<sup>1</sup>, Панкина Г.В.<sup>2</sup>

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва  
<sup>2</sup>Московский государственный университет, Москва

*Впервые получен гибридный дисперсный магнитный материал, в котором наночастицы  $Fe_3O_4$  диспергированы в полимерной матрице. По данным ПЭМ наночастицы  $Fe_3O_4$  имеют размеры  $4 < d < 10$  нм. Установлено, что полученный нанокompозитный материал  $Fe_3O_4$ /поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназин является суперпарамагнитным и термостабильным.*

Проявившийся в последнее десятилетие интерес к гибридным наноматериалам, включающим полимеры с системой полисопряжения, связан с тем, что они способны проявлять превосходные электрические и электрохимические свойства. Это делает их перспективными для использования в органической электронике, для создания микроэлектромеханических систем, перезаряжаемых батарей, суперконденсаторов, электрокатализаторов, солнечных батарей, дисплеев и других электрохимических устройств. Полимеры с системой полисопряжения можно использовать как антистатические покрытия и материалы, поглощающие электромагнитное излучение в различных диапазонах длины волны. Они обладают потенциальной возможностью применения в качестве электродов аккумуляторов, ионселективных электродов, ионообменных материалов, для получения антикоррозионных покрытий, для создания компонентов электронной техники, биосенсоров с повышенной чувствительностью, искусственных мышц.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза гибридного материала на основе наночастиц  $Fe_3O_4$  и поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ). ПАММФ представляет собой полулестничичный гетероциклический полимер, содержащий атомы азота, участвующие в общей системе полисопряжения [1].



Формирование гибридного дисперсного наноматериала  $Fe_3O_4$ /ПАММФ включает синтез наночастиц  $Fe_3O_4$  путем гидролиза смеси

хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония, закрепление мономера на поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с последующей полимеризацией *in situ* в присутствии персульфата аммония.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают закрепление мономера на наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с образованием связи Fe-O. В ИК-спектрах нанокompозита (рис. 1) появляется полоса поглощения при  $572\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи Fe-O.

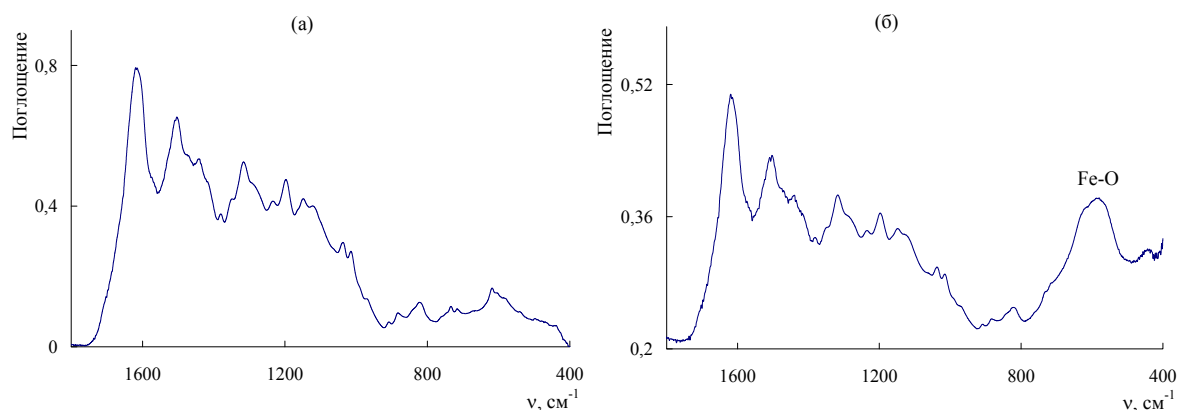


Рис. 1. ИК-спектры ПАММФ (а) и нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  (б)

Образование наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  подтверждено методом РФА. На дифрактограмме нанокompозита четко идентифицируются пики отражения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в области углов рассеяния  $2\theta = 46.1^\circ, 54.2^\circ, 66.9^\circ, 84.8^\circ, 91.2^\circ, 102.2^\circ$  (рис. 2).

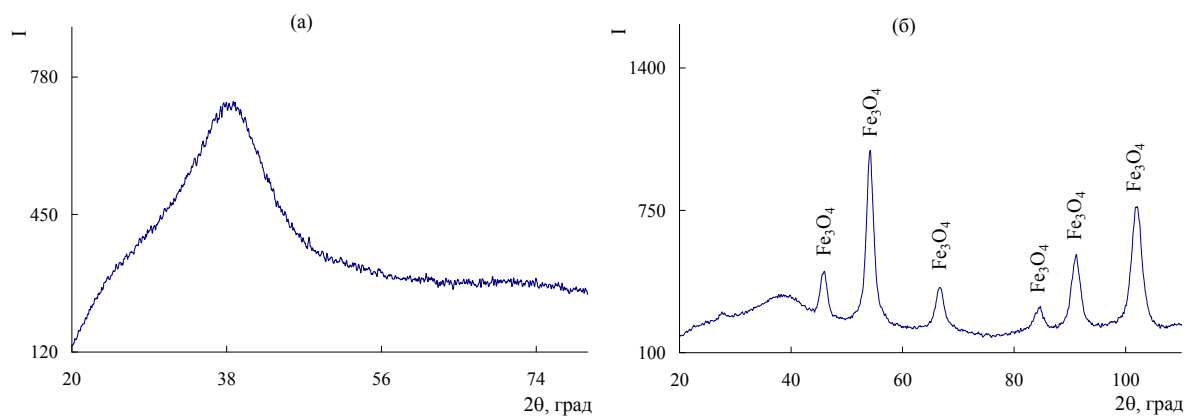


Рис. 2. Дифрактограммы ПАММФ (а) и нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  (б)

По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитано распределение по размерам кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На рис. 3 представлено распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) в наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Кривые распределения по размерам узкие. Около 90–95 % кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размеры до 8 нм. По данным ПЭМ наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размеры  $4 < d < 10$  нм. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии содержание  $\text{Fe} = 21\text{--}50\%$  масс. (табл. 1).



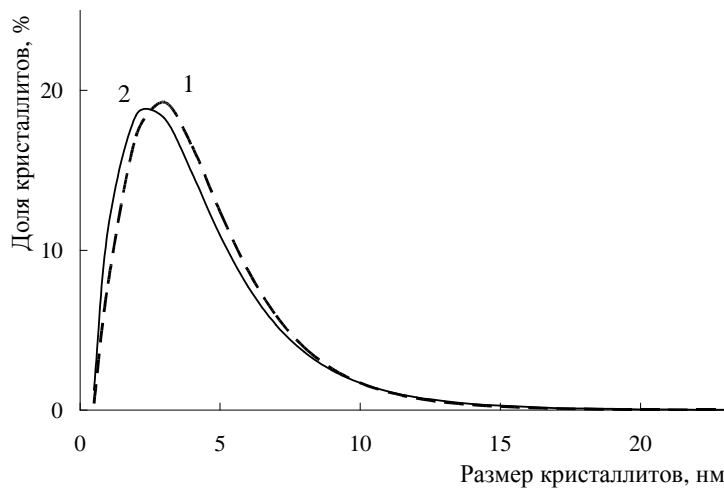


Рис. 3. Распределение по размерам кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$ , полученном при  $[\text{Fe}] = 21$  (1) и 50 % (2)

Таблица 1. Магнитные характеристики нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$

№ образца	Fe, %*	$H_C$ , Э	$M_S$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$M_R$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	MR/MS
1	21,2	0	16,26	0	0
2	33,5	1	31,52	0,2	0,0063
3	44,5	3,5	34,97	0,25	0,007
4	50,4	0	55,65	0	0

\*По данным ААС.  $H_C$  – коэрцитивная сила,  $M_S$  – намагниченность насыщения,  $M_R$  – остаточная намагниченность.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что наноматериал  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  проявляет гистерезисный характер перемагничивания. Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля представлена на рис. 4.

В табл. 1 приведены значения основных магнитных характеристик нанокompозита. Как видно из таблицы намагниченность насыщения  $M_S$  зависит от концентрации железа и достигает 55.65 Гс·см<sup>3</sup>/Г. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $k_n \sim 0$ , что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала [2, 3].

Термическая стабильность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 5 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  по сравнению с ПАММФ при нагревании до 1000 °С в токе аргона и на воздухе. Как видно, характер кривых потери массы и температуры начала разложения образцов не меняются до 320 °С. При этом потеря массы при низких температурах связана с удалением влаги, что подтверждается данными ДСК [1].

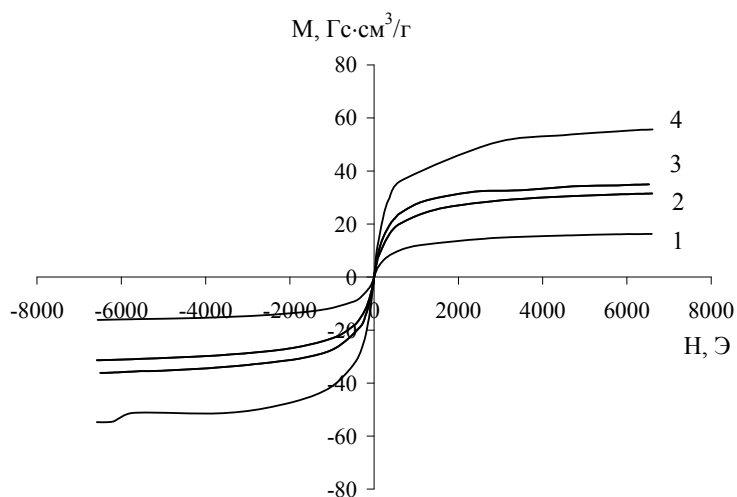


Рис. 4. Намагниченность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре. (1–4 см. табл. 1)

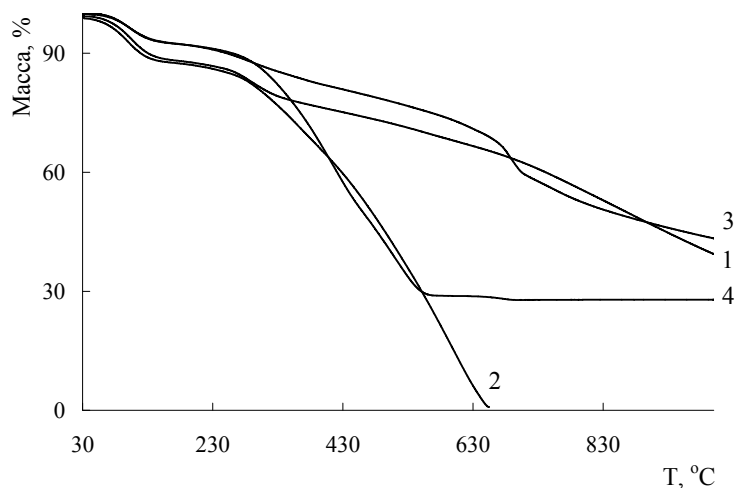


Рис. 4. Уменьшение массы ПАММФ (1, 2) и нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  (3, 4) при нагревании до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $10\text{ град/мин}$  в токе аргона (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Термическая стабильность нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$  немного выше, чем ПАММФ. Характер кривых потери массы нанокompозита не отличается от полимера. В инертной среде выше  $320\text{ }^\circ\text{C}$  потеря массы образцов происходит постепенно. При  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  остаток составляет  $39\text{--}43\%$ .

Таким образом, окислительной полимеризацией *in situ* в водном растворе ацетонитрила в присутствии заранее внесенных в реакционную среду наночастиц магнетита получен гибридный дисперсный магнитный наноматериал  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАММФ}$ . Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $k_n \sim 0$ , что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала.

## Литература

1. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т.57. № 2. С. 113.
2. Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1-2. С. 49
3. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A. // Eur. Chem. Bull. 2014. V. 3. № 10. P. 1001.

### HYBRID MAGNETIC NANOMATERIAL BASED ON POLY-3-AMINO-7-METHYLAMINO-2-METHYLPHENAZINE

Ozkan S.Zh.<sup>1</sup>, Karpacheva G.P.<sup>1</sup>, Chernavskii P.A.<sup>2</sup>,  
Shandryuk G.A.<sup>1</sup>, Pankina G.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University

*A hybrid dispersed magnetic material in which Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are dispersed into the polymer matrix is obtained for the first time. According to TEM Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles have size 4 < d < 10 nm. It is found that obtained nanocomposite material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly-3-amino-7-methylamino-2-methylphenazine is superparamagnetic and thermally stable.*

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО  
СИНТЕЗУ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ  
ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В РАСПЛАВАХ ВОЛЬФРАМАТ-БОРАТНЫХ  
СИСТЕМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Шурдумов М.Б. , Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе теоретически и экспериментально впервые разработаны новые способы синтеза высокодисперсных порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-боратных систем, пригодные для изготовления деталей электронной техники методами порошковой металлургии.*

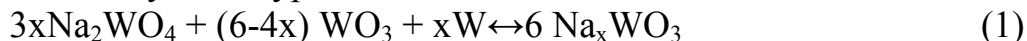
Вольфрам, его соединения и новые материалы на их основе находят широкое применение в различных областях науки, техники и технологии. Одним из перспективных соединений вольфрама для создания новых материалов с уникальными физическими и химическими свойствами является оксид вольфрама (VI). Это одно из немногих кристаллических веществ, в котором октаэды соединяются исключительно вершинами и образуют пустоты, окруженные двенадцатью атомами кислорода, куда без искажения решетки может поместиться ион размером меньше или равный кислородному. Такие ионы, как  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ , имеющие меньшие размеры, чем ион кислорода, внедряясь в решетку оксида вольфрама (VI), образуют так называемые оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ), впервые полученные Веллером в 1824 г. восстановлением паравольфрамата щелочного металла в токе сухого водорода [1].

Этот класс соединений с общей формулой  $Me_xWO_3$ , где  $Me - Li, Na$  и  $K$ , а  $x$  – отношение числа атомов щелочного металла к числу атомов вольфрамат, относится к нестехиометрическим соединениям и в зависимости от значения « $x$ » обладают металлическими, полупроводниковыми, электродными, электрохромными, каталитическими и пигментными свойствами и устойчивы к воздействию кислот и щелочей. Указанные уникальные физико-химические свойства оксидных вольфрамовых бронз свидетельствует о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для создания новой техники и технологии [2].

К настоящему времени сотрудниками лаборатории Физической химии ионных расплавов КБГУ разработаны и защищены патентами РФ новые, относительно простые, химические методы синтеза порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов вольфрамат-фосфат-оксидных, вольфрамат-фосфатных, вольфрамат-фосфат-оксид-хлоридных и вольфрамат-фосфат-хлоридных систем [2, 3]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена разработке физико-химических основ нового

химического способа синтеза порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов вольфрамат-боратных систем.

Впервые, химический способ синтеза оксидных вольфрамовых бронз, в основе которого лежит реакция взаимодействия тонкой смеси порошков вольфрамата натрия, оксида вольфрама (VI) и порошка металлического вольфрама предложил Стриуманис [1]. По его схеме эта реакция основана на следующем уравнении:



Уравнение (1) при  $x=1$  принимает вид:



При этом, вероятно, в расплаве порошок металлического вольфрама сначала восстанавливает оксид вольфрама (VI) до оксида вольфрама (IV) по уравнению:



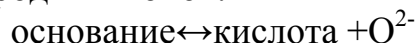
В последующем, образовавшийся в расплаве оксид вольфрама (IV), очевидно, восстанавливает вольфрамат щелочного металла до бронзы:



Приведенная схема образования бронз, на наш взгляд, правильно отражая суть процесса, приводит к представлению о существовании оксида вольфрама (VI) в расплаве в молекулярной форме, что является не совсем точным.

В связи с этим рассмотрим взаимодействие компонентов систем  $\text{Li}_2(\text{Na}_2; \text{K}_2)\text{WO}_4\text{--WO}_3$  и  $\text{Li, Na}(\text{Na, K; Li, K})/\text{BO}_2, \text{WO}_4$  в расплаве в рамках концепции кислотно-основных равновесий Люкса в ионных расплавах.

Люкс, развивая общую теорию Льюиса кислот и оснований, предложил концепцию кислотно-основных равновесий применительно к ионным расплавам [4]. По Люксу, основание-это донор кислородных ионов, тогда кислота-акцептор кислородных ионов:



В работе [5] показано, что кислотность(основность) различных соединений можно сравнивать и по величине их орбитальной электроотрицательности. Орбитальную электроотрицательность вещества по Малликену-рассчитывают по формуле:

$$x = \sum n_i x_i / \sum n_i, \text{ где} \quad (5)$$

$x$  - орбитальная электроотрицательность вещества;

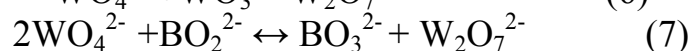
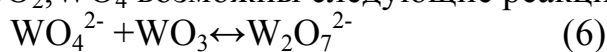
$x_i$  - орбитальная электроотрицательность атома;

$n_i$  - число атомов данного сорта в формульной единице молекулы.

По нашим расчетам орбитальные электроотрицательности  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{KBO}_2$  и  $\text{WO}_3$  равны 2,35; 2,34; 2,31; 2,85; 2,8; 2,75 и 2,87 соответственно.

Из этих данных следует, что вольфраматы лития, натрия и калия можно считать основаниями, а оксид вольфрама (VI) и метабораты натрия и калия кислотами. Поэтому, согласно концепции кислотно-основных рав-

новесий Люкса в ионных расплавах в системах  $\text{Li}_2(\text{Na}_2;\text{K}_2)\text{WO}_4\text{--WO}_3$  и  $\text{Li, Na}(\text{Na, K; Li, K})//\text{BO}_2, \text{WO}_4$  возможны следующие реакции:



Как видно из (6) и (7), взаимодействия компонентов вольфрамат-оксидных и вольфрамат-боратных систем в расплавах приводит к образованию в расплавах дивольфрамат-ионов  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ , которые по обратной реакции  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-} \leftrightarrow \text{WO}_3 + \text{WO}_4^{2-}$  «поставляют» в расплав частицы  $\text{WO}_3$ . Последние, очевидно, восстанавливаются вводимым в расплав порошком металлического вольфрама до оксида вольфрама (IV).

В последующем оксид вольфрама (IV) восстанавливает вольфрамат щелочного металла до бронзы по уравнению (4). Отсюда следует важный вывод, что в вольфрамат-боратных системах порошки ОББ можно синтезировать с использованием в качестве восстановителя вольфрамата щелочного металла до бронзы – порошка оксида вольфрама (IV) [3]. Для экспериментальной проверки, изложенных здесь теоретических основ синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-боратных систем, нами проведены исследования по синтезу порошков ОББ в расплавах низкоплавких составах тройных взаимных систем  $\text{Li, Na}(\text{Na, K; Li, K})//\text{BO}_2, \text{WO}_4$  по методике, изложенной в работе [2].

В наших исследованиях данные по низкоплавким составам систем  $\text{Li, K}//\text{BO}_2, \text{WO}_4$  и  $\text{Li, Na}//\text{BO}_2, \text{WO}_4$  для синтеза двущелочных ОББ взяты из работ [6, 7]. Ниже в табл. 1 и 2 приведены результаты синтеза порошков двущелочных ОББ в расплавах тройных взаимных вольфрамат-боратных систем -  $\text{Li, Na}(\text{Li, K})//\text{BO}_2, \text{WO}_4$ . В тройной взаимной системе  $\text{Na, K}//\text{BO}_2, \text{WO}_4$  нами так же установлено, что в составе, содержащий 12 мол. %  $\text{NaBO}_2$ , 20 мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и 68 мол. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при температуре 600 °С можно синтезировать порошки оранжевых натрий-калиевых ОББ –  $(\text{Na, K})_{0,82}\text{WO}_3$  со средними размерами частиц 0,1 – 3 мкм.

Таблица 1. Результаты синтеза порошков ОББ в расплавах низкоплавких составов системы  $\text{Li, Na}//\text{BO}_2, \text{WO}_4$

№ п/п	Состав, мол. %			t, °С	Состав ОББ	Средний размер частиц, мкм
	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{NaBO}_2$			
1	35	52	13	500	$(\text{Li, Na})_{0,90}\text{WO}_3$	0,1-3
2	40	40	20	550	$(\text{Li, Na})_{0,82}\text{WO}_3$	
3	40	30	30	550	$(\text{Li, Na})_{0,60}\text{WO}_3$	

Из полученных данных следует, что в расплавах тройных взаимных систем на основе вольфраматов и метаборатов лития, натрия и калия можно химическим способом синтезировать высокодисперсные порошки двущелочных ОББ, что является подтверждением правильности предложенного механизма процесса синтеза ОББ в расплавах вольфрамат-боратных систем.

Таблица 2. Результаты синтеза порошков литий-калиевых  
ОВБ в расплавах низкоплавких составов систем Li,K//WO<sub>2</sub>,WO<sub>4</sub>

№ п/п	Состав, мол. %			t, °C	Состав ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	LiBO <sub>2</sub>			
1	50	25	25	500	(Li,K) <sub>0,52</sub> WO <sub>3</sub>	0,5-3
2	30	40	30	520	(Li,K) <sub>0,35</sub> WO <sub>3</sub>	

В заключение настоящей работы отметим, что синтез порошка двущелочных оксидных вольфрамовых бронз с использованием в качестве восстановителя оксида вольфрама(IV) в расплавах тройных взаимных систем, значительно упрощает химический способ их синтеза. Это связано с тем, что порошок оксида вольфрама(IV) дешевле порошка металлического вольфрама и его получают в промышленных масштабах для производства высокодисперсного порошка металлического вольфрама, применяемого в производстве проволок для электроламп.

### Литература

1. Р.П. Озеров Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, молибдена и вольфрам//Успех химии. -1955. -Т2. -Вып.8-с.951-954
2. Шурдумов М.Б. Фазовые равновесия, физико-химические свойства и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем: дис... к.х.н. –Нальчик. – 2011. -145 с.
3. Шурдумов А.Б. Фазовые равновесия и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-фосфат-оксид-хлоридных систем: дис. к.х.н. Нальчик. -2009. -130 с.
4. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев.Науково Думка. – 380 с.
5. Л.М.Витинг Высокотемпературные растворы-расплавы. М.:Изд-во МГУ. -1991.-221с.
6. М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.И. Луцык Диграмы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Изд-во «Наука» Сибирское отделение. Новосибирск. – 1978 – с. 286
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Под ред. В.И. Посыпайко и Е.А. Алексеевой. М.: «Химия» - 1997. – с. 291

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES ON THE  
SYNTHESIS OF MICRO- AND NANOSIZED POWDERS OF  
OXIDE TUNGSTEN BRONZES IN MELTS TUNGSTATE-  
BORATE SYSTEMS FOR ELECTRONIC EQUIPMENT  
Shurdumov M.B., Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Shurdumov A.B.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*The paper theoretically and experimentally for the first time developed new methods for the synthesis of fine powders of oxide tungsten bronzes in melts of tungstate-borate systems suitable for the manufacture of electronic equipment components by powder metallurgy.*



О ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИДНЫХ  
ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б.,  
Шурдумов М.Б., Карданова З.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе проведен обзор и анализ работ по синтезу микродисперсных порошков оксидных вольфрамowych бронз в расплавах вольфрамат-фосфатных систем, пригодные для изготовления деталей электронной техники методами порошковой металлургии.*

Научно-технический прогресс в электронике и других областях науки и техники зависит от успешного применения новых материалов на основе редких металлов, в частности молибдена и вольфрама.

Молибден, вольфрам и их соединения обладают уникальными физическими свойствами и находят широкое применение в различных областях техники и технологии.

Особый интерес среди соединений вольфрама представляют так называемые оксидные вольфрамowe бронзы (ОВБ), представляющие собой нестехиометрические соединения с общей формулой  $Me_xWO_3$  ( $Me - Li, Na$  и  $K$ ;  $0 < x < 1$ ) и обладающие в зависимости значения «х» металлическими, полупроводниковыми и электрохромными свойствами и устойчивые к воздействию кислот и щелочей.

Указанные уникальные физические свойства ОВБ свидетельствует о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для создания новой техники и технологии. [1]

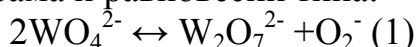
В связи с этим за последние годы сотрудниками Лаборатории физической химии иных расплавов и физико-химических основ синтеза молибдена и вольфрама Кабардино-Балкарского государственного университета разработаны новые способы синтеза порошков оксидных вольфрамowych бронз с микро - и наноразмерами частиц, пригодные для изготовления деталей электронной техники методом порошковой металлургии.

В настоящей работе приводятся анализ результатов исследования, выполненные нами по разработке новых, относительно простых химических методов получения микро- и нанодисперсных порошков оксидных вольфрамowych бронз[2-5].

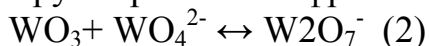
В работе[2] на основе полученных данных по термическому фазовому анализу и физико-химическим свойствам расплавов системы  $Na/PO_3, WO_4 - WO_3$  разработан химический способ синтеза порошков ОВБ натрия без вакуумирования реакционной зоны и применение инертной атмосферы со средними размерами частиц 0,2-3мкм при 500-600 °С. Возможность осуществления химического способа синтеза порошков ОВБ при указан-

ных условиях объясняется тем, что, как показали наши исследования по термическому анализу системы  $\text{Na//PO}_3, \text{WO}_4 - \text{WO}_3$ , в системе имеются концентрационные области с температурами плавления составов 500-600 °С. При этих температурах металлический вольфрам, содержащийся сначала в шихте, а затем в расплаве не окисляется или окисляется по крайней мере до  $\text{W} + \text{WO}_2$ . С другой стороны известно, что оксид вольфрама (IV) в расплаве восстанавливает вольфрамат щелочного металла до бронзы [1]. Таким образом в расплаве создаются необходимые условия для восстановления вольфрамата щелочного металла до бронзы, в зависимости от соотношения концентрации исходных компонентов, до бронзы определяемого состава ( $\text{Me}_x\text{WO}_3$ ). Как показали наши дальнейшие исследования кислотно-основных свойств расплавов тройной системы  $\text{Na//PO}_3, \text{WO}_4 - \text{WO}_3$ , в вольфрамат-фосфатных системах можно синтезировать порошки оксидных вольфрамовых бронз и в отсутствие оксида вольфрама (VI). [3]

В литературе имеется ряд работ, в которых расплавы вольфрамат-оксидных систем рассматриваются с кислотно-основных позиций [1]. В этих работах установлено, что в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$  потенциал индикаторного платина-кислородного электрода с увеличением концентрации оксида вольфрама (VI) смещается в положительную область, что по мнению исследователей, связано с существованием в расплаве комплексных ионов вольфрама и равновесии типа:

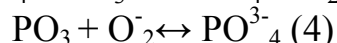
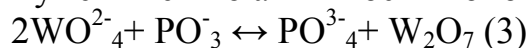


Очевидно, введение в расплав оксида вольфрама (VI) приводит к полимеризации анионных группировок вольфрама:



Из уравнения (2) следует, что полимеризации анионных группировок вольфрама приводит к уменьшению активности ионов кислорода, что подтверждается смещением потенциала платина-кислородного электрода в положительную область.

Введение метафосфата щелочного металла также приводит к смещению потенциала платина-кислородного электрода в положительную область. Очевидно, это связано с тем, что анион  $\text{PO}_3^-$  являясь сильным акцептором ионов кислорода, также приводит к полимеризации анионных группировок вольфрама и уменьшению активности ионов кислорода:



Таким образом введение в расплав оксида вольфрама (VI) или метафосфата щелочного металла приводит к увеличению в расплаве дивольфрамат ионов  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Из уравнения (2) и (3) следует, что как бы из расплава исключается  $\text{WO}_3$ , но это исключение формальное, так как, исходя из механизма образования комплексного иона  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$  следует, что его можно разложить на две составляющие частицы: на вольфрамат-ион  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_3$ . Таким образом

расплав является источником оксида вольфрама (III)- анионы  $W_2O_7^{2-}$  поставляют в расплав частицы  $WO_3$ . Из этого следует, что в расплавах вольфрамат-фосфатных систем химическим способом можно синтезировать порошки оксидных вольфрамовых бронз и в отсутствие оксида вольфрама (VI). Эти выводы подтверждены экспериментально и нами в расплавах системы  $Na_2WO_4-NaPO_3$  с использованием в качестве восстановителя порошка металлического вольфрама можно синтезированы желтые и оранжевые порошки ОВБ с размерами частиц 0,5-1 мкм и  $x=0,90-0,70$  [3].

Как следует из изложенного, синтез порошков ОВБ по способу [3] осуществляют с использованием в качестве восстановителя дорогостоящего порошка металлического вольфрама. Кроме этого, с использованием в качестве восстановителя порошка металлического вольфрама можно синтезировать порошки ОВБ только в относительно узком диапазоне значений «х»-0,9-0,7.

В связи с этим нами проведены исследования по синтезу порошков ОВБ в расплавах вольфрамат-фосфатных систем с использованием в качестве восстановителя порошки оксида вольфрама (IV) и установлено, что при этом значительно увеличивается диапазон значений «х»-0,92-0,35 [4].

В связи с этим следует отметить, что использование в качестве восстановителя вместо дорогостоящего порошка металлического вольфрама оксида вольфрама (IV) значительно удешевляет химический способ получения высокодисперсных ОВБ щелочных металлов.

### Литература

1. Шурдумов Б.К. Физико-химические основы оптимизации синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах: дис...д.х.н. Нальчик, 2003.
2. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К, Кучукова М.А. Расплав для получения порошков оксидных вольфрамовых бронз. Патент РФ №2138445 от 27.09.99г.
3. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К, Шурдумов А.Б. Расплав для получения порошков оксидных натрий-вольфрамовых бронз. Патент РФ №2312068 от 27.04.2007г.
4. Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов М.Б., Шурдумов А.Б. Расплав для получения порошков оксидных натрий-вольфрамовых бронз. Патент РФ №2394667 от 20.12.2009г.
5. Шурдумов М.Б., Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б. Способ получения литий-вольфрамовых бронз. Патент РФ №2534149 от 20.12.2013г.

ON THE PROSPECTS OF THE USE OF OXIDE  
TUNGSTEN BRONZES IN ELECTRONICS.

Shurdumov B.K., Shurdumov G.K.,  
Shurdumov A.B., Shurdumov M.B., Kardanova Z.M.

Kabardino-Balkarian State University H.M. Berbekova, Nalchik

*The work carried out a review and analysis work on the synthesis of a microfine powder of oxide tungsten bronzes in melts of tungstate phosphate systems, suitable for the manufacture of parts of electronic equipment by powder metallurgy.*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ  
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА  
ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Орлова М.Н.<sup>1</sup>, Саранин Д.С.<sup>2</sup>, Диденко С.И.<sup>1</sup>, Колесников А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Москва

*В рамках концепции направления разработок гибких прозрачных токопроводящих слоев органических полимерных солнечных ячеек, были исследованы нанокомпозиты- углеродные нанотрубки и наночешуйки, нанесенные методами аэрозольного транспорта и нанесение SnO<sub>2</sub> методом химического парофазного осаждения при (APCVD) для снижения сопротивления. Также рассмотрены перспективы использования устойчивых к агрессивной внешней среде полимеров, а именно гетероциклических полимеров<sup>4-8</sup> лестничной структуры ППБИ-О и ПНБИ-О для перехода от нестабильных высокоэффективных соединений<sup>11</sup> поли-3-гексилтиофена и метилового эфира [6,6]-фенил-С(61) масляной кислоты.*

Углеродные наноматериалы в целом, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным кандидатом для замены оксидов индия и олова (ИТО), применяемых в качестве прозрачных электропроводящих покрытий для фотовольтаических ячеек, включая вопросы создания гибких солнечных батарей. Покрытия на основе оксидов индия и олова не могут решить проблемы, возникающие при создании фотовольтаических устройств нового поколения, в частности использования органических полупроводников. Это определяется высокой стоимостью и ограниченными источниками оксида индия, хрупкой природой и плохой гибкостью ИТО слоев, высокой температурой и низким давлением, требуемыми при нанесении этого вида покрытий. В связи с этим в последние годы УНТ-покрытия рассматриваются в качестве альтернативы ИТО покрытиям в силу их гибкости, высокой электропроводности и возможности нанесения на полимерные и стеклянные подложки различными методами [1].

В данной работе методом транспорта аэрозолем проводилось осаждение покрытий различных углеродных наноматериалов собственного изготовления на стеклянную подложку. Использовались следующие углеродные наноматериалы – углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные наночешуйки (УНЧ).

Перед нанесением из углеродных наноматериалов готовились соответствующие суспензии. Слои углеродных наноструктур наносили на стеклянные подложки 10x10 мм.

После проведения процесса нанесения углеродных наноматериалов методом транспорта аэрозолем все образцы были изучены комплексом методов физико-химического анализа (оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия пропускания, поверхностное сопротивление). Далее были синтезированы матрицы слоистого композиционного материала, для чего на поверхность ранее полученных образцов стекол со слоем углеродных наноструктур производилось нанесение диоксида олова методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении (APCVD). По данным сканирующей электронной микроскопии на поверхности всех образцов УНЧ образовалось покрытие диоксида олова состоящие из хорошо ограненных частиц размером от 150 до 300 нм. На всех полученных образцах покрытий наблюдаются пустоты, в то время как на образце свидетеле (образец без УНМ) было получено равномерное сплошное покрытие.

На поверхности образцов покрытий на основе УНВ–SnO<sub>2</sub> также наблюдается поликристаллическое покрытие оксида олова целиком закрывающие предыдущий слой углеродных наноструктур. Как и в описанном выше случае наблюдаются разрывы в покрытии, образец свидетель в свою очередь также имеет сплошное покрытие диоксида олова.

Спектроскопия образца УНЧ-SnO<sub>2</sub> после нанесения покрытия диоксида олова, показывает значительное повышение поглощения в области ближнего УФ и видимого, а так же в ближнем ИК вплоть до 800 нм, далее светопропускание аналогично образцу до нанесения диоксида олова и составляет 75%. Аналогичный характер имеет и спектр для образца УНВ-SnO<sub>2</sub>, при этом максимальное светопропускание 90%, соответствующее образцу без покрытия SnO<sub>2</sub>, достигается только при 1100 нм.

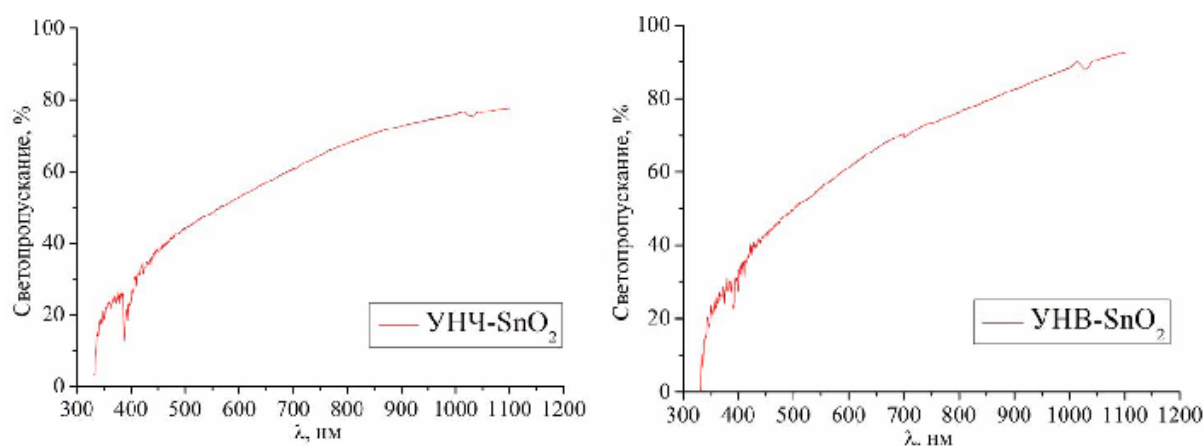


Рисунок 1 – Светопропускание образцов УНЧ-SnO<sub>2</sub> и УНВ-SnO<sub>2</sub>

Данные по светопропусканию при 550 нм (соответствует максимумы в спектре солнечного излучения), представлены в таблице.

Таблица 7 – Данные по светопропусканию

№ п/п	Наименование образца	Светопропускание на длине волны 550 нм, %	Максимальное светопропускание в УФ-видимом диапазоне, %
1	УНЧ-SnO <sub>2</sub>	34	75 (1100 нм)
2	УНВ-SnO <sub>2</sub>	40	90 (1100 нм)

Результаты измерения поверхностного сопротивления образцов с покрытием диоксида олова представлены в таблице. Наименьшим сопротивлением обладает образец УНТ-SnO<sub>2</sub>.

Таблица 8 – Данные по поверхностному сопротивлению

№ п/п	Наименование образца	Электрическое сопротивление, Ом/□
1	УНЧ-SnO <sub>2</sub>	325
2	УНВ-SnO <sub>2</sub>	93
3	УНТ-SnO <sub>2</sub>	86

Таким образом, получены покрытия диоксида олова на стекле со слоем углеродных наноматериалов, полученные образцы имеют достаточно низкое сопротивление, наиболее низким сопротивлением из полученных обладает образец полученный при нанесение диоксида олова на стекло со слоем углеродных нанотрубок из суспензии УНТ.

Учитывая растущий интерес к изделиям фотовольтаики, а также практическое применение органических полупроводников для коммерческого использования в фотоэлектрических преобразователях, становится актуальным исследование наиболее эффективных технологий создания светопропускающих электропроводных покрытий. В научном плане это касается решения вопросов улучшения оптического поглощения света в активных слоях модуля, совершенствование качества активных слоев, что приведет к повышению КПД фотопреобразователей энергии на основе органических полупроводников.

Для повышения стабильности работы материалов, и достижения требуемой эффективности преобразования энергии в качестве фотоактивных материалов были выбраны лестничные полимеры на основе ППБИ-О и ПНБИ-О, так как они устойчивы к воздействию света, воздуха и влаги, а также имеют чрезвычайно высокую, в порядках 400°C. Данные их аналогов показывают поглощение в диапазоне 600-850 нм, и подвижность носителей зарядов в порядках 0,1 см<sup>2</sup>/В\*с, позволяют считать данные полимеры перспективными для исследований с точки зрения полупроводниковых свойств и технологических преимуществ [4-10]. Гетероциклические полимеры ПНБИ-О и ППБИ-О получали высокотемпературной поликонденсацией диангидридов 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой (ПНБИ-О) или 3,4,9,10-перилентетракарбоновой (ППБИ-О) кислот с 3,3;4,4-

тетрааминодифениловым эфиром в среде фенола при температуре 180 °С в токе аргона в течение 10 часов. В качестве катализаторов использовались смеси бензойной кислоты с бензимидазолом.

Были сняты спектры в растворах кислот для определения пиков поглощения полимеров. По красному краю поглощения определены оптические ширины запрещенных зон обоих образцов. Оптическая ширина запрещенной зоны определялась по «красному краю» из соотношения

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \text{ следовательно } E_g \text{ по краю поглощения ППБИ и ПНБИ в растворе} = 1,8-1,9 \text{ эВ.}$$

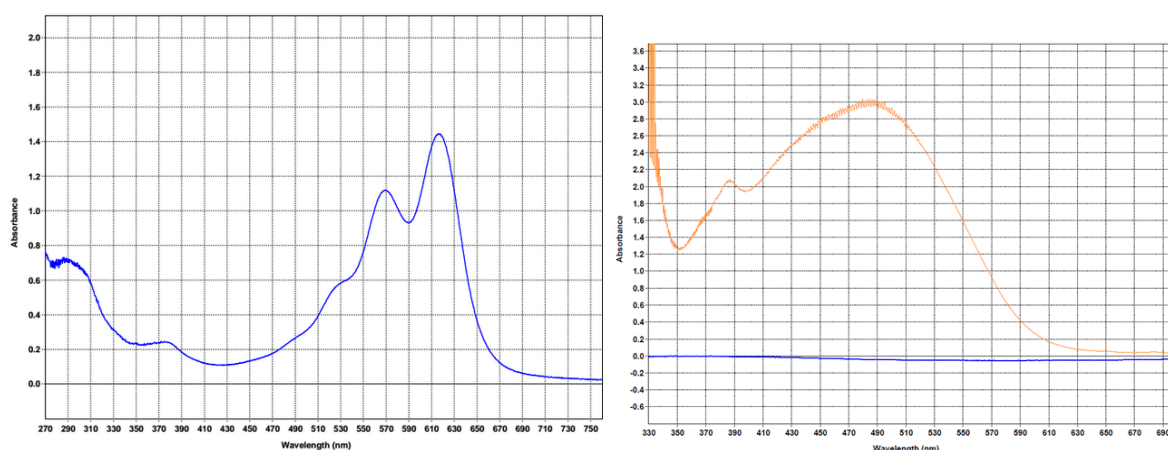


Рисунок - 2. Слева Спектр поглощения р-ра ППБИ, справа- ПНБИ

Данное значение достаточно близко к искомому аналогу, дающего эффективность солнечной ячейки- около 5 % материалу РЗГТ<sup>11</sup>, а пики поглощения в районах 480, 550 и 600 нм, дают основания считать данные материалы эффективными с точки зрения генерации неосновных носителей заряда для вклада в фототок фотовольтаического устройства. Более того выглядит достаточно многообещающим создание пленки представленных полимеров для расширения спектра поглощения и исследований их комплементарности.

### Литература

1. Wu Z.C., Chen Z.H., Du X, Logan J.M, et al. /Transparent, conductive carbon nanotube films. //Science. 2004. 305. P. 1273–1276.
2. Rahy A, Bajaj P, Musselman I.H., Hong S.H., Sun Y.P, Yang D.J./. Coating of carbon nanotubes on flexible substrate and its adhesion study. //Appl. Surf. Sci. 2009. 255(15). P. 7084–7089.
3. Hecht D.S., Hu L.B., Irvin G. /Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures.// Adv.Mater. 2011. 3(13). P.482–513.



4. Jhong-Sian Wu, Sheng-Wen Cheng, Yen-Ju Cheng\* and Chain-Shu Hsu, Donor–acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells, This journal is ©The Royal Society of Chemistry, 2014
5. Maksudul M. Alam and Samson A. Jenekhe, Efficient Solar Cells from Layered Nanostructures of Donor and Acceptor Conjugated Polymers, *Chem. Mater.* 2004, *16*, 4647-4656
6. Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chem. Rev.*, 2009
7. Amit Babel and Samson A. Jenekhe, High Electron Mobility in Ladder Polymer Field-Effect Transistors, *J. AM. CHEM. SOC.* 2003
8. Serap Günes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.* 2007, *107*, 1324-1338
9. A.F. Nogueira, C. Longo, M.-A. De Paoli, Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives , *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1455–1468
10. Waldauf, C., et al, “Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications,” *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 104503
11. Sung-Ho Jina, et al “Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВОгурцов К.А.<sup>1</sup>, Бахметьев В.В.<sup>1</sup>, Сычев М.М.<sup>1</sup>, Старцев Ю.К.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт, Санкт-Петербург<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный  
университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

*Исследовано влияние различных видов отжига на свойства цинк-сульфидных люминофоров. Установлен эффект повышения яркости люминофора, облученного электронами с дозой 10 Мрад.*

Люминофоры входят в структуру средств отображения информации, а именно электролюминесцентных источников света (ЭЛИС). ЭЛИС широко используются в дисплейных технологиях, рекламе, строительстве, а также при производстве продукции военного и двойного назначения, в частности, в авиастроении. Известно, что хорошим электролюминофором является сульфид цинка, легированный медью. При нагревании сульфида цинка с медью, медь растворяется в нем путем встраивания в узлы цинка, образуя пересыщенный твердый раствор. При охлаждении медь из этого раствора частично выделяется на поверхности частиц, образуя фазу сульфида меди. Таким образом, в объеме и на поверхности кристалликов люминофора образуются преципитаты (островки нанометровых размеров) фазы  $Cu_xS$  (где  $X = 1,8...2$ ) с проводимостью р-типа [1, 2]. Образование гетеропереходов между фазами  $ZnS$  и  $Cu_xS$  очень важно для электролюминесценции, т.к. они являются источниками электронов при возбуждении люминесценции электрическим полем.

В связи с этим является важным изучить влияние различных видов отжига на свойства цинк-сульфидных электролюминофоров. Для этого была приготовлена шихта, содержащая  $ZnS$  и  $Cu$  (0.3% масс.). Все компоненты были тщательно перемешаны в стеклянной баночке. Синтез люминофора проводился в корундовом тигле при температуре 950 °С под слоем активированного угля – в течение 90 минут. Сразу после синтеза (не дав остыть печи) провели закалку люминофора в жидком азоте, опустив горячий тигель в ванну с  $N_2$  на 15-20 минут с последующим доведением до комнатной температуры на воздухе. Затем люминофор перемололи в ступке и просеяли через сито 40 мкм. Готовый люминофор поделили на 4 равные части, которые были подвергнуты различным видам отжига: 1. без отжига; 2. температурный отжиг (650 °С – 1 час); 3. облучение электронами (энергия 900 кэВ, ток луча 1 мА, доза 10 Мрад); 4. облучение электронами (энергия 900 кэВ, ток луча 1 мА, доза 20 Мрад). После отжига проводилась

отмывка электролюминофора от поверхностного слоя  $Cu_xS$  по стандартной технологии.

Затем были исследованы свойства фото- и электролюминесценции. Для измерения яркостных и спектральных характеристик синтезированных люминофоров изготавливались электролюминесцентные источники света (ЭЛИС), состоящие из стекла с прозрачным электропроводящим слоем, слоя люминофора в полимерном связующем, защитного диэлектрического слоя и непрозрачного электрода. Яркость электролюминесценции ЭЛИС измерялась с помощью радиометра IL 1700. Измерение яркости проводили на частоте 400 Гц. Величина возбуждающего напряжения варьировалась в диапазоне 40...220 В. Спектры люминесценции измеряли спектрофлуориметром AvaSpec — 3648.

Было установлено, что наибольшую яркость электролюминесценции показал образец с отжигом путем облучения электронами (доза = 10 Мрад), рис.1. Спектры электролюминесценции почти всех образцов идентичны, рис.2. Значительно отличается от остальных, образец с температурным отжигом, у которого наблюдается снижение интенсивности длинноволновой «зеленой» полосы (500 нм). Это связано со смещением атомов меди из узлов решетки в междоузлия и образованием "синих" центров свечения вместо "зеленых".

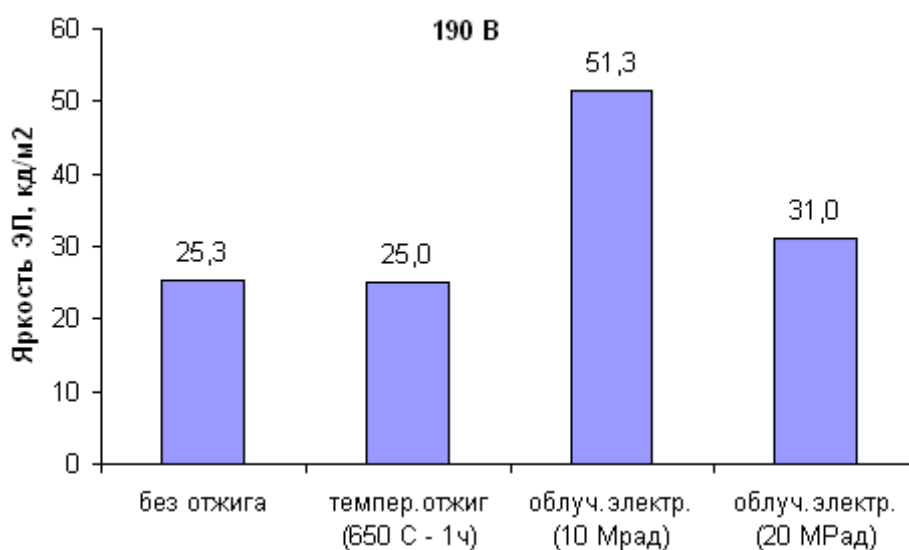


Рис.1 – Яркость электролюминесценции образцов с различным отжигом

Таким образом, облучение электронами является довольно хорошим методом отжига люминофора с целью формирования преципитатов фазы  $Cu_xS$ .

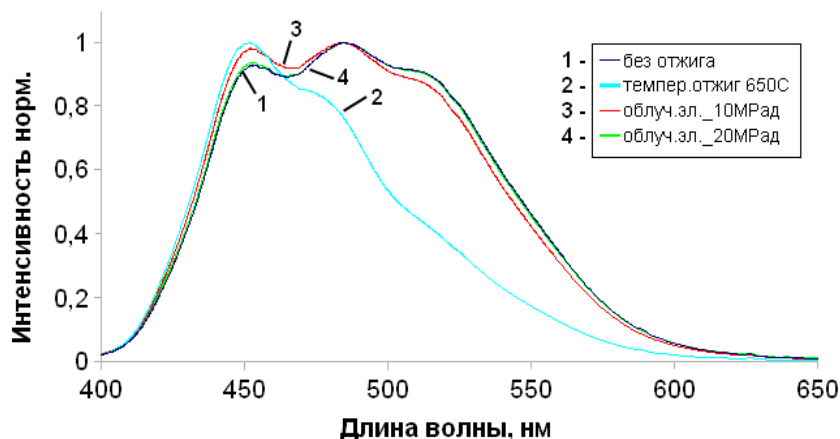


Рис.2 – Спектры электролюминесценции образцов с различным отжигом

### Литература

6. Георгобиани А.Н. Электролюминесценция полупроводников и полупроводниковых структур // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 3. – С. 105 – 111.
7. Фок М.В. Прикладная электролюминесценция. – М.: Сов. радио, 1974. – 414 с.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF LIGHT  
SOURCES BASED ON ZINC SULFIDE PHOSPHORS  
K. Ogurtsov<sup>1</sup>, V. Bakhmetyev<sup>1</sup>, M. Sychov<sup>1</sup>, Yu. Startsev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ST.-PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY,  
ST.-PETERSBURG

<sup>2</sup>SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY OF CIVIL AVIATION,  
ST.-PETERSBURG

*Abstract. The effect of various types of annealing on the properties of zinc sulfide phosphors was investigated. The effect of increasing the brightness of the phosphor irradiated by electrons with a dose of 10 Mrad was found.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ  
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОНТАКТОВ ЗОЛОТА  
МЕЖДУ ДОРОЖКАМИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ШИНЫ

Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.,  
Харитонов М.А., Самсонов В.М.

Тверской государственный университет, Тверь

*Методом Монте-Карло проведено моделирование процесса формирования наноконтактов золота между дорожками наноразмерной шины для различных конфигураций системы. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлены оптимальные параметры для образования наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.*

Высокий интерес к нанокластерам связан с большими перспективами их практического применения в различных областях науки, таких как наноэлектроника, спинтроника, порошковая металлургия и во многих других. Ведь при переходе от макроструктур к наносистемам существенно меняются и свойства вещества. Таким образом, нанокластеры в конденсированном состоянии имеют иные параметры кристаллической решетки, температуру плавления, теплоемкость, электропроводность, чем соответствующие макрокристаллы. Кроме того, у них появляются новые оптические, электронные, магнитные характеристики. При этом свойства наноструктур зависят не только от размеров кластеров, но и от способа их организации или самоорганизации. В связи с этим возникает множество задач связанных с миниатюризацией систем и управлением структурой. Уменьшение логических элементов интегральных микросхем приводит к проблемам создания наноконтактов и нанопроводов [1, 2], которые должны обладать высокой структурной устойчивостью и достаточной электропроводностью, для того чтобы отвечать новому этапу развития. Одним из этапов такого рода разработок является создание наноразмерных процессоров и логических элементов. В связи с этим малые атомные кластеры, наноконтакты и другие наноструктуры на поверхности металлов вызывают значительный научный интерес.

В данной работе было рассмотрено несколько систем различной конфигурации, которые нагревались, а затем охлаждались при различных расстояниях от 0,2 до 0,5 нм. Моделирование проводилось методом Монте-Карло (схема Метрополиса [3]) с использованием много частичного потенциала Гупта [4]. В начале моделирования для всех систем была выбрана гранецентрированная кубическая решетка, менялась только ее ориентация.

После каждого эксперимента определялась структура системы и тип кристаллической решетки образовавшегося нанокластера.

Первая система состояла из двух плоскостей  $1 \times 6 \times 6$  нм с количеством атомов  $N = 2089$  и сферы диаметром 2,7 нм, состоящая из  $N = 429$  атомов (см. рис. 1).

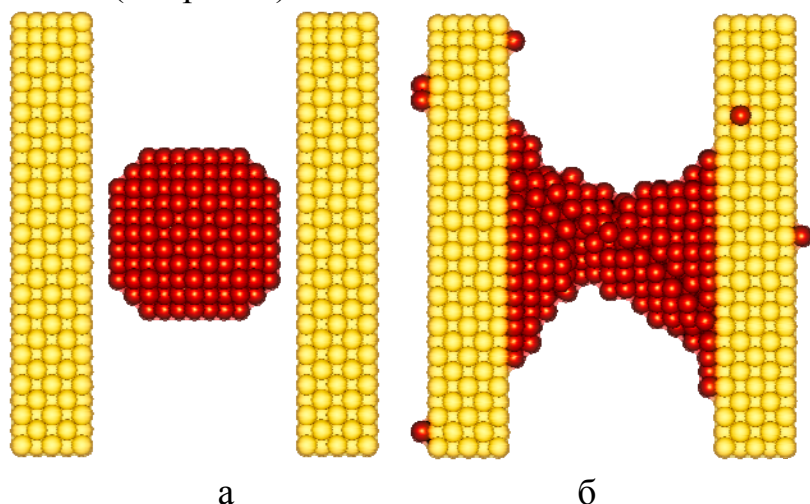


Рис. 1. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре 293К. Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,3 нм

В этой системе наноконтакт образовался после плавления, что приводило к разрушению кристаллической решетки.

Конечные структуры при таком формировании наноконтакта получаются довольно беспорядочные с некоторыми областями ГЦК и ГПУ типа (см. рис. 2). В данном случае невозможно прогнозировать конечное состояние системы, что является отрицательным фактором при изучении вопроса получения упорядоченной структуры. После разрушения кристаллической решетки, ее не удастся восстановить последующим охлаждением системы, что сильно влияет на электронные свойства наноконтакта. Нарушение периодичности потенциала решетки приводит к появлению энергетических состояний, которые значительно изменяют структуру энергетического спектра носителей заряда. Эти состояния изменяют электронную структуру, делая ее абсолютно непохожей на электронную структуру объемного вещества. Новая структура может характеризоваться своей плотностью заряда, а также величиной запрещенной зоны, что в свою очередь дает возможность получить полупроводниковые и даже изолирующие свойства наноконтакта. Поэтому имеет смысл процесс коалесценции, проходящий до температуры плавления за счет поверхностной диффузии и диффузии решетки. Этот процесс существенно зависит от геометрических параметров системы. Форма и ориентация решетки влияет на формирование наноконтакта, снижая потенциальную часть удельной внутренней энергии всей системы, тем самым уменьшая температуру плавления и время коалесценции.

Вторая система состояла из двух плоскостей  $1 \times 6 \times 6$  нм с  $N = 2089$  атомов и цилиндром длиной 4 нм с диаметром 1,3 нм, который содержал в себе  $N = 201$  атом (см. рис. 3).

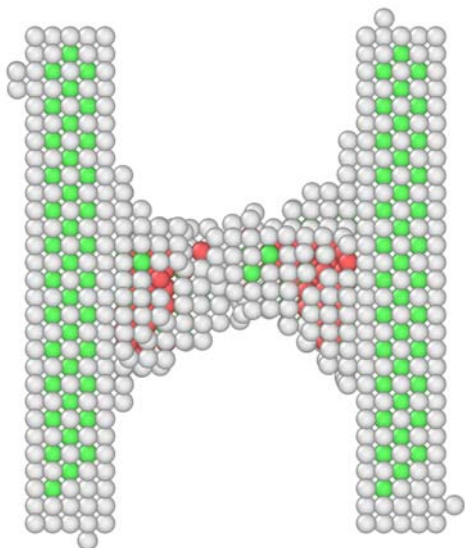


Рис. 2. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта в первой системе. Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ. Температура системы 293K

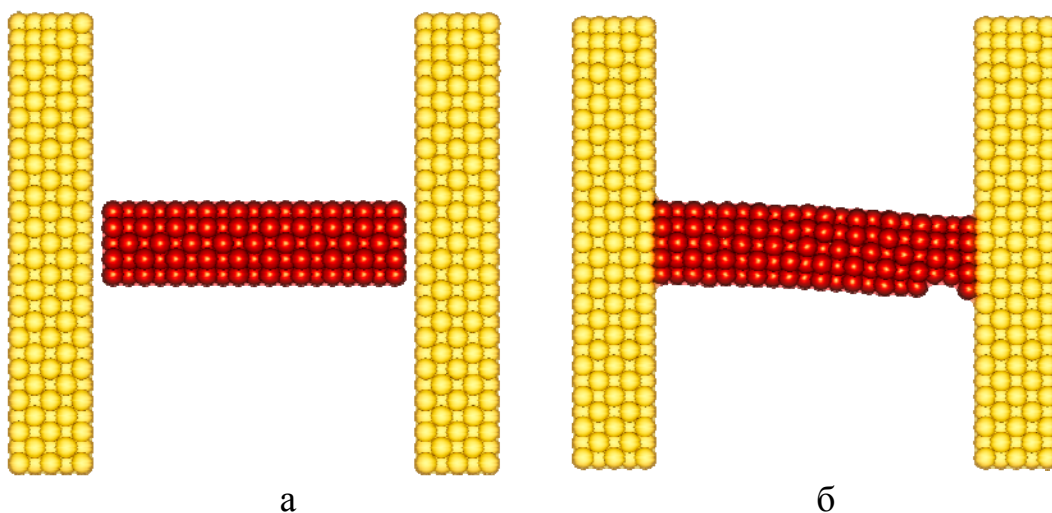


Рис. 3. Начальная (а) и конечная (б) конфигурации системы наноконтакта золота при температуре 293K . Расстояния от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм

Система нагревалась до температуры 586K , а затем остужалась. В этой системе наноконтакт образовался до температуры плавления. Анализируя структуру нанокластера, было обнаружено, что в месте положения поверхностного дефекта, вызванного диффузией решетки наноконтакта, тип решетки не изменился (рис. 4).

В тех случаях, когда наноконтакт формируется при температурах до плавления, можно говорить о возможности предсказания механических и термодинамических свойств конечной системы. Поверхностные дефекты будут зависеть от формы наноконтакта, от деформационных свойств вещества наноконтакта, а также от расстояния между наноконтактом и дорожками наноразмерной шины. При его формировании после плавления, конечная структура является беспорядочной, что делает невозможным прогнозирование механических и термодинамических свойств такой системы.

Поэтому имеет смысл получать наноконтакты до температуры фазового перехода для данного числа атомов, чтобы избежать полного разрушения кристаллической решетки [5-11].

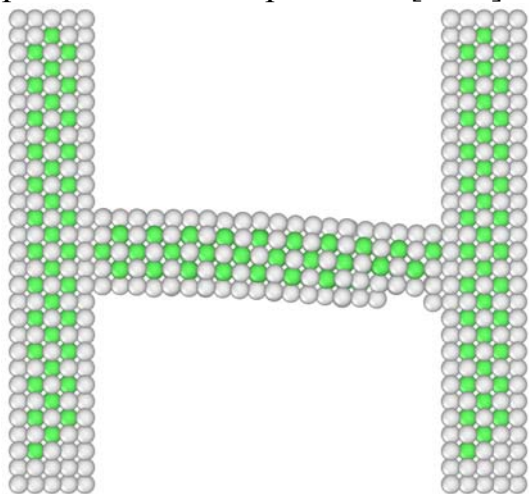


Рис. 4. Результат структурного анализа нанокластера золота после образования наноконтакта во второй системе. Зеленые атомы – ГЦК. Температура системы 293K

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

#### Литература

1. Клавсюк А.Л., Колесников С.В., Смелова Е.М. и др. *Моделирование процесса формирования металлических наноконтактов методом молекулярной динамики.* // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2237-2241.
2. Клавсюк А.Л., Колесников С.В., Смелова Е.М. и др. *Исследование механических свойств палладиевых наноконтактов методом молекулярной динамики.* // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91. – Вып. 3. – С. 169-172.
3. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. // *Journal Chemistry Physics* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.
4. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B.* – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
5. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. Самсонов В.М., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции наночастиц металлов различной формы. // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем»: труды симпозиума, Ростов н/Д, пос. Южный (15-19 сентября 2014). – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ. – 2014. – С. 104-109.
6. Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Комаров П.В. Сдобняков Н.Ю. Изучение равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции наночастиц металлов. // Восьмая Национальная конференция



- «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии»: тезисы докладов, Москва (14-18 ноября 2011). – М.: ИК РАН-НИЦ КИ. – 2011. – С. 317.
7. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Хашин В.А. Моделирование процесса коалесценции наночастиц алюминия методом Монте-Карло. // Мониторинг. Наука и технологии. – 2012. – № 3(12). – С.97-106.
  8. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Зыков Т.Ю., Хашин В.А. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
  9. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Новожилов Н.В. Базулев А.Н. Соколов Д.Н. Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет. – 2013. – Вып. 5. – С. 134-145.
  10. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Самсонов В.М. и др. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. // Металлы. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
  11. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Кутилин П.С., Новожилов Н.В., Михайлова О.В., Антонов А.С. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом. // Нанотехника. – 2013. – №2 (34). – С. 78-80.

DETERMINE THE OPTIMUM PARAMETERS OF THE  
SYSTEM FOR CREATING GOLD NANOSCALE  
CONTACTS BETWEEN TRACKS OF NANOSCALE BUSES

Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu.,  
Komarov P.V., Kharitonova M.A.

Tver State University, Tver

*The simulation of the creating gold nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses for different system configurations by Monte-Carlo method was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. The optimum parameters for creating nanoscale contacts between tracks of nanoscale buses have been determined. The final stable structure of nanoscale contacts has been analyzed.*

ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ  
СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА

Хамдохов Э.З.<sup>1</sup>, Тешев Р.Ш.<sup>1</sup>, Хамдохов А.З.<sup>1</sup>,  
Казадаева Е.В.<sup>1</sup>, Хамдохов З.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

<sup>2</sup>Институт информатики и проблем регионального управления  
КБНЦ РАН, Нальчик

Проводящие пленки титана широко используются в качестве защитных слоев в авиастроении, медицине, в функциональных слоях приборных структурах и т.д. Однако в процессе эксплуатации титановые изделия подвергаются наводороживанию, поглощенный водород выделяется в виде хрупкой гидридной фазы и резко ухудшает механические свойства титановых покрытий. Установлено, что для повышения защитных свойств покрытия на основе титана формирования двухфазных слоев состава (Ti;C) более предпочтительно, чем однофазных (Ti). Так, воздействие импульсного ионного пучка углерода с энергией 200 кэВ, плотностью тока 120 А/см<sup>2</sup> на титановую мишень VT1-0 приводит к образованию модифицированного приповерхностного слоя толщиной 2 мкм, который снижает скорость поглощения водорода в объеме мишени [1].

Основным методом получения покрытия из титана является вакуумно-дуговой метод, т.е. электродуговое распыление титанового катода в вакууме [2]. Недостатком данного способа является то, что в плазменном потоке присутствуют капельная фаза эрозии титанового катода [3]. Один из способов решения этой задачи - использование магнитного поля для выделения частиц мелкодисперсной фракции из общего плазменного потока.

Настоящая работа посвящена разработке физико-технологических основ формирования двухфазных покрытий состава (Ti и C) электродуговым методом.

Исследуемые пленки были получены на вакуумно-дуговой установке УВНИПА-1-001 с магнитной сепарацией плазменного потока. Катод был изготовлен из титана марки VT1-0. Установка оборудована источником ионов с холодным катодом типа «Радикал», с помощью которого можно производить очистку и нагрев образцов. Фотография ионного пучка и обрабатываемой детали показана на рис. 1. Видно, что пучок ионов аргона цилиндрической формы направляется на обрабатываемое изделие и бомбардирует ее поверхность, очищая от загрязнений. Этот процесс позволяет также выполнить нагрев обрабатываемой детали, закрепленной на карусели.

В процессе запуска установки был выявлен недостаток базовой версии. Для охлаждения титанового катода электродугового испарителя использовалась система охлаждения водой, не позволяющая эффективно

предохранять катод и резиновую прокладку вакуумного соединения между катодом и фланцем испарителя от перегрева. В результате этого при дуговом распылении при больших токах происходило сильное нагревание катода и нарушение герметичности соединения из-за изменения свойств резины. В связи с этим была разработана и изготовлена система охлаждения катода проточной водой, которая позволила предотвратить чрезмерный нагрев катода и создать испаритель с пониженным содержанием капельной фазы в плазменном потоке, получить качественные субмикронные пленки Ti.

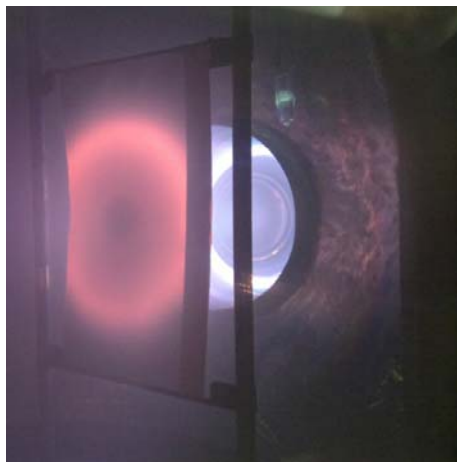


Рис. 1. Фотография пучка и обрабатываемой детали (лист стали толщиной 1 мм)

Известно, что при давлениях, обычно используемых при дуговом распылении, содержание кислорода в остаточной газовой среде может быть довольно ощутимым. Остаточный кислород вступает в химическую реакцию с атомами титана на поверхности пленки, как в процессе напыления, так и после, когда атомы кислорода адсорбируются на пленке. Причем негативное влияние кислорода на свойства тонких пленок титана тем больше, чем меньше толщина пленок. Отсутствие натекания - существенное условие образования качественных пленок Ti.

В связи с этим при получении пленок титана применялись меры минимизации натекания в вакуумную камеру. Перед началом эксперимента вакуумную камеру откачивали до предельного разряжения ( $2 \times 10^{-4}$  Па), чтобы убедиться в отсутствии натекания.

В качестве подложек использовали монокристаллический кремний КДБ-20 с ориентацией (100). Для получения равномерного покрытия подложки устанавливались на карусель, которая через охлаждаемый водой вакуумный ввод приводилось во вращательное движение со скоростью порядка два оборота в минуту. Перед осаждением пленок поверхность подложек подвергалась обработке ионами аргона при давлении в вакуумной камере  $1 \times 10^{-2}$  Па течение 15 минут. После ионной очистки производилась дополнительная откачка камеры до давления  $6 \times 10^{-4}$  Па. В откачанную камеру производился напуск пропана с помощью игольчатого вентиля. Нанесение пленок проводилось при токе дуги 60-70А, температура осажде-

ния не превышала 80°C. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 200 В, время облучения 20 минут.

Для анализа структурных особенностей покрытий использовали метод резерфордовского обратного рассеяния (ROR). В этом методе легкие ионы водорода или гелия, падающие с определенной энергией на поверхность твердого тела, испытывают столкновения с атомами мишени и отражаются назад. Энергетические спектры обратно-рассеянных ионов зависят от типа атомов, находящихся в пленке вблизи поверхности. Площадь участка кривой под пиком позволяет оценить их количество. Спектры снимались в режиме прямой геометрии: в этом случае детектор, регистрирующий обратно рассеянные образцом ионы гелия с энергией 1500 кэВ, располагался под углом 160° относительно направления падающего пучка. Анализ экспериментальных спектров проводился с помощью программы SIMNRA. Толщину пленок титана определяли по ROR - спектрам.

На рис. 2 показан спектр ROR исходной структуры Si/Ti. Из-за зависимости энергии обратно рассеянных ионов от типа атомов, находящихся в пленке вблизи поверхности, сигналы от компонентов пленки титана и углерода располагаются в диапазонах значений каналов 600-700 и 200-250 соответственно. Наличие пика углерода свидетельствует об образовании углерода в титановой пленке. В процессе электродугового распыления титана в атмосфере пропана, по-видимому, ионы углерода из плазмы диффундируют в объем пленки. В результате этого растущая пленка насыщается атомами углерода. Проведенный рентгенофазный анализ показал, что образование фазы карбида титана при этом не происходит.

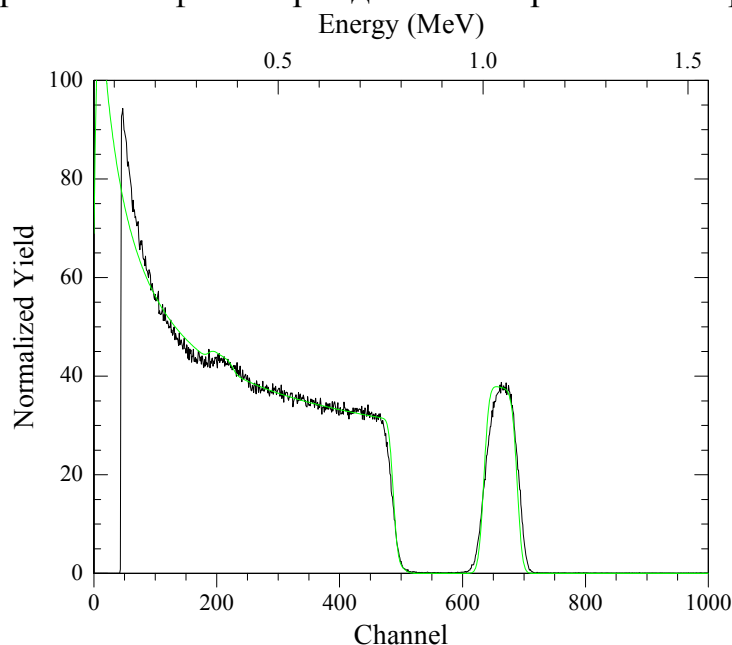


Рис. 2. ROR - спектры ионов He<sup>+</sup> от образца до облучения

Из литературы известно, что ионная бомбардировка позволяет управлять электрофизическими параметрами тонких пленок. Поэтому для выяснения перспективности использования этого метода для создания слоев титана с улучшенными свойствами был исследован фазовый состав ти-

тановых покрытий после облучения ионами углерода. Источником ионов углерода являлся источник типа «Радикал». В источник подавался пропан, и полученные в результате разложения молекул углеводорода положительные ионы углерода вытягивались из источника в вакуумную камеру, создавая направленные потоки частиц. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 600 В, время облучения 20 минут.

На рис. 3 показан РОР - спектр структуры Si/Ti после бомбардировки ионами углерода. Определив из РОР - спектра содержание атомов титана и углерода в осажденной пленке, можно найти соотношение между фазами пленки: титаном и углеродом.

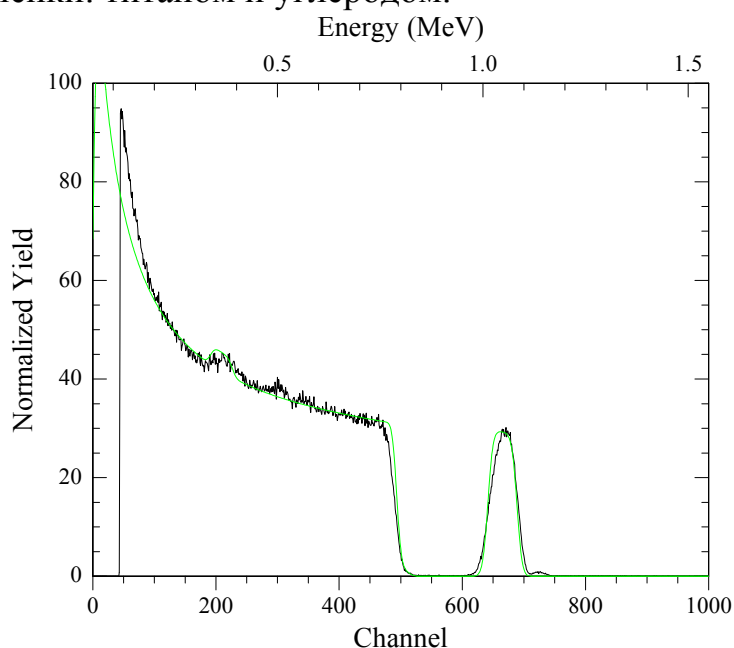


Рис. 3. РОР - спектры ионов  $\text{He}^+$  от образца после облучения

РОР-исследования показали (рис. 2,3), что содержание углерода в пленках после бомбардировки ионами углерода увеличилось с 43 ат.% до 62 ат.%, а толщина пленок уменьшилась с 100 нм до 90 нм.

Таким образом, электродуговой метод осаждения титана в атмосфере пропана в сочетании с бомбардировкой ионами углерода пленок титана позволяет получать двухфазные титановые покрытия состава (Ti;C).

### Литература

1. Белоглазова П.А., Березнеева Е.В., Пушилина Н.С., Ремнев Г.Е., Чернов И.П. // Тезисы докладов XLIV международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва. 2014. С. 108.
2. Ягафаров И.И., Киреев Р.М., Будилов В.В. // Наноинженерия. 2013. № 4 (22). С. 38-42.
3. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 10. С. 54.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
*p-n*-ПЕРЕХОДА НА ТОКИ УТЕЧКИ

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Проведено сравнение токов утечки *p-n* переходов, изготовленных диффузией и ионным легированием. Показано, что основной вклад в токи утечки даёт составляющая, определяемая поверхностной генерацией носителей.*

В работе исследованы токи утечки *p-n* переходов, сформированных с применением диффузии фосфора и ионного внедрения мышьяка.

Диоды формировали в кремниевых подложках с проводимостью *p*-типа (10 Ом.см) и ориентацией (100). После отмывки на подложках выращивали (при температуре 1000°C в присутствии осушенного кислорода) слой окисла толщиной 2000 Å и с применением фотолитографии вытравливали окна различных размеров и формы. Одну группу *p-n* переходов (А) формировали путем диффузии фосфора из слоя фосфорно-силикатного стекла; глубина перехода при этом составляла около 0,5 мкм. Другую группу *p-n* переходов (В) формировали с помощью ионного внедрения мышьяка через маскирующий слой окисла толщиной 350 Å, при энергии 100 кэВ на глубину около 0,2 мкм с последующей термообработкой (30 мин. при температуре 900°C); затем на подложки с применением пиролиза наносили слой окисла толщиной 1500 Å. Диоды обеих групп имели одинаковую структуру. В слое окисла вытравливали контактные окна к *n+*-областям и формировали слой силицида палладия. Контакты к силициду палладия, затвору и защитному кольцу были выполнены из алюминия. Перед измерением токов утечек проводили термообработку диодов (20 мин. при температуре 400 °C в форми́нг- газе) для уменьшения плотности поверхностных состояний.

Часть диодов имела контакты затвора из поликристаллического кремния, сформированные с помощью пиролиза.

На защитное кольцо, окружающее электрод затвора, подавали напряжение - 30 В; напряжение смещения  $V_s$  подавали на обратную сторону подложки.

Токи утечки от напряжения на электроде затвора ( $V_g$ ) для диодов А и В при  $V_s = 9 - 3$  В для диодов разных типов имеют сравнимую величину. В обоих случаях наибольший уровень тока соответствует обеднению поверхности кремния вокруг перехода ( $V_g = 0$ ); основной вклад при этом дает поверхностная генерация носителей под затвором.

При достаточно большом отрицательном напряжении на электроде затвора поверхностная генерация носителей под затвором прекращается (вследствие накопления) и ток утечки уменьшается.

Диоды разных типов имеют сходные характеристики, и энергия активации при комнатной температуре составляет около 0,5 эВ. При более высоких значениях температуры ток утечки увеличивается с возрастанием температуры и не зависит от напряжения обратного смещения.

При условии преобладания диффузионного тока утечки пропорциональны площади перехода.

Токи утечки, измеренные при температуре выше 150°C, пропорциональны эффективной площади перехода  $A$ , а токи утечки, измеренные при комнатной температуре, пропорциональны длине периметра перехода для диодов с малой площадью, что связано с поверхностной генерацией носителей на пересечении слоя обеднения с поверхностью раздела кремний-окисел. Измерения на диодах В, сформированных с применением ионного внедрения, показывают, что уменьшение токов утечек может быть обеспечено путем увеличения уровня легирования исходного полупроводникового материала. Это означает, что время жизни носителей в слое обеднения много больше времени жизни носителей в объеме кремния; этот эффект может быть связан с геттерированием примесей в результате радиационного повреждения кристаллической решетки кремния. По измеренным значениям энергии активации от температуры (0,55 - 1,1 эВ) можно предполагать, что указанный эффект связан со слабым смещением энергетических уровней в центре захвата, определяющих время жизни носителей в слое обеднения, относительно середины запрещенной зоны кремния.

С возрастанием температуры ток утечки увеличивается пропорционально периметру перехода, что, по видимому, связано с повышением напряженности электрического поля по периметру перехода, особенно заметным для приборов, отличающихся меньшей глубиной перехода.

Основной вклад в токи утечки дает составляющая, определяемая поверхностной генерацией носителей. Ток, связанный с генерацией носителей в слое обеднения р-п перехода, много меньше предполагаемой величины и лишь при комнатной температуре сравним с диффузионным током. Доминирующую составляющую тока утечки можно уменьшить, подавав потенциал на электрод затвора, в результате чего происходит обеднение поверхности кремния вокруг перехода, однако при этом остается значительным ток, определяемый генерацией носителей на пересечении слоя обеднения с поверхностью раздела кремний-окисел. Эта составляющая, несмотря на существенное уменьшение, является доминирующей в токах утечки для переходов с малой площадью при комнатной температуре и пропорциональна длине периметра перехода. Основной составляющей токов утечки для переходов с большой площадью при комнатной температуре (а при повышении температуры - для любых переходов) является диф-

фузионный ток, пропорциональный площади перехода. Показано, что зависимость тока утечки от напряжения обратного смещения и потенциала затвора, связано с возрастанием напряженности электрического поля по периметру перехода.

## INFLUENCE OF MANUFACTURING TECHNIQUES

### *p-n*-TRANSITION TO LEAK CURRENTS

Mustafayev G. A., Cherkesova N. V., Mustafayev A.G., Panchenko V.A.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*Comparison of currents of leak p-is carried out by n of the transitions made by diffusion and an ionic alloying. It is shown that the component determined by superficial generation of carriers gives the main contribution to currents of leak.*



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОРОГОВОЕ  
НАПРЯЖЕНИЕ ПОЛЕВЫХ МДП-ТРАНЗИСТОРОВ

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе исследуется температурная зависимость порогового напряжения МДП транзисторов легированных золотом. Показано, что пороговое напряжение МДП транзисторов легированных золотом зависит от поверхностных ловушек в запрещенной зоне, а изменение порогового напряжения с температурой обусловлено высокой плотностью ловушек на границе раздела.*

В работе исследуется температурная зависимость порогового напряжения МДП транзисторов, легированных золотом.

Для изготовления транзисторов с n-каналом использовались пластины кремния с ориентацией (111), легированные бором, с удельным сопротивлением 10 Ом·см; структуры с р-каналом изготавливались на пластинах, легированных фосфором, с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. После окисления затвора на части пластин производилась диффузия золота с обратной стороны. Для структур с n-каналом время диффузии составляло 30 мин и температура 920°С; для приборов с р-каналом время диффузии составляло 70 мин и температура 860°С. Концентрация золота, соответствующая растворимости золота в кремнии, при 920°С составляла  $2,8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и при 890°С равнялась  $2,5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Вторая часть пластины (для изготовления контрольных структур) подвергалась аналогичной термообработке. Для структур с n— и р— каналами толщины окисла под затвором составляли, соответственно, 0,2 и 0,15 мкм. Вблизи каждого транзистора изготавливался МДП конденсатор.

Температурные зависимости порогового напряжения для структур, легированных золотом, и контрольных структур показывают, что структуры, легированные золотом, с n-каналом имеют положительное пороговое напряжение, следовательно, являются структурами обогащенного типа; контрольные структуры с р—каналом имеют отрицательное пороговое напряжение характерное для структур обедненного типа. При понижении температуры уровень Ферми в кремнии р-типа перемещается к краю валентной зоны, следовательно, требуется большее пороговое напряжение на затворе для создания условия сильной инверсии на поверхности кремния.

Температурная зависимость порогового напряжения  $\Delta V_T$  определяет влияние заряда поверхностных состояний и быстрых ловушек на границе раздела на величину порогового напряжения контрольных МДП полевых транзисторов. Измерения МДП емкости показывают, что плотность заряда

на ловушках границы раздела  $Q_{tr}$  не превышает  $2,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $Q_{ss}$  составляет  $4,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Заряд  $Q_{ss}$  связан с нестехиометрическим составом окисла вблизи границы раздела с полупроводником. Поскольку контрольные и легированные золотом структуры изготавливались при одинаковых режимах окисления и отжига, то можно ожидать, что величина  $Q_{ss}$  для них одинакова. Диффузия золота приводит к увеличению удельного сопротивления кремния, следовательно, область температурного перемещения уровня Ферми, в таких структурах лежит ближе к собственному уровню Ферми, чем в случае контрольных структур. Пороговое напряжение полевых транзисторов легированных золотом  $V_{TAu}$  зависит только от поверхностных ловушек в запрещенной зоне, которые расположены в области изменения положений уровня Ферми. Если при диффузии золота внутри этого диапазона создаются дополнительные ловушки, то  $V_{TAu}$ , начинает сильнее зависеть от температуры, т.е. золото в этих приборах не оказывает влияния на плотность быстрых ловушек на границе раздела, лежащих в области перемещения уровня Ферми. Существование незначительного заряда на ловушках на границе раздела (менее  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) подтверждается также измерениями на МДП емкостях

Возрастание  $\Delta V_T(T)$  при повышении температуры указывает на высокую плотность ловушек на границе раздела в области энергий ниже собственного уровня Ферми.

Поскольку  $V_{TAu}$  может только возрастать при повышении температуры, термообработка в присутствии золота приводит к полной или частичной компенсации быстрых ловушек на границе раздела. Плотность быстрых состояний на границе раздела в контрольных структурах составляет  $4,6 \cdot 10^{10}$ , в образцах, легированных золотом  $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

В приборах с р-каналом не наблюдалось появления дополнительных акцепторных состояний при понижении температуры. Однако после отжига при  $600^\circ\text{C}$  наблюдались акцепторные состояния золота. Таким образом, можно сказать о двойственном механизме поведения золота: компенсация ловушек с непрерывным спектром на границе раздела; мелкие акцепторные состояния золота дают вклад в заряд который оказывает различное влияние на  $V_{TAu}$  в зависимости от условий окисления и высокотемпературного отжига.

Золото связано с вакансиями или с нестехиометрией окисла вблизи границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>.

В приборах с р-каналом существует обеднение золотом на поверхности. Высокая плотность дислокаций на границе раздела, способствует осаждению золота, что приводит к снижению плотности электрических активных центров с участием Au. Степень обогащения или обеднения активными центрами золота зависит от условий отжига; от состояния слоя пространственного заряда на поверхности кремния [1,2].

## Литература

1. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Способ формирования легированных областей полупроводникового прибора. Патент РФ №2476955.
2. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Характеристики транзисторов при имплантации ионов фтора // Материалы международного научно – методического семинара «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах», Москва, 2013. С. 245-247.

### INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THRESHOLD TENSION FIELD MDP OF TRANSISTORS

Mustafayev G. A., Cherkesova N. V., Mustafayev A.G., Panchenko V.A.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*In work temperature dependence of threshold tension of MDP of the transistors alloyed by gold is investigated. It is shown that the threshold tension of MDP of the transistors alloyed by gold depends on superficial traps in the forbidden zone, and change of threshold tension with a temperature is caused by the high density of traps on limit of the section.*

ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ  
ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

Смирнов А.Г.<sup>1</sup>, Степанов А.А.<sup>1</sup>, Жук С.Д.<sup>1</sup>,  
Безбородов В.С.<sup>2</sup>, Черник А.А.<sup>2</sup>, Жилинский В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>2</sup>Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск

*В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса формирования оптически прозрачных проводящих покрытий путем наноструктурирования пленок алюминия, которые могут рассматриваться в качестве альтернативы легированным широкозонным полупроводникам типа  $In_2O_3$ ,  $ZnO_x$  и др., которые уже не отвечают всем требованиям современного массового производства устройств оптоэлектроники (дисплеи, солнечные элементы, сенсорные панели, «умные стекла» и др.).*

Оптическое пропускание и поверхностное сопротивление являются наиболее важными параметрами независимо от их применения в элементах и устройствах оптоэлектроники. В зависимости от применения, поверхностное сопротивление прозрачных электродов может изменяться в диапазоне от  $10 \text{ Ом}/\square$  до  $10^6 \text{ Ом}/\square$ , но оптическая прозрачность требуется на уровне 80% и выше. Поверхностное сопротивление  $10^6 \text{ Ом}/\square$  является достаточным для антистатических применений,  $400 \dots 1000 \text{ Ом}/\square$  – для различных типов сенсорных панелей,  $15 \dots 90 \text{ Ом}/\square$  – для жидкокристаллических дисплеев и сопротивление менее  $10 \text{ Ом}/\square$  требуется для органических светоизлучающих диодов и солнечных элементов [1].

Необходимо отметить, что наносетчатая алюминиевая пленка обладает электрической проводимостью за счет металла и оптической прозрачностью за счет пор.

Известно, что поверхностное сопротивление равномерной тонкой металлической пленки определяется как  $R_{sh} = 1/(\sigma_0 h) = \rho_0/h$  с размерностью  $\text{Ом}/\square$ , где  $\sigma_0$  и  $\rho_0$  проводимость и сопротивление металла соответственно,  $h$  – толщина пленки. В случае двумерной наносетчатой алюминиевой пленки, в соответствии с перколяционной теорией, эффективная проводимость может быть записана в виде  $\sigma_c = \sigma_o(\varphi_f - \varphi_{crit})^k$ , где  $\sigma_c$  – проводимость наносетчатой алюминиевой пленки,  $\sigma_o$  – проводимость алюминиевой пленки,  $\varphi_f$  – объемная часть алюминиевой наносетки,  $\varphi_{crit}$  является перколяционным порогом протекания, при котором проводимость наносетчатой алюминиевой пленки равна нулю,  $k$  – критическая экспонента. Объемная

часть алюминиевой наносетки  $\varphi_f$  может быть найдена как  $(1 - f)$ , где  $f$  – коэффициент заполнения, определяемый как  $f = \pi D_p^2 / 2\sqrt{3}D_c^2$  (отношение площади пор к площади ячейки). В случае гексагональной наносетчатой пленки  $\varphi_{crit} = 1 - \pi/2\sqrt{3}$ . Этот случай достигается, когда соседние поры находятся в контакте друг с другом при  $D_p = D_c$ . Нами было выбрано и подтверждено экспериментально значение  $k = 2.1$ .

Определим зависимость поверхностного сопротивления наносетчатой алюминиевой пленки  $R_{mesh}$  от времени ее формирования  $t$ . Удельное электрическое сопротивление алюминия  $\rho_0$  примем равным 30 Ом·нм.

$$R_{mesh} = \frac{\rho_0}{h(t) \left(1 - f(t) - 1 + \frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)^k} = \frac{\rho_0}{\left(\frac{\sqrt{3}D_c}{6} - \frac{vt}{2}\right) \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} - \frac{2\pi\left(\frac{2}{\sqrt{3}}D_c vt - v^2 t^2\right)}{\sqrt{3}D_c^2}\right)^k} \quad (3.1)$$

Зависимость 3.1 не учитывает возможное увеличение удельного электрического сопротивления за счет рассеяния электронов на границах зерен и в местах наносетки с толщинами, меньшими длины свободного пробега электронов ( $\sim 20$  нм в алюминиевых пленках). Следует отметить, что для наносетчатых алюминиевых пленок с одинаковым коэффициентом заполнения  $f$  эффективное сопротивление уменьшается в два раза при увеличении в два раза размера ячейки наносетчатой алюминиевой пленки. Таким образом, из приведенных результатов следует, что существует теоретическая возможность получать наносетчатые алюминиевые пленки с заданным эффективным сопротивлением, варьируя промежутком времени ее формирования в зависимости от размера ячейки.

Исследуемые образцы изготавливали по методике, описанной в [2] с коэффициентом заполнения  $f$  от 0 до 0,8. Эффективное сопротивление наносетчатых алюминиевых пленок измеряли 2-х зондовым методом с помощью мультиметра MAS-345. Типичные зависимости для наносетчатых алюминиевых пленок, полученных в 0,04 М щавелевой кислоты при напряжении анодирования 80 В представлены на рис. 1.

Результаты измерений для наносетчатых алюминиевых пленок, полученных в 0,3 М серной кислоты при напряжении анодирования 20 В, представлены на рисунке 2.

Установлено, что эффективное сопротивление пленок полученных при напряжении анодирования 20 В может варьироваться в пределах от 10 до 2000 Ом/□, а при напряжении анодирования 80 В – от 4,5 до 300 Ом/□.

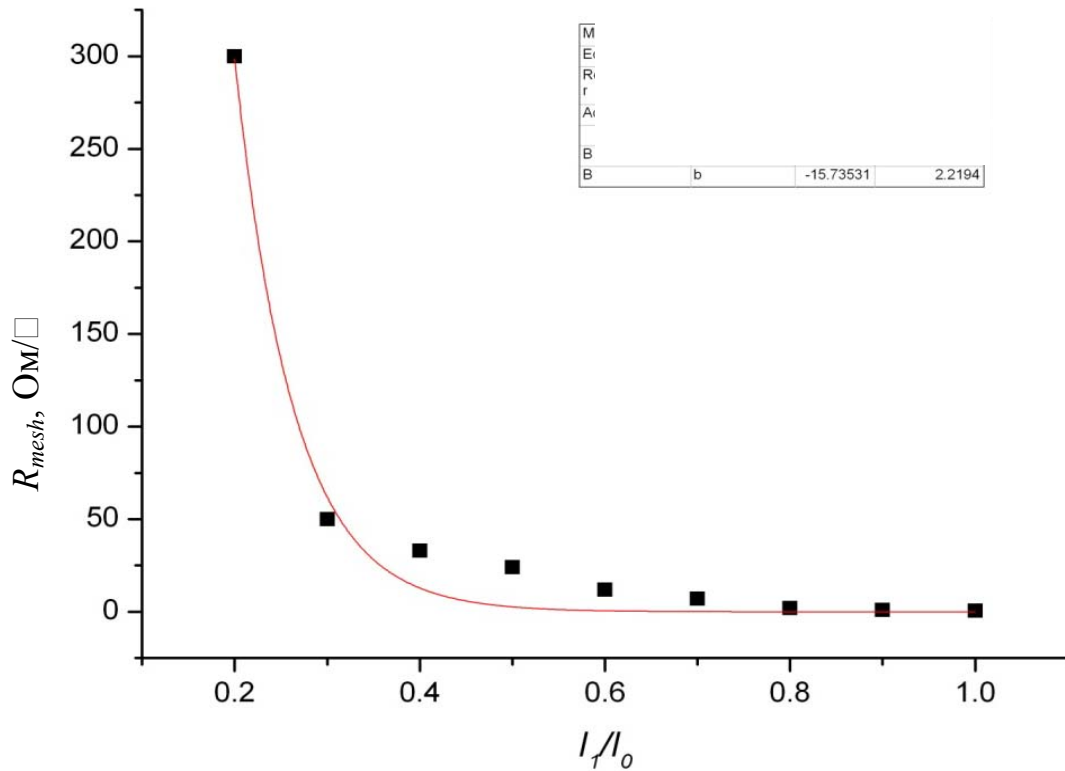


Рисунок 1 – Зависимость эффективного сопротивления  $R_{mesh}$  от коэффициента заполнения  $f$  наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек  $D_c$  200 нм

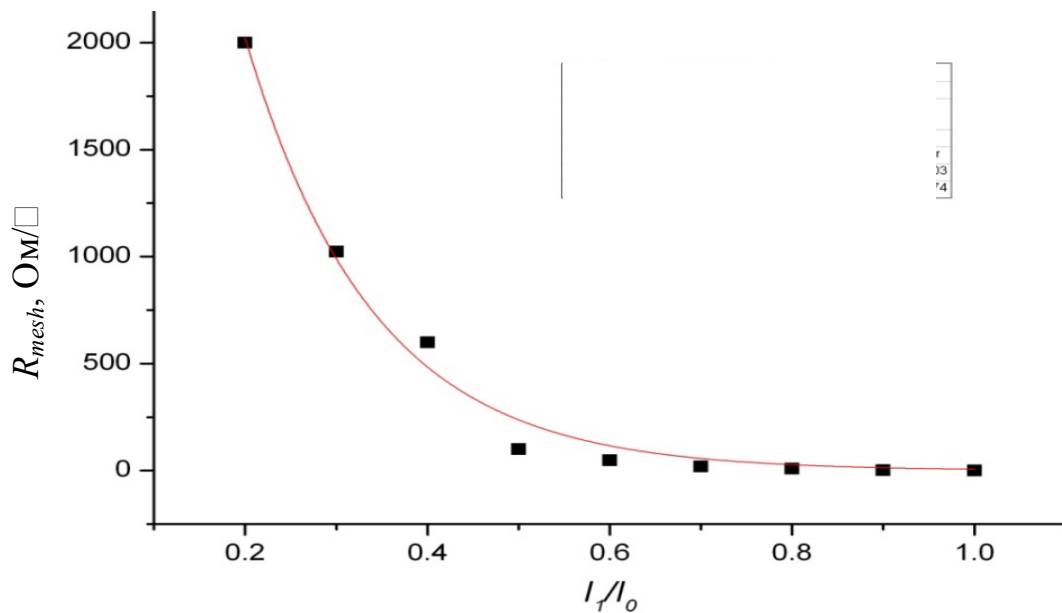


Рисунок 2 – Зависимость эффективного сопротивления  $R_{mesh}$  от коэффициента заполнения  $f$  наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек  $D_c$  50 нм

Для того чтобы качественно и количественно оценить зависимость оптической прозрачности наносетчатых алюминиевых пленок в видимом диапазоне длин волн (380 – 780 нм) от ее характеристических параметров, допустим, что все оптическое излучение проходит через поры наносетча-

той пленки и не проходит сквозь алюминий. Данное допущение позволяет рассчитать интегральное пропускание в указанном спектральном диапазоне, но не дает возможности вычислить рассеяние света от наносетчатой алюминиевой пленки и ее пропускание для каждой длины волны.

Из нашего допущения следует линейная зависимость между оптическим пропусканием  $T$  и коэффициентом заполнения  $f$  наносетчатых алюминиевых пленок, то есть можно записать следующее соотношение:

$$T(f) = \frac{S_p}{S_c} \cdot 100\% = f \cdot 100\%.$$

Так как максимально возможное значение коэффициента заполнения для наносетчатых алюминиевых пленок составляет 0,9, то максимальное значение интегрального оптического пропускания может достигать 90%.

Определим зависимость интегрального оптического пропускания  $T$  от времени формирования наносетчатой алюминиевой пленки  $t$  в виде:

$$T(t) = \frac{S_p(t)}{S_c} = \frac{2\pi \left( \frac{2}{\sqrt{3}} D_c v t - v^2 t^2 \right)}{\sqrt{3} D_c^2} \cdot 100\%.$$

Таким образом, варьируя время формирования наносетчатых алюминиевых пленок с размером ячеек 200 нм в промежутке от 10 до 90 с, возможно получать пленки с интегральным коэффициентом пропускания от 10 до 90%.

### Литература

1. D.S. Hecht , L.B. Hu , G. Irvin , Adv. Mater. 23, 1482 ( 2011 )
2. А.Г.Смирнов, А.А.Степанов, Структура, морфология и электрофизические свойства прозрачных наносетчатых пленок алюминия // Доклады БГУИР, № 5 (67), 2012, С. 21-29.

### FABRICATION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS DUE TO ALUMINUM NANOSTRUCTURING

Smirnov A.G.<sup>1</sup>, Stepanov A.A.<sup>1</sup>, Zhuk S.D.<sup>1</sup>,  
Bezborodov V.S.<sup>2</sup>, Chernik A.A.<sup>2</sup>, Zhilinskiy V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics (BSUIR), Minsk  
<sup>2</sup>Belarusian State Technological University (BSTU), Minsk

*Theoretical and experimental results on transparent conductive coatings fabricated due to aluminum nanostructuring are presented. These coatings could replace the wide band doped semiconductors like  $In_2O_3$ ,  $ZnO_x$ , which do not suit anymore to all demands of modern optoelectronic devices mass production (displays, solar cells, sensors, smart windows e.t.c).*

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
ВАКУУМНОЙ АВТОЭМИССИОННОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Житяев И.Л., Светличный А.М., Спиридонов О.Б.,  
Демьяненко М.В. , Магомеднебиев З.М.

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Южного федерального университета, Таганрог  
jityaev.igor@gmail.com

*В работе рассмотрены перспективные углеродные материалы, применяемые в изготовлении автоэмиссионных катодов. Проведен сравнительный анализ углеродных материалах с низким порогом автоэлектронной эмиссии: алмазоподобные пленки, углеродные нанотрубки, графен. Показана перспективность применения автоэмиссионных катодов на основе углеродных наноматериалов для СВЧ устройств вакуумной автоэмиссионной наноэлектроники.*

### **Введение**

Решение одной из проблем, связанной с пороговыми значениями начала эмиссии, долговечностью и стабильностью работы прибора, зависит от материала, используемого в производстве автоэмиссионного катода. В процессе автоэлектронной эмиссии катод подвергается ионной бомбардировке, адсорбции и десорбции молекул остаточных газов, происходит поверхностная миграция атомов. Катод может подвергаться воздействию радиации и повышенным температурам. Перечисленные процессы влияют на стабильность автоэлектронной эмиссии вследствие трансформации, перегрева и разрушения эмитирующей поверхности автокатада и создают определенные ограничения при выборе материала автоэмиссионного катода [1].

Базовыми материалами автоэмиссионного катода изначально являлись тугоплавкие металлы (Ta, Mo, W) [2, 3]. Затем нашли применение в автоэмиссионной электронике полупроводники [4, 5]. Первые работы по автоэмиссии углеродных материалов свидетельствовали о низкой стабильности структуры катода. С появлением новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, графен, углеродные алмазоподобные пленки и др.) началось активное изучение их автоэмиссионных свойств. Характерной особенностью углеродных наноматериалов являются уникальные механические, электрические и температурные свойства, высокое аспектное отношение. В статье проводится сравнительный анализ перспективных углеродных материалов, применяемых в автоэмиссионной наноэлектронике.



## **Алмазоподобные углеродные пленки**

Вследствие нестабильности углеродных автоэммиттеров исследования были направлены на изучение автоэмиссионных свойств алмазных и алмазоподобных углеродных пленок. Достоинством подобных пленок является высокая подвижность носителей заряда, устойчивость к высоким давлению и температуре [6, 7]. Использование алмазоподобных пленок для автоэлектронных приборов обусловлено их свойством отрицательного электронного сродства, что способствует снижению напряженности электрического поля, необходимой для полевой эмиссии электронов с поверхности автокатада, до значений порядка  $10^6$  В/м [8]. В работе [9] была исследована диодная автоэмиссионная структуры на основе наноалмазографитовых пленок и получена вольт-амперная характеристика (ВАХ). Приведенные ВАХ подтверждают наличие автоэмиссии с поверхности наноалмазографитовой пленки при пороговой напряженности поля  $\sim 10^6$  В/м. Одним из способов снижения пороговых значений напряженности электрического поля является формирование проводящих каналов на поверхности легированного алмаза, обеспечивающих транспорт электронов к поверхности и их эмиссию с острия алмазного катода [10]. В итоге автоэммиттеры из алмазоподобных углеродных пленок являются эффективными многообещающими элементами вакуумной наноэлектроники.

## **Углеродные нанотрубки**

Благодаря высокому аспектному отношению углеродной нанотрубки (УНТ), позволяющему создать поле высокой напряженности при малых напряжениях, исследование её автоэмиссионных свойств привлекает внимание большинства ученых, работающих в области вакуумной эмиссионной электроники [11, 12]. Углеродным нанотрубкам свойственны низкие пороговые напряжения [13]. Наряду с единичными углеродными нанотрубками также исследуются массивы УНТ. Высокие значения плотности тока, в несколько раз превышающие единичные нанотрубки, были получены из матрицы блоков углеродных нанотрубок [14, 15]. Использование углеродных нанотрубок в эмиссионной электронике является перспективным, но существует ряд проблем, которые связаны в первую очередь с механической прочностью, однородностью распределения нанотрубок по поверхности катода и стабильностью эмиссионных характеристик.

## **Графен**

Для графена характерна низкопороговая полевая эмиссия, присущая практически всем наноуглеродным эмиттерам [16, 17]. Автоэлектронная эмиссия графена наблюдается как с поверхности, так и с торца графенового листа. В первых экспериментах изучались эмиссионные характеристики единичных графеновых слоев, полученных отслоением от объемного графита, и их неупорядоченных массивов [21, 22]. Для практического приме-

нения важным является упорядоченный массив с контролируемыми геометрическими и электрическими характеристиками. Таким структурам свойственны высокие плотности тока. Исследование автоэмиссионных свойств графена, выращенного на поверхности автокатада из карбида кремния с радиусом закругления острия  $\sim 10^{-8}$  м, показало низкие значения порогового напряжения (менее 10 В), плотность тока имеет порядок  $10^6$  А/м<sup>2</sup> [23-25].

### Выводы

По результатам проведенного обзора можно сделать выводы об актуальности использования наноуглеродных материалов в вакуумной автоэмиссионной электронике. Получены сведения о низкополевой эмиссии алмазоподобных пленок, углеродных нанотрубок, графена при высоких плотностях тока. Измерения стабильности автоэмиссионного тока свидетельствуют о малых флуктуациях в течение измерений. Сравнивая рассмотренные материалы, можно сказать, что наиболее предпочтительным являются автоэмиттеры из карбида кремния с пленками графена, полученными термической деструкцией SiC. В этом случае графен формируется на всей поверхности подложки SiC и является её естественным продолжением. При росте нанотрубок наблюдается разброс параметров по подложке. Сопротивление и структурные дефекты контакта углеродных нанотрубок к подложке вносит погрешности в измерения эмиссионных характеристик. Происходит тепловая деградация углеродных нанотрубок во время эмиссии. Алмазоподобные пленки имеют низкую плотность эмиссионных центров и рассогласование кристаллической решетки с полупроводниковой подложкой, на которой выращена пленка. В итоге наблюдается температурная нестабильность структур. Пленки графена на карбиде кремния лишены подобных недостатков. Приведенные в обзоре результаты будут полезны при проектировании элементов автоэмиссионной микро- и нанoeлектроники.

Результаты работы были получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета. Исследование выполнено в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание № 16.1154.2014/К).

### Литература

1. Ненакаливаемые катоды / под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов Радио, 1974. 336 с.
2. Широков Е.Г. Автоэлектронная эмиссия системы вольфрамовых острий. Радиотехника и электроника, 1964. – Т. 9, вып. 7. – С. 1320-1321. Научная библиотека диссертаций и авторефератов.

3. Дюжев Н., Тишин Ю. Молибденовая и кремниевая технологии плоских автоэмиссионных экранов // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2001. – № 1. – С. 50-53.
4. Фурсей Г.Н., Егоров Н.В. Стабильный полупроводниковый эмиссионный катод // ЖТФ. – 1972. – Т. 42, вып. 5. – С. 1090-1092.
5. Stetsenko V.V., Yatsenko A.F., Miroshnichenko L.S. Effect of surface states on transient processes in silicon field cathodes // Physica Status Solidi (a). – 1970. – Vol. 1, № 2. – P. 349-355.
6. Расчет подвижности носителей заряда в алмазе при низких температурах / А.С. Батулин, В.Н. Горелкин, В.Р. Соловьев и [др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 7. – С. 897-901.
7. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond / L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas [et al.] // Physical Review Letters. – 1993. – № 70. – P. 3764-3767.
8. Quantum photoyield of diamond (111) – A stable negative affinity emitter / F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. Van Vechten [et al.] // Physical Review B. – 1979. – Vol. 20, № 2. – P. 624-627.
9. Наноалмазографитовые автоэммитеры для интегральных автоэмиссионных элементов / Н. Зайцев, Е. Горнев, С. Орлов [и др.] // Наноиндустрия. – 2011. – № 5. – С. 36-39.
10. Автоэлектронная эмиссия из наноалмаза / С.А. Ляшенко, А.П. Волков, Р.Р. Исмагилов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 6. – С. 1-8.
11. Field emission from short and stubby vertically aligned carbon nanotubes / M. Chhowalla, C. Ducati, N. L. Rupesinghe [et al.] // Applied physics letters. – 2001. – Vol. 79, № 13. – P. 2079-2081.
12. Гуляев Ю.В. Углеродные нанотрубные структуры - новый материал для эмиссионной электроники // Вестник российской академии наук. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 389-391.
13. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
14. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties / Sh. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin [et al.] // Science. – 1999. – Vol. 283. – P. 512-514.
15. Large field emission current density from well-aligned carbon nanotube field emitter arrays / I.E. Sohn, S. Lee, Y.-H. Song [et al.] // Current Applied Physics. – 2001. – № 1. – P. 61-65.
16. Field emission from graphene based composite thin films / G. Eda, H.E. Unalan, N. Rupesinghe [et al.] // Applied physics letters. – 2008. – № 93. – 233502.
17. A Study on Field Emission Characteristics of Planar Graphene Layers Obtained from a Highly Oriented Pyrolyzed Graphite Block / S.W. Lee, S.S. Lee, E.H. Yang // Nanoscale Research Letters. – 2009. – № 4. – P. 1218-1221.

18. Field emission from vertically aligned few-layer graphene / A. Malesevic, R. Kemps, A. Vanhulsel, [et al.] // Journal of applied physics. – 2008. – № 104. – P. 084301.
19. Ultra low field electron emission of graphene exfoliated from carbon cloth / J. Liu, B. Zeng, X. Wang [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – № 101. – P. 153104.
20. Оценка автоэмиссионных свойств наноструктур на основе карбида кремния и графена / О.Б. Охрименко, Р.В. Конакова, А.М. Светличный [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2012. – Т. 10, №2. – С. 335-343.
21. Comparative characteristics of the Raman scattering spectra of graphene films on conductive and semi-insulating 6H-SiC substrates / R.V. Konakova, E.Yu. Volkov, A.M. Svetlichnyi [et. al.] // Semiconductors. – 2013. – Vol. 47, Iss. 6. – P. 812-814.
22. Modelling of the influence of a pointed field emission cathode design from the silicon carbide with graphene film on the electric field strength / A.M. Svetlichnyi, O.A. Ageev, I.L. Jityaev [et al.] // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 752-753. – P. 163-167.

PROMISING CARBON MATERIALS FOR  
VACUUM FIELD EMISSION NANOELECTRONICS

Jityaev I.L., Svetlichnyi A.M., Spiridonov O.B.,  
Demyanenko M.V., Magomednebiev Z.M.

Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic  
Equipment Engineering, Southern Federal University, Taganrog  
jityaev.igor@gmail.com

*Promising carbon materials used in the manufacture of field emission cathodes was discussed in this paper. A comparative analysis of carbon materials with a low threshold field emission - diamond-like films, carbon nanotubes, graphene - was conducted. Relevance of using the field emission cathodes based on carbon nanomaterials for UHF devices of vacuum field emission nanoelectronics was shown.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ  
ОСОБЕННОСТЕЙ НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК  $Ti_{1-x}V_x$   
С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЗОН

Тимошенко С.П.<sup>1</sup>, Бойко А.Н.<sup>1</sup>, Гаев Д.С.<sup>2</sup>, Сырчин В.К.<sup>1</sup>, Барыкин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский институт электронной техники, Москва

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе предлагается использовать подходы фрактальной геометрии для развития модели структурных зон, применяемой для описания морфологических особенностей тонких пленок. Объектом исследования были газопоглощающие пленки  $Ti_{1-x}V_x$  формируемые магнетронным распылением.*

*Ключевые слова: тонкие пленки; магнетронное распыление; модель структурных зон; фрактальный анализ.*

Для анализа морфологии и процессов роста пленок, наносимых физическим и химическим осаждением из газовой фазы, достаточно широко применяется модель структурных зон. Модель построена на основе выявления закономерностей формирования пленок и, в простейшем случае, позволяет прогнозировать структуру однофазных материалов в зависимости от температуры подложки. Модель структурных зон была впервые предложена в 1969 г. Мовчаном и Демчишиным при исследовании влияния температуры подложки на характер конденсации, структуру и свойства толстых пленок, полученных электронно-лучевым испарением [1]. Изучение структуры и свойств различных материалов, имеющих различные кристаллические решетки и физико-химические свойства, позволило выявить ряд общих закономерностей. Зависимость морфологии пленок от температуры подложки, на которую ведется осаждение, авторы предложили разделить на три структурные зоны (см. рис. 1,а). В пределах каждой зоны имелись общие характерные особенности, отмеченная зависимость наблюдалась для различных материалов.

Модель Мовчана-Демчишина была дополнена в 1974 г. Торнтоном [2], который предложил использовать давление рабочего газа как дополнительный параметр для описания процесса напыления, а также выявил дополнительную структурную зону, названную им промежуточной (рис. 1,б). Морфология этой зоны характеризуется столбчатой структурой и высокой плотностью дислокаций. Впоследствии модель структурных зон развивалась различными исследователями. Влияние ионной бомбардировки на структуру пленок было учтено в работе Мессье и др. [3]. Авторами также показано одновременное присутствие нано-, микро- и макроструктуры кристаллитов и сохранение особенностей текстуры в различных масштабах, что с позиций фрактальной геометрии можно назвать самоподобием

или фрактальностью. Влияние примесей на структуру пленок, в том числе при высоких концентрациях, было исследовано в работах Барны и Адамика [4]. Описанные выше исследования развивали модель структурных зон применительно к пленкам, напыленным физическим или химическим осаждением из газовой фазы. Для покрытий, нанесенных золь-гель методом, модель была апробирована в работе Шулера и др. [5].

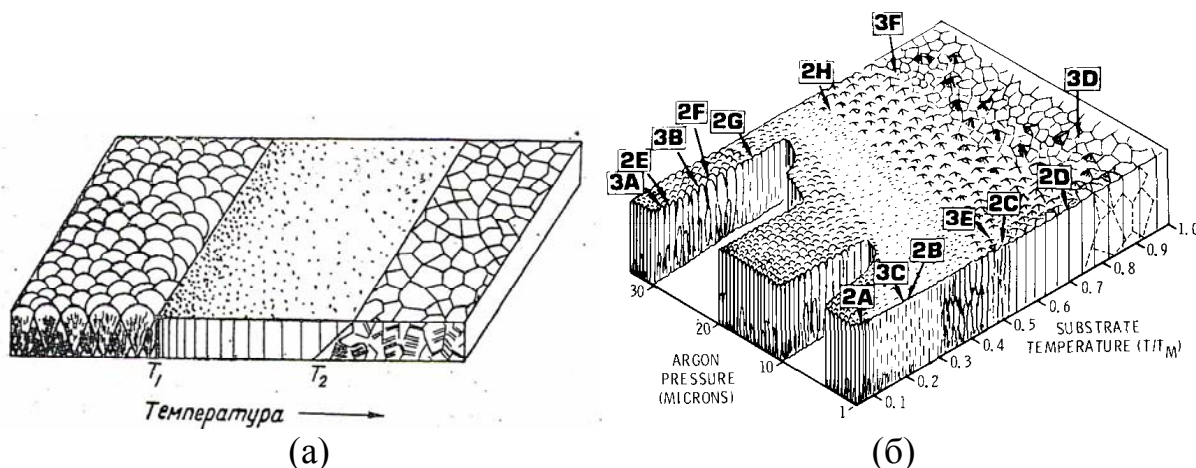


Рис. 1. Схемы структурных зон: (а) – Мовчана-Демчишина [1]; (б) – Торнтона [2]

Модель структурных зон продолжает развиваться, являясь достаточно гибким теоретическим и практическим инструментом, позволяющим учитывать особенности конкретного процесса, в том числе, путем введения новых параметров. Ограничением модели можно считать то, что она дает, в основном, описательные, качественные характеристики исследуемых объектов.

Для количественной оценки морфологических особенностей пленок представляется эффективным дополнение модели структурных зон инструментами фрактальной геометрии. Например, путем использования количественного параметра, называемого фрактальной размерностью. Применение фрактальной геометрии может обеспечить лучшее понимание взаимосвязи между структурными особенностями низкоразмерных объектов и их функциональными свойствами, что, в свою очередь, необходимо для определения оптимальных путей получения материалов. Достоинством применения фрактального анализа при исследовании структуры пленок является возможность проведения экспресс-анализа данных, полученных с применением атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Метод количественной оценки фрактальности, посредством расчета параметра, называемого фрактальной размерностью был применен в материаловедении Б.Мандельбротом и соавторами при исследовании сталей [6]. В работе был предложен способ вычисления фрактальной размерности, названный методом «сеченных островов» (slit islands). Удалось выявить взаимосвязь между фрактальной размерностью и свойствами исследуемых

материалов. С тех пор в науке накоплен значительный опыт применения фрактального анализа, фрактальная геометрия и методы оценки фрактальной размерности получили дальнейшее развитие [7,8]. Фрактальный анализ применяется для анализа пористых материалов [9], электрохимически выращенных структур [10] и т. д.

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались газопоглощающие пленки на основе Ti и V, широко применяемые в вакуумной и микросистемной технике [11,12]. Поглощение газов газопоглотителями основано на физическом и химическом связывании атомов и молекул, поступающих к газопоглотителю из газовой фазы [13]. Пленки  $Ti_{1-x}V_x$  формировались магнетронным методом, использовалась составная мишень, состоящая из сегментов Ti и V. Предварительно рассчитывалось соотношение площадей сегментов, обеспечивающее желаемый состав покрытий. Распыление мишени проводилось при давлении аргона  $10^{-3}$  мм рт. ст., плотность ионного тока варьировалась в интервале 10-30 мА/см<sup>2</sup>, напряжение магнетрона – в интервале 350-500 В. Контроль температуры подложкодержателя осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой. Пленки осаждались на стеклянные и кремниевые подложки, широко используемые в электронике.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок, сформированных при различных температурах подложки. Результаты показывают, что структура поверхности образцов значительно различается.

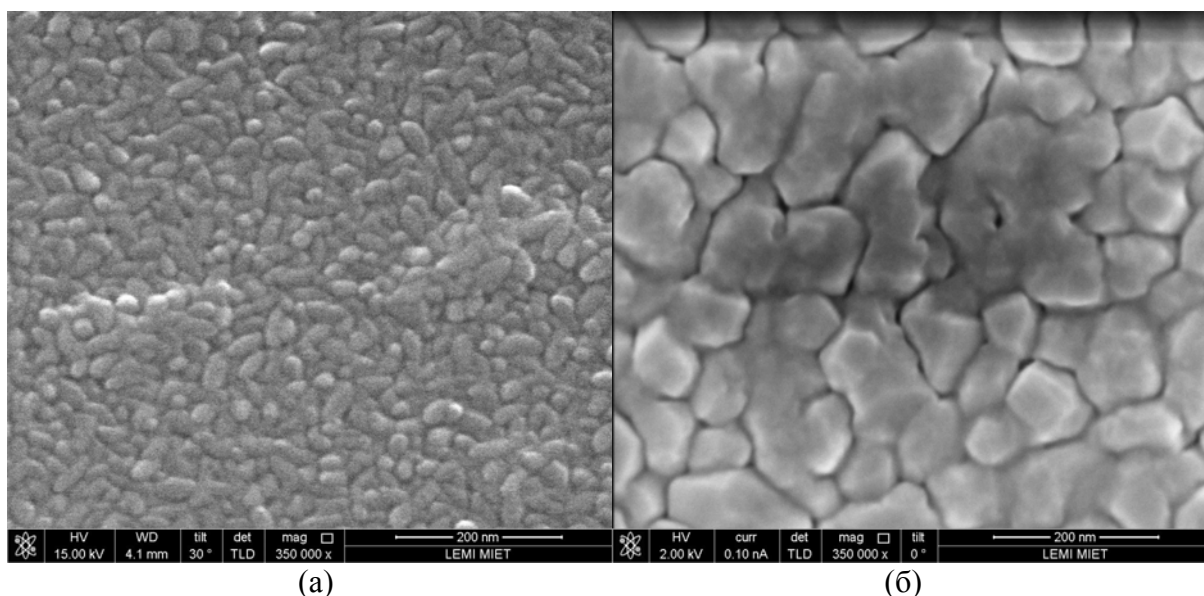


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры поверхности пленок  $Ti_{1-x}V_x$ , напыленных при различных температурах подложки: (а) – 160 °С; (б) – 360 °С

Фрактальная размерность вычислялась согласно модификации метода «сеченных островов» (slit islands), предложенного Мандельбротом [6]. В

модификации метода используется компьютерная обработка изображений, полученных сканирующей электронной или атомно-силовой микроскопией. Сечение СЭМ-изображений по уровням яркости дает необходимые «острова» и соответствующие данные для расчетов. Для анализа одного изображения формировалось до 90 сечений, что обеспечивает большую точность измерений фрактальной размерности. Пример обработки СЭМ-изображения поверхности представлен на рис. 3.

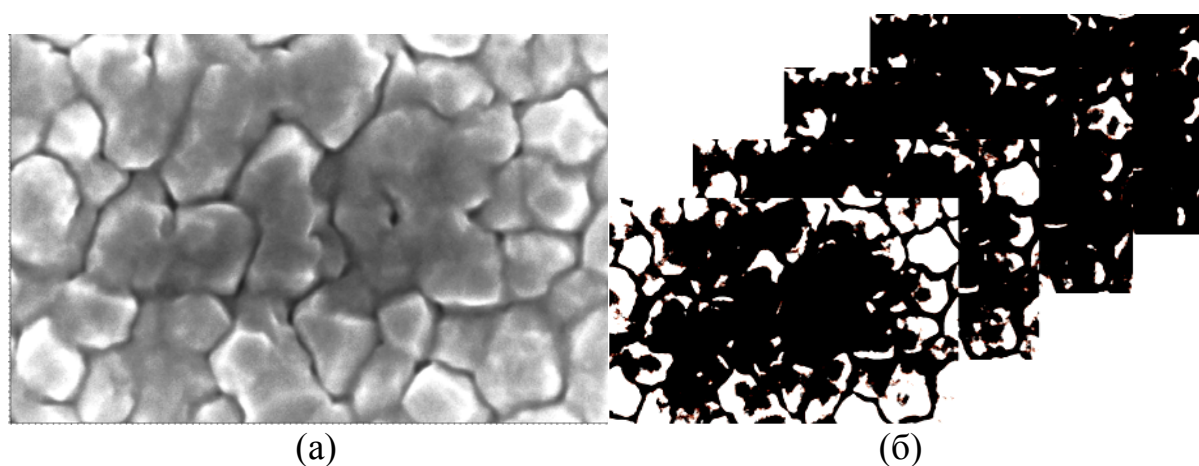


Рис. 3. Вычисление фрактальной размерности экспериментальных структур: (а) – СЭМ-изображение поверхности; (б) – «сечения» структуры по градациям яркости

Как показали расчеты, значение фрактальной размерности поверхности  $D_S$  структур составляет  $2,86 \pm 2,91$  (при температуре подложки  $T=160$  °C) и  $2,54 \pm 2,65$  (при температуре подложки  $T=360$  °C). Это свидетельствует о наличии сложных процессов самоорганизации при напылении пленок. Отметим, что морфология пленок, напыленных при различной температуре, соответствует первой структурной зоне модели Мовчана-Демчишина. Тем не менее, измерения фрактальной размерности свидетельствуют об отличиях в свойствах исследованных пленок.

Фрактальная размерность поверхности  $D_S$  и соотносится с другим количественным показателем, характеризующим морфологические свойства поверхности и называемым показателем Херста  $H_S$ , следующим соотношением [14]:

$$H = 3 - D_S.$$

Значение показателя Херста позволяет судить о степени хаотизации системы [14]. В нашем случае значение показателя Херста, находящееся в диапазоне  $H < 0,5$ , свидетельствует о выраженном хаотическом характере формирования пленок.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что определение количественных показателей морфологических особенностей поверх-



ности может быть использовано для развития модели структурных зон и установления корреляций с физическими характеристиками пленок. В целом, вопросы методологии применения фрактального подхода для анализа особенностей роста пленок в различных условиях требуют дальнейшего тщательного изучения.

### Литература

1. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследования структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. – Физика металлов и металловедение, т. 28, №4, 1969. С. 23-30
2. J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", J. Vac. Sci. Technol. 11, 1974. pp. 666-670.
3. R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", J. Vac. Sci. Technol. A 2, 500, 1984. pp. 500-503.
4. P. B. Barna and M. Adamik, "Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models", Thin Solid Films 317, 27 (1998).
5. T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M.A. Aegerter "Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO:Al sol-gel coatings", Thin Solid Films 502, 2006. pp. 67-71.
6. B. Mandelbrot, D. Passoja, A. Paullay, "Fractal character of fracture surfaces of metals", Nature, 1984, vol. 308, pp. 721-722.
7. N. A. Torkhov, V. G. Bozhkova, I. V. Ivonin, V. A. Novikov, "Determination of the Fractal Dimension for the Epitaxial n-GaAs Surface in the Local-Limit," Semiconductors, Vol. 43, Issue 1, 2009, pp. 33-41.
8. П.А. Шилияев, Д.А. Павлов, А.Ф. Хохлов, «Методы расчета фрактальной размерности СЗС-изображений», Микросистемная техника, №3, 2004. С. 35-38.
9. B. Yu, W. Liu, "Fractal Analysis of Permeabilities for Porous Media", AIChE Journal, Vol. 50, No. 1, 2004, pp. 46-57
10. A. Boyko, D. Gaev, S. Timoshenkov, D. Litmanovich, "Controllable Growth of Copper Fractal Aggregates on Structurally Modified Silicon Surface", Proc. of the XXXII International Scientific Conference ELNANO'2013, Kyiv, 2013. pp. 185-187.
11. A. Boyko, D. Gaev, S. Timoshenkov, Y. Chaplygin and V. Petrov, "The Study of Different Structuring Techniques for Creation of Non-Evaporable Getters," Materials Sciences and Applications, Vol. 4 No. 8A, 2013, pp. 57-61. doi: 10.4236/msa.2013.48A007.
12. D. Sparks, S. Massoud-Ansari, N. Najafi "Reliable Vacuum Packaging Using NanoGetters™ and Glass Frit Bonding", Integrated Sensing Systems Inc., USA, 2004, pp. 71-75.

13. A. Prodromides “Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications”, Geneva: CERN, 2002. - 168 p.
14. Аптуков, В. Н. , Митин, В. Ю. , Скачков, А. П. Исследование микро-рельефа поверхности селъвина с помощью метода Хёрста / В. Н. Аптуков, В. Ю. Митин, А. П. Скачков // Вестник пермского университета. Математика. Механика. Информатика, Вып.4 (4), 2010. С. 30–33

INVESTIGATION OF MORPHOLOGICAL FEATURES OF  $Ti_{1-x}V_x$   
DEPOSITED FILMS USING STRUCTURE ZONE MODEL

Timoshenkov S.P., Boyko A.N., Gaev D.S., Syrchin V.K., Barekin A.V.

<sup>1</sup>National Research University of Electronic Technology, Moscow

<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*It was shown that structure zone model, using for characterization of morphological features of thin films, can be developed by coupling with fractal analysis. Properties of thin  $Ti_{1-x}V_x$  films, formed by magnetron sputtering, were studied.*

*Keywords: thin films; magnetron sputtering; structure zone model; fractal analysis.*

ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЧИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Гонов С.Ж., Нагоев Б.Н., Кармокова Р.Ю., Кармоков М.Х.,  
Ахмедханова Н.А., Тхашоков А.А., Емкужев Т.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Разработана конструкция и собрана вакуумная установка для напыления тонких пленок и исследования смачивания материалов, реализующая осаждение пленок вакуумно-термическим, катодным, магнетронным и высокочастотным методами.*

В современной нано и микроэлектронике техника с вакуумной откачкой играет значительную роль. Производству изделий электронной техники и ведению научно-исследовательских работ по ней требуется оборудование, обеспечивающее высокий и сверхвысокий вакуум и соответствующая к нему инфраструктура [1].

В связи с этим возникла идея разработки, сборки и запуска многофункциональной установки, дающей возможность студентам, аспирантам, преподавателям вести исследовательские работы по тонкопленочной технологии и другим направлениям [2,3].

Установку задумано комплектовать из имеющихся приборов, измерительной техники, вакуумных агрегатов, вакуумметров, блоков питания и различных материалов. При изготовлении многочисленной оснастки пользовались услугами ОАО «Металлосервис» (г.Нальчик). К сборке установки кроме сотрудников факультета были привлечены магистры и студенты, выполняющие выпускные квалификационные работы.

Установка «ГОНАКА - 1» предназначена для получения тонких (микро- и нанотолщин) одинарных и многослойных пленок полупроводников, металлов, оксидов сложных диэлектриков и других композитов с последующим их исследованием (рис. 1).

«ГОНАКА - 1» может обеспечить осаждение тонких пленок различными методами:

- 1) вакуумно-термическое напыление;
- 2) катодное распыление;
- 3) магнетронное осаждение:
  - а) на постоянном токе
  - б) на высокочастотном токе;
- 4) высокочастотное распыление навесок из тигля.



Рис. 1. Внешний вид вакуумной установки «ГОНАКА - 1»

Установка состоит из рабочей камеры, блоков питания испарителей термо-вакуумного осаждения, источников постоянного и высокочастотного токов для питания магнетрона, высоковакуумного поста, вакуумметров, баллонов для чистого аргона и кислорода и их смеси, игольчатых натека-телей, электродвигателя, вращающего карусель с подложками, на которые осаждаются пленки, нагревателя подложек, 2-х вакуумных вентилях, бай-пасной линии, узла для отдельной откачки различных резервуаров (рис. 2).

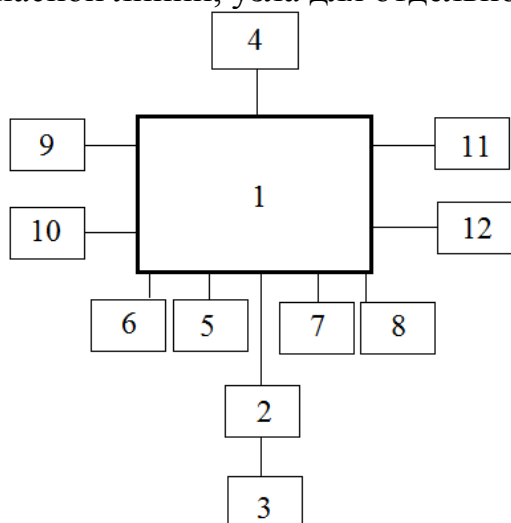


Рис. 2. Блок – схема установки «ГОНАКА - 1»: 1 – рабочая вакуумная камера, 2 – диффузионный насос, 3 – механический насос, 4 – вращатель карусели, 5, 6 – вакуумметры, 7, 8 – баллоны с газом, 9, 10 – источники тока, 11 – высоковольтный источник, 12 – источник высокочастотного тока

Паромасляный насос 2 типа ЦВЛ-100, способен обеспечить высокий вакуум. Механический насос 3 модели типа 2НВР-5д, создает вакуум  $\sim 10^{-3}$

торр. Электродвигатель 4 типа РД-9 вращает коромысло, на концах которого крепятся два магнита из сплава Nd-Fe-Br размерами  $10 \times 10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Вакуумметры 5 и 6 типа ВИТ-2 для измерения среднего и высокого вакуума. Два баллона с аргоном 7 и смесью аргона с другим газом (кислород, азот и др.) 8; заряжаются до  $\sim 10$  атмосфер. Газы в камеру подаются через два игольчатых натекаателя. Источники тока 9 и 10 (до 100 А) обеспечивают термическое напыление пленок из одного или двух испарителей (вольфрам, молибден, титан) одновременно или последовательно. Высоковольтный источник постоянного тока 11 ( $I = 0,5$  А,  $U = 1$  кВ) служит для питания водоохлаждаемого магнетрона. Магнетрон изготовлен из стали Х18Н10Т, имеет цилиндрическую форму диаметром  $\sim 50$  мм, высотой  $\sim 100$  мм, изолирован фторопластом. Мишень к магнетрону прижимается кольцевой гайкой. Источник высокочастотного тока 12 для питания магнетрона с  $f = 1,74$  МГц, током  $0 \div 1$  А, напряжением  $0 \div 3$  кВ и максимальной выходной мощностью не более 1 кВт.

В рабочей камере можно вести исследования взаимодействия различных материалов при различных температурно-временных режимах в вакууме, аргоне, окислительных и других средах.

Вакуумная (рабочая) камера состоит из колпака и основания (плиты). Камера изготовлена из стали Х18Н10Т и имеет следующие геометрические размеры: высота – 310 мм, диаметр – 200 мм, толщина стенки – 4; также имеются два стеклянных (кварцевых) иллюминаторов диаметром – 110 мм. Вакуумная плотность с основанием обеспечивается высокотемпературной ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) резиновой прокладкой. В плиту вмонтированы 4 токоввода, предназначенные для термического осаждения пленок из одного или двух испарителей одновременно или последовательно.

Имеется магнетрон цилиндрической формы с кольцевым магнитом из самарий-кобальтового сплава диаметром  $\sim 50$  мм, который охлаждается проточной водой.

Подложкодержатель (карусель) диаметром изготовлен из дюралю толщиной, имеет 4 позиции диаметром 25 мм и 4 – диаметром 12,5 мм, в котором размещаются подложки. Нагрев подложек производится двумя кварцево-галогенными лампами типа «КГ-220-100». Вращение карусели обеспечивается электродвигателем типа «РД-09», к валу которой на концах коромысла крепятся 2 магнита из сплава «Nd-Fe-Br» размером  $10 \times 10 \times 10$  мм<sup>3</sup>. Карусель, крепящаяся на вертикальном штоке, вращается со скоростью 10 об/мин, что обеспечивается увеличением поперечно расположенного к штоку никелевого коромысла. Имеется ячейка с ленточным нагревателем цилиндрической формы из алунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), предназначенная для проведения исследований по растеканию. Ячейка имеет следующие геометрические размеры: длина – 55 мм, внешний и внутренний диаметры – 20 мм и 25 мм соответственно, ширина нагревательного элемента (тантал) – 8 мм, толщина – 0,2 мм (рис. 3).

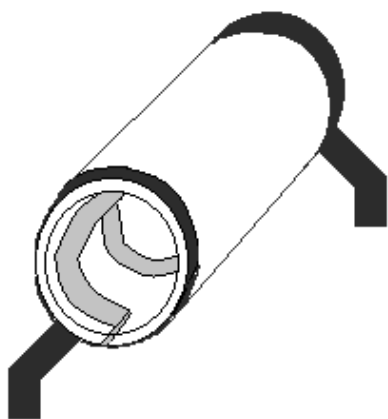


Рис. 3. Внешний вид цилиндрической нагревательной ячейки

В основание камеры вживлены вакуум-ввод, вводы для подачи газов через игольчатые натекатели, контакты для питания двух резистивных испарителей, магнетрона и контроля температуры эксперимента. На термические испарители надет кварцевый цилиндр, предохраняющий внутреннюю поверхность камеры от оседания на ней испаряемого материала. Над цилиндром расположена заслонка, откидываемая в сторону постоянным магнитом, расположенным на внешней поверхности камеры.

#### Литература

1. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок, М: Техносфера, 2007. - 176 с.
2. Курашов В.И., Фомина М.Г. Вакуумная техника: средства откачки, их выбор и применение, КГТУ, 1997. – 52 стр.
3. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме, М: Высшая школа.1989. 110 с.

THE VACUUM INSTALLATION FOR DEPOSITION THIN  
LAYER AND INVESTIGATION WETTING MATERIAL  
Gonov S.Zh., Nagoev B.N., Karmokova R.Ju., Karmokov M.H.,  
Ahmedhanova N.A., Thashokov A.A., Emkuzhev T.G.

Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik

*The design construction and assemble a vacuum installation for deposition thin layer and investigation wetting material implementing deposition of layers by vacuum-thermal, cathodic, magnetron and high-frequency methods.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ  
РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МОЛИБДАТА ЦИНКА  
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$

Карданова Ю.Л., Унежева З.Х., Гонов С.Ж.,  
Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К.

Кабардино-Балкарский Государственный университет, Нальчик

*Приводятся данные по физико-химическому обоснованию возможности синтеза  $ZnMoO_4$  в расплавах системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$  и разработка на этой основе рационального способа получения высокодисперсных порошков практически важной фазы – молибдата цинка марки «Х.Ч.».*

Молибдат цинка относится к значимым представителям молибдатов элементов d-блока, который обладает рядом ценных свойств. В частности,  $ZnMoO_4$  и, в особенности  $Zn^{100}MoO_4$  один из самых перспективных материалов для сцинтилляционных детекторов двойного безнейтринного  $\beta$ -распада, поскольку цинк не имеет радиоактивных изотопов и, следовательно, не создает помех при регистрации сигнала [1].

Наряду с этим, для них характерен высокий световой выход и в этом отношении заметно превосходят исследованные к настоящему времени молибдаты лития и магния [1, 2].

В настоящее время известен ряд способов получения молибдата цинка в растворах, расплавах и твердой фазе. Однако все они страдают рядом недостатков. Поэтому, поиски путей оптимизации синтеза молибдата цинка задача актуальная. Цель настоящей работы – решение этой задачи. Для ее достижения в работе использовалась базовая  $(K_2MoO_4 - KCl)$  эвтектический состав (36 мол.%  $K_2MoO_4$  и  $t_{пл}$  621°C) и рабочая система  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт.} - ZnSO_4$ .

Как можно заметить, последняя представляет собой разрез внутреннего плоскостного диагонального сечения  $K_2MoO_4 - KCl - ZnSO_4$  четверной взаимной системы  $K, Zn // Cl, SO_4, MoO_4$ , в которой возможны шесть обменных процессов, три из которых имеют значение для синтеза  $ZnMoO_4$ . Для последних в таблице 1 представлены данные по их изобарным потенциалам и константам равновесия  $K_a$  в функции от температуры.

Как следует из данных табл. 1 вероятность реакций 1 и 2 больше вероятности реакции 3. В то же время здесь надо учесть тот факт, что источником хлорида цинка для реакции 2 является реакция 3, т.е. реакции 2 и 3 образуют систему последовательных процессов, конечная вероятность которых определяется реакцией 3 как наименее вероятной. Из этого следует, что хотя термодинамический потенциал реакции 2 величина достаточно

большая, практически она реализуется слабо и формирование  $ZnMoO_4$  в рабочей системе  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$  происходит за счет реакции 1.

Таблица 1. Изобарно - изотермические потенциалы  $\Delta_r G^\circ_T$  и константы равновесия  $K^\circ$  обменных реакций (1) – (3) в расплавах системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Реакции	Уравнения $\Delta_r G^\circ_T = \varphi(T)$	$\Delta_r G^\circ_T$ , кДж/моль и $K^\circ$ при температурах, К			
		773	873	973	1073
1. $K_2MoO_4 + ZnSO_4 =$ $= K_2SO_4 + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T =$ $= 74,98 - 0,01953T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-95,43 $2,30 \cdot 10^7$	-99,59 $9,08 \cdot 10^7$	-103,98 $3,81 \cdot 10^6$	-109,40 $2,11 \cdot 10^5$
2. $K_2MoO_4 + ZnCl_2 =$ $= 2 KCl + ZnWO_4$	$\Delta_r G^\circ_T =$ $= -75,35 - 0,00801T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-114,80 $5,71 \cdot 10^7$	-116,29 $9,10 \cdot 10^6$	-117,95 $2,14 \cdot 10^6$	-74,03 $4,011 \cdot 10^3$
3. $2KCl + ZnSO_4 =$ $= K_2SO_4 + ZnCl_2$	$\Delta_r G^\circ_T =$ $= -58,83 - 0,01152T + M_0 \Delta_r C^\circ_p T$	-9,92 4,68	-11,62 4,96	-13,37 5,22	-74,54 $4,25 \cdot 10^3$

Кроме того этому способствует термодинамическая запрещенность обменных реакций в системах  $ZnMoO_4 - K_2SO_4$ ,  $ZnMoO_4 - KCl$ ,  $ZnCl_2 - K_2SO_4$ . В работе проведен термический анализ системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ , который показал, что протяженность ликвидуса по составу ограничивается 26,50 мол.%  $ZnSO_4$ , что свидетельствует о завершении реакции 1. Другими словами, ликвидус системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$  характеризует процесс преобразования сечения  $K_2MoO_4 - KCl - ZnSO_4$  четверной взаимной системы  $K, Zn // Cl, SO_4, MoO_4$  в другое ее сечение –  $ZnMoO_4 - KCl - ZnSO_4$ , как результат реакции 1.

С точки зрения теории фазовых равновесий и физико-химического анализа он представляет собой линию вторичной кристаллизации хлорида калия и непрерывных твердых растворов сульфата и молибдата калия типа  $K_{2(x+y)}(SO_4)_x \cdot (MoO_4)_y$ , вдоль которой протекает моновариантный процесс, реализация которого обусловлена, как отмечено выше, термодинамической запрещенностью обменных реакций  $ZnMoO_4$  с  $KCl$  и  $K_2SO_4$  и практической нерастворимостью  $ZnMoO_4$  расплавах системы  $K_2MoO_4 - K_2SO_4 - KCl$ .

Система приходит в равновесие после завершения процесса преобразования эвтектики  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт}$  системы  $K_2MoO_4 - KCl - ZnSO_4$  в эвтектику  $(K_2SO_4 - KCl)_{эвт}$  системы  $K_2SO_4 - KCl - ZnMoO_4$  (верхний график на рис. 1а) или же выхода на ветвь кристаллизации  $K_2SO_4$  ликвидуса системы  $K_2SO_4 - KCl$  (нижний график на рис. 1б). Отметим, что закономерности изменения количества веществ (мол.%)  $ZnSO_4$  и  $ZnMoO_4$  коррелируют с графиками функций мол.%  $K_2MoO_4$  ( $K_2SO_4$ ) =  $\varphi$  ( $ZnSO_4$ ).

Данные, как термического анализа, так и термодинамических расчетов однозначно указывают на реальность реакции 1 в таблице 1, которая и может быть положена в основу рационального способа синтеза молибдата цинка в расплавах системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$ .



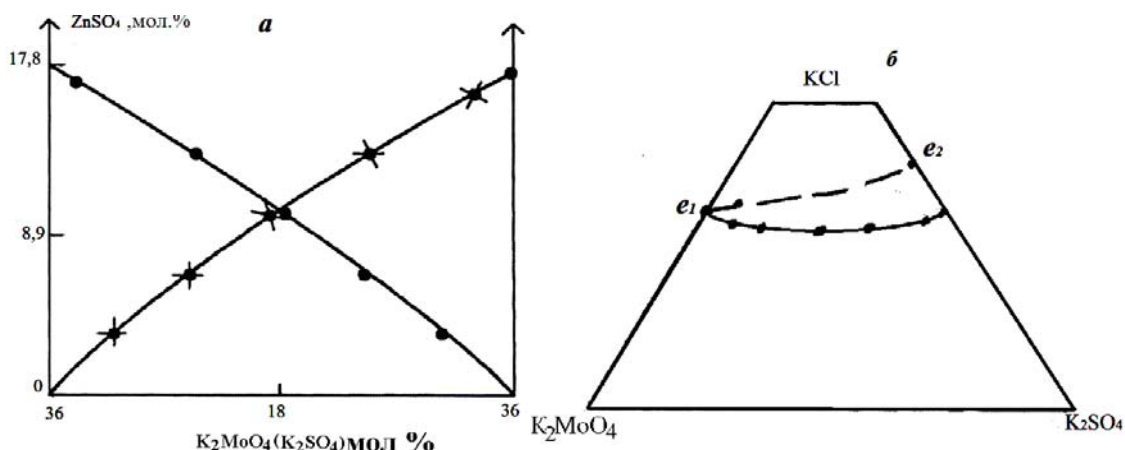
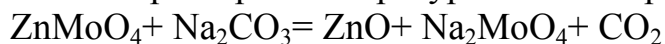


Рис. 1. Зависимость количества веществ  $K_2MoO_4$  (•) и  $K_2SO_4$  (×) от мол. %  $ZnSO_4$  в смеси  $(K_2MoO_4 - KCl)_{36} - ZnSO_4$  вдоль линии вторичной кристаллизации в системе  $K_2MoO_4 - K_2SO_4 - KCl$  (а) и ее проекция на треугольник составов (б)

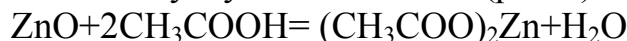
Практически методика синтеза вольфрамата цинка включает два этапа, на первом из которых в фарфоровую чашку вносят предварительно высушенные и обезвоженные молибдат калия и хлорид калия в соотношении 36 мол.%  $K_2MoO_4$  и 64 мол.%  $KCl$  и сплавляют в муфельной печи при температуре  $650^\circ C$  до перехода смеси в гомогенное жидкое состояние.

Далее расплав охлаждают до комнатной температуры и тщательно растирают в порошок, который смешивают с обезвоженным эквимольным по отношению к  $K_2MoO_4$  количеством сульфата цинка. Полученную смесь снова нагревают в муфельной печи медленно до  $700^\circ C$ , выдерживают при этой температуре в течение 10 – 15 мин., после чего охлажденный до комнатной температуры спек выщелачивают горячей ( $70 - 80^\circ C$ ) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок  $ZnMoO_4$  отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной ( $70 - 80^\circ C$ ) водой до отрицательной реакции на сульфат- и хлорид-ионы. Полученный таким образом продукт сушат при  $200 - 250^\circ C$  до полного удаления воды, а затем прокаливают в муфельной печи при  $400 - 450^\circ C$  до постоянной массы. Выход цинка молибденокислого составляет 98,72 % от теоретического. Идентификацию молибдата цинка проводили РФ количественным элементарным рентгенофлуоресцентным и химическим методами анализа.

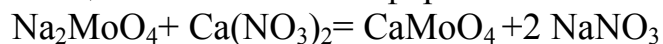
При этом для химического анализа синтезированного  $ZnMoO_4$  его разлагают карбонатом натрия при температуре  $650^\circ C$  по реакции



При охлаждении спека его выщелачивают горячей ( $70 - 80^\circ C$ ) дистиллированной водой. Выпавший при этом осадок  $ZnO$  отфильтровывают и промывают на фильтре до отрицательной реакции на  $MoO_4^{2-}$ -ион, сжигают, а затем обрабатывают уксусной кислотой ( $pH=4$ ) по реакции



Из полученного раствора  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  цинк определяют в форме  $\text{ZnMoO}_4$ . Для определения молибдена в работе использован метод обратного осаждения [3] суть которого в рассматриваемом конкретном случае состоит в осаждении из фильтрата от  $\text{ZnO}$  молибдена нитратом кальция в виде  $\text{CaMoO}_4$ , являющегося его весовой формой:



Ниже в таблице 2 представлены данные химического и РФЛ, РФ методов идентификации синтезированного препарата  $\text{ZnMoO}_4$ .

Таблица 2 Данные химического анализа  $\text{ZnMoO}_4$  синтезированного в системе в расплавах системы  $(\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$

Данные по определению цинка						
№	Масса навески $\text{ZnMoO}_4$ для анализа, г	m(ZnO) теор.в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , г	m(ZnO) в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , г	Содержание ZnO в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , %		Содержание $\text{ZnMoO}_4$ в синтезированном препарате по цинку, %
				Теория	Эксперимент	
1	3	1,0836 1	1,08085	36,1 2	36,03	99,75
2	3	1,0836 1	1,08057	36,1 2	36,02	99,72
3	3	1,0836 1	1,08049	36,1 2	36,02	99,71
Данные по определению молибдена						
№	Масса навески $\text{ZnMoO}_4$ для анализа, г	(MoO <sub>3</sub> ) теор в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , г	(MoO <sub>3</sub> )экс в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , г	Содержание MoO <sub>4</sub> в навеске $\text{ZnMoO}_4$ , %		Содержание $\text{ZnMoO}_4$ синтезированном препарате по молибдену, %
				Теория	Эксперимент	
1	3	1,916639	1,90882	63,88	63,63	99,61
2	3	1,916639	1,91132	63,88	63,71	99,73
3	3	1,916639	1,91115	63,88	63,71	99,73

Как показывают расчеты, по данным количественного элементного рентгенофлуоресцентного анализа  $\text{ZnMoO}_4$  синтезированного в расплаве системы  $(\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZnSO}_4$  на определение молибдена (рис. 2)  $\omega_{\text{пр}}(\text{Mo}) = 42,255$  мас %,  $\omega_{\text{теор}}(\text{Mo}) = 42,58$  мас%, что составляет 99,99% от теоретического.

Для различных областей применения  $\text{ZnMoO}_4$ , и в частности, для каталитических, существенное значение имеет дисперсность его порошков, данные по которой, определенные на приборе Fritsch Analisette 22 Nanotec plus, представлены на рис. 3.

Как видно полидисперсность имеет две фракции: высокодисперсную с размерами частиц 50-300 нм (43%) и грубодисперсную с размерами частиц 2-45 мкм (более 50%).

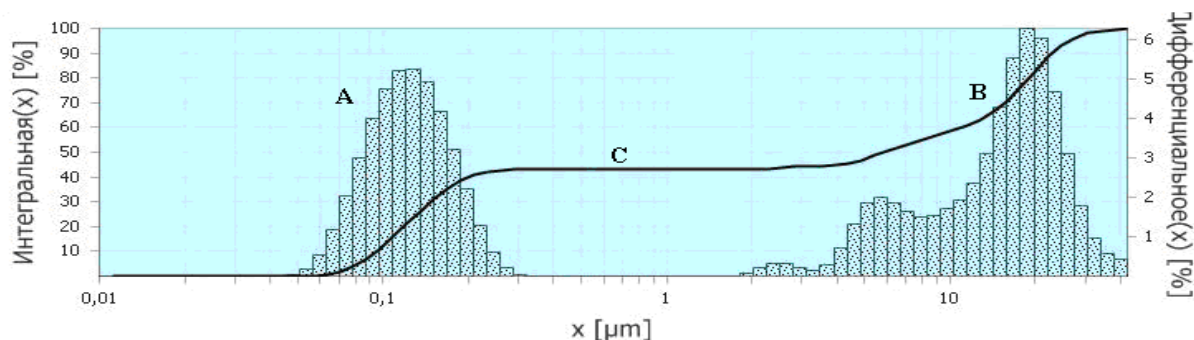


Таблица 3 Расчет рентгенограммы порошка молибдата цинка, синтезированного в расплавах системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnMoO_{4-x}$		№ линии	Синтезированный продукт		Эталон $ZnMoO_{4-x}$	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	2	4,60	5	4,62	9	3	2,88	1	2,88
2	3	3,56	1	3,56	10	4	2,72	3	2,72
3	3	3,41	10	3,41	11	4	2,54	1	2,54
4	3	3,30	5	3,30	12	4	2,47	5	2,46
5	3	3,26	1	3,26	13	4	2,33	3	2,34
6	3	3,07	5	3,07	14	4	2,26	3	2,26
7	3	2,97	8	2,98	15	4	2,04	3	2,05
8	3	2,91	1	2,90					

имп/с\*1000

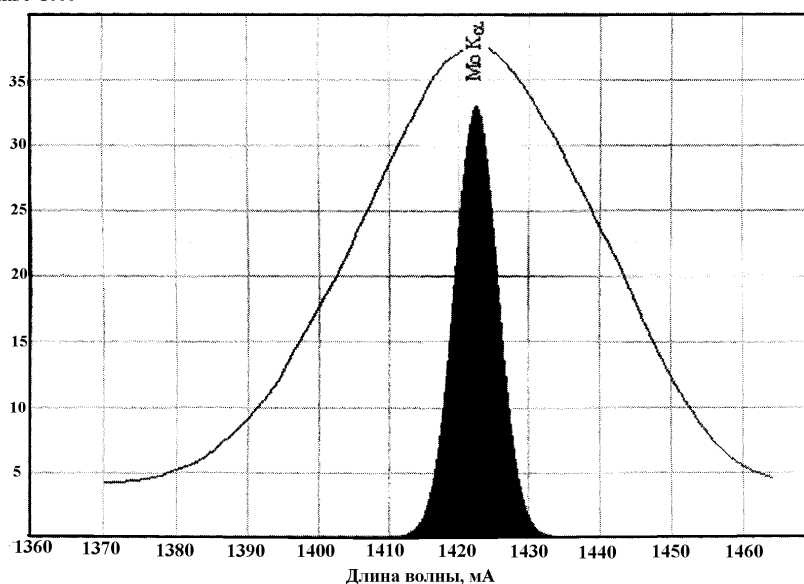


Рис. 2. Спектр рентгеновской флуоресценции молибдата цинка, синтезированного в расплавах системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Для различных областей применения  $ZnMoO_4$ , и в частности, для каталитических, существенное значение имеет дисперсность его порошков, данные по которой, определенные на приборе Fritsch Analisette 22 Nanotec plus, представлены на рис. 3.

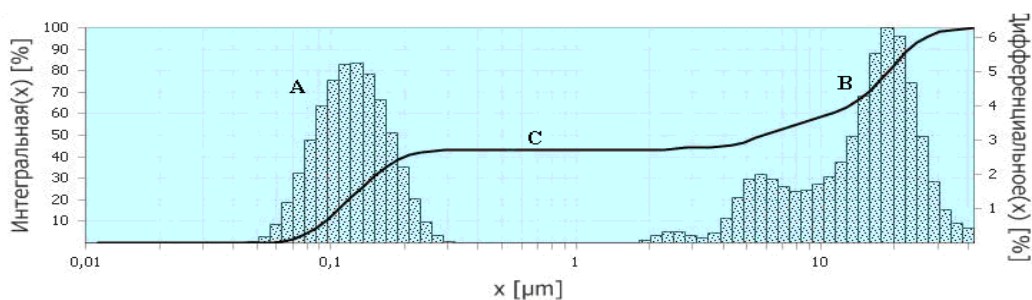


Рис. 3. Гистограммы (А и В) и интегральная кривая (С) распределения частиц по размерам порошков  $ZnMoO_4$ , синтезированного в расплаве системы  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Как видно полидисперсность имеет две фракции: высокодисперсную с размерами частиц 50-300 нм (43%) и грубодисперсную с размерами частиц 2-45 мкм (более 50%).

### Литература

1. Ивлева Л.И., Воронина Н.С., Березовская Л.Ю., Лыков П.А., Осико В.В., Исхакова Л.Д. Рост и свойства монокристаллов  $ZnMoO_4$  // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1122-1125.
2. Poda D.V. Scintillating bolometers based on  $ZnMoO_4$  and  $Zn^{100}MoO_4$  crystals to search for  $0\nu 2\beta$  decay of  $^{100}Mo$  (LUMINEU project): first tests at the Modane Underground Laboratory. 37 th Internacinal Conference On High Energyphysics. 2-7 July.2014. Valencia. P. 1-14.
3. Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К. Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы  $(K_2WO_4-KCl)_{эвт}-CoSO_4(K,Co//Cl,SO_4,WO_4)_{эвт}$  // Журнал неорган. химии. – 2010. – Т. 55. – № 9. – С. 1568-1572.

### PHYSICO-CHEMICAL BASIS DEVELOPMENT OF SYNTHESIS METHODS FINE POWDER ZINC MOLYBDATE – IN THE MELT SYSTEM $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$

Kardanova Y. L., Unezheva Z. H., Gonov S. Zh.,  
Shurdumov G.K., Shurdumov B.K.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*The physico-chemical basis of the possibility of synthesis  $ZnMoO_4$  in the melt system  $(K_2MoO_4 - KCl)_{эвт} - ZnSO_4$  and development on this basis of rational method of producing superfine powders practically important phase - zinc molybdate mark "ch. p." were studied.*

**СЕКЦИЯ 3**  
**ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА**  
**МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ,**  
**МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА**



УВЕЛИЧЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ  
ПЛЕНОК  $\text{SnO}_2$  С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ  
Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

*В данной статье рассматриваются электрофизические свойства пленок-композитов  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , поверхностно модифицированных раствором  $\text{PdCl}_2$ .*

В последние годы возрастает интерес к разработке газовых сенсоров. Тонкопленочные композитные системы, в которых наночастицы одного компонента равномерно распределены в инертной матрице второго компонента, представляют собой основу газочувствительного элемента. В связи с этим, актуальны исследования в области синтеза и комплексного изучения свойств пленок на основе таких материалов как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Цель данной работы - исследование газовой чувствительности пленок композитов  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ , где  $x=0 - 1$  и влияния на их чувствительность катализаторов.

Для напыления пленок использовался метод ионно-лучевого распыления составных мишеней, который позволяет получать в одном процессе напыления композиты в широком интервале составов. Керамические мишени для распыления на переменном токе изготавливались методом сухого прессования порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , связующим компонентом для которого послужили полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт. Для изготовления образцов с различным содержанием  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$  использовалась составная мишень длиной 28 см, она набиралась из 5 фрагментов  $\text{SnO}_2$  и 19 фрагментов  $\text{ZnO}$ . Процесс распыления мишени на холодную подложку происходил в атмосфере  $\text{Ar}$  на переменном токе.

Для определения элементного состава образцы исследовались на микроанализаторе JEOL JXA-840. Содержание  $\text{Zn}$  изменяется вдоль мишени от 31 % ат. в образце № 1 до 41 % ат. в образце № 10. Содержание  $\text{Sn}$  изменяется вдоль мишени от 12 % ат. в образце № 1 до 9 % ат. в образце № 10 (рисунок 1).

После ионно-лучевого напыления определены подвижность и концентрация носителей заряда (рис. 2 и 3). Подвижность носителей заряда (для образцов № 3 - № 10) изменяется от 40 до 10  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , концентрация носителей заряда - от  $1\cdot 10^{17}$  до  $1\cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Легирование пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  проводилось методом пропитки поверхности. В качестве пропитки использовался водный раствор  $\text{PdCl}_2$ . Водный раствор 0,003 Ммоль  $\text{PdCl}_2$  наносился с помощью шприца на холодную подложку и подвергался сушке при комнатной температуре.

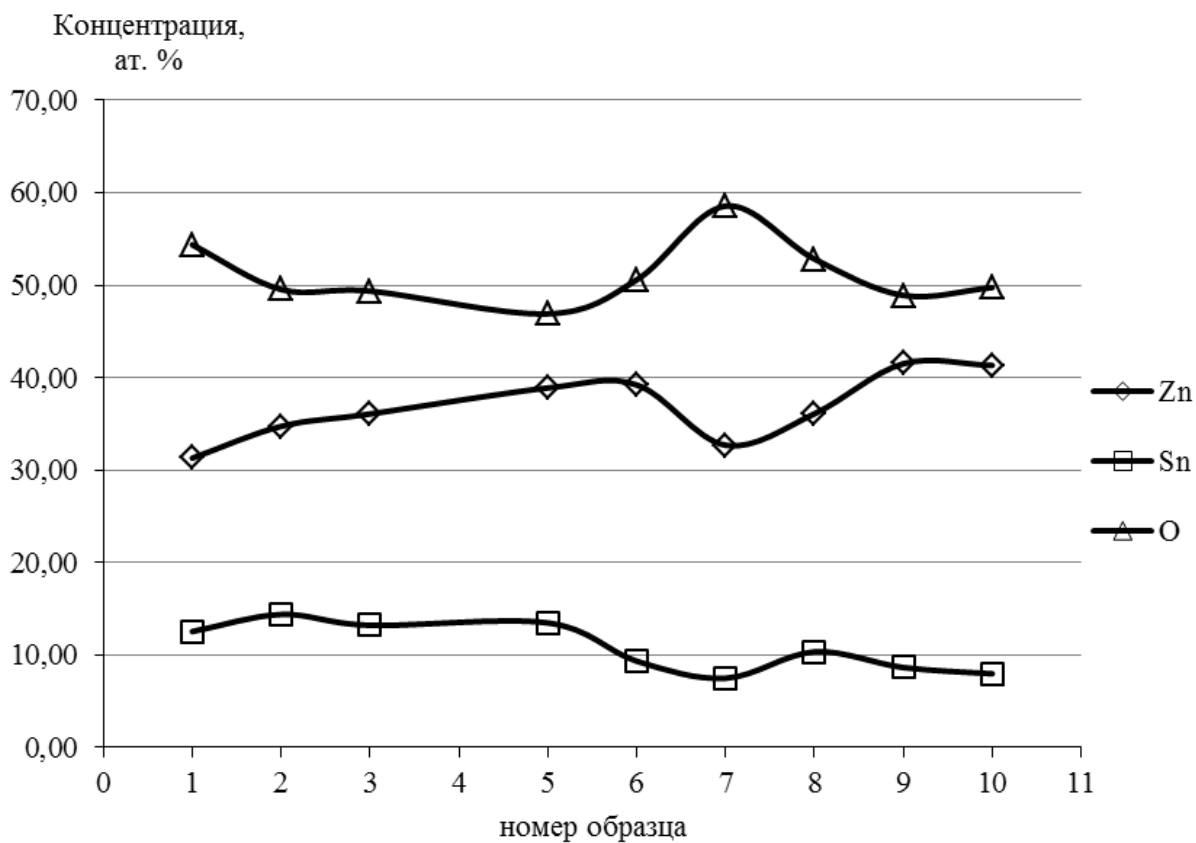


Рис. 1. Элементный состав пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$

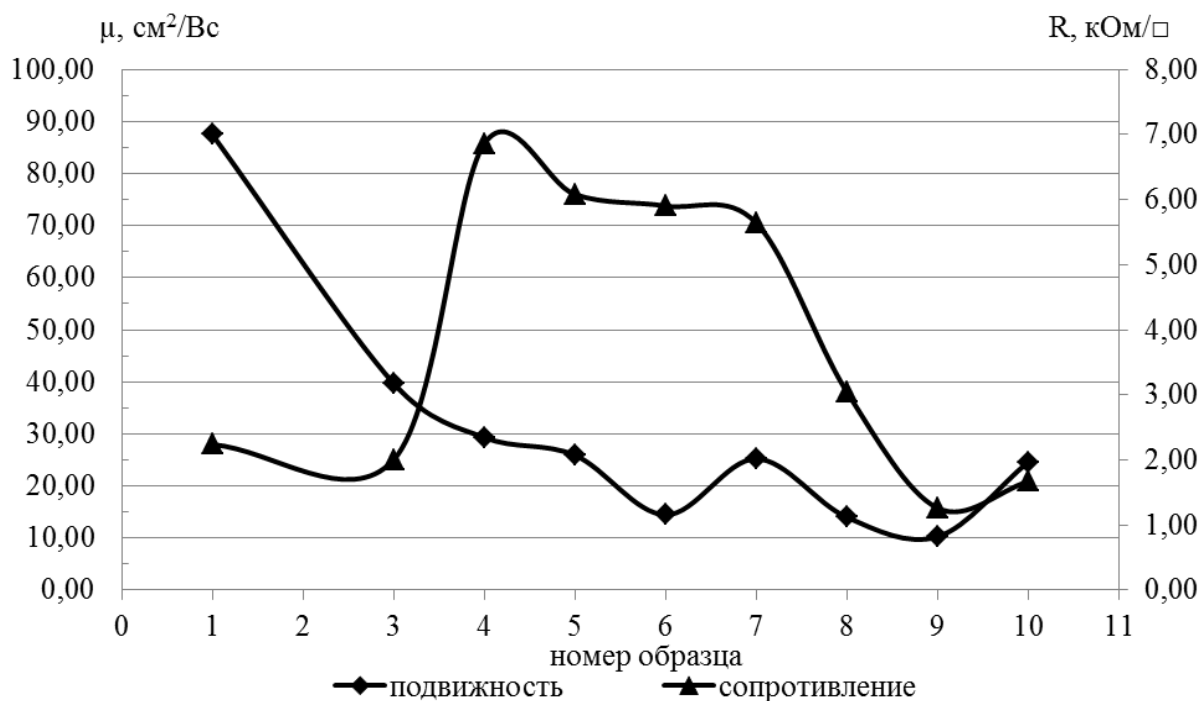


Рис. 2. Распределение подвижности носителей заряда и сопротивления пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$



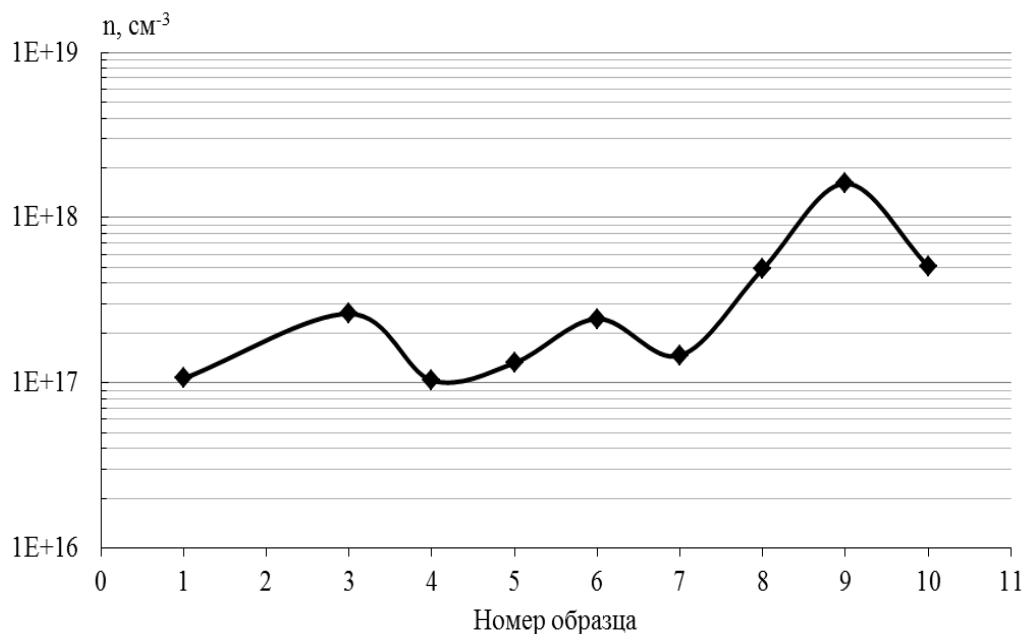


Рис. 3. Распределение концентрации носителей заряда в пленке  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$

Газовая чувствительность  $S = R_B/R_G$  ( $R_B$  – сопротивление пленки на воздухе,  $R_G$  – сопротивление пленки при присутствии паров исследуемого газа в воздухе) образца № 4 исследовалась в интервале температур от 20 до 430 °С при присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ppm в воздухе. Измерения проводились на автоматизированной установке с использованием двухканального программного ПИД-регулятора ОВЕН ТРМ 151, измерителя двухканального ОВЕН ТРМ200, данные обрабатывались с помощью MasterSCADA.

Первый нагрев до 430 °С приводит сначала к постепенному уменьшению сопротивления с ростом температуры, в интервале температур от 260 °С до 360 °С наблюдается резкое уменьшение сопротивления до единиц Ом, и затем постепенное увеличение до 40 кОм в интервале от 360 до 430 °С. При охлаждении наблюдается стабильное увеличение сопротивления до 2.5 МОм. После первого температурного цикла образец становится полностью прозрачным.

Исследовались пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  (образец № 4):

- (1) - без нанесения раствора  $\text{PdCl}_2$ ;
- (2) с нанесенным водным раствором 0,003 Ммоль  $\text{PdCl}_2$  и занимающим 6 % поверхности образца;
- (3) с нанесенным водным раствором 0,003 Ммоль  $\text{PdCl}_2$  и занимающим 13 % поверхности образца;

Из полученных температурных зависимостей сопротивления рассчитана величина газовой чувствительности  $S = R_B/R_G$ , температурная зависимость величины газовой чувствительности исследуемых образцов при присутствии этилового спирта в воздухе представлена на рисунке 4.

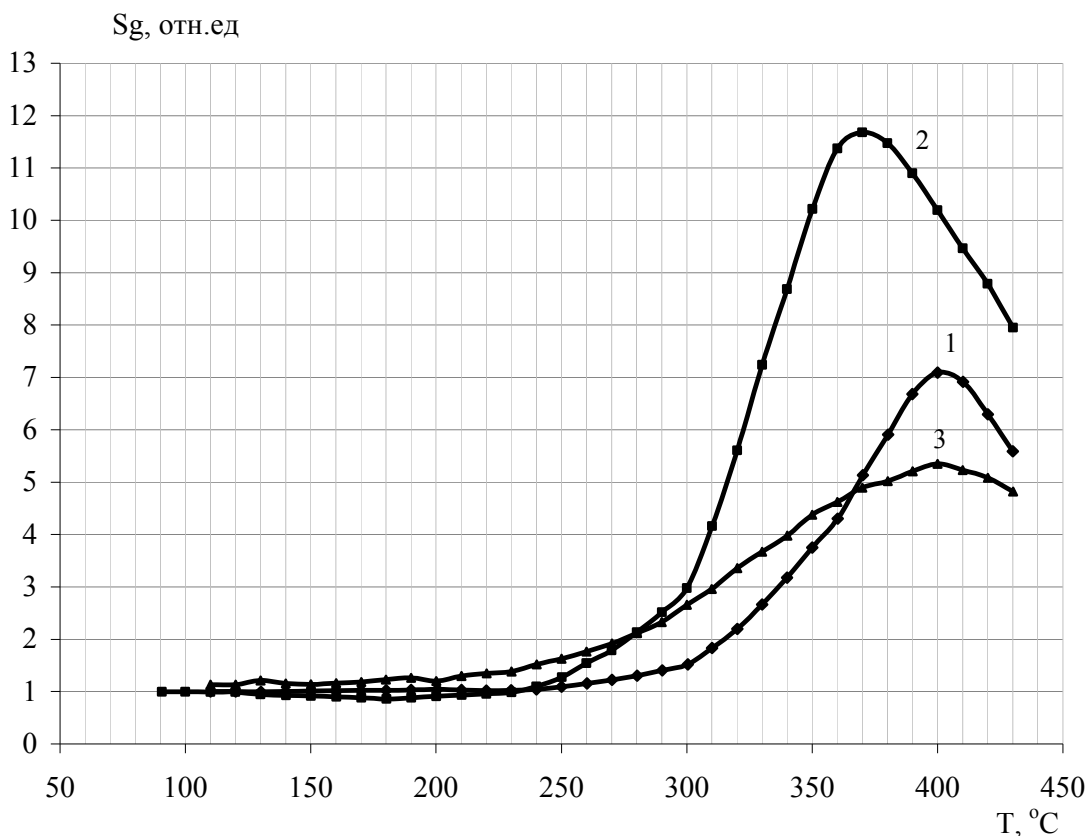


Рис. 4. Температурная зависимость газовой чувствительности  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  (1) и  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x} + \text{Pd}$  (2 и 3) к парам этилового спирта (3000 ppm) в воздухе

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  и  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x} + \text{Pd}$  обладают высокой газовой чувствительностью и могут быть использованы в качестве чувствительного элемента датчика газа. Причем пропитка водным раствором  $\text{PdCl}_2$  0,003 Моль, занимающего 6 % поверхности образца, приводит к снижению температуры максимальной газовой чувствительности на 30 °С и к увеличению величины чувствительности в 1,7 раза (рис. 3).

Дальнейшее увеличение на поверхности водного раствора  $\text{PdCl}_2$  0,003 Моль приводит к возвращению температуры максимальной газовой чувствительности к температуре максимальной газовой чувствительности  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  без пропитки и к уменьшению величины максимальной газовой чувствительности.

В настоящее время рассматриваются два механизма влияния катализаторов на газовую чувствительность.

Каталитический механизм, приводящий к снижению порога реакции газа с пленкой и снижающий температуру максимальной чувствительности пленки. Металлы, легирующие поверхность, действуют как особые адсорбционные центры для диссоциации  $\text{O}_2$  в воздухе и могут увеличить по-

верхностную концентрацию реагирующих О-состояний, т.е. действовать в качестве катализаторов, что способствует снижению температуры максимальной чувствительности.

Электронный механизм, заключающийся в образовании в пленке и на ее поверхности кластеров металла, имеющих работу выхода электронов меньше, чем работа выхода электронов из пленки SnO<sub>2</sub>. Вблизи примесных кластеров образуются области пространственного заряда, обедненные электронами, что способствует повышению ее чувствительности.

Уменьшение газовой чувствительности при увеличении занимаемой площади водным раствором PdCl<sub>2</sub>, по-видимому, связано с уменьшением площади контакта исследуемого газа с газочувствительной пленкой (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и образования по проекту № 280 и задания № 3.574.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

### Литература

1. Рембеза С.И. Влияние примеси платины на свойства пленок диоксида олова, используемых в датчиках газов /Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Милашечко В.В.//Нано- и микросистемная техника. 2004. № 3. С. 21-24.

INCREASING OF ADSORPTION ACTIVITY  
OF SnO<sub>2</sub> FILMS WITH CATALYST  
Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V.  
Voronezh State Technical University, Voronezh

*Electrophysical properties of composite films (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>, investigated in dependence of concentrate PdCl<sub>2</sub>.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
СИНХРОНИЗАЦИИ ХАОТИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ ЧУА

Пирогов В.В., Соцков В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
sozkov\_va@rambler.ru

*Проанализированы способы передачи хаотического сигнала для шифрования исходного сигнала. Экспериментально исследована возможность синхронизации генераторов хаотического сигнала с помощью синхроимпульса. Обнаружено что такая синхронизация невозможно даже в условиях полного совпадения схем хаотических генераторов на приемной и передающей стороне, и указывает на необходимость другого технического решения.*

Известные к настоящему времени способы наложения и извлечения информации в системах синхронной хаотической связи требуют наличия на приемной стороне точной копии несущего хаотического сигнала, который по аналогии с традиционными системами связи можно назвать опорным сигналом [1-3]. В точке приема он может быть получен от генератора хаотических колебаний, идентичного генератору передающей стороны при условии, что оба генератора работают в синхронном режиме. Для этой цели традиционно используется явление хаотической синхронизации, позволяющее достичь самосинхронизации передатчика и приемника [4-7]. В этом случае хаотический сигнал выполняет три функции: он переносит информационное сообщение от источника к получателю (функция несущего колебания), одновременно с этим скрывает его от стороннего наблюдателя (маскирующая функция), а также выступает в роли синхронизирующего сигнала для приемной системы (синхронизирующая функция). Однако при таком подходе возникает ряд проблем [8]. Они связаны в первую очередь с требованием высокой степени идентичности хаотических генераторов (разброс параметров не более 1-2 %), а также с высокой чувствительностью синхронного режима к внешним возмущающим факторам и характеристикам реальных каналов связи. В ряде случаев таким возмущающим фактором выступает сам информационный сигнал, который может затруднить синхронизацию между передатчиком и приемником или же существенно повлиять на динамику генератора передающей системы.

С целью исследования возможности синхронизации двух генераторов хаоса Чуа была использована ниже следующая методика:

1. Использовался один и тот же генератор, так как построение абсолютно идентичных генераторов вызывало большие затруднения из-за разброса параметров элементов. Исследованию подвергался как сам сигнал так и его спектр при последовательных включениях

2. При включении генератора исследовался сам сигнал и спектр сигнала с использованием Visual Analyser.

Схема генератора представлена на рисунке 1.

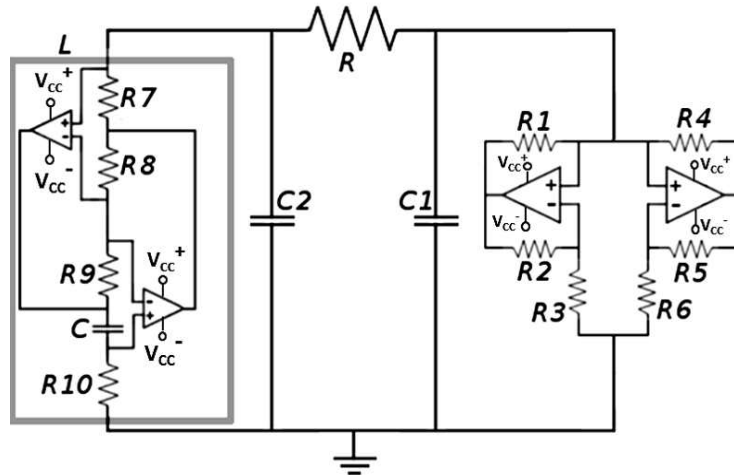


Рис. 1. Схема электрическая принципиальная модернизированного генератора Чуа



Рис. 2. Сигнал и его спектр при первичном включении генератора

В исследовании было реализовано более ста опытов. Наиболее характерные результаты представлены на рисунках 2 и 3.

Как видно из приведенных рисунков рис. 2, рис. 3 идентичности спектров сигналов, а следовательно и самих сигналов при последовательных включениях не обнаружено. Это ставит серьезные проблемы в практической реализации одноканальной передачи зашифрованных данных с синхроимпульсом, для запуска хаотических генераторов на приемной и передающей стороне, и указывает на необходимость другого технического решения.

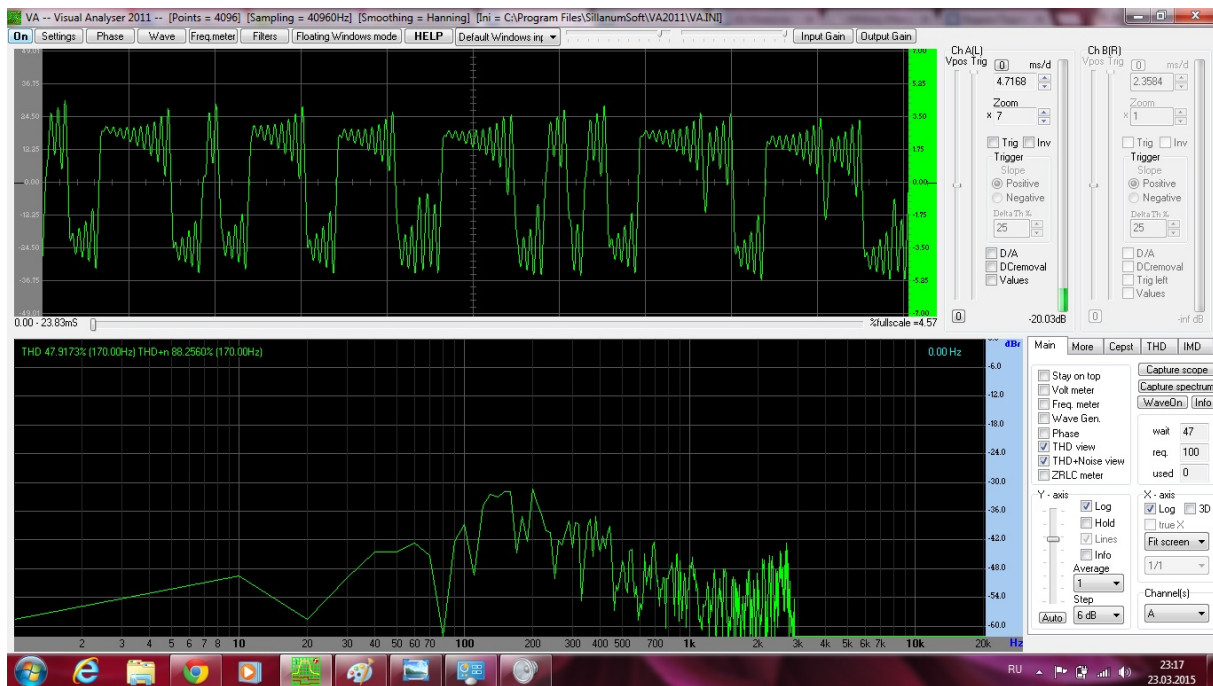


Рис. 3. Сигнал и его спектр при повторном включении генератора.

### Литература

1. Владимиров С.Н. Динамические неустойчивости потоков и отображений. Взгляд радиофизика. - Томск: Изд-во Том. ун-та. 2008. - 352 с.
2. Неймарк Ю.И., Ланда П.С. Стохастические и хаотические колебания. - М.: Наука. 1987. - 424 с.
3. Шустер Г. Детерминированию; хаос: Пер. с англ. - М.. Мир. 1988.-240 с.
4. Берже П., Помо И., Вида ль К. Порядок в хаосе: О детерминнстском подходе х турбулентности. Пер. с англ. - М.: Мир. 1991. - 368 с.
5. Мун Ф . Хаотические колебания: Пер. с англ. - М.: Мир. 1990. - 312 с.
6. Пригожин И. От существующего х возникающему. - М.: Наука. 1985. - С. 45-57.
7. Пригожин И. Конеп определенности Время, хаос и новые законы природы. - Ижевск. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика-. 2000. - 208 с.
8. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. - М.: Мир, 1985. - 321 с.

### EXPERIMENTAL STUDY ABILITY TO SYNCHRONIZE CHAOTIC OSCILLATOR CHUA

Pirogov V.V., Sotskov V.A.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

sozkov\_va @ rambler.ru

*Modes of transmission of the chaotic signal to encrypt the original signal has been analyzed. The possibility of synchronization of chaotic signal generator using the clock experimentally has been investigated. It has been found that such synchronization is impossible even in complete coincidence circuits chaotic oscillators on the receiving and the transmitting side, and indicates the need for other technical solutions.*

ДК 621.382.323

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ,  
СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ  
НИХРОМОВЫХ РЕЗИСТОРОВ ДЛЯ МИС СВЧ

Дрюков А.Г., Никольский А.В.,  
Никульченко Н.Н., Сова Е.М., Толстолицкий С.И.

Ростовский-на-Дону научно-исследовательский институт радиосвязи,  
Ростов-на-Дону  
drukov\_aleksandr@mail.ru

*Представлены результаты исследования состава пленок NiCr при различных режимах напыления, выполнен анализ электрофизических параметров нихромовых резисторов в составе МИС СВЧ.*

При создании современных МИС СВЧ предъявляются высокие требования не только к транзисторам и диодам, но и к пассивным элементам, в том числе к резисторам. Одним из наиболее распространенных сплавных резистивных материалов является нихром (NiCr). Резисторы, реализованные на его основе, имеют ряд достоинств: широкий спектр удельных сопротивлений, низкий температурный коэффициент сопротивления (ТКС), стабильность при температурных обработках и высокая воспроизводимость заданных значений [1, 2].

Целью работы является исследование состава и свойств пленок NiCr, формируемых методом электронно–лучевого напыления, анализ параметров тонкопленочных резисторов на основе сплава NiCr, разработанных для применения в составе МИС СВЧ на арсениде галлия и фосфиде индия.

Одной из стадий формирования нихромовых резисторов является термостабилизация [3]. Однако изготовление NiCr резисторов на рНЕМТ-структурах в составе МИС накладывает ограничения на температуру проведения обработки: для арсенида галлия–не выше 400<sup>0</sup>С, фосфида индия–не выше 300<sup>0</sup>С. Превышение указанных температур сопровождается нарушением стехиометрического состава поверхности. Снижение температуры стабилизации до безопасного уровня 250<sup>0</sup>С для рНЕМТ – структур GaAs и InP потребовало дополнительных разработок технологических режимов формирования нихромовых пленок, исследования их свойств и состава.

Методом электронно–лучевого напыления изготовлены пленки нихрома. Проведено исследование элементного состава пленки нихрома по толщине методом Рентгеновской Фотоэлектронной Спектроскопии (РФЭС). Все спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном микронзонде ESCALAB 250 с использованием монохроматического излучения Al K $\alpha$ –линии ( $h\nu=1486,6$  эВ). В качестве аналитических использовались Ni2p, Cr2p, O1s и C1s линии, полученные с энергетическим разрешением

не хуже 0,6 эВ, что позволяло выделить отдельные компоненты спектров, ответственные за различные виды химической связи данного элемента. Исследовался участок поверхности образца размером  $500 \times 350$  мкм<sup>2</sup>, глубина анализируемой области 1,5–2 нм. Профили распределения элементов по толщине плёнок (100 нм) были получены с использованием травления ионами Ag<sup>+</sup> (энергия 3 кВ, плотность тока 0,25 мкА/мм<sup>2</sup>). Скорость ионного травления ~4 нм/мин.

На рис. 1 представлена зависимость отношения содержания никеля и хрома (среднее значение отношения Ni:Cr=4,8±0,1) от времени ионного травления. Необходимо отметить высокую однородность состава плёнки по её глубине, исключая поверхностный (~1 нм) слой.

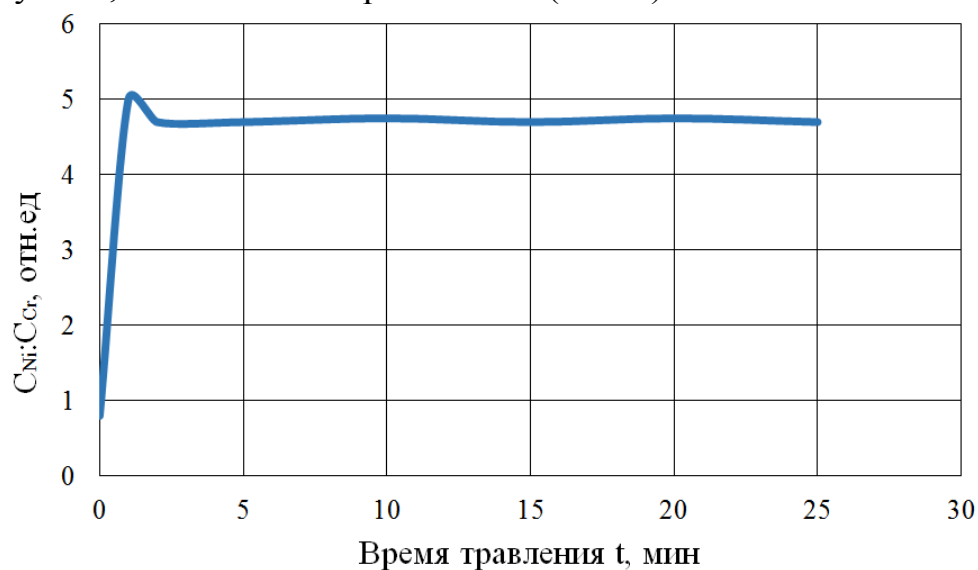


Рис. 1. Изменение относительного содержания никеля и хрома в плёнке нихрома от времени травления

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал, что поверхностные слои исходных плёнок обогащены хромом.

При электронно–лучевом напылении из–за большой разности скоростей испарения Cr и Ni существенное влияние на их процентное соотношение в пленке оказывает скорость напыления.

Для изучения этого эффекта исследованы пленки NiCr толщиной 100 нм, сформированные методом электронно–лучевого напыления при различных скоростях испарения сплава мишени. Кроме того, пленки подвергались термообработке в инертной среде Ar при температуре 250<sup>0</sup>С (рис. 2).

Исследования показали монотонный рост величины соотношения Ni:Cr, как для исходных, так и для термически обработанных плёнок, с увеличением скорости их напыления. Абсолютные значения величин соотношения концентраций Ni к Cr для плёнок, полученных при различных скоростях напыления, возрастают на 10–12 % при термическом воздействии (рис. 2).



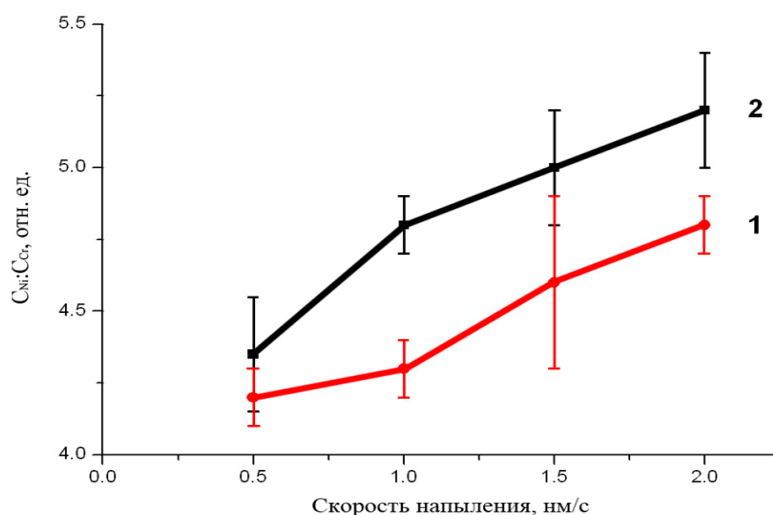


Рис. 2. Зависимости соотношения Ni:Cr в плёнках от скорости их напыления: 1–исходные плёнки, 2–плёнки после термообработки

Методом "взрывной" литографии, используя рассмотренные режимы напыления, были изготовлены NiCr резисторы и исследованы их электрофизические свойства. Результаты представлены на рис. 3(а, б).

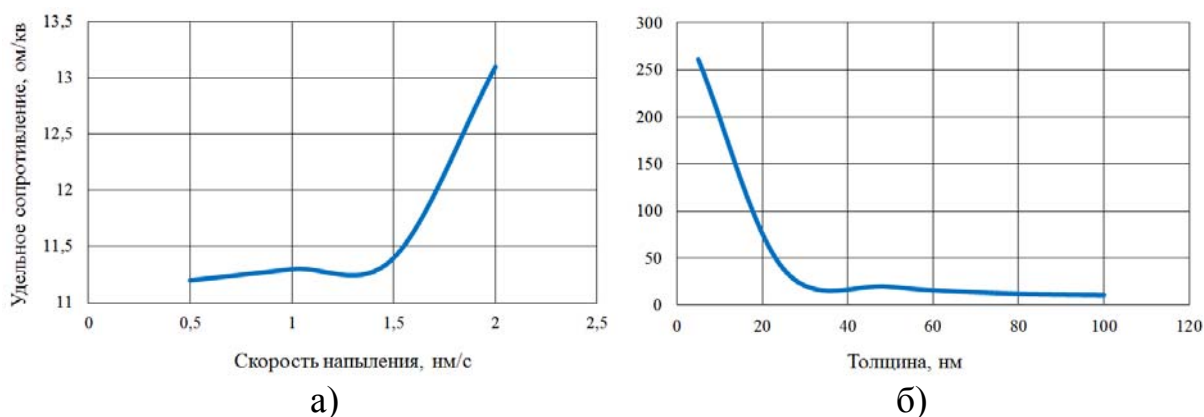


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления NiCr резисторов: а) от скорости напыления; б) от толщины пленки

Из приведенных данных видно, что при увеличении скорости напыления, а, значит, и уменьшении концентрации хрома, удельное сопротивление полученной пленки возрастает. Из рис. 3б видно, что изменение удельного сопротивления особенно существенно в области малых толщин. Таким образом, появляется возможность управления параметрами резисторов не только путем изменения толщины, но и скорости напыления.

По результатам анализа приведенных данных выбраны режимы формирования пленок нихрома (толщина 15 нм, скорость напыления 1,5 нм/с), изготовлены резисторы, для которых определены основные параметры, характеризующие качество резисторов в составе МИС СВЧ, прове-

дено сравнение с параметрами монометаллических титановых резисторов, которые используются в составе МИС СВЧ [4]. Исследован разброс значений номиналов резисторов по пластине и воспроизводимость значений от партии к партии (рис. 4).

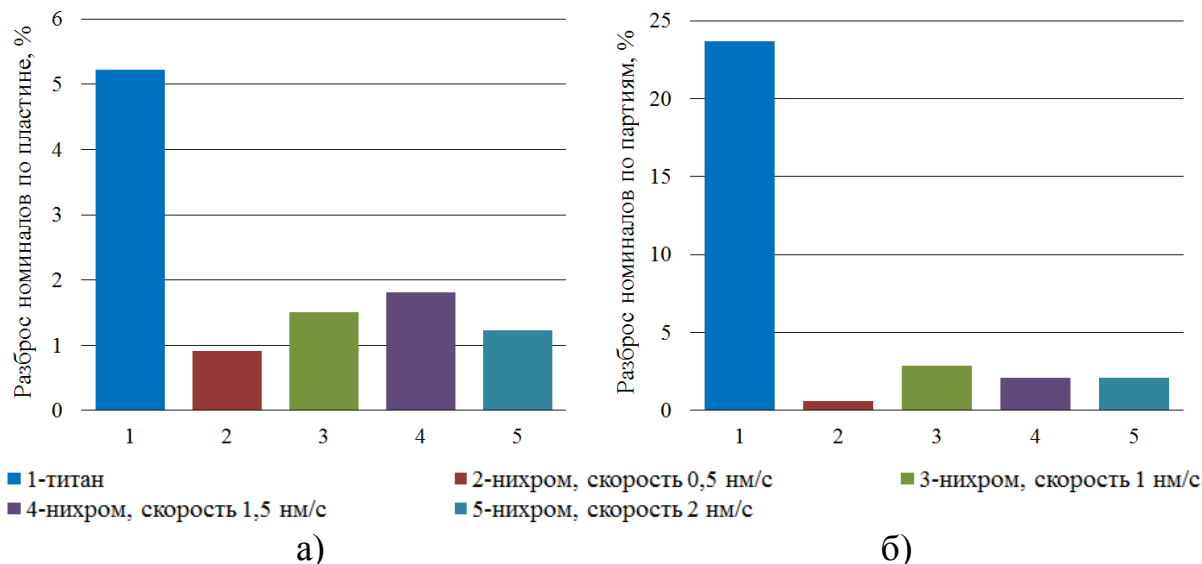


Рис. 4. Процентный разброс номиналов по пластине (а) и разброс значений по партиям (б) для разных типов резисторов

Из гистограмм видно, что для всех типов нихромовых резисторов разброс номиналов по пластине и от партии к партии не превышает 3%.

Исследования температурных характеристик показали, что разработанная технология формирования нихромовых резисторов обеспечивает низкий ТКС на уровне  $7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что на порядок лучше, чем у титановых резисторов.

Для всех элементов, входящих в состав МИС, одним из определяющих является вопрос надежности, поэтому были проведены ускоренные испытания всех типов резисторов [5]. Проведенные исследования показали, что титановые резисторы обеспечивают время наработки на отказ не более 500 000 часов, в то время как, нихромовые—более 720 000 часов.

Таким образом, в результате проведенной работы установлена зависимость влияния соотношения элементов Ni и Cr в пленках на электрофизические параметры резисторов. Нихромовые резисторы имеют широкий диапазон значений удельного сопротивления (от 10 и до 250 Ом/□), обеспечивают разброс параметров не более 3%, обладают низким ТКС на уровне  $7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и обеспечивают время наработки на отказ свыше 720 тысяч часов.

### Литература

1. Получение тонкопленочных элементов микросхем / Б.С. Данилов, М.: Высш. шк, 1989.

2. Ti/Ni(80%)Cr(20%) Thin-Film Resistor with a Nearly Zero Temperature Coefficient of Resistance for Integration in a Standard CMOS Process / Dirk Nachrodt, Uwe Paschen, Arnd ten Have, and Holger Vogt // IEEE electron device letters, vol. 29, no. 3, march 2008.
3. Технология тонкопленочных микросхем / Т.И. Данилина, Томск, 2006.
4. Д.В. Кантюк, Н.Н. Никульченко, А.А. Фролова. Исследование процессов формирования тонкопленочных резисторов в составе монокристаллических интегральных схем СВЧ на арсениде галлия // Общие вопросы радиоэлектроники. ФГУП «РНИИРС», 2012, вып 1, с. 129-135.
5. Н.О. Волнянский, Д.В. Кантюк, Н.Н. Никульченко, А.В. Толстолуцкая. Исследование методов повышения надежности контактов Шоттки в составе монокристаллических интегральных схем СВЧ на арсениде галлия // Общие вопросы радиоэлектроники. ФГУП «РНИИРС», 2012, вып 1, с. 135-140.

RESEARCH OF FABRICATION METHODS, COMPOUND AND  
PROPERTIES OF THIN-FILM NiCr MMIC RESISTORS

Dryukov A.G., Nikolsky A.V., Nikulchenko N.N., Sova E.M., Tolstolutsky S.I.

Rostov-on-Don Radio-communication Scientific and Research University,  
Rostov-on-Don

*Investigation results of the structure NiCr films, development of the nichrome resistors technology at the MMIC, analysis of electrophysical parameters obtained resistors are presented.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ  
ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ МОЩНЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА  
ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Кантюк Д.В., Ли А.И., Ревенко Р.О., Толстолицкая А.В.,  
Толстолицкий С.И.

Ростовский-на-Дону научно-исследовательский институт радиосвязи,  
Ростов-на-Дону  
kantyuk\_dv@mail.ru

*Представлены результаты оптимизации технологии формирования омических контактов мощных СВЧ транзисторов на нитриде галлия. Полученные омические контакты имеют удельное сопротивление  $9-10^{-6}$  Ом·см. Изготовлены и экспериментально исследованы транзисторы на структурах GaN/SiC с удельной мощностью 5 Вт/мм на частоте 1,5 ГГц, предназначенные для работы в L-диапазоне.*

Мощные СВЧ транзисторы на гетероструктурах нитрида галлия широко применяются при создании радиоэлектронных систем. Широкозонные материалы группы III-V имеют высокие значения напряжения пробоя и скорости насыщения носителей, которые делают возможным работу прибора на высоких частотах и при высоких мощностях [1].

Целью работы является оптимизация технологии формирования омических контактов мощных транзисторов на гетероструктурах нитрида галлия и экспериментальное исследование их характеристик.

Характеристики мощных приборов на нитриде галлия сильно зависят от качества сформированного омического контакта [2-3]. В ходе работы проведена оптимизация количественного состава компонентов системы металлизации омического контакта. Результаты измерений удельного сопротивления для разных систем приведены в таблице.

Таблица

Номер образца	Толщина системы металлизации Ti/Al/Ni/Au, нм	Отношение Ti:Al	Удельное сопротивление, Ом·см <sup>2</sup>
1	30/90/30/150	1:3	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2	15/100/50/50	1:6,7	$5,8 \cdot 10^{-5}$
3	30/150/30/150	1:5	$8,9 \cdot 10^{-6}$
4	70/200/30/150	1:2,9	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Рельеф поверхности исследовался с помощью контактной атомно-силовой микроскопии. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

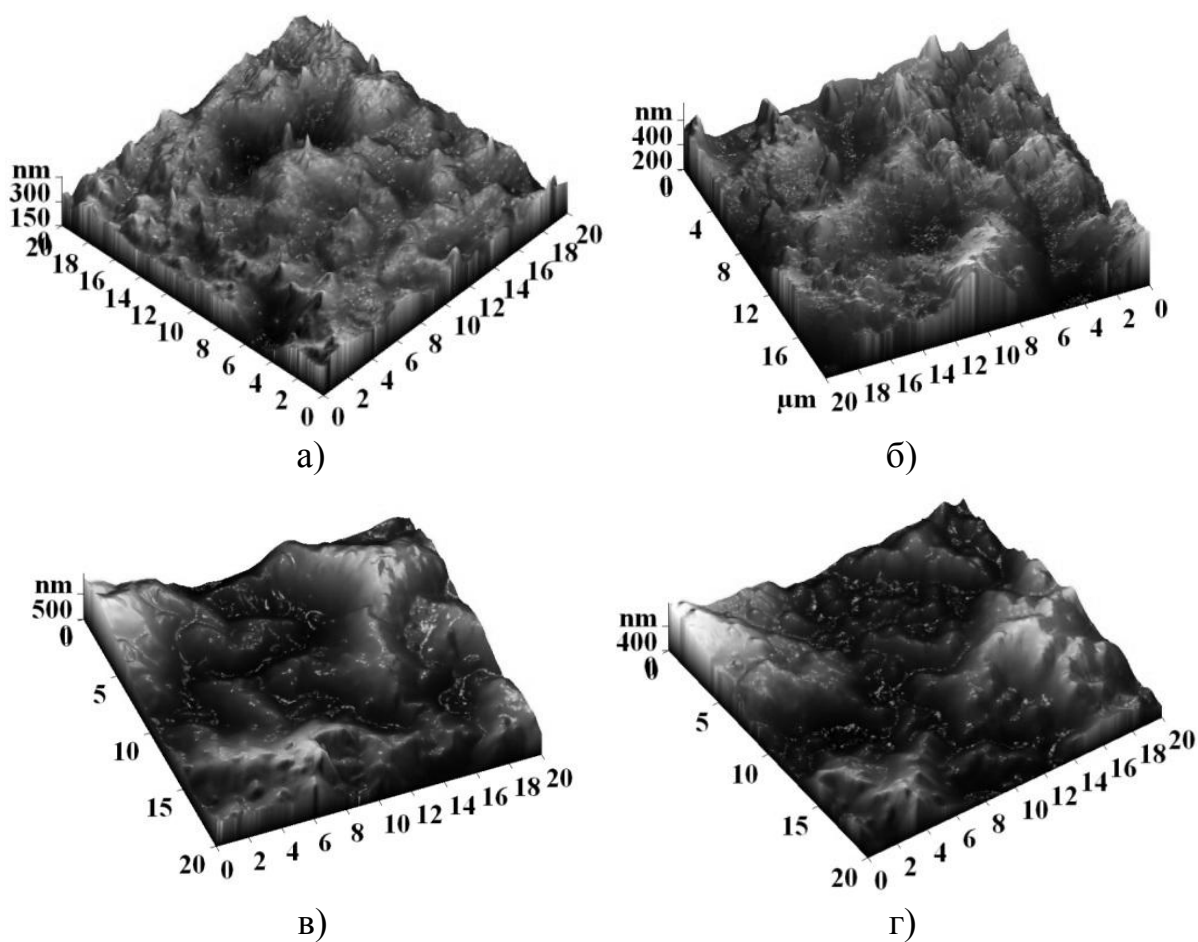


Рис. 1. Изображение рельефа поверхности термически обработанных различных систем металлизации омического контакта: а) – образец №1, б) – образец №2, в) – образец №3, г) – образец № 4

Из рис. 1 видно, что образцы № 1 и № 2 (рис. 1а, б соответственно) имеют развитый рельеф поверхности, с большим количеством локальных, ярко выраженных острых «пиков», которые негативно влияют на качество электрического контакта между системой металлизации омического контакта и системой металлизации следующих уровней. Анализ изображений поверхности образцов № 3 и № 4 (рис. 1в, г соответственно) позволяет сделать вывод о том, что элементы рельефа имеют более протяженные геометрические размеры, а их концентрация меньше, чем у образцов №1 и № 2.

Таким образом, по результатам анализа значений удельного сопротивления и рельефа поверхности термически обработанного омического контакта можно сделать вывод, что система металлизации омического контакта № 3 является наилучшей из серии.

Для повышения выходной мощности транзистора необходимо обеспечить повышение пробивного напряжения. Пробой транзистора наступает из-за большой пиковой величины электрического поля в активной области транзистора – до нескольких единиц МВ/см. Для сглаживания распределе-

ния поля в канале транзистора применяются электроды полевой модуляции, в том числе затворы сложной (Т- или Г-образной) формы [4]. Формирование затвора через слой нитрида кремния приводит к снижению токов утечки по затвору. Поэтому, с целью повышения напряжения пробоя и снижения токов утечки по затвору разработана технология формирования Т-образного (рис. 2а) и Г-образного затвора (рис. 2б) методом самосовмещения с помощью окна в диэлектрической пленке нитрида кремния.

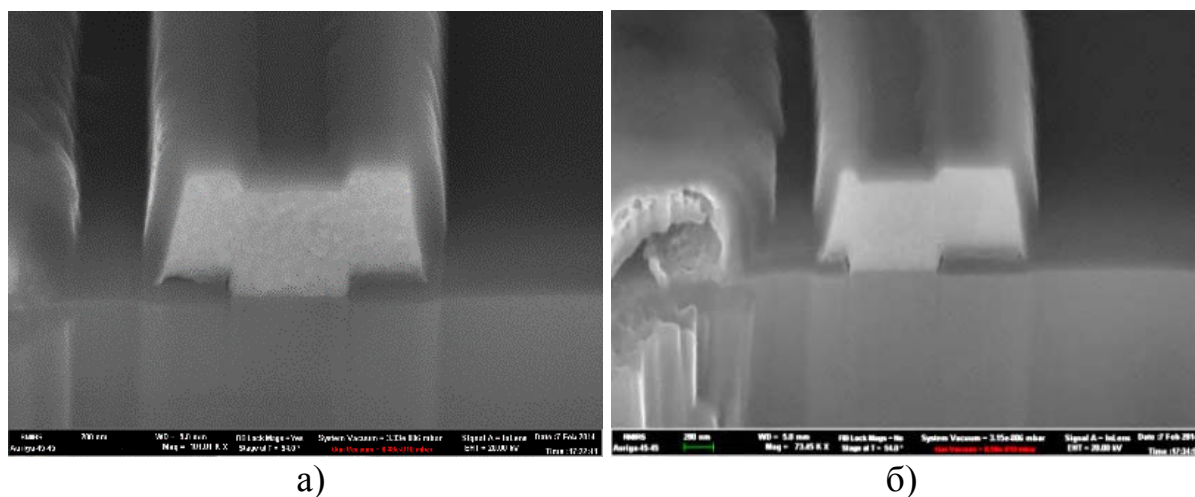


Рис. 2. СЭМ изображения поперечного сечения затворов Т-образной (а) и Г-образной (б) формы

С использованием полученных результатов изготовлены мощные транзисторы на подложках типа нитрид галлия/карбид кремния. Ширина транзисторов составляла 600 мкм. Результаты измерений коэффициента усиления при входной мощности 0 дБм, а также зависимостей выходной мощности, удельной мощности на единицу ширины затвора и коэффициента усиления от входной мощности приведены на рис. 3, а – д, соответственно. Измерения проводились на частоте 1,5 ГГц.

Из рис. 3а – д видно, что удельная мощность на миллиметр ширины затвора транзистора ФГУП «РНИИРС» составляет 5 Вт/мм на частоте 1,5 ГГц. Результаты исследований показывают, что изготовленные транзисторы по удельной мощности соответствуют зарубежным аналогам. Изготовленные транзисторы в составе МИС усилителей мощности имеют значение  $P_{1dB}$  на 3 дБм ниже мощности насыщения.

Таким образом, в результате проделанной работы оптимизирована система металлизации, обеспечивающая удельное сопротивление  $9 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup> и требуемую морфологию поверхности. Изготовлены образцы мощных транзисторов. Результаты исследований показывают, что транзисторы имеют пробивное напряжение около 100 В и удельную мощность 5 Вт/мм на частоте 1,5 ГГц. Полученное значение удельной мощности соответствует зарубежным промышленным образцам.

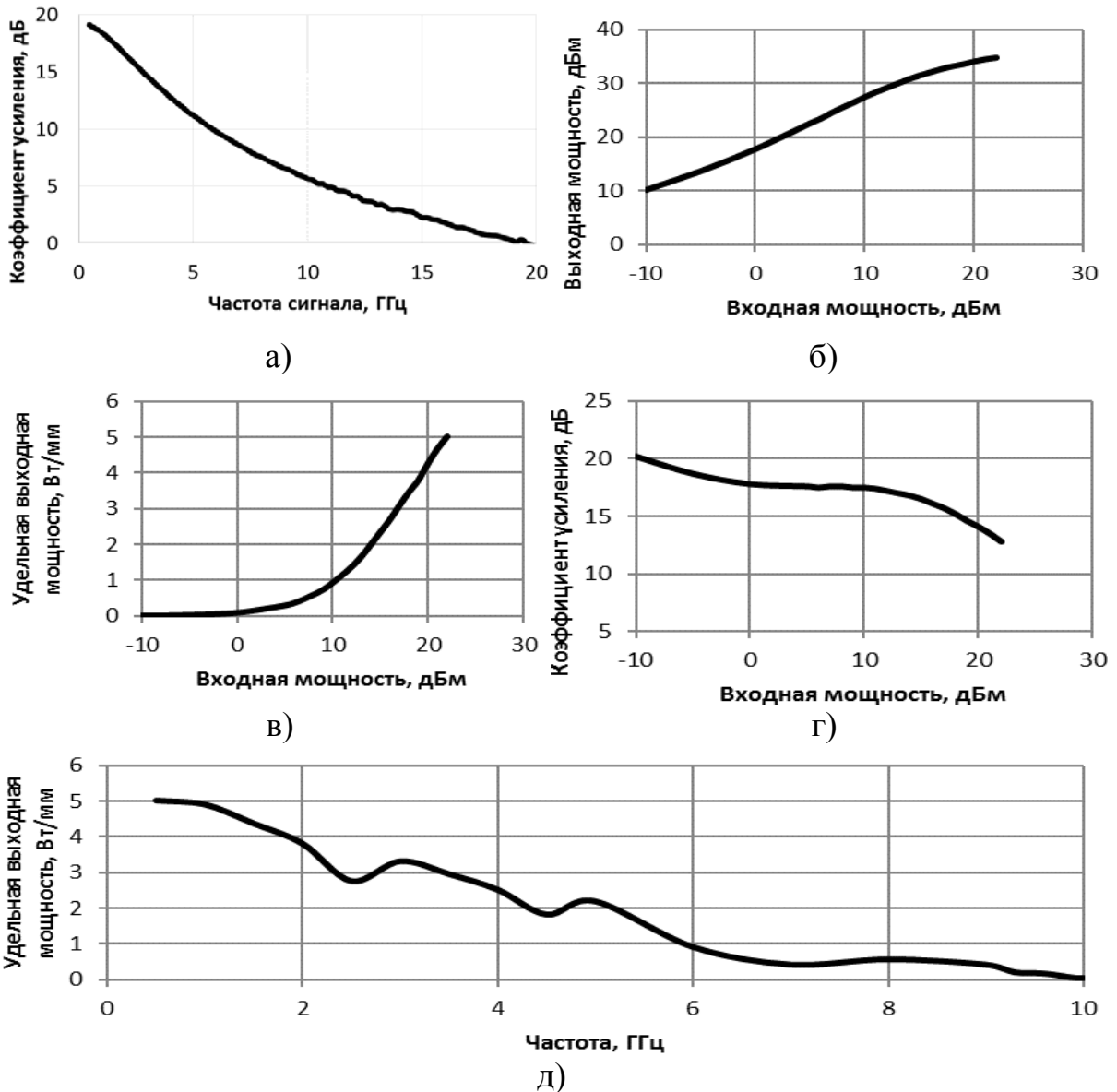


Рис. 3. Результаты исследований мощных СВЧ транзисторов: а) зависимость коэффициента усиления от частоты, б) зависимость выходной мощности от входной, в) зависимость удельной выходной мощности от входной, г) зависимость коэффициента усиления от входной мощности, д) зависимость удельной выходной мощности от частоты

### Литература

1. Bruce Green, Karen Moore, Darren Hill. GaN RF device technology and applications, present and future // IEEE BCTM 6.3, 2013 – p 243-246.
2. А.Г. Васильев, Ю.В. Колковский, Ю.А. Концевой. СВЧ-транзисторы на широкозонных полупроводниках. – М. Техносфера, 2011.

3. Н.Н. Никульченко. А.В. Толстолуцкая. Разработка и оптимизация технологии формирования омических контактов к полупроводниковым структурам на основе фосфида индия, нитрида галлия и арсенида галлия // Общие вопросы радиоэлектроники. ФГУП «РНИИРС», 2014 г. с. 165-171.
4. G. Xie, B. Zhang, F.Y. Fu. Breakdown voltage enhancement for power Al-GaN/GaN HEMTs with air-bridge field plate // Proceedings of the 2012 24th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs 3-7. – June 2012. – p. 195-198.

OPTIMIZATION OF GALLIUM NITRIDE HETEROSTRUCTURE  
MICROWAVE TRANSISTORS OHMIC CONTACT FORMATION  
Kantyuk D.V., Lee A.I., Revenko R.O., Tolstolutskaya A.V., Tolstolutsky S.I.

Rostov-on-Don Radio-communication Scientific and Research University,  
Rostov-on-Don

*Ohmic contact metallization with resistance  $9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  has been developed. Power L-band GaN transistors has been fabricated and measured. Experimental power density of fabricated GaN/SiC transistors is 5 W/mm at 1.5 GHz.*



ОТКЛИК ТУННЕЛЬНЫХ ДИОДОВ И НЕЛИНЕЙНЫХ ЦЕПЕЙ ИЗ НИХ  
НА ВНЕШНИЕ ВЧ ГАРМОНИЧЕСКИЕ И ШУМОВЫЕ ВОЗМУЩЕНИЯ

Алиев К.М., Ибрагимов Х.О., Абакарова Н.С.

Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала

*Приведены результаты исследования отклика туннельных диодов и цепей из них на внешний сигнал. Обнаружено подавление гистерезиса как при гармоническом, так и при шумовом воздействии.*

Экспериментально изучено влияние внешнего ВЧ (до 100 МГц) когерентного сигнала и шумов с равномерным спектром в диапазоне 5-7 МГц гауссовским распределением мгновенных значений напряжения на вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельных диодов и нелинейных цепей из них. Схема измерения состоит из генератора сигналов специальной формы, токоснимающего сопротивления  $R_I=2-50$  Ом, цепи из одного или двух встречно включенных туннельных диодов, многофункционального генератора Agilent 81150A.

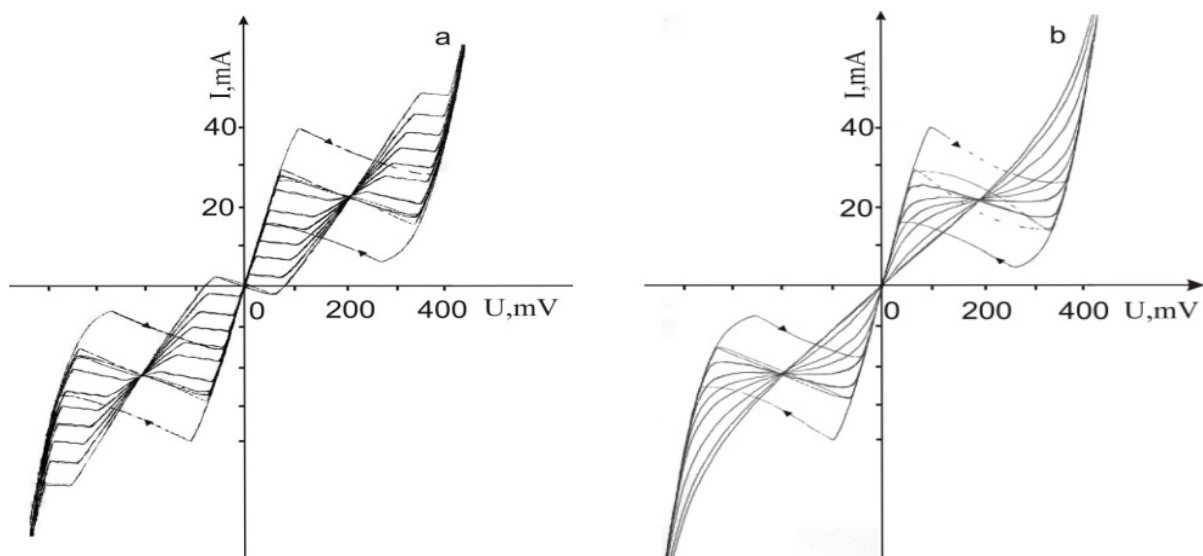


Рис.1. Вольтамперная характеристика цепи при воздействии гармонического сигнала (а) и шумового возмущения (b)

При подаче в цепь с пилообразным напряжением одновременно ВЧ гармонического сигнала в зависимости от его амплитуды и частоты ВАХ претерпевает следующие изменения (см. рис 1.а):

1. Происходит подавление гистерезиса, который достаточно сильно выражен в исследуемых структурах.

2. На ВАХ появляются многозначности типа 2-х, 3-х, 4-х, 5-ти N-образий ступенчатого или синусоидального типа.

3. Пиковое значение тока на ВАХ уменьшается и смещается к нулевым значениям с последующим изменением знака, т.е. имеет место абсолютное отрицательное сопротивление.

4. Семейство всех кривых ВАХ пересекаются в одной единственной точке, независимо от частоты и амплитуды ВЧ возмущения (точка перегиба).

5. Диффузионная составляющая общего тока при этом растет симметрично туннельному току, причем и на ней появляются такие же N-образия.

При шумовом воздействии (рис.1.б) с ростом его величины:

1. Гистерезис на ВАХ подавляется, как и в случае ВЧ возмущения.

2. N-образия на ВАХ исчезают.

3. С ростом интенсивности шумов ВАХ становятся сначала почти омическими и затем приобретают экспоненциальный вид.

4. Как и в случае гармонического возмущения, все кривые ВАХ проходят через одну точку.

RESPONSE OF TUNNEL DIODES AND NONLINEAR  
CIRCUITS FORMED FROM ONES TO EXTERNAL HIGH  
FREQUENCY HARMONICAL AND NOISE PERTURBATIONS

Aliev K.M., Ibragimov Kh.O., Abakarova N.S.

Kh. I. Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS,  
Makhachkala

*Results of investigation of response of the tunnel diodes and circuits formed from ones to external signal have been presented. The suppression of hysteresis has been found both at harmonic and noise perturbations.*

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
 ТЕРМОПАР ИЗ ТЕЛЛУРИДОВ И ИХ СПЛАВОВ

Абакаров С.А.<sup>1</sup>, Абакарова Н.С.<sup>2</sup>, Магдиев А.М.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала

<sup>3</sup>Московский государственный открытый университет, Махачкала

*Приведены результаты исследования электропроводности, термоЭДС теллуридов висмута  $n$ - и  $p$ -типа и их сплавов. Показано, что термоэлектрические генераторы на основе сплавов теллурида висмута с сурьмой более эффективны, чем на основе самого теллурида висмута.*

В данной работе приведены результаты исследования электропроводности, термоЭДС теллуридов висмута  $n$ - и  $p$ -типа и их сплавов:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$ - и  $p$ -типа,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$   $p$ -типа,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}+10\%\text{Se}$   $n$ -типа в температурном интервале от 77 до 600 К. Термоэлектрические свойства готовых ветвей термопар очень чувствительны к термической обработке, особенно в воздухе из-за возможности окисления. Так как переходное сопротивление контакта ветвей термопар с коммутационным материалом существенно влияет на добротность термопар, в данной работе подбирались материалы для лучшей коммутации. В качестве электроизоляционного материала ветвей термопары от нагревателя и холодильника использовалась слюда толщиной  $(2-4) \cdot 10^{-2}$  мм. Характеристические данные некоторых исследованных образцов при температуре жидкого азота приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Вещество, тип проводимости	$\sigma$ , $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$R_s$ , $\text{см}^3/\text{Кл}$	$n$ , $10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $p$	8,834	1,7	4,3	14100
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $n$	8,9	1,79	4,1	15900
3	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , $p$	2	0,27	26,4	540
4	$\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$ , $p$	6,55	0,99	7,5	6550
5	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}+10\%\text{Se}$ , $n$	1,267	0,16	50	220

Все теллуриды были получены из слитков теллура высокой чистоты, который подвергался трёхкратной фракционной и 20-кратной зонной очистке. В образцах, изготовленных из этого слитка теллура, концентрация дырок  $p=10^{14} \text{ см}^{-3}$  и подвижность  $(2-3) \cdot 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Для получения теллуридов висмута и его сплавов с сурьмой и с селеном были использованы Sb, Bi, Se особой чистоты. Термоэлектрическая эффективность  $Z$  образцов оп-

ределялась по формуле  $Z=\alpha^2\sigma/\chi$ , где  $\alpha$  – термоЭДС,  $\sigma$  – электропроводность,  $\chi$  – коэффициент теплопроводности.

Графики температурной зависимости электропроводности и термоЭДС приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно из графиков, до температуры 200 К все образцы имеют примесную проводимость, которая меняется только за счёт механизма рассеяния носителей тока. Концентрация дырок остаётся постоянной из-за того, что примесные уровни полностью ионизированы. При температурах выше 220 – 250 К начинается смешанная область проводимости до  $T>500$  К. Собственная область проводимости не наблюдается.

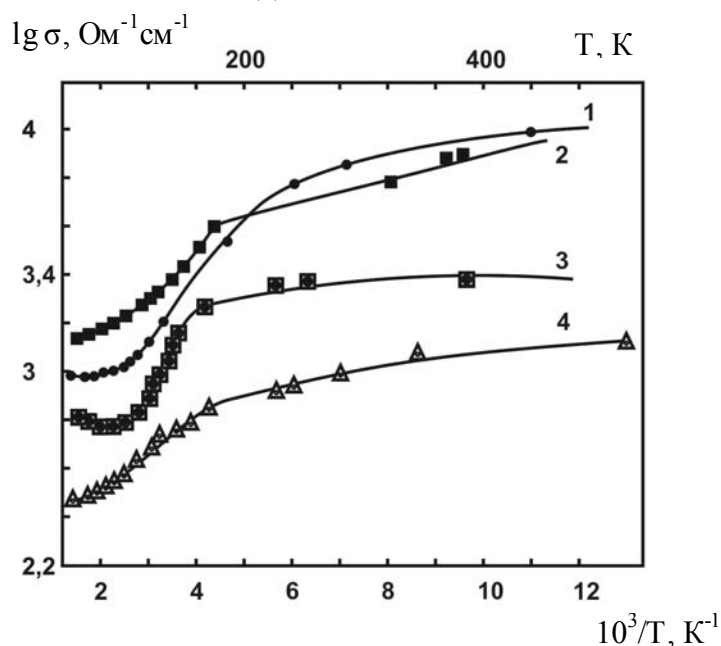


Рис.1. Зависимость электропроводности образцов от температуры: 1 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , n-тип; 2 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , p-тип; 3 -  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$ , p-тип; 4 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}+10\%\text{Se}$ , n-тип

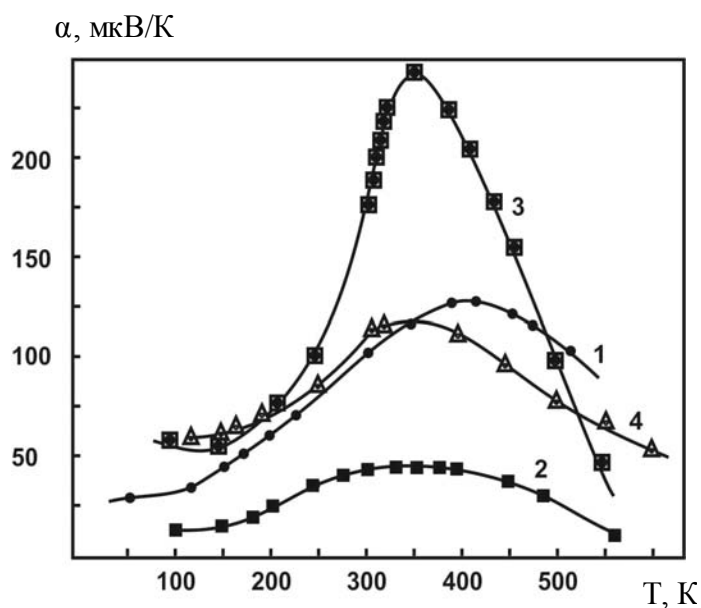


Рис.2. Зависимость термоЭДС образцов от температуры: 1 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , n-тип; 2 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , p-тип; 3 -  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$ , p-тип; 4 -  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}+10\%\text{Se}$ , n-тип

Из-за слоистой структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  его теплопроводность сильно анизотропна. Отношение теплопроводностей монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , измеренных вдоль плоскостей скола и перпендикулярно им  $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$  равно 2-3. Вдоль плоскостей скола теплопроводность при комнатной температуре равна  $14,5 \cdot 10^{-3}$  Вт/(см·К).

В таблице 2 приведены свойства некоторых исследованных образцов при температуре 300 К, где  $\sigma$  – электропроводность,  $\alpha$  – термоЭДС,  $\chi$  – теплопроводность,  $Z$  – термоэлектрическая эффективность.

Таблица 2

№	Материал и тип проводимости образцов,	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi$ , 10 <sup>3</sup> Вт/(смК) [7]	$Z$ , 1/К
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , n	$1,72 \cdot 10^3$	95	14	$1,62 \cdot 10^{-3}$
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , p	$1,4 \cdot 10^3$	140	14	$1,21 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , p	$1,5 \cdot 10^3$	8	18	$7,6 \cdot 10^{-6}$
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , p	$5,8 \cdot 10^2$	65	15	$1,51 \cdot 10^{-3}$
5	78% $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ +22% $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , p	$1,55 \cdot 10^3$	25	12	$0,85 \cdot 10^{-4}$
6	$\text{Bi}_2\text{Se}_{2,7}\text{Sb}_{0,3}$ +10%Se, n	$3,5 \cdot 10^2$	126	10	$8,9 \cdot 10^{-4}$

Образцы вырезались из слитков, выращенных методом Обреимова в кварцевых ампулах диаметром 0,5 – 3 см. Ампулы перед пайкой откачивались до 1 Па. Запаянные ампулы нагревались до 1000 °С, расплав подвергался перемешиванию в муфельной печи. Выращивание кристаллов происходило в специальной вертикальной печи с температурным градиентом, где ампула опускалась со скоростью 5 м в 1 час. В широких ампулах слитки получались монокристаллическими, а в узких ампулах с диаметром 0,5 см получали полиблочные кристаллы. Образцы для исследования, в основном, были длиной 2 см и диаметром 0,5 см. Тип проводимости определялся с помощью термозонда. Из таких образцов с *p*- и *n*-типа проводимостью готовились термопары, которые помещались в установку с нагревателем и холодильником.

В данной работе рассмотрены термопары двух видов: 1 – из термоэлементов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  *n*- и *p*-типа, 2 – из термоэлемента  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ +10% Se *n*-типа и 78%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + 22%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  *p*-типа. Обоих типов термопары исследовались с разными коммутационными материалами в виде тонких пластин графита, никеля, меди. Зависимости величин термЭДС, приходящихся на один градус разности температур нагревателя и холодильника, от средней температуры в установке для обоих видов термопар приведены на рис. 3. График 1 соответствует термопаре первого вида с графитовой коммутацией. Графики 2 – 4 соответствуют термопарам второго вида с различными коммутационными материалами. Как видно из рис. 3, кривая 1 проходит ниже кривых термопар второго вида во всём температурном интервале.

При повышении температуры выше 360 К это расхождение между кривыми усиливается, что связано с большим понижением добротности ветвей первой термопары, чем второй. Понижение добротности первой термопары после максимума, в основном, вызвано понижением термоЭДС обеих ветвей (рис. 2). По кривым для вторых термопар вида видно, что  $\varepsilon_\alpha/\Delta T$  независимо от коммутационных материалов увеличивается с увеличением температуры (рис.3). Причем, это увеличение для термопар с никелевой коммутацией больше, чем в случае с графитовой, а для термопар с графитовой коммутацией больше, чем с медной. Для вторых термопар добротность вслед за термоЭДС и электропроводностью при  $T > 350$  К не уменьшается, видимо, из-за большего понижения теплопроводности  $\chi$ , чем термоЭДС  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$ , что следует из формулы добротности.

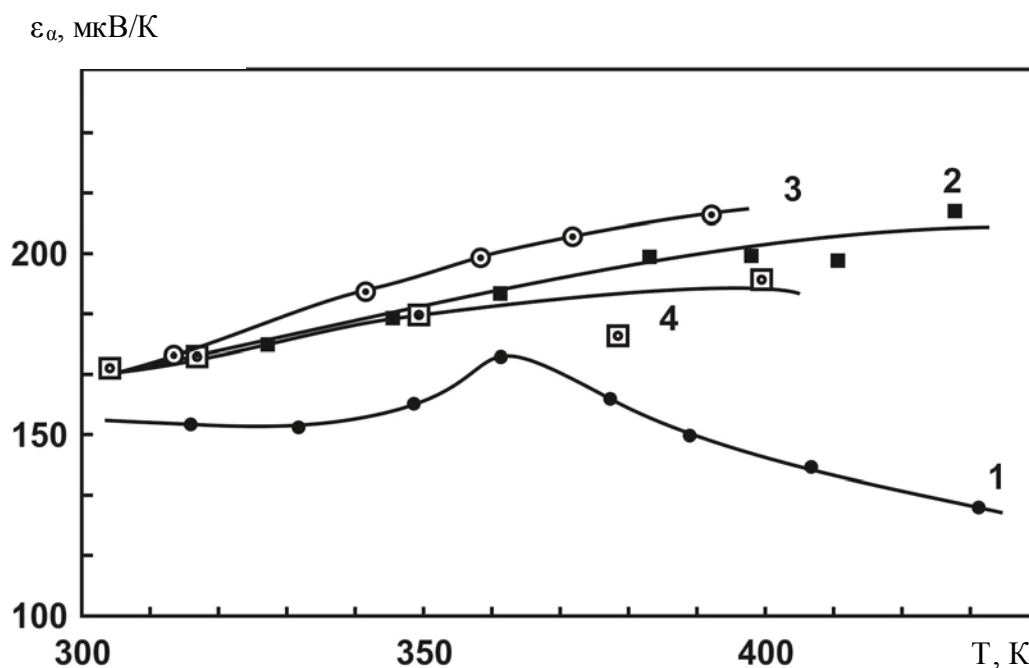


Рис.3. ТермоЭДС, приходящаяся на 1°С разности температур нагревателя и холодильника в зависимости от средней температуры на установке: 1 - первая термопара с графитовой коммутацией; 2 – вторая термопара с графитовой коммутацией; 3 – вторая термопара с никелевой коммутацией; 4 – вторая термопара с медной коммутацией

Для первой термопары с графитовой коммутацией при  $\Delta T=248$  наибольший термоЭДС равен 32250 мкВ. При той разности температур, которая возможна в условиях геотермальной станции в Дагестане  $\Delta T=75$  К, термоЭДС будет равна 17230 мкВ, а при  $\Delta T=100$  К получим величину  $\varepsilon_\alpha=20$  мВ. Для второй термопары с графитовой коммутацией при  $\Delta T=74$  К,  $\varepsilon_\alpha=14$  мВ, при  $\Delta T=97$  К,  $\varepsilon_\alpha=20$  мВ, а для  $\Delta T=205$  К термоЭДС  $\varepsilon_\alpha=44,65$  мВ.

В случае никелевой коммутации при  $\Delta T=89$ К  $\varepsilon_\alpha=17,3$  мВ, при медной коммутации это значение немного меньше.

Исследования, проведённые в данной работе, показывают, что термоэлектрические генераторы на основе сплавов теллурида висмута с сурьмой в качестве *p*-ветви и селеном в качестве *n*-ветви в изученных соотношениях компонент более эффективны, чем на основе самого теллурида висмута в качестве *n*- и *p*-ветвей. На базе исследованных материалов термопар можно наладить выпуск термоэлектрических генераторов не только для катодной защиты металлических конструкций геотЭС, но и газо- и нефтепроводных труб и труб теплоснабжения. А солнечные термоэлектрические генераторы с концентраторами энергии могли бы конкурировать с фотопреобразователями энергии не только в условиях Дагестана.

THERMOELECTRICAL EFFICIENCY OF THERMOCOUPLE  
FROM TELLURIDES AND THEIR ALLOYS

Abakarov S.A.<sup>1</sup>, Abakarova N.S.<sup>2</sup>, Magdiev A.M.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala

<sup>2</sup>Kh. I. Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS,  
Makhachkala

<sup>3</sup>Moscow State Open University, Makhachkala

*Results of the study of conductivity and thermoelectric power for n- and p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and their alloys have been presented. It is shown, thermo-electrical generators on a base of bismuth telluride with antimony are more efficient than ones on a base of bismuth telluride.*

ПОЛЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ С ДВУХСЛОЙНЫМ  
ДИЭЛЕКТРИКОМ ЗАТВОРА

Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Панченко В.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Описаны полевые транзисторы с подзатворным диэлектриком состоящим из двухслойной системы – диоксида кремния и нитрида кремния. Показано, что термообработка приборов в окисляющей среде перед формированием металлизации повышает стабильность порогового напряжения и не влияет на величину токов утечки.*

В работе описаны полевые транзисторы с электродом затвора, двух типов: 1 – приборы с каналом  $p$ -типа (группа I); 2 – приборы с каналом  $n$ -типа (группа II) у которых диэлектрик затвора состоял из двух слоев – двуокиси кремния и нитрида кремния – равной толщины (по  $250 \text{ \AA}$ ); окисел выращивали термическим методом, а нитрид – с применением пиролиза. Слой нитрида кремния служит диффузионной маской при формировании областей истока и стока, и барьером для миграции положительных ионов. Наличие слоя нитрида кремния приводит к повышению крутизны вольтамперных характеристик приборов. Для обеспечения стабильности порогового напряжения проводили отжиг пленки нитрида кремния в окисляющей среде перед формированием электрода затвора.

Исходным материалом для приборов «I» служили кремниевые подложки с проводимостью  $n$ -типа ( $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) и ориентацией (100). В выращенном на подложке слое окисла вскрывали окна для формирования областей истока, затвора и стока, затем дополнительно выращивали тонкий ( $250 \text{ \AA}$ ) слой окисла, поверх которого наносили слой нитрида кремния той же толщины. После этого подложку подвергали термообработке (60 мин. при  $1050^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода) и поверх слоя подокисленного нитрида наносили слой поликристаллического кремния [1], из которого с применением фотолитографии формировали электрод затвора. В тонких слоях нитрида и окисла вскрывали окна для формирования областей истока и стока и проводили диффузию бора; одновременно происходило легирование поликристаллического электрода затвора. После диффузии на подложку наносили с применением пиролиза слой окисла и производили термообработку (30 мин. при  $800^\circ\text{C}$  в присутствии водорода); от этой высокотемпературной операции зависят величины заряда в окисле и плотности быстрых поверхностных состояний. После этого с применением фотолитографии вскрывали контактные окна (к областям истока и стока, а также к поликристаллическому электроду затвора), наносили слой металла



(алюминий-медь), также с применением фотолитографии формировали межсоединения и производили вжигание металлизации в атмосфере азота.

Приборы «П» изготавливали на подложках проводимости  $p$ -типа, для диффузии вместо бора применяли фосфор. Поверхность слоя поликристаллического кремния окисляли (60 мин. при  $1000^{\circ}\text{C}$  в парах воды), одновременно происходил отжиг нижележащего слоя нитрида кремния. В том случае, когда слой легировали бором, поверх поликристаллического кремния наносили тонкий слой нитрида, предотвращавший обеднение слоя бором при последующих высокотемпературных процессах и, следовательно, увеличение его сопротивления. После этого создавали поликристаллический электрод затвора.

Эквивалентную толщину диэлектрика затвора и эффективную плотность заряда находили путем высокочастотных (1 МГц) вольт-фарадных измерений.

Пороговое напряжение приборов  $V_t$  определяли по зависимости тока стока  $I_d$  от напряжения на электроде стока  $V_d$  (относительно подложки) в области насыщения.

Исследование стабильности порогового напряжения показало, что термообработка приборов в окисляющей среде уменьшает сдвиг  $V_t$  при последующей термopotенциальной тренировке [2]. Приборы, не подвергавшие термообработке имели большую величину сдвига  $V_t$ , за счет накопления заряда на поверхности раздела окисел-нитрид в результате большей плотности тока в пленке нитрида кремния.

Термообработка в окисляющей среде перед формированием металлизации позволяет повысить стабильность порогового напряжения приборов и не влияет на величину токов утечки; пороговое напряжение приборов с каналом  $p$ -типа в результате термообработки возрастает примерно на 100 мВ, а приборов с каналом  $n$ -типа уменьшается на 200 мВ. Термообработка в окисляющей среде также приводит к слабому уменьшению крутизны вольтамперных характеристик транзисторов; это связано с превращением поверхностного слоя нитрида кремния в оксинитрид кремния, который обладает более низким значением диэлектрической постоянной. Уменьшение сдвига порогового напряжения при термopotенциальной тренировке, вызванное термообработкой приборов в окисляющей среде (до формирования металлизации) связано с возрастанием удельного сопротивления слоя нитрида кремния в результате окисления его поверхности.

### Литература

1. Мустафаев Г.А., Тешев Р.Ш., Мустафаев А.Г. Дegrаdация характеристик МДП – структур за счет захвата носителей в окисле // Материалы докладов международного научно-методического семинара «Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах», Москва, 2011. С. 78-81.

2. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г. Влияние условий осаждения поликремния на характеристики приборов // Материалы международной научно технической конференции «Микро и – нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2012. С. 72-74.

#### FIELD TRANSISTORS WITH TWO-LAYER DIELECTRIC OF THE LOCK

Mustafayev G. A., Cherkesova N. V., Mustafayev A.G., Panchenko V.A.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*Field transistors with the subbarrier dielectric consisting of two-layer system – dioxide of silicon and nitride of silicon are described. It is shown that heat treatment of devices in the oxidizing environment before formation of metallization increases stability of threshold tension and doesn't influence the size of currents of leak.*

## ИЗЛУЧАТЕЛИ СО СТРУКТУРОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ-АЛЮМИНИЙ ДЛЯ МИКРОДИСПЛЕЙНОЙ ТЕХНИКИ

Смирнов А.Г., Степанов А.А., Муха Е.В., Березовик А.М.

Белорусский Государственный Университет Информатики и Радиоэлектроники, Минск

*В работе описаны конструкция, технология и основные параметры низковольтных электролюминесцентных излучателей со структурой наноструктурированный кремний-алюминий для микродисплейной техники. Показано, что с учетом достигнутых параметров по их яркости, энергетической эффективности и быстродействию можно изготовить пассивно адресуемые матричные микродисплеи светоизлучающего типа высокого разрешения, характеризующиеся более простой структурой управления и дешевизной.*

Электролюминесценцию в кремнии с крайне низкой эффективностью  $\sim 10^{-8}$  впервые наблюдали еще в 50-х годах прошлого века. В дальнейшем было обнаружено, что создание массива квантовых точек или нитей путем самоформирования кремниевых наноструктур в процессе электрохимической обработки в растворах плавиковой кислоты, значительно повышает эффективность электролюминесценции. Обзор достижений в этой области приведен в работе [1]. В настоящее время внешняя квантовая эффективность подобных излучателей значительно выше, однако физические процессы, происходящие в подобных структурах, еще недостаточно изучены, их оптимизация идет путем проб и ошибок, а полученные результаты далеко не всегда уверенно воспроизводятся.

Наноструктурированный кремний является перспективным материалом, поскольку на его основе возможно изготовление полностью интегрированных со схемами управления микродисплеев, отличающихся повышенными функциональными возможностями и надежностью, высокими эргономическими параметрами и приемлемой стоимостью [2,3].

Стандартным технологическим приемом формирования наноструктурированного кремния как функционального слоя для светоизлучающих приборов оптоэлектроники является электрохимическое травление (анодирование) в концентрированной плавиковой кислоте [4], имеющем такие существенные недостатки, как малое время травления (несколько секунд для получения слоев толщиной 0,1-0,2 мкм), высокая токсичность для операторов и агрессивное воздействие плавиковой кислоты на металлизацию. В данной работе мы формировали стабильные и воспроизводимые слои наноструктурированного кремния в водных растворах солей плавиковой кислоты  $\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  со сверхмалой концентрацией ионов фтора в специальных низковольтных режимах. Добавление этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) способствует эффективному

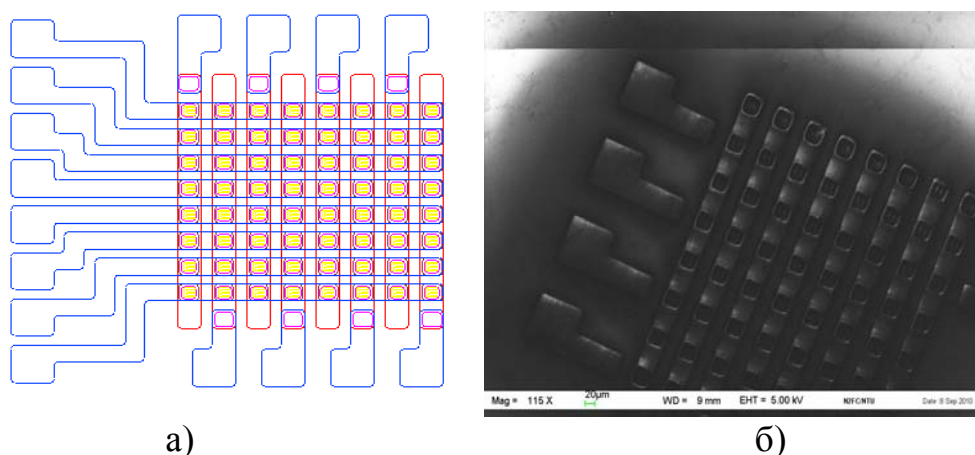
смачиванию гидрофобной поверхности кремния, а добавление ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) позволяет контролировать уровень ионов фтора в растворе и получать равномерные слои по всей поверхности анодирования. При этом пористые слои имеют губчатую структуру и пористость в пределах 70-80 %.

С использованием описанной технологии были созданы излучающие структуры Шоттки-диодов со следующими основными параметрами:

- пространственное разрешение - 12x12 мкм;
- рабочее напряжение от -5 до -10 В;
- быстродействие - менее 30 нс;
- плотность рабочего тока до 7000 А/см<sup>2</sup> в импульсе;
- яркость излучения - не менее 20 Кд/м<sup>2</sup>.

Основные их особенности – белый цвет свечения и наносекундное быстродействие – определили электронную архитектуру разрабатываемого микродисплея: пассивно-матричная адресация пикселей с черно-белыми точками с градациями серой шкалы.

Такие микродисплеи представляют собой матрицу Шоттки диодов алюминий/нанопористый кремний (рисунок 1а), эффективно излучающие в видимой области спектра при подаче обратного напряжения на уровне нескольких вольт. Основное их преимущество - минимальные размеры элементов отображения (пикселей), высокое разрешение и быстродействие, возможность использования стандартной кремниевой КМОП-технологии при существующих проектных нормах, что обеспечивает их низкую себестоимость при практически нулевых начальных инвестициях в производственную базу.



а)  
Рисунок 1 – Топология тестового кристалла (а)  
и внешний вид кристалла микродисплея (б)

Малое время отклика и работа на больших плотностях тока позволяют реализовать эффективное мультиплексирование и, в итоге, создать недорогие высокоинформативные пассивно-матричные микродисплеи.

Внешний вид тестового кристалла микродисплея приведен на рисунке 1б.

Уникальность параметров кремниевых светоизлучающих диодов позволяет конструировать на их основе недорогие пассивно-матричные высокоинформативные микродисплеи, которые можно использовать в видеопроекционных устройствах персонального типа нового поколения.

Таким образом, пассивно-матричные микродисплеи на основе излучателей со структурой наноструктурированный кремний-алюминий могут рассматриваться в качестве реальных конкурентов на рынке видеопроекционных устройств отображения информации персонального типа.

### Литература

1. P. Jaguero et al., Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 41, pp. 927-930 (2009).
2. A. Hubarevich, Sponge-like nano-structured silicon for integrated emitters, Y. Mukha, A. Smirnov, Ya. Solovjov//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2010. V. 13, N 3. P. 294-297
3. A. Smirnov, Microdisplays with nanostructured materials: new technological approaches, p.280, A. Hubarevich, A. Stsiapanau, A. Rumiantsev, Abstracts of 15<sup>th</sup> int. Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting and 18<sup>th</sup> Advanced Display Technologies int. Symposium ADT-2010, September 2010, Russia, С.Петербург.
4. А. Смирнов, Наноструктурированный пористый кремний, полученный в растворе фторида аммония, для светоизлучающих приборов оптоэлектроники, стр. 28, А. Губаревич, А. Степанов, Е. Муха, А. Зиновьев, Тезисы 2-ой международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2010, Украина, Киев, октябрь 2010 г.

### LIGHT EMITTING STRUCTURES OF NANOSTRUCTURED SILICON/ALUMINUM FOR MICRODISPLAYS

Stepanov A.A., Mukha Y.U., Smirnov A.G., Berezovik A.M.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

*In this paper we describe the construction, technology and main features of passive matrix light emitting microdisplays based on reverse biased Schottki diodes with the structure of nanoporous Silicon- Aluminum.*

## ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Светличный А.М., Демьяненко М.В., Житяев И.Л., Григорьев М.Н.

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Южного федерального университета, Таганрог

*Структурные и химические характеристики чувствительного слоя непосредственно влияют на характеристики газового датчика. Чувствительные слои на основе наноструктурных углеродных материалов обладают замечательными свойствами с точки зрения чувствительности, селективности, стабильности, потребляемой мощности и т.д. Такие углеродные материалы, как графен, углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна являются серьезными конкурентами для других современных наноматериалов в области газовой сенсорики. В обзоре приведены примеры современных сенсоров газа на основе вышеперечисленных углеродных материалов, основные их преимущества, проблемы и способы их решения.*

### 1. Сенсоры газа на основе графена

Графен, монослой графита состоящий из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, имеющих ковалентную связь с другими тремя атомами, привлек внимание исследователей газовых сенсоров благодаря своим выдающимся структурным, механическим и электрическим свойствам. Высокая механическая прочность (модуль Юнга  $\sim 0.05$  ТПа), высокая подвижность электронов ( $\sim 200,000$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), в совокупности с наилучшим соотношением поверхности к объему, открыли возможность использования этого материала для будущих сенсоров газа, имеющих высокую скорость отклика и долговечность. Так как это двумерный материал, каждый его атом рассматривается, как атом поверхности, способный вступать во взаимодействие с газовой средой. Такая способность может позволить сенсору на основе графена обнаруживать даже отдельную молекулу [1]. С 2009 года многие научные группы приступили к исследованиям процессов взаимодействия газа с поверхностью графена. На сегодняшний день считается, что газочувствительность графена связана с зарядовым обменом между адсорбированными частицами газов и графена, что ведет к изменению концентрации свободных электронов в последнем.

Графен или его оксидные фазы показали существенный хемирезистивный отклик к  $\text{NO}_2$  [2-4] и  $\text{NH}_3$  [5],  $\text{NO}$  [6], влажности [7],  $\text{CO}$  [8],  $\text{H}_2$  [9],  $\text{CO}_2$  [10], и другим газам. Также существенно отметить, что была апробирована возможность использования пленок графена с другими газочувствительными полупроводниковыми материалами, такими как  $\text{ZnO}$  [11],  $\text{SnO}_2$  [12], и каталитическими металлами,  $\text{Pd}$  и  $\text{Pt}$  [13, 14].

## 2. Сенсоры газа на основе углеродных нанотрубок

Одним из перспективных наноструктурированных материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ) открытые в 1991 г. [15]. Свое название УНТ получили из-за продолговатой, полой структуры со стенками, образованными из графеновых листов. Листы графена скручены под определенным хиральным углом, и в зависимости от сочетания угла скручивания и радиуса, УНТ обладают либо металлическими, либо полупроводниковыми свойствами. Химические связи похожи на графеновые и полностью состоят из  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода. Связи  $sp^2$ -гибридизированных атомов УНТ сильнее связей  $sp^3$ -гибридизированных атомов, характерных для алмаза. Такие прочные связи характеризуются невысокой химической активностью в молекулярной среде. Поэтому, модификация свойств боковых стенок УНТ необходима, чтобы повысить чувствительность и селективность.

Вскоре после открытия УНТ стало ясно, что они являются потенциальным сенсорным элементом для датчиков контроля состава газовой среды или биологических молекул. Электронные свойства УНТ довольно чувствительны к химическому составу среды, которая их окружает. Но основной проблемой таких чувствительных элементов, как и для большинства остальных газовых сенсоров, является вопрос селективности. Так, при взаимодействии поверхности УНТ с молекулами аммиака, происходит иотощение положительных носителей заряда, «дырок», и снижение проводимости. В случае диоксида азота, при воздействии на образец, происходит обогащение дырочными носителями в УНТ и повышение проводимости образца [16]. И если исследуемая среда состоит только из одного газа, то проблемы по детектированию молекул этого газа не составляет сложности. Но чаще всего видов газа в исследуемой среде намного больше. Для улучшения чувствительности и селективности возможно применение программно-аппаратных средств, а также легирование УНТ различными металлами. В работе [17] авторы легировали УНТ такими металлами, как Pt, Pd, Au, Rh, Sn, Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, W и V для обнаружения окиси углерода, двуокиси азота, метана, сероводорода, аммиака и водорода. В целях расширения промышленного применения структурированных УНТ было предложено много методов, но стоимость синтеза по-прежнему остается довольно высокой.

## 3. Газовые сенсоры на основе углеродных нановолокон

Одним из путей снижения высокой стоимости синтеза УНТ является использование углеродных нановолокон (УНВ), углеродная наноструктура которых схожа с наноструктурой УНТ, но менее "идеальна". Условия их синтеза менее требовательны и, как следствие, они дешевле в изготовлении. Однако, дефекты, присутствующие на УНВ, увеличивают уровень

шума, что негативно сказывается на чувствительности сенсорного элемента, его воспроизводимости и селективности.

В работе [18] сообщается об изготовлении газового сенсора из полиакрил нитрил а и технического углерода методом электропрядения. Такой метод может быть применен для массового производства недорогих датчиков. Волокна, полученные методом электропрядения были термически обработаны, чтобы получить углеродные нановолокна, которые затем химически активировались, для улучшения адсорбционных свойств. Раствор КОН использовался для улучшения пористости структуры, увеличивая тем самым удельную поверхность углеродных волокон почти в 100 раз. Это позволило значительно увеличить количество адсорбируемого газа. Кроме того, поверхность активированных образцов была модифицирована фторированием и электропроводность была повышена за счет включения добавок технического углерода. В результате проведенных операций чувствительность датчика к газам NO и CO была улучшена примерно в пять раз благодаря химической активации, наличию технического углерода и фторированию поверхности.

### **Заключение**

Углеродные наноматериалы, благодаря своим механическим и электрическим параметрам, большому соотношению поверхности к объему, являются перспективными для создания долговечных, высокочувствительных газовых сенсоров с низким энергопотреблением. Проблему селективности можно решить путем модификации поверхности углеродных наноматериалов различными металлами и использования программно-аппартных средств.

### **Литература**

1. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene - Nature Materials 6 (2007) - С. 652-655
2. R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO<sub>2</sub> detection // Sensors and Actuators B: Chemical - Volume 155, Issue 2, 20 July 2011-С. 451-455
3. Min Gyun Chung, Dai Hong Kim, Hyun Myoung Lee, Taewoo Kim, Jong Ho Choi, Dong kyun Seo, Ji-Beom Yoo, Seong-Hyeon Hong, Tae June Kang, Yong Hyup Kim Highly sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor based on ozone treated graphene // Sensors and Actuators B: Chemical, Volumes 166-167, 20 May 2012, Pages 172-176



4. Youngbin Lee, Sangho Lee, Yubin Hwang, Yong-Chae Chung Modulating magnetic characteristics of Pt embedded graphene by gas adsorption (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) // *Applied Surface Science*, Volume 289, 15 January 2014, Pages 445-449
5. Xiaoqing Zhou, Xiaolin Wang, Bin Wang, Zhimin Chen, Chunying He, Yiqun Wu Preparation, characterization and NH<sub>3</sub>-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 193, 31 March 2014 - C. 340-348
6. Siong Luong Ting, Chun Xian Guo, Kam Chew Leong, Dong-Hwan Kim, Chang Ming Li, Peng Chen Gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide for detecting the presence and cellular release of nitric oxide // *Electrochimica Acta* - Volume 111, 30 November 2013 - C. 441- 446
7. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, R. S. Ruoff, Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets // *J. Phys. Chem.* - C 112 (2008) - C. 20264-20268.
8. Yanan Tang, Dongwei Ma, Weiguang Chen, Xianqi Dai Improving the adsorption behavior and reaction activity of Co-anchored graphene surface toward CO and O<sub>2</sub> molecules // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 211, May 2015 - C. 227-234
9. Jianwei Wang, Budhi Singh, Jin-Hyung Park, Servin Rathi, In-yeal Lee, Sunglyul Maeng, Han-Ik Joh, Cheol-Ho Lee, Gil-Ho Kim Dielectrophoresis of graphene oxide nanostructures for hydrogen gas sensor at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 194, April 2014 - C. 296-302
10. Hyeun Joong Yoon, Do Han Jun, Jin Ho Yang, Zhixian Zhou, Sang Sik Yang, Mark Ming-Cheng Cheng Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 157, Issue 20 September 2011 - C. 310-313
11. Gaurav Singh, Anshul Choudhary, D. Haranath, Amish G. Joshi, Nahar Singh, Sukhvir Singh, Renu Pasricha ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature // *Carbon* - Volume 50, Issue February 2012 - C. 385-394
12. K.R. Nemade, S.A. Waghuley In situ synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> quantum dots composites for chemiresistive gas sensing // *Materials Science in Semiconductor Processing* - Volume 24, August 2014 - C. 126-131
13. Ali Esfandiar, Azam Irajizad, Omid Akhavan, Shahnaz Ghasemi, Mohammad Reza Gholami Pd-WO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors // *International Journal of Hydrogen Energy* - Volume 39, Issue 15 15 May 2014 - C. 8169-8179
14. J. Molina, J. Fernandez, C. Garcia, A.I. del Rio, J. Bonastre, F. Cases Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. Electrochemical study of dye adsorption // *Electrochimica Acta* - Volume 166, 1 June 2015 - C. 54-63

15. S. Iijima Helical microtubules of graphitic carbon - Nature 354 (1991) - C. 56-58.
16. S. Tan, A. Verschueren, C. Dekker//Nature - 393 (1998) - C. 49-51.
17. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.C.P. Gabriel, Gas sensor array based metal-decorated carbon nanotubes // Journal of Physical Chemistry -B 110 (2006)-21014-21020.
18. J.S. Im, S.C. Kang, S.H. Lee, Y.S. Lee Improved gas sensing of electrospun carbon fiber based on pore structure, conductivity and surface modification // Carbon - 48 (2010) - 2573-2581.

## FEATURES OF GAS SENSORS BASED ON CARBON MATERIALS

Demyanenko M.V. Zhityaev I.L. Svetlichny A.M.

Southern Federal University, Institute of Nanotechnology,  
Electronics and Electronic Equipment (SFU INEP), Taganrog

*Structural and chemical characteristics of the sensitive layer directly affect at the characteristics of the gas sensor. Sensitive layers based on nanostructured carbon materials have outstanding properties in terms of sensitivity, selectivity, stability, power consumption, etc. Carbon materials such as graphene, carbon nanotubes and carbon nanofibers are serious competitors to other modern nanomaterials in the gas sensor technology. In the review describes examples of modern gas sensors based on the above-mentioned carbon materials, their main advantages, problems and possible solutions.*

ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК  
Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Бекаури Э.Р., Дедегкаева Л.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

*Проанализированы причины разложения излучающего слоя в процессе функционирования электролюминесцирующих структур, приводящие к снижению временного ресурса их работы. Предложены способы повышения их долговечности при одновременном обеспечении высокой яркости свечения*

Электролюминесцентные пленки на основе ZnS находят очень широкое применение при изготовлении современных высокоэффективных источников равномерного оптического излучения большого формата. Данное изделие, представленное на рисунке 1, с успехом используется для подсветки панелей приборов различной техники, на транспорте, в рекламной сфере.

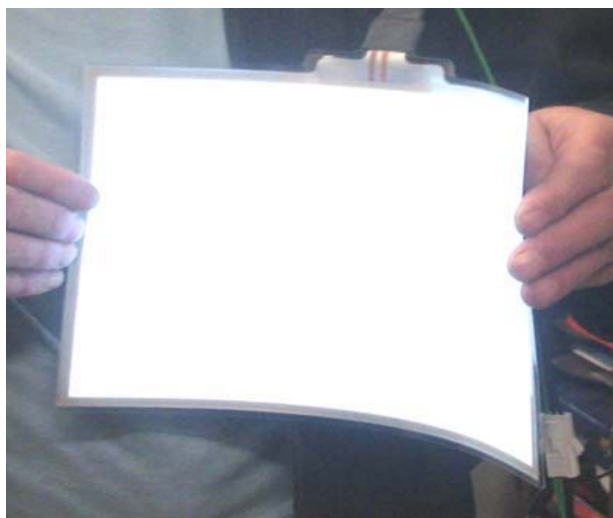


Рисунок 1 – Электроизлучающая структура

Очевидно, что одним из важнейших параметров излучающих пленок является временной интервал их полноценного функционирования. Известно, что долговечность аналогов данного класса изделий, выпускаемых фирмами Sinel SPA (Италия), Phosphor Products (Англия), изделий КЕР-А1W, КЕР-BW (Китай) достигает 8000 часов. Имеющийся опыт по разработке и изготовлению не только готовых излучающих пленок, но и их важнейшей комплектации, в частности люминофорных суспензий, диэлектрических связующих, предназначенных для излучающего и диэлектриче-

ского слоев (рисунок 2), показали, что достижение высокого уровня долговечности – это весьма сложная и актуальная задача.

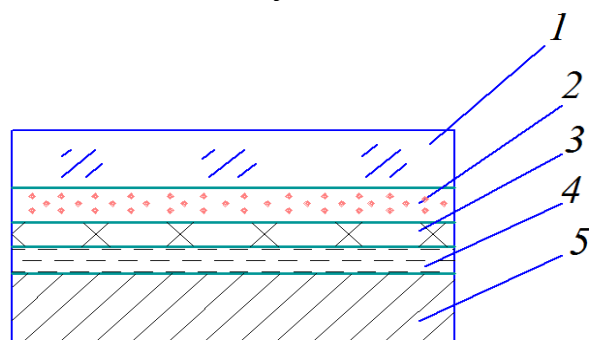


Рисунок 2 - Конструкция электролюминесцентной структуры: 1 – лавсановая пленка; 2 – прозрачный проводящий слой ИТО; 3 – излучающий слой; 4 – диэлектрический слой; 5 – непрозрачный электрод

Проведенные нами исследования изготовленных излучающих структур показали, что достигнутый значительный уровень яркости =  $200 \text{ кд/м}^2$  при амплитуде и частоте питающего напряжения соответственно равными  $U = 140 \text{ В}$  и  $f = 900 \text{ Гц}$  может радикально снизиться при их непрерывной эксплуатации. В течение первых 100-200 часов она сильно уменьшается, затем спад замедляется. Время, в течение которого яркость свечения уменьшается до половины от своей начальной величины  $t_{1/2}$ , называется долговечностью. Величина  $t_{1/2}$  зависит как от свойств используемого люминофора, так и от условий его эксплуатации.

Из свойств люминофора, влияющих на ход старения ЭЛП, в первую очередь отмечают концентрацию активатора и гранулометрический состав порошка. При повышении концентрации активатора стабильность электролюминофоров улучшается, а с уменьшением размера частиц ухудшается. Процесс старения ЭЛП сильно ускоряется при повышении температуры окружающей среды и в присутствии влаги [1].

Суть процессов, происходящих в люминофорах при старении сложна. Так как в процессе старения электролюминофоров интенсивность свечения их при фотовозбуждении остается постоянной, то можно сказать, что число центров люминесценции в процессе старения не уменьшается, а ухудшение яркости обусловлено либо появлением глубоких неэффективных ловушек, вследствие внедрения в решетку ионов кислорода, либо с диффузией соактиватора, либо с уменьшением концентрации донорных центров, либо с изменением полупроводниковых свойств фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$  основного активатора цинксульфидных люминофоров - меди. Старение излучающего слоя можно связать и с перемещением ионов меди в кристалле под действием электрического поля. Ионы меди ослабляют поле вблизи проводящих включений, уменьшая яркость электролюминесценции [2].

Для обеспечения высокой яркости излучения необходимо добиться максимальной концентрации электрического поля непосредственно на кристаллах люминофора. Известно, что его можно рассчитать из выражения:

$$E_{вн} = E_{ср} \frac{3\varepsilon_{\delta}}{\varepsilon_{эл} + 2\varepsilon_{\delta} - \chi(\varepsilon_{эл} - \varepsilon_{\delta})}, \quad (1)$$

где  $E_{вн}$  - напряженность поля внутри зерен люминофора, В/м;

$E_{ср}$  - средняя напряженность поля в слое в целом, В/м;

$\varepsilon_{\delta}$  - относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрического связующего;

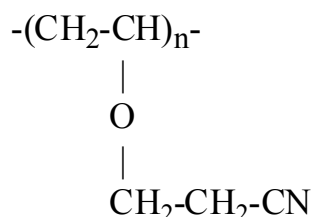
$\varepsilon_{эл}$  - относительная диэлектрическая проницаемость зерен электро-люминофора;

$\chi$  - доля объема, занятого люминофором.

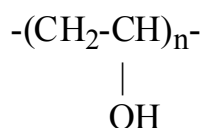
Из (1) видно, что для роста  $E_{вн}$  необходимо повышать уровень  $\varepsilon_{\delta}$ .

Это обеспечивает максимальную концентрацию электрического поля на кристаллах люминофора, распределенных в излучающем слое (см. рисунок 1), и пребывающих изолированно друг от друга в окружении связующего.

Весьма высокую эффективность с точки зрения яркости излучения показало связующее на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПСа). ЦЭПС имеет следующую структурную формулу:



Появившаяся в результате синтеза поливинилового спирта



и акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$  полярная группа  $-\text{CN}$  обеспечивает рост  $\varepsilon_{\delta}$  у полимера до 18-20.

Изготовленные на основе синтезированного нами ЦЭПСа излучающие структуры обладают яркостью свечения, достигающей  $400 \text{ кд/м}^2$  при  $U = 140 \text{ В}$  и  $f = 900 \text{ Гц}$ . Однако они характеризуются низкой долговечностью, не превышающей 400-500 часов непрерывной работы. Наряду с ослаблением свечения образцы теряют первоначальный внешний вид, темнеют, происходит деградация тонкого толщиной  $50 - 60 \text{ мкм}$  излучающего слоя. Изменение внешнего вида с высокой степенью вероятности свидетельствует о протекании вредных окислительных процессов в нем.

Для ослабления и нейтрализации данных процессов предлагается сократить присутствие ЦЭПСа в составе слоев 3 и 4 (см. рисунок 2). В соответствии с этим требованием, были разработаны и изготовлены структуры на цинксульфидном люминофоре, также обладающие высокой яркостью свечения. При этом было использовано два вида связующих – на эпоксидной основе ЭД-22 и ЦЭПС. Проведенные исследования позволили установить оптимальный состав излучающего и диэлектрического слоев. Суспензия включала в себя электролюминофор *D502C-GGS*, пасту-связующее на эпоксидной основе и порошок титаната бария, взятые в весовом соотношении 1,5:1:0,3. Кроме того, данный состав содержал смачиватель. Слой 4 (см. рисунок 2) был изготовлен из титаната бария и синтезированного нами ЦЭПСа, взятыми в весовой пропорции 1,5:1.

Были получены высокие яркостные и временные характеристики излучающих пленочных структур. Яркость свечения  $B$  при традиционном режиме эксплуатации ( $U = 140$  В и  $f = 900$  Гц) достигала  $180$  кд/м<sup>2</sup>. На рисунке 3 приведены результаты испытаний группы образцов, на долговечность. Они проводились на многопозиционном стенде, обеспечивающем длительное бесперебойное питание изделий в режиме  $U = 150$  В и  $\nu = 1000$  Гц. Видно, что долговечность панелей (срок, в течение которого яркость свечения сохраняется на уровне не менее 50% от первоначального) составляет более 8500 часов. Это вполне приемлемый результат.

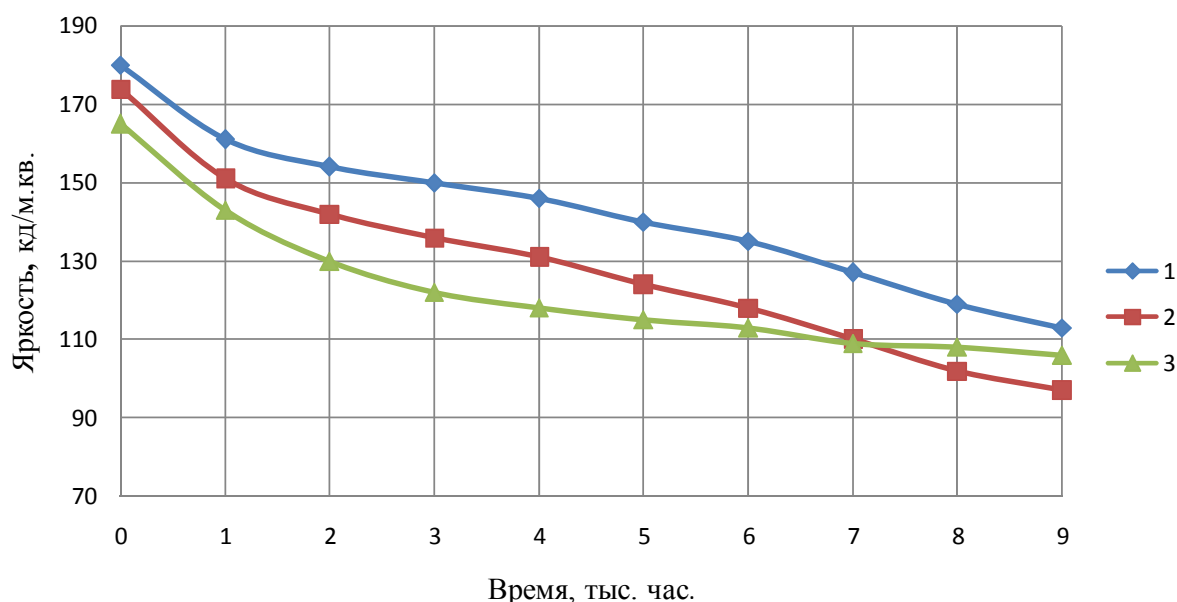
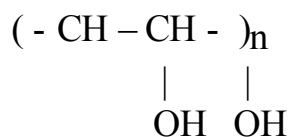


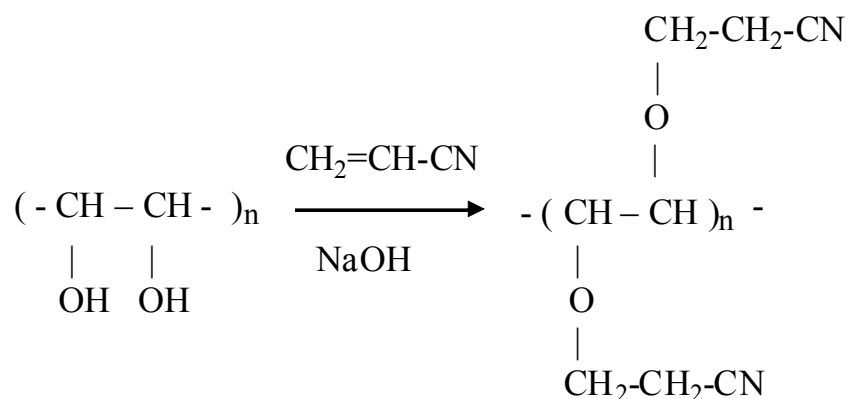
Рисунок 3 – Результаты испытаний излучающих структур на долговечность

В дальнейшем нами будет проведена работа по проведению синтеза более совершенного аналога ЦЭПСа. Представляется, что таким аналогом ЦЭПСа как диэлектрического связующего, может выступить синтезиро-

ванный в присутствии катализатора NaOH параформальдегид, который изначально характеризуется следующей формулой:



Результаты синтеза параформальдегида и акрилонитрила в присутствии катализатора NaOH таковы:



Видно, что в получившемся в итоге полимере с одной стороны присутствует две полярные группы, что должно повысить  $\epsilon_0$  соединения, с другой кислород O уравновешен (нейтрализован) двумя звеньями полярных групп. Можно ожидать при этом снижения его окислительных свойств во всем полимере. Положительное влияние окажет и отсутствие в веществе свободных OH групп.

Работа выполнена по проекту «Разработка и исследование технологии создания оптоэлектронных электролюминесцентных источников света и органических светоизлучающих диодов» в рамках госзадания № 2015/207.

### Литература

1. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н. Разработка и исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. Устойчивое развитие горных территорий. – 2013. №16. – С.5-10.
2. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Болотов М.И., Ивакин В.Ф. Исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. VI Международная НТК. г. Нальчик 2014. Сб. тр., стр. 411-416.

РАСШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОЛОСЫ ИЗЛУЧЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ZnS·Cu

Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Еманова Ю.С., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

*Проанализированы факторы, обуславливающие спектр излучения электролюминесцирующих структур. Предложено для расширения спектральной полосы излучения, а также усиления яркости использовать квантовые чернила, представляющие собой раствор цинксульфидных квантовых точек, синтезированных коллоидным методом. Представлены результаты использования квантовых чернил в люминесцирующем слое.*

Плоские излучающие структуры на основе электролюминофоров находят все более широкое применение в различных областях. Они используются как подсвечивающие устройства на панелях различных современных приборов, в системах освещения на транспорте, в области аварийного освещения, в рекламной сфере (см. рисунок 1).



Рисунок 1 – Электролюминесцентная излучающая структура

К важнейшим характеристикам данных структур следует отнести яркость свечения, которая должна достигать более  $180 \text{ кд/м}^2$  при величине питающего напряжения  $U=140 \text{ В}$  и частоте  $f=900 \text{ Гц}$ , долговечность, достигающую 8-9 тыс. часов, а также спектральный состав излучения. Исследования показывают, что весьма непросто достигнуть максимально широкого спектра излучения, обеспечивающего белый свет свечения панели. Например, люминофоры серии D512C-GG, D502C-GGS характеризуются максимумами излучения, перемещающимися из светло-зеленой в бирюзовую и светло-голубую области спектра при увеличении частоты питающе-



го напряжения с 50 Гц до 1500 Гц [1]. Спектр излучения зависит от химической природы активатора и основы люминофора, их взаимодействия, а также, в случае люминофоров с несколькими активаторами, от взаимодействия активаторов между собой.

Активация цинксulfидных люминофоров медью дает полосы излучения, расположенные в синей, зеленой и красной областях спектра. Они проявляются в различной степени в зависимости от концентрации меди и условий приготовления люминофоров. Используемый в данной работе ZnS Cu электролюминофор, с концентрацией меди 0,02-0,03 %, в спектре излучения имеет две полосы: сине-голубую с максимумом в 450-460 нм и зеленую в 510-520 нм. При повышении интенсивности возбуждения яркость синей полосы увеличивается в большей степени, чем зеленой, что приводит к изменению спектра люминесценции.

Для расширения спектра излучения при едином режиме включения, обеспечения генерации электролюминесцентными структурами белого света часто применяют флюоресцентные пигменты, добавляемые в люминофор [2]. Исследования показали, что они недостаточно эффективны. Так яркость свечения структуры при их использовании снижается на 15-20%, долговечность на 25-30%, ухудшается равномерность свечения панели и чистота поля свечения.

Предлагается для расширения спектральной полосы излучения, а также усиления яркости использовать квантовые чернила, представляющие собой раствор цинксulfидных квантовых точек, синтезированных коллоидным методом, с активаторами, люминесцирующими в оранжево-красной области спектра. Цвет излучения квантовых точек, а значит и цвет которым светится коллоидный раствор этих точек, зависит от их размера. Их размер ограничивает движение носителей тока, что означает появление новых, по сравнению с крупным кристаллом, уровней энергии.

В рассматриваемом случае использовались квантовые точки Российского производства (г. Дубна) серии Fat типа F 640 с длиной волны излучения 640 нм, шириной линии на полувысоте <45 нм, размером частиц 7 нм и квантовым выходом >50 %. Они предназначены для диспергирования в гидрофобные растворители и полимерные матрицы и используются, в частности, для повышения эффективности и расширения спектра излучения люминофоров. Поверхность нанокристаллов покрыта низкомолекулярными аминами, которые могут быть заменены на требуемые модификаторы.

Нами были проведены исследования, которые позволили установить оптимальный состав суспензии электролюминофора, приготавливаемого для получения люминесцирующего слоя излучающей структуры. Данная композиция включает в себя электролюминофор D512C-GG диэлектрическое связующее на эпоксидной основе, сегнетоэлектрик титанат бария, обеспечивающий рост диэлектрической проницаемости связующего, и раствор квантовых точек Fat типа F 640 в весовом соотношении 1,5:1:0,3:0,04.

На рисунке 2 приведены спектральные характеристики излучения структур, полученных без использования квантовых чернил и с их применением.

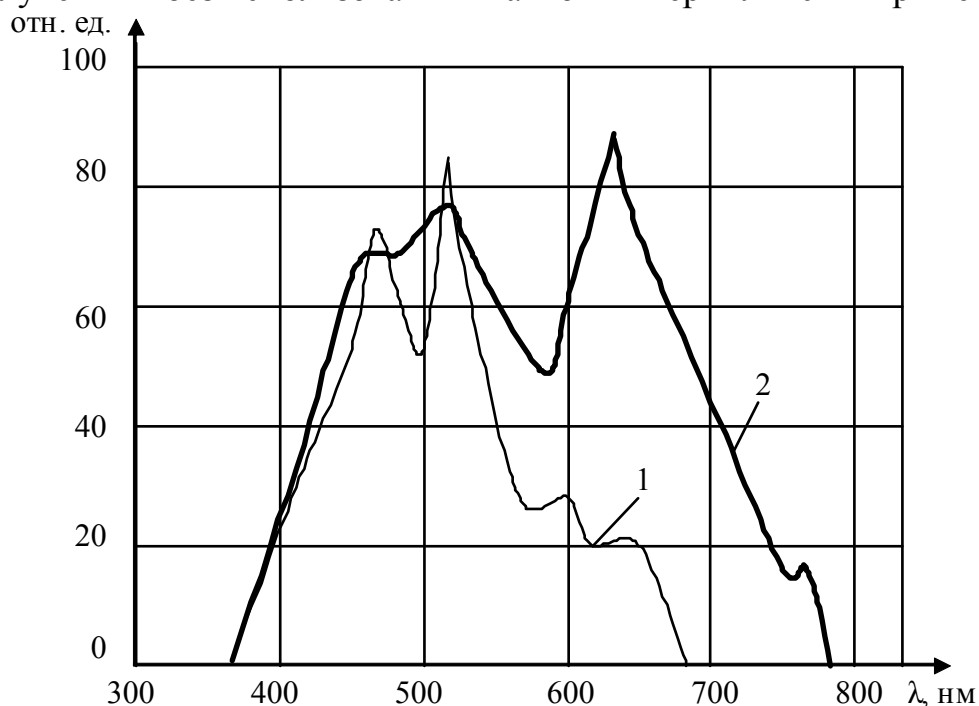


Рисунок 2 – Спектры люминесценции (огигающие): :  
1 – без квантовых чернил, 2 – с квантовыми чернилами

Видно, что включение Fat типа F 640 позволило значительно расширить спектр генерации, цвет свечения панели субъективно воспринимается как белый. Измерения электронно-оптических параметров, проведенные в традиционном режиме включения ( $U=140$  В,  $f=900$  Гц), показали также, что средняя яркость свечения структур, изготовленных с использованием квантовых точек на 12% выше и достигает  $190$  кд/м<sup>2</sup>.

Работа выполнена по проекту «Разработка и исследование технологии создания оптоэлектронных электролюминесцентных источников света и органических светоизлучающих диодов» в рамках госзадания № 2015/207.

### Литература

1. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н. Разработка и исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. Устойчивое развитие горных территорий. – 2013. №16. – С.5-10.
2. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Болотов М.И., Ивакин В.Ф. Исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. VI Международная НТК. г. Нальчик 2014. Сб. тр., стр. 411-416.

## ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ ЯРКОСТИ И РАВНОМЕРНОСТИ СВЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК

Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Дедегкаева Л.М.  
Малдзигати А.Л.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

*Проанализированы факторы, обеспечивающие высокую яркость и однородность свечения электролюминесцирующих структур. Предложено подвергать электролюминофоры предварительной обработке высокоэнергичным электронным лучом. Приведены результаты измерений структур на модифицированном подобным образом люминофоре.*

Яркость и равномерность свечения гибких электролюминесцентных источников света (ЭЛИС) являются их важнейшими потребительскими качествами и всегда нуждаются в увеличении. Яркость ЭЛИС прежде всего определяется эффективностью используемого люминофора, работающего в режиме предпробойной электролюминесценции. Очевидно, что сила излучения кристаллов в значительной степени обусловлена также распределением электрического поля в люминесцирующем слое структуры (см. рисунок 1).

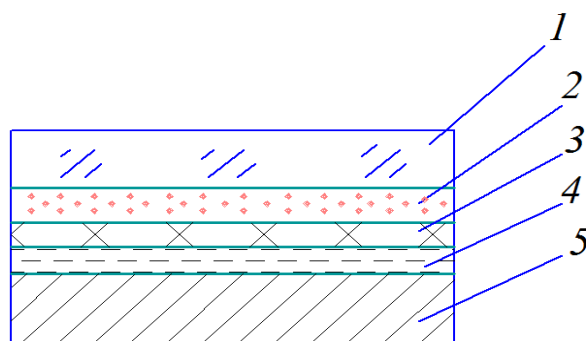


Рисунок 1 - Конструкция электролюминесцентной структуры: 1 – лавсановая пленка; 2 – прозрачный проводящий слой ИТО; 3 – излучающий слой; 4 – диэлектрический слой; 5 – непрозрачный электрод

Повышению концентрирования электрического поля на кристаллах люминофора способствует высокое значение диэлектрической проницаемости связующего, в котором суспензирован люминофор, а также диаметр его зерен. В частности важно ответить на вопрос как могут быть распределены по толщине кристалла потенциальные барьеры, на которых, как предполагается, происходит наибольшее падение внешнего напряжения. Каждое зерно обуславливает строго определенное количество барьеров. Это указывает на существование оптимального размера зерен. Так, в соот-

ветствии с выражением (1), позволяющим определить плотность заряда  $q$  на поверхности зерна значение  $q$ , а значит и яркость свечения кристаллов

$$q = \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{4\pi\chi_1} \right) F \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические проницаемости соответственно среды и люминофора;  
 $F$  – напряженность внутреннего поля в частице люминофора;  
 $\theta$  – максимальный угол между силовыми линиями электрического поля, пронизывающего кристалл.

зависит от  $\theta$  [1, 2]. Угол  $\theta$  возрастает с уменьшением диаметра кристалла. Поэтому в соответствии с (1), для увеличения плотности заряда необходимо использовать более крупную фракцию. При заданном объемном содержании люминофора и при заданном внешнем напряжении меньшие зерна будут обладать меньшей яркостью в том числе потому, что падение напряжения на каждом зерне будет малым. Однако использование крупнозернистого люминофора (более 40-50 мкм) пагубно скажется на равномерности свечения пленки, потребует увеличения толщины люминесцирующего слоя, роста напряжения питания структуры. На более крупных зернах падение напряжения будет больше, но при той же толщине слоя в последнем может разместиться меньшее количество зерен, и т.о. уменьшится число источников света. Оптимальным диаметром зерен следует считать значение 25-30 мкм.

С целью оптимизации люминесцентных свойств готовых цинк-сульфидных электролюминофоров с активатором медью предлагается модифицировать их путем облучения электронными пучками с энергией до 700 кэВ при дозе облучения 50 кГр. Данное воздействие позволяет повысить интенсивность и стабильность электролюминесценции за счет стимулирования распада перенасыщенного твердого раствора меди в сульфиде цинка. В ходе облучения должно происходить перераспределение фазы  $\text{Cu}_x\text{S}$  в глубь кристалла, что отразится и на поверхностных свойствах кристаллов.

Были изготовлены структуры с использованием активированного медью цинксульфидного люминофора, предварительно облученного электронным пучком. В качестве диэлектрического связующего использовалась композиция на эпоксидной основе с добавкой титаната бария. Весовое соотношение компонентов суспензии таково: электролюминофор, связующее и  $\text{BaTiO}_3$  соотносятся, как 1,5:1:0,3. На рисунке 2 представлены их яркостные характеристики. Из него видно, что образцы с предварительно облученными зернами люминофора характеризуются уровнем свечения в среднем на 15 % выше.

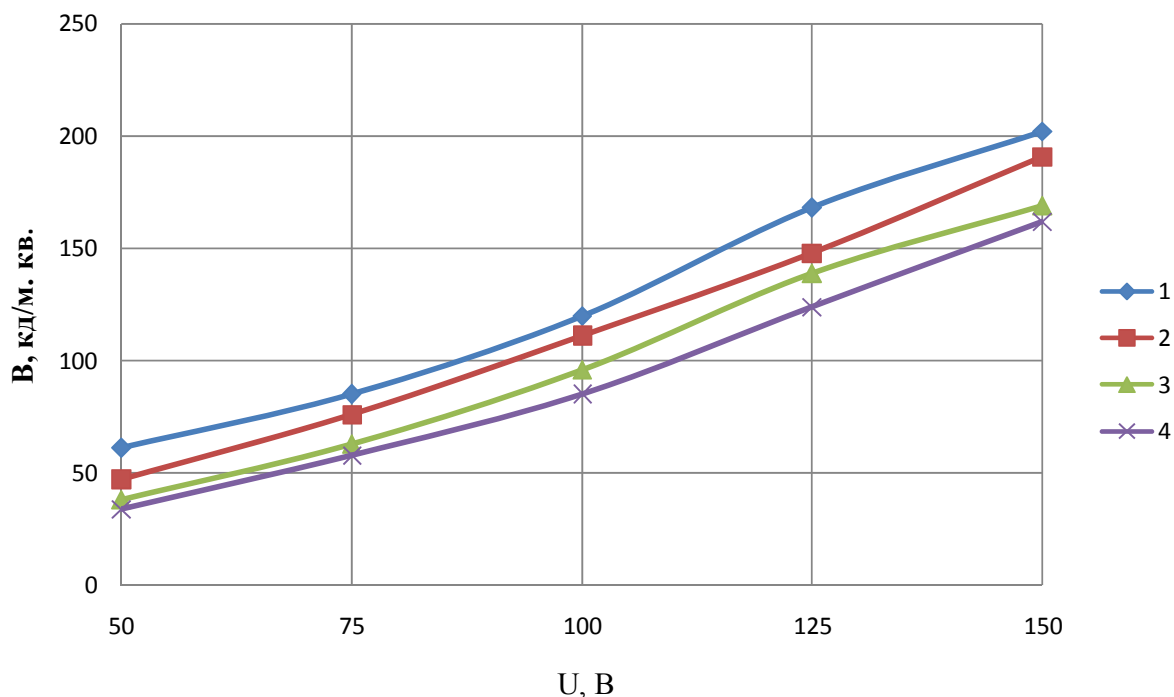


Рисунок 2 – Яркостные характеристики ЭЛИС: 1, 2 – структуры с облученным электролюминофором; 3, 4 – без предварительного облучения

Достигнутые значения соответствуют мировому уровню, в частности яркость свечения пленок, выпускаемых фирмой Phosphor Products (Англия), при традиционном для ЭЛИС режиме эксплуатации ( $U = 140$  В и  $f = 900$  Гц) составляет  $\geq 180$  кд/м<sup>2</sup>. Соответствующие значения характеристик 1 и 2, приведенных на рисунке 2, не уступают данному аналогу.

Неравномерность свечения структур не превышала 5%. Этот высокий результат был достигнут благодаря оптимальному сочетанию диаметра зерен люминофора и толщины люминесцирующего слоя, соответственно составляющими 25 мкм (среднее значение) и 60 мкм, а также однородности фракции.

Работа выполнена по проекту «Разработка и исследование технологии создания оптоэлектронных электролюминесцентных источников света и органических светоизлучающих диодов» в рамках госзадания № 2015/207.

### Литература

1. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н. Разработка и исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. Устойчивое развитие горных территорий. – 2013. №16. – С.5-10.
2. Шубин Н.Е., Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Болотов М.И., Ивакин В.Ф. Исследование свойств гибких электролюминесцентных пленок. VI Международная НТК. г. Нальчик 2014. Сб. тр., стр. 411-416.

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ИНЕРЦИОННОЙ  
МАССЫ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОГО  
ИНЕРЦИОННОГО ДАТЧИКА, ИЗГОТОВЛЕННОЙ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ  
Гусев Е.Ю.<sup>1</sup>, Житяева Ю.Ю.<sup>1</sup>, Быков А.В.<sup>1,2</sup>, Рудык Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения  
Южного федерального университета, Таганрог

<sup>2</sup>НИИ физических проблем им. Лукина, Зеленоград

*Представлены результаты экспериментальных исследований по формированию инерционных масс из поликристаллического кремния и жидкостному травлению жертвенного слоя диоксида кремния. Получены инерционные массы прямоугольной формы закрепленные с двух сторон размерами  $8 \times (1 \div 2,5)$  мкм и  $(25 \div 200) \times (1,2 \div 10)$  мкм, а также в виде квадратных мембран  $1 \times 1$  мм и  $2 \times 2$  мм, с массивом окон перфорации. Скорость травления жертвенного слоя диоксида кремния в буферном растворе плавиковой кислоты составила десятки нанометров в секунду. Определены оптимальные размеры и шаг окон перфорации, обеспечивающие полное удаление жертвенного слоя под инерционной массой различной геометрии.*

Разработка и изготовление новых микромеханических инерционных датчиков (акселерометров / гироскопов) с заданными характеристиками является, на сегодняшний день, одним из наиболее актуальных направлений развития микросистемной техники в России [1]. Причем для создания каждого нового устройства необходимо проведение обширных технологических исследований [2].

В случае технологии поверхностной микрообработки микромеханические структуры формируются путем удаления жертвенного слоя на заключительном этапе. В литературе описано несколько способов удаления жертвенного слоя: жидкостное, плазменное и их сочетание [3]. Изотропное жидкостное травление является наиболее доступным методом [4].

Наибольшее затруднение вызывает процесс удаления жертвенного слоя из-под инерционной массы, так как ее латеральные размеры значительно превышают ее толщину. Формирование массива окон перфорации в инерционной массе позволяет увеличить ее протяженность (латеральные размеры), а также сократить время травления и повысить воспроизводимость процесса.

Цель работы – определение оптимальных размеров и шага окон перфорации, обеспечивающих полное удаление жертвенного слоя под инерционной массой.

Для проведения исследований изготовили серию образцов на основе одной из базовых структур технологии поверхностной микрообработки – poly-Si/SiO<sub>2</sub>/Si(100). В качестве материала структурного слоя использовали поликристаллический кремний, жертвенного слоя – диоксид кремния.

Топологический рисунок инерционной массы формировали путем литографии с использованием фокусированных ионных пучков (ФИП, Nova NanoLab 600) и оптической литографии (MJB4 SUSS).

Удаление жертвенного слоя SiO<sub>2</sub> проводили при непрерывном перемешивании и комнатной температуре в буферном растворе плавиковой кислоты и фторида аммония (40% HF : 40% NH<sub>4</sub>F=1:4).

В результате получили инерционные массы прямоугольной формы закрепленные с двух сторон размерами 8×(1÷2,5) мкм и (25÷200) × (1,2÷10) мкм, а также в виде квадратных мембран 1×1 мм и 2×2 мм. В инерционных массах формировали окна перфорации с переменным размером и шагом.

Структуры после травления исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и фокусированных ионных пучков (рис. 1), а также оптической микроскопии.

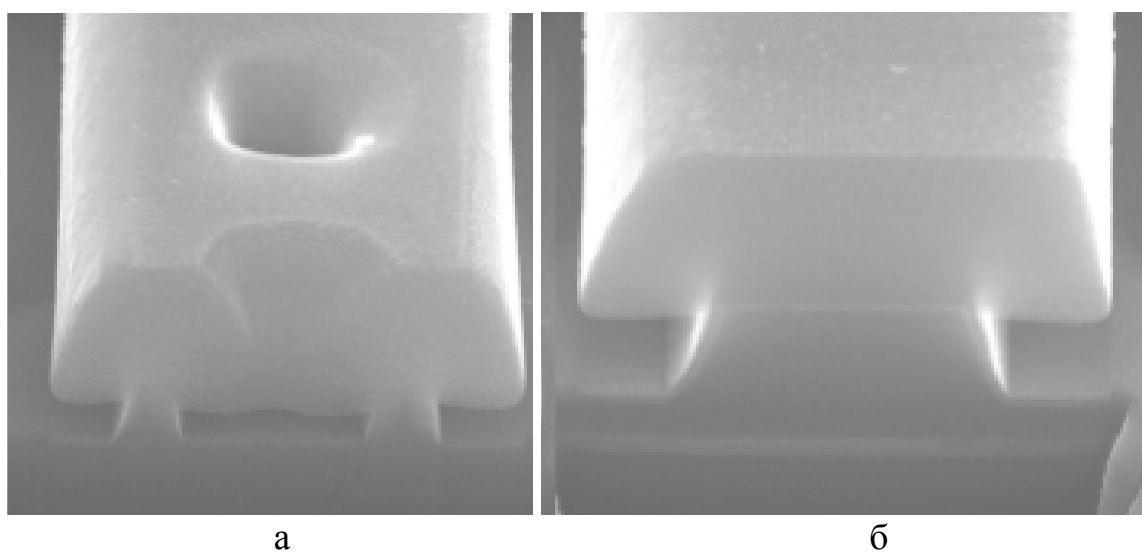


Рис. 1 – РЭМ-изображения инерционной массы после жидкостного травления: а) с окнами перфорации, б) без окон перфорации

Размер, шаг и количество окон перфорации определяется геометрией инерционной массы, скоростью и глубиной травления жертвенного слоя в горизонтальном направлении. Среднее значение скорости травления жертвенного слоя диоксида кремния в горизонтальном направлении составило десятки нанометров в секунду.

Определены оптимальные размеры и шаг окон перфорации, обеспечивающие полное удаление жертвенного слоя под инерционной массой различной геометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках соглашения № №14.575.21.0045 (уникальный идентификатор RFMEFI57514X0045).

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

### Литература

1. Урманов Д.М. Концепцией по развитию производства МЭМС-изделий в России на период до 2017 г. [Электронный ресурс] // URL: [http://www.microsystems.ru/conf\\_news.php?id\\_table=1&file=155.html](http://www.microsystems.ru/conf_news.php?id_table=1&file=155.html) (дата обращения 3.12.2014).
2. Исследование влияния геометрических параметров консольной балки на степень удаления жертвенного слоя // Нанотехнологии в электронике и МЭМС: матер. конф. Международная конференция. (Таганрог, 20-25 окт. 2014). – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2014. – С. 91-92.
3. A MEMS micromirror fabricated using CMOS post-process / Y.-C. Cheng, C.-L. Dai, C.-Y. Lee [et al] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2005. – Vol. 120. – №2. – P. 573-581.
4. Bhushan B. Springer Handbook of Nanotechnology. – Heidelberg: Dordrecht: London: New York: Springer, 2010. – 1964 p.

### OPTIMIZATION OF WET ETCHED INERTIAL MASS STRUCTURE FOR MEMS APPLICATIONS

Gusev E.Yu.1, Jityaeva J.Y.1, Bykov A.V.1,2, Rudyk N.N.1

<sup>1</sup>Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic  
Equipment Engineering of Southern Federal University, Taganrog

<sup>2</sup>F.V. Lukin State Research Institute of Physical Problems, Zelenograd

*The results of experiments on the formation of the inertial mass of polycrystalline silicon and wet etching of the sacrificial layer of silicon dioxide were shown. The inertial masses were fabricated by focused ion beam and optical lithography. The rectangular inertial masses have dimensions of  $8 \times (1 \div 2,5) \mu\text{m}$  and  $(200 \div 25) \times (1,2 \div 10) \mu\text{m}$ , and the square membrane type of  $1 \times 1 \mu\text{m}$  and  $2 \times 2 \mu\text{m}$  with array of perforation holes. The etch rate of the SiO<sub>2</sub> sacrificial layer in buffered HF solution was several tens nanometers per second. Optimal size and step of perforation holes were defined resulting complete removal of the sacrificial layer under the inertial mass of different geometry.*



РАЗРАБОТКА ДВУХПОЛОСНОГО GaN НЕМТ СВЧ УСИЛИТЕЛЯ  
МОЩНОСТИ С НАСТРОЙКОЙ ПО ГАРМОНИКАМ  
ПРИ ПОМОЩИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА

Коколов А.А.<sup>1</sup>, Шеерман Ф.И.<sup>1</sup>, Колантонио П.<sup>2</sup>, Бабак Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, Томск

<sup>2</sup>Университет Тор Вергата, Рим

*Представлены результаты разработки двухполосного усилителя мощности L-диапазона (1,28 ГГц и 2,14 ГГц) на GaN НЕМТ транзисторе. С целью повышения выходной мощности и к.п.д. был осуществлен оптимальный выбор импедансов нагрузки транзистора на основной частоте и гармониках в обеих полосах пропускания. Для проектирования выходной согласующей цепи (СЦ) усилителя по этим данным применена методика, основанная на генетическом алгоритме. Разработанный усилитель обладает следующими параметрами:  $P_{out} = 37,28$  дБм,  $G = 11$  дБ,  $PAE = 42,1\%$  на частоте  $f_1 = 1,28$  ГГц;  $P_{out} = 35,7$  дБм,  $G = 9$  дБ,  $PAE = 23,7\%$  на частоте  $f_2 = 2,14$  ГГц.*

Современная приемо-передающая аппаратура должна обеспечивать работу множества различных протоколов связи, разнесенных по различным частотным диапазонам. Одним из возможных путей упрощения такого рода аппаратуры является применение многополосных устройств, в том числе фильтров и усилителей [1].

Одним из наиболее перспективных классов СВЧ усилителей мощности с точки зрения выходной мощности и к.п.д. являются УМ класса F и F<sup>-1</sup>. Прирост к.п.д. у которых обеспечивается путем оптимального выбора импеданса нагрузки транзистора как на основной частоте  $f_0$ , так и на гармониках  $2f_0, 3f_0$ .

Основной проблемой при разработке многополосных (в частности, двухполосных) УМ с настройкой по гармоникам является проектирование выходной СЦ усилительного каскада. Известные методики сложны, трудоемки и зачастую оказываются неэффективными – не всегда удается получить требуемые импедансы на всех гармониках, поэтому используют настройку только на частоте  $2f_0$  [2].

В статье представлены результаты разработки двухполосного GaN НЕМТ УМ с настройкой по гармоникам, работающего на частотах 1,28 и 2,14 ГГц. Использована новая процедура синтеза выходной СЦ, основанная на генетическом алгоритме (ГА) [3].

В качестве активного элемента использовался GaN НЕМТ транзистор NPVT00004 фирмы Nitronex, который обладает следующими характеристиками: напряжение пробоя 100 В, максимальный ток ~1,3 А, напряже-

ние отсечки -2,5 В. Выбрана следующая рабочая точка транзистора:  $V_{ds} = 28$  В,  $I_{ds} = 0,13$  А. На рис. 1 представлена структурная схема разрабатываемого СВЧ УМ. Его отличительной особенностью являются двухполосные СЦ, которые должны обеспечивать необходимый импеданс сразу в двух частотных полосах.

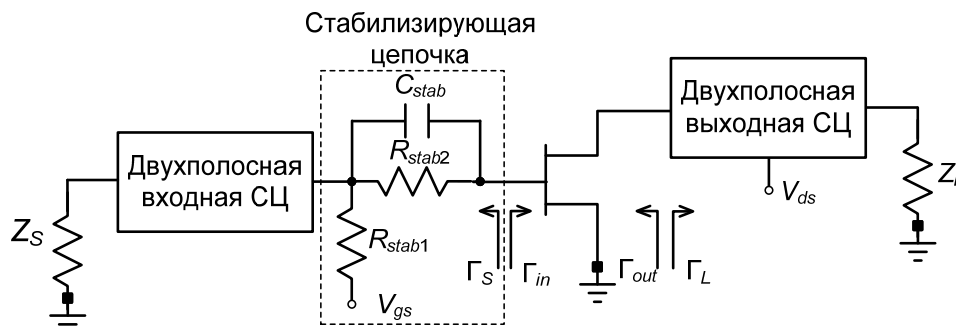


Рис. 1. Структурная схема разрабатываемого двухполосного СВЧ УМ

Проектирование УМ выполнялось в следующем порядке. На первом этапе рассчитана стабилизирующая цепочка на входе транзистора для обеспечения устойчивости (рис. 1). Далее при помощи load pull моделирования определены импедансы генератора и нагрузки транзистора на основной частоте и гармониках, обеспечивающие необходимый компромисс между выходной мощностью, к.п.д. и усилением в обеих полосах пропускания. В табл. 1 представлены оптимальные импедансы нагрузки на частотах  $f_0$ ,  $2f_0$  и  $3f_0$ .

Табл. 1. Оптимальные импедансы нагрузки на частотах  $f_0$ ,  $2f_0$  и  $3f_0$

$f_0$ , ГГц	$Z_{out f_0}$ , Ом	$Z_{out 2f_0}$ , Ом	$Z_{out 3f_0}$ , Ом	PAE, %	$P_{out}$ , дБм
1,28	$35,5+10,8j$	$-21j$	$8,8j$	47,5	37,9
2,14	$27,6+10,2j$	$-51j$	$-34j$	48,3	37,5

По этим данным при помощи процедуры [3] и программы синтеза пассивных цепей на основе ГА gMatch [4] были синтезированы входная и выходная СЦ. На рис.2 показаны требуемые и полученные (смоделированные) значения импеданса выходной СЦ. Аналогичным образом была синтезирована входная СЦ.

Итоговая принципиальная схема двухполосного УМ изображена на рис. 3. Далее «идеальные» элементы схемы были заменены на математические модели «реальных» элементов. Усилитель был изготовлен на подложке Rogers 4350В ( $h=1,524$  мм,  $\epsilon = 3,48$ ). Фотография изготовленного двухполосного СВЧ УМ представлена на рис. 4.

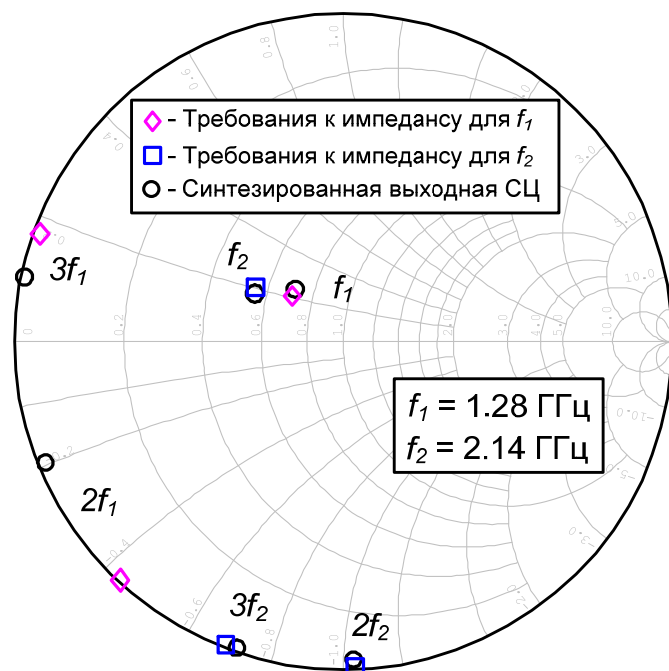


Рис. 2. Требуемые и полученные (смоделированные) значения импеданса выходной СЦ

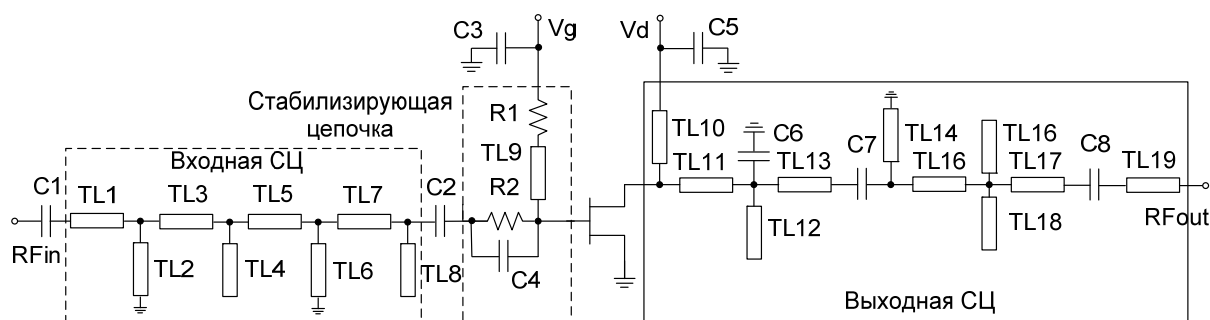


Рис. 3. Принципиальная схема двухполосного УМ

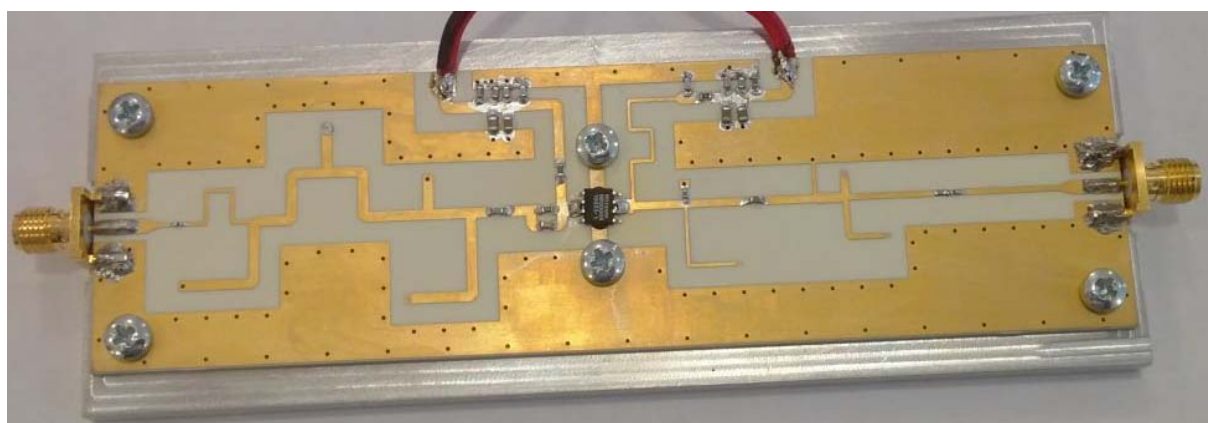


Рис. 4. Фотография изготовленного двухполосного СВЧ УМ

Измеренные малосигнальные S-параметры приведены на рис. 5, а зависимости выходной мощности, к.п.д. и коэффициента усиления от входной мощности - на рис. 6.

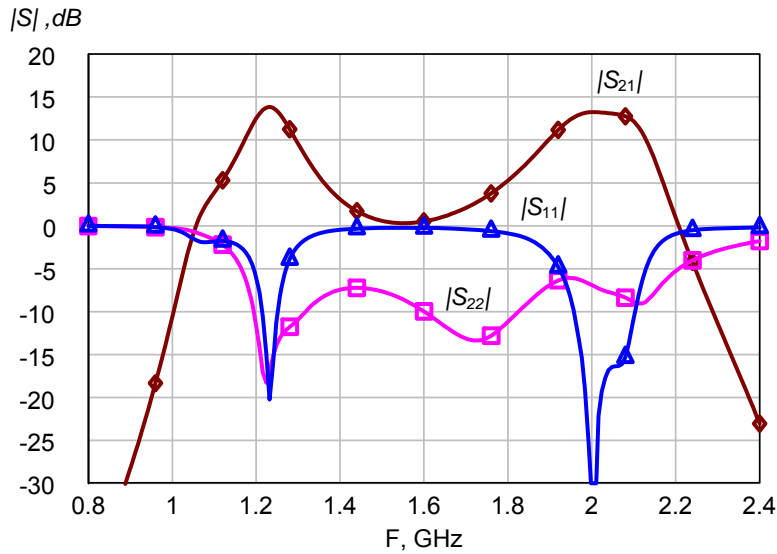


Рис. 5. Измеренные малосигнальные S-параметры двухполосного УМ ( $I_{ds} = 0,13$  А;  $V_{ds} = 28$  В)

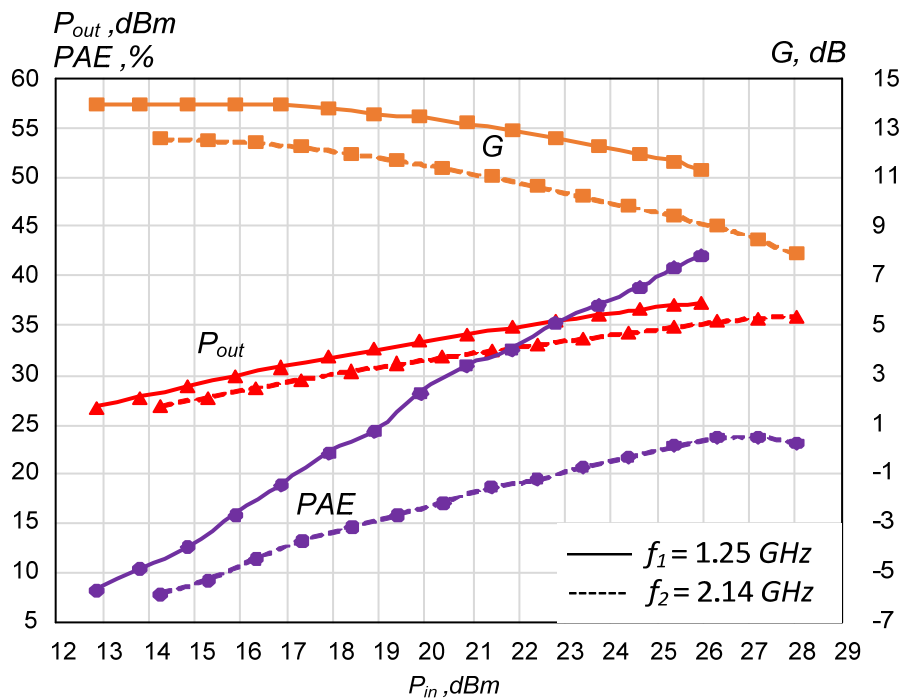


Рис. 6. Измеренные выходная мощность ( $P_{out}$ ), к.п.д. ( $PAE$ ) и коэффициент усиления ( $G$ ) в зависимости от входной мощности ( $P_{in}$ )

В малосигнальном режиме получены следующие характеристики УМ:  $G = 13,5$  дБ,  $|S_{11}| = -20$  дБ,  $|S_{22}| = -18$  дБ ( $f_1 = 1,28$  ГГц);  $G = 13,0$  дБ,  $|S_{11}| = -15$  дБ,  $|S_{22}| = -7$  дБ ( $f_2 = 2,14$  ГГц). Как видно (рис. 3), на выходе УМ не удалось получить хорошего согласования, а максимум согласования по входу сместился на частоту 2 ГГц. Это может быть обусловлено погрешностями изготовления СЦ и влиянием паразитных параметров элементов.

Из-за указанных причин не удалось получить и ожидаемых значений выходной мощности и к.п.д. на частоте  $f_2$  (рис. 4). Суммарные мощностные характеристики двухполосного УМ:  $P_{out} = 37,28$  дБм,  $G = 11$  дБ,  $PAE = 42,1\%$  (на частоте  $f_1 = 1,28$  ГГц, при  $P_{in} = 26$  дБм);  $P_{out} = 35,7$  дБм,  $G = 9$  дБ,  $PAE = 23,7\%$  (на частоте  $f_2 = 2,14$  ГГц, при  $P_{in} = 27,2$  дБм). Таким образом, на частоте  $f_1$  полученные результаты близки к расчетным (см. табл. 1), а на частоте  $f_2$  – отличаются от них.

### Литература

1. Bassam S.A., Chen W., Helaoui M., Channouchi F.M. Transmitter Architecture for CA. // IEEE Microwave Magazine. – 2013. – Vol.14. – No. 5. – P. 78-86.
2. Saad P., Colantonio P., Piazzon L., Giannini F., Andersson K., Fager C. Concurrent Dual-Band GaN-HEMT Power Amplifier at 1.8 GHz and 2.4 GHz. // IEEE 13th WAMICON, Florida. – 2012. – P. 1-5.
3. Kokolov A.A., Babak L., Colantonio P. Design of Matching Networks for a Harmonic-Tuned Class F Power Amplifier by Genetic Synthesis. // Innovations in Information and Communication Science and Technology (IICST). – Tomsk. – 2012. – P. 194-197.
4. Дорофеев С.Ю., Бабак Л.И. Организация универсальной программной системы для синтеза радиоэлектронных устройств на основе генетического алгоритма. // Доклады ТУСУРа. – 2007. – № 2(16). – С. 151-156.

### DESIGN OF DUAL-BAND GAN HEMT HARMONIC TUNED POWER AMPLIFIER USING GENETIC ALGORITHM

Kokolov A.A.<sup>1</sup>, Sheyerman F.I.<sup>1</sup>, Colantonio P.<sup>2</sup>, Babak L.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk state university of control systems and radioelectronics, Tomsk

<sup>2</sup>University Tor Vergata, Rome

*The design of a harmonic-tuned dual-band GaN HEMT power amplifier (1.28 GHz and 2.14 GHz) is presented. To increase the output power and efficiency, the transistor's load impedance at the fundamental frequency, second and third harmonics in both the pass-bands has been optimally selected. In order to design output matching network from these data, a new CAD procedure has been used that is implemented with the aid of the genetic-algorithm-based software for automatic synthesis of passive networks. The measured performances of the dual-band amplifier are as follows:  $P_{out} = 37.28$  dBm,  $G = 11$  dB,  $PAE = 42.1\%$  at  $f_1 = 1.28$  GHz;  $P_{out} = 35.7$  dBm,  $G = 9$  dB,  $PAE = 23.7\%$  at  $f_2 = 2.14$  GHz.*

РАЗРАБОТКА МАЛОШУМЯЩЕГО УСИЛИТЕЛЯ L-ДИАПАЗОНА С  
ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ НА БАЗЕ 0,25 мкм SiGe ТЕХНОЛОГИИ

Мусенов Р.Ю., Шеерман Ф.И.

Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, Томск

*В статье представлены результаты разработки монолитного малошумящего усилителя диапазона частот 1,5 – 1,6 ГГц, для применения в приемном тракте глобальных навигационных спутниковых систем, выполненного по 0,25 мкм SiGe технологии. Основой усилителя является каскодное включение транзисторов, с целью повышения коэффициента устойчивости и устранения эффекта Миллера.*

В настоящее время с развитием новых технологий, модернизацией методов проектирования и усовершенствованием процессов построения радиоэлектронных средств и систем, в основе которых заложена концепция SoC (System On a Chip – система на одном кристалле), наиболее перспективной для применения является технология кремний-германий (SiGe). Данная технология позволяет совмещать высокочастотную аналоговую и цифровую части в составе одной микросхемы. Это дает возможность не только повысить функциональность системы, но и добиться высоких показателей качества, надежности радиоэлектронной аппаратуры и снижения её массогабаритных параметров.

Относительно высокие потери в кремнии неблагоприятно влияют на шумовые характеристики малошумящего усилителя. Для компенсации реактивной составляющей входного импеданса транзистора обычно применяются согласующие цепи (СЦ), имеющие в своем составе несколько реактивных элементов. Как правило, потери в этих элементах определяют общий коэффициент шума системы. В связи с этим целесообразно свести к минимуму количество реактивных согласующих элементов входной СЦ усилителя. Одним из возможных путей проектирования таких усилителей при сохранении хороших характеристик является применение обратных связей (ОС).

В настоящей работе описывается опыт разработки малошумящего усилителя диапазона 1,5-1,6 ГГц, имеющего в своем составе обратную связь (ОС). Проектирование производилось с использованием новой «визуальной» методики, базирующейся на общем методе декомпозиционного синтеза активных СВЧ устройств [1 – 3].

Усилитель проектировался на основе монолитной 0,25 мкм SiGe технологии SG25H3 фирмы IHP Microelectronics, Германия. Для улучшения условий согласования по шуму оптимизировались параметры транзистора. Оптимальные значения всех характеристик были получены при следую-

щих значениях параметров транзисторов: транзистор Q1 имеет 16 ячеек размером  $0,42 \times 0,84$  мкм, а транзистор Q2 - 32 ячейки размером  $0,42 \times 0,84$  мкм.

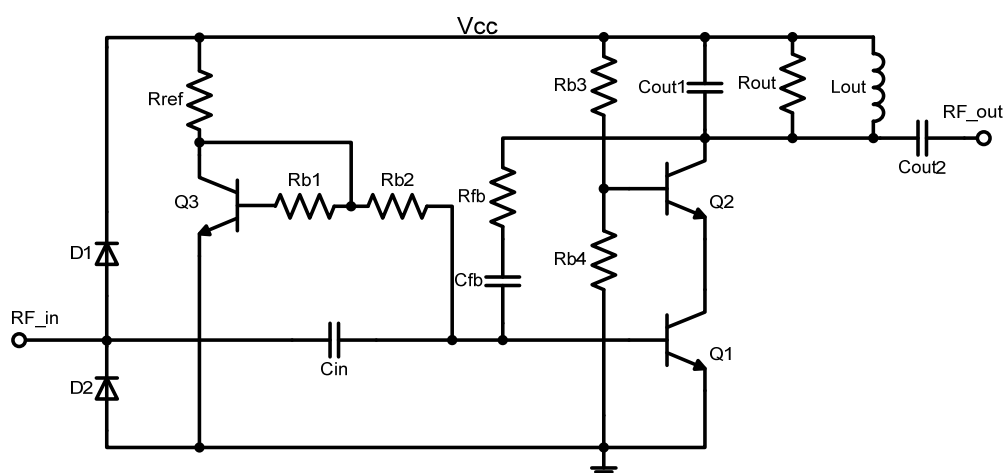


Рис. 1. Принципиальная схема МШУ

Основой активного блока усилителя являются транзисторы Q1 и Q2, включенные по каскодной схеме (рис. 1) с целью устранения эффекта Миллера, повышения коэффициента устойчивости и расширения полосы пропускания. Смещение на транзисторе Q1 задается токовым зеркалом, образованным элементами Q3, Rref, Rb1 и Rb2, а на транзисторе Q2 резистивным делителем Rb3 и Rb4. Выходное согласование обеспечивается элементами Cout1, Rout, Lout и Cout2. На входе стоит защита ESD (electrostatic discharge – электростатический разряд), состоящая из типового включения ESD-диодов D1 и D2. Цепь параллельной обратной связи, образованная элементами Rfb и Cfb, дает возможность исключить катушки индуктивности большого номинала на входе усилителя, что позволяет сократить потери, улучшить шумовые параметры и сохранить входное согласование, а помимо этого еще и снизить габариты кристалла.

Проектирование усилителя выполнялось с использованием «визуальной» методики в программах AMP-CF и LOCUS. К усилителю предъявлялись следующие требования: коэффициент усиления  $G \geq 18$  дБ; коэффициент шума  $F \leq 1,4$  дБ; модули входного и выходного коэффициентов отражения  $m1 = |S11| \leq 0.33$  (-9.63 дБ),  $m2 = |S22| \leq 0.33$  (-9.63 дБ); усилитель должен быть безусловно устойчивым во всем диапазоне частот. Для начала при помощи программы AMP-CF были построены диаграммы, представляющие собой линии (контуры) равных значений характеристик усилителя на плоскости импеданса цепи ОС Z (рис. 2а) и области допустимых значений (ОДЗ) для заданных частот на плоскости Z (рис. 2б) [1]. Далее, по полученным в программе AMP-CF ОДЗ, при помощи программы LOCUS была синтезирована цепь обратной связи, состоящая из последовательно включенных конденсатора Cfb и резистора Rfb.

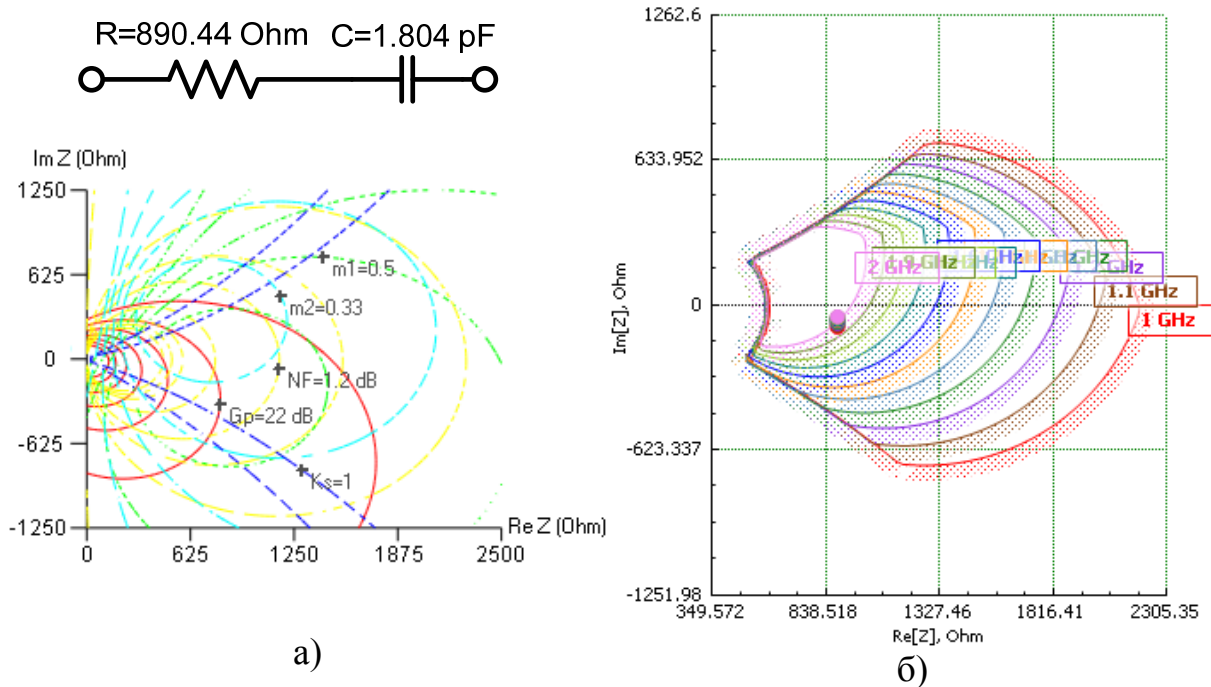


Рис. 2. Вид контуров равных значений и ОДЗ с параллельной ОС: а – контурная диаграмма на плоскости импеданса  $Z$ ; б – ОДЗ на плоскости импеданса  $Z$  в диапазоне 1...2 ГГц и годограф для цепи состоящей из элементов  $R_{fb}$  и  $C_{fb}$

После чего все параметры усилителя оптимизировались, с целью достижения лучших характеристик усилителя. Завершающим этапом проектирования был процесс разработки топологии и моделирования параметров рассеяния с учетом паразитных параметров. Результаты моделирования параметров рассеяния и коэффициента шума в среде Cadence после процедуры экстракции паразитных параметров, представлены на рис. 3.

Так же был произведен большесигнальный анализ усилителя, с целью определения точки компрессии P1dB (рис. 4). Разработанная топология усилителя представлена на рис. 5.

Размеры кристалла вместе с контактными площадками  $600 \times 600$  мкм. Напряжение питания однополярное 1,5 В, потребляемый ток 22,7 мА. Коэффициент усиления S21 в рабочей полосе  $> 17$  дБ, коэффициент шума  $N_f < 1,8$  дБ, коэффициент отражения по входу S11  $< -8$  дБ, по выходу S22  $< -10$  дБ, точка компрессии P1dB = -18,6 дБм. Чип имеет ESD защиту по входу.

Используя «визуальную» методику и программные средства, разработанные в лаборатории «ЛИКС» ТУСУРа, был спроектирован малошумящий усилитель диапазона 1–2 ГГц, на основе 0,25 мкм SiGe технологии фирмы ИНР Microelectronics, Германия. Усилитель имеет в своём составе обратную связь, что уменьшает позволяет уменьшить коэффициент шума, и габариты кристалла.



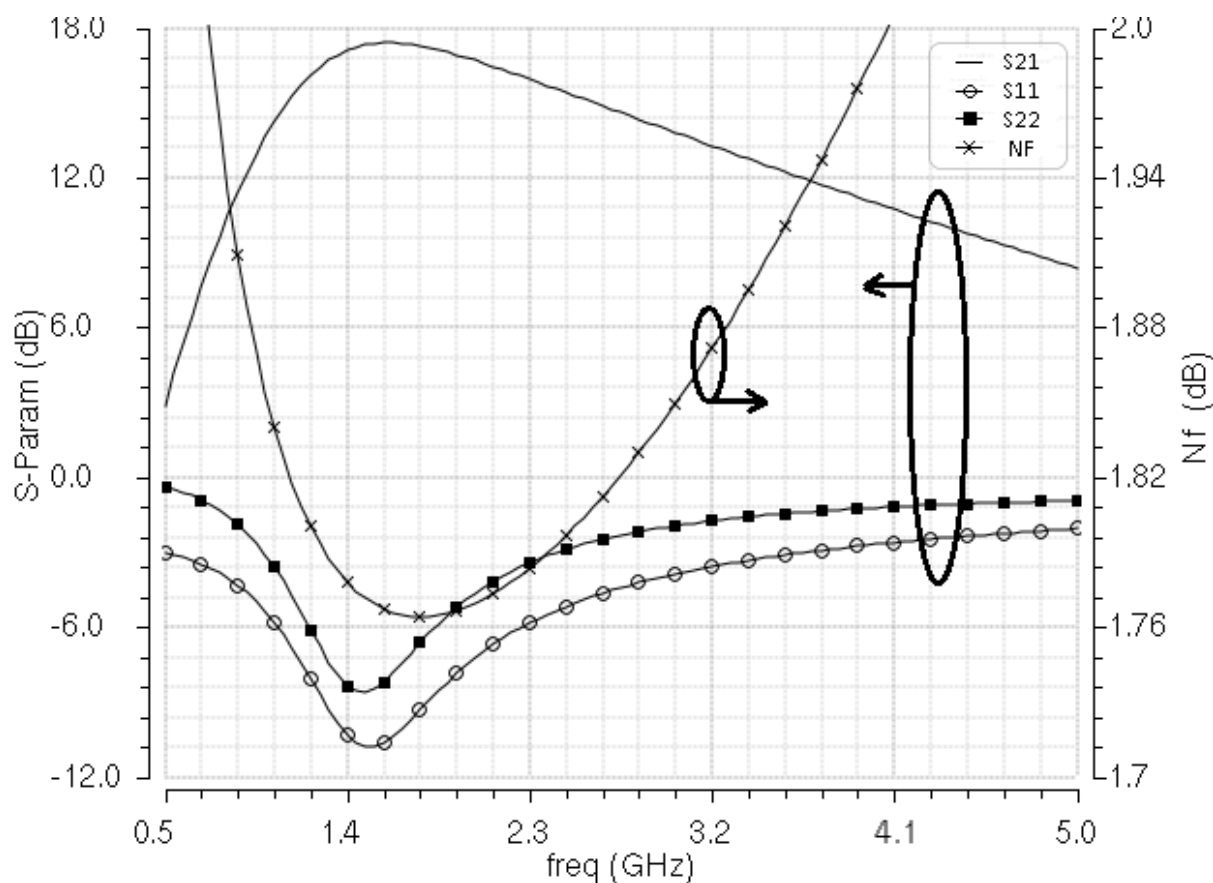


Рис. 3. Частотная зависимость параметров рассеяния и коэффициента шума

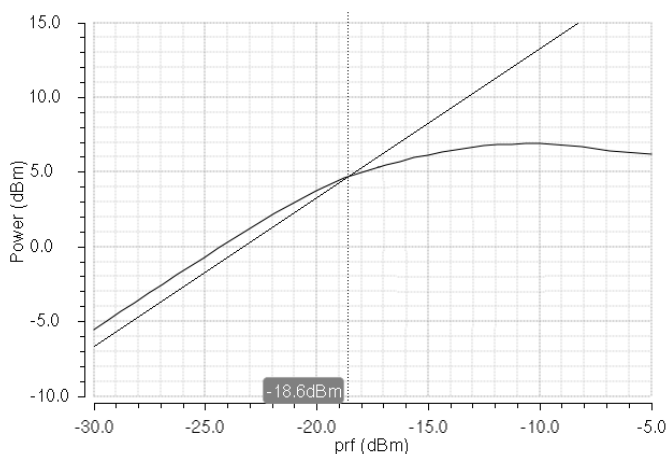


Рис. 4. Амплитудная характеристика

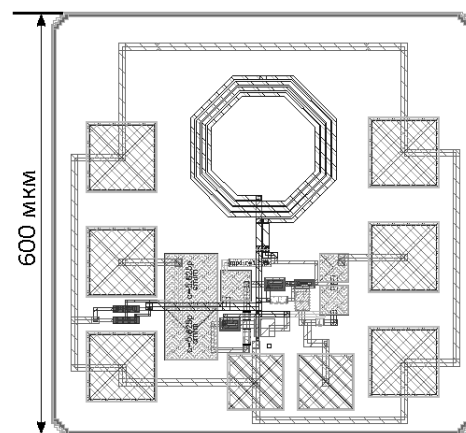


Рис. 5. Топология усилителя

### Литература

1. Бабак Л.И., Черкашин М.В., Зайцев Д.А. Программа "визуального" проектирования корректирующих и согласующих цепей СВЧ устройств // 15-я Межд. Крымская конф. "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (КрыМиКо'2005): материалы конф. в 2 т. – Севастополь: изд-во "Вебер". – 2005. – Т. 2. – с. 423-424

2. Babak L.I., Decomposition synthesis approach to design of RF and microwave active circuits, in IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig., vol. 2, 2001, pp. 1167-1170.
3. Бабак Л.И. Синтез согласующих цепей и цепей связи транзисторных широкополосных усилителей по областям иммитанса // Радиотехника и электроника, 1995. Т.40. № 10. – С. 1550-1560.

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИХ СРОКА СЛУЖБЫ

Близнюк В.В.<sup>1</sup>, Березовская Н.В.<sup>1</sup>, Брит М.А.<sup>1</sup>,  
Коваль О.И.<sup>1</sup>, Паршин В.А.<sup>1</sup>, Ржанов А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИУ «МЭИ», Москва

<sup>2</sup>МГУ, Москва

Важнейшим технико-экономическим параметром лазерного диода (ЛД) является его срок службы. Поэтому прогнозирование срока службы ЛД является актуальной задачей. Решение этой задачи тесно связано с изучением процесса деградации ЛД.

По мере деградации ЛД наблюдается изменение модового состава и степени линейной поляризации их излучения [1, 2]. Изменение модового состава излучения проявляется в изменении диаграммы направленности излучения ЛД. Для установления одномодового режима мы предлагаем аналитический метод исследования диаграммы направленности излучения одномодового ЛД в плоскости, перпендикулярной  $p$ - $n$  – переходу (далее – вертикальной плоскости). Суть этого метода заключается в том, что функция  $f(x)$ , описывающая поведение гауссова пучка в точках, равноудаленных от ЛД, в диапазоне её значений от 0,40 до 0,85 может быть аппроксимирована с погрешностью, не превышающей 2 %, линейной функцией

$$f_{\text{анн}}(x) = C(x_0) - \left( \frac{df}{dx} \Big|_{x=x_0} \right) x, \quad (1)$$

где  $C(x_0)$  – координата точки пересечения с осью ординат касательной к кривой  $f(x)$  в точке  $x = x_0$ , а  $x_0$  – абсцисса точки, в которой производная функции  $f(x)$  максимальна (рис. 1);  $\frac{df}{dx} \Big|_{x=x_0}$  – максимальное значение производной функции  $f(x)$ ;  $x$  – параметр, задаваемый формулой

$$\text{tg}\theta = x, \quad (2)$$

где  $\theta$  – текущее значение угловой координаты в вертикальной плоскости.

На рис.1 представлены три кривые, описывающие поведение функции  $f(x)$  при разных значениях параметра  $a$ , рассчитываемого по формуле

$$\frac{\ln[2(1 + \text{tg}^2\theta_{1/2}^{\parallel})]}{\text{tg}^2\theta_{1/2}^{\perp}} = a, \quad (3)$$

где  $\theta_{1/2}^{\parallel}$  – расходимость пучка в плоскости  $p$ - $n$ -перехода;  $\theta_{1/2}^{\perp}$  – расходимость пучка в вертикальной плоскости.

На рис. 1 видно, что значение функции  $f(x)$ , при котором ее производная максимальна, практически постоянно и равно 0,6.

На рис. 2 приведена зависимость параметра  $C(x_0)$  от  $a$ .

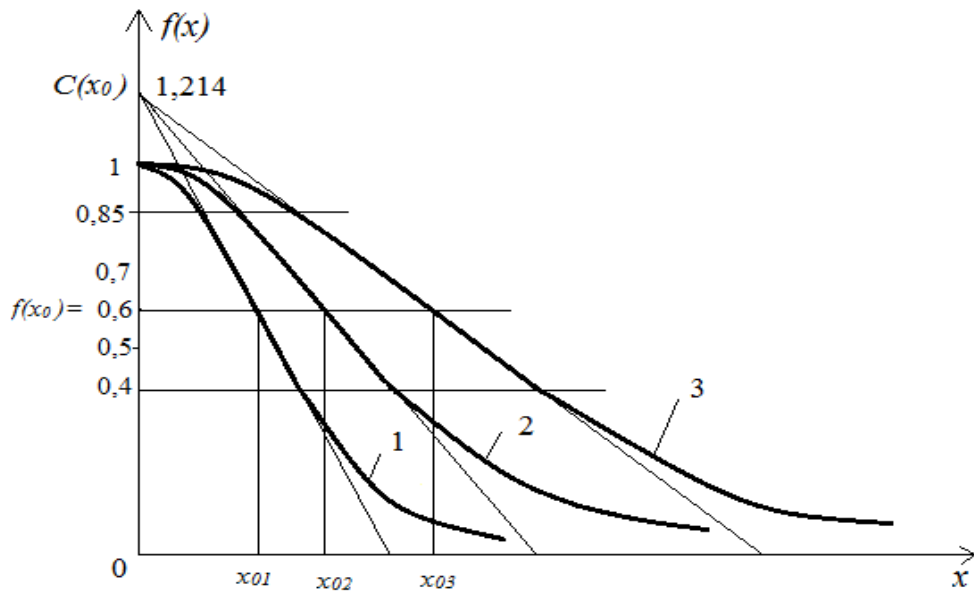


Рис.1. Вид функции  $f(x)$  и графическое представление основных параметров, используемых для задания этой функции при разных значениях  $a$ : 1 -  $\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{01}}$ ; 2 -  $\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{02}}$ ; 3 -  $\left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{03}}$

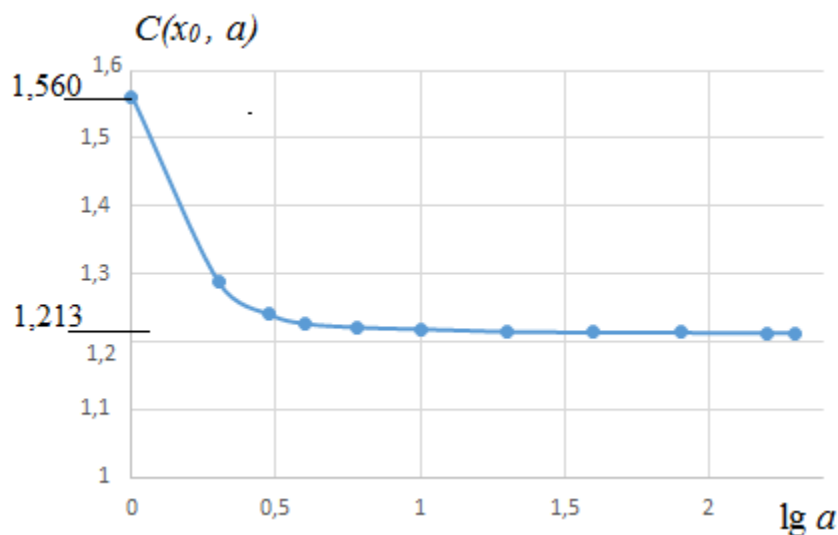


Рис. 2. Зависимость параметра  $C(x_0)$  от  $a$

Следует заметить, что при  $a \geq 7$  значение  $C(x_0)$  практически постоянно и равно 1,213, то есть не зависит от расходимости пучка. Это существенно упрощает аппроксимацию функции  $f(x)$  линейной функцией  $f_{\text{апп.}}(x)$ , и нахождение границ интервала значений  $x - x_{\text{max}}^{\text{гаус}}$  и  $x_{\text{min}}^{\text{гаус}}$ , а значит, и углов  $\theta_{\text{max}}$  и  $\theta_{\text{min}}$ , при которых измеренный лазерный пучок имеет расходимость, близкую к дифракционному пределу:

$$C(x_0) - \left( \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} \right) x_{\text{max}} = 0,98 f_{\text{зкеп}}(x_{\text{max}}), \quad (4a)$$

$$C(x_0) - \left( \frac{df}{dx} \Big|_{x=x_0} \right) x_{\min} = 1,02 f_{\text{эксп}}(x_{\min}), \quad (46)$$

где  $f_{\text{эксп}}(x)$  – экспериментально измеренная диаграмма направленности излучения ЛД.

С помощью (4а) и (4б) рассчитано, что при расходимости излучения  $19,6^\circ$   $x_{\min}^{\text{гаус}} = 14,8^\circ$ , а  $x_{\max}^{\text{гаус}} = 21,6^\circ$ . Следует заметить, что интервал  $[14,8^\circ; 21,6^\circ]$ , найденный при рассмотрении функции  $f_{\text{эксп}}(x)$ , уже того, в пределах которого расчетная функция  $f(x)$  соответствует гауссовой функции:  $[11,3^\circ; 23,75^\circ]$ . Полученные результаты использованы при оптимизации конструкции средства измерений степени линейной поляризации излучения ЛД – важного параметра, по значению и временной зависимости которого можно судить о степени и скорости деградации гетероструктуры ЛД с квантовыми ямами [1, 2]. По аналогии с определением параметров  $x_{\min}^{\text{гаус}}$  и  $x_{\max}^{\text{гаус}}$  в вертикальной плоскости можно определить те же параметры путем подстановки в (2) значений углов  $\theta$ , отсчитываемых в плоскости  $p$ -перехода.

При решении многих задач возникает необходимость непрерывного измерения этого параметра без перекрывания пучка излучения. В [1] подробно описана экспериментальная установка для непрерывных измерений степени линейной поляризации излучения лазерного диода в свободное пространство.

Методика измерений основана на различии угловых зависимостей отражательной способности приемной площадки планарного фотодиода, расположенной в косом сечении периферийной области пучка, при падении на нее излучения, поляризованного в плоскости падения и в плоскости, перпендикулярной плоскости падения. Для обеспечения поляризационной чувствительности кремниевый фотодиод выполнен без входного окна и просветляющего покрытия. Ключевым моментом реализации такой методики измерений степени линейной поляризации  $p_i$  является определение мощности излучения, падающего на приемную площадку фотодиода:

$$P_{\text{падФД}}(i, p_i) = I(0) \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \int_{-\alpha_{\text{ФД}}}^{\alpha_{\text{ФД}}} f_{\text{эксп}}(\theta, \alpha) d\alpha \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где  $i$  – угол падения излучения на приемную площадку фотодиода;  $I(0)$  – осевая сила излучения ЛД;  $f_{\text{эксп}}(\theta, \alpha)$  – экспериментально измеренная диаграмма направленности излучения ЛД;  $\theta_{\min}$ ,  $\theta_{\max}$ ,  $(-\alpha_{\text{ФД}})$  и  $\alpha_{\text{ФД}}$  – полярные углы и широты границ приемной площадки фотодиода;  $\theta$  и  $\alpha$  – текущие сферические координаты – полярный угол и широта.

Осевая сила излучения измеряется по стандартной методике, основанной на измерениях мощности излучения, распространяющегося вдоль оси пучка в малом телесном угле. Предельный размер этого угла ограни-

чивается условием – в телесном угле практически не должна проявляться угловая зависимость интенсивности лазерного пучка.

Наиболее сложным этапом определения  $P_{\text{падФД}}$  было представление в аналитической форме функции  $f_{\text{экср}}(\theta, \alpha)$ . Для этого пришлось использовать ряд итераций, в результате которых было получено достаточно громоздкое выражение.

Совсем другая ситуация складывается, если можно использовать результаты исследований диаграммы направленности излучения одномодового ЛД в вертикальной и горизонтальной плоскости с использованием (4а) и (4б). Действительно, при измерениях степени линейной поляризации в той области пучка, где его расходимость близка к дифракционному пределу, функцию  $f_{\text{экср}}(\theta, \alpha)$  можно представить в виде (1), что позволяет существенно повысить точность расчета  $P_{\text{падФД}}$  формуле (5).

На рис. 3 приведены нормированная диаграмма направленности излучения одномодовых лазерных диодов и угловая зависимость контраста мощности излучения ЛД1 в начальный период эксплуатации (наработка менее 50 часов). Видно, что контраст ЛД1 и ЛД6 близок к единице (равен 0,965 и 0,964). В то же время контраст ЛД3 (на рисунке не указан) равен 0,857.

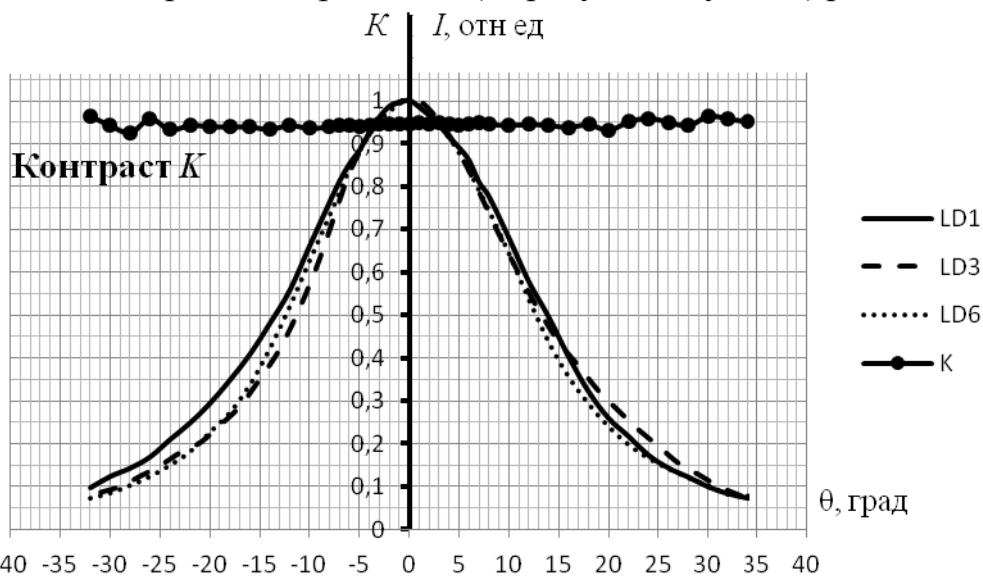


Рис. 3. Нормированная диаграмма направленности излучения одномодовых лазерных диодов и угловая зависимость контраста мощности излучения ЛД1 в начальный период эксплуатации (наработка менее 50 часов)

Измерялась степень линейной поляризации излучения ЛД, распространяющегося под углом  $21,1^\circ$  к оси пучка. При выборе такого угла учтено, что максимальный угол  $\theta$ , при котором расходимость излучения исследуемых ЛД еще близка к дифракционному пределу, равен  $21,6^\circ$ . После этого по методике, изложенной в [2], рассчитывался оптимальный угол, под которым к оси пучка должна быть расположена приемная поверхность фотодиода. В нашем случае он был равен  $1,1^\circ$ .

Результаты измерений степени линейной поляризации трех ЛД под углом  $\theta = 21,1^\circ$  к оси пучка излучения в первые часы их эксплуатации и после 500 часов наработки представлены в виде табл.1. Мощность генерации ЛД в процессе эксплуатации равнялась 50 мВт. Тестовые измерения степени линейной поляризации ЛД проводились на трех уровнях их мощности излучения – 10, 20 и 50 мВт.

Таблица 1. Результаты измерений степени линейной поляризации излучения ЛД, распространяющегося под углом  $21,1^\circ$  к оси лазерного пучка, в начале эксплуатации и после 500 часов наработки при мощности генерации 50 мВт при трех значениях тестовой мощности излучения ЛД

$P_\Sigma$ , мВт	ЛД 1	ЛД 3	ЛД 6
10 нач.	0,965	0,857	0,964
20 нач.	0,965	0,857	0,964
50 нач.	0,965	0,855	0,962
10	0,857	0,602	0,857
20	0,855	0,600	0,855
50	0,853	0,588	0,853

Из таблицы видно, что в начальной стадии эксплуатации степень линейной поляризации излучения ЛД1 и ЛД6 близка к единице. При этом характерно, что у этих ЛД практически не наблюдается зависимость этого параметра от уровня тестовой мощности  $P_\Sigma$ . После 500 часов наработки при мощности генерации 50 мВт наблюдается уменьшение степени линейной поляризации излучения ЛД. Наряду с этим появляется зависимость степени линейной поляризации от тестовой мощности  $P_\Sigma$ , особенно сильно проявляющаяся для ЛД3.

Полученные результаты мы объясняем разной скоростью деградации ЛД. Очевидно, что после 500 часов наработки гетероструктуры ЛД1 и ЛД3 деградировали, однако их деградация была существенно меньше, чем деградация ЛД6.

Необходимо обратить внимание и на тот факт, что сильно деградировали гетероструктуры того ЛД, степень линейной поляризации  $p_i$  которого в начальной стадии эксплуатации была меньше. Из чего можно заключить, что измерения степени линейной поляризации излучения ЛД в течение первых часов их работы действительно позволяют прогнозировать скорость деградации гетероструктуры ЛД.

Степень линейной поляризации излучения  $p_i$  для тех же ЛД была измерена нами и с использованием классической методики, изложенной в [3]. При этом ось диаграммы направленности излучения и оптическая ось средства измерений находились в вертикальной плоскости, а угол между ними равнялся  $21,1^\circ$ . Установлено, что результаты измерений  $p_i$  с исполь-

зованием классической методики и предложенной в настоящей работе отличаются не более чем на 0,5%.

Наряду со степенью поляризации измерялись спектральные характеристики ЛД1, ЛД3 и ЛД6 в начальной стадии их эксплуатации. Результаты измерений приведены на рис. 4.

Из рисунков видно, что спектральные характеристики ЛД1 и ЛД6 близки по форме и отличаются от спектральной характеристики ЛД3. Следует отметить, что и степень линейной поляризации ЛД1 и ЛД6 в начальной период эксплуатации также отличается от аналогичного параметра ЛД3. Из этого можно заключить, что имеется корреляция между спектральной характеристикой и степенью линейной поляризации ЛД.

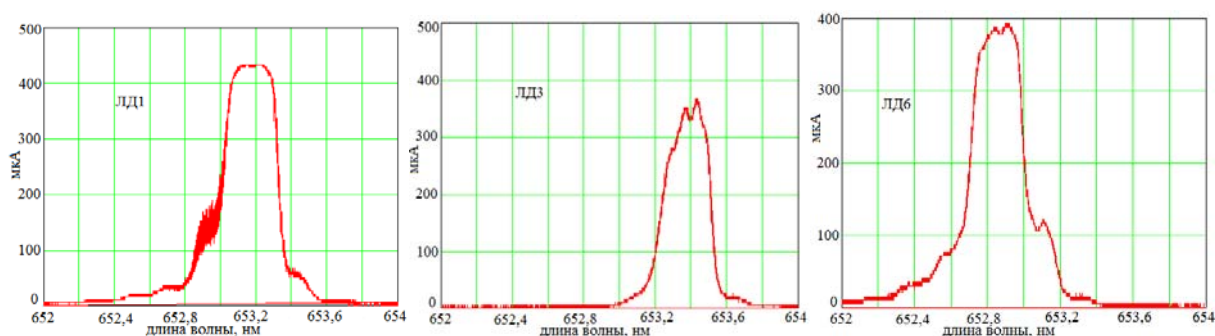


Рис. 4. Спектральные характеристики одномодовых лазерных диодов

Таким образом, измерения спектральной характеристики ЛД могут служить дополнительным источником информации при анализе процесса деградации.

### Литература

1. Березовская Н.В., Близнюк В.В., Брит М.А., Ефремов В.С., Моисеев А.А., Паршин В.А. Средство измерений степени поляризации излучения одномодового лазерного диода в свободное пространство // Сборник докладов 24 Международной конференции «Лазеры. Измерения. Информация – 2014», Т. 1. – Спб.: Издательство политехн. ун-та, 2014. – С. 30 – 38.
2. Близнюк В.В., Брит М.А., Ефремов В.С., Костина О.О., Крайнов И.В., Степанова Н.Н. Метод и средство измерений, позволяющие осуществлять непрерывный контроль состояния гетероструктуры лазерного диода // Сборник докладов 23 Международной конференции «Лазеры. Измерения. Информация – 2013», Т. 2. – Спб.: Издательство политехн. ун-та, 2013. – С. 135 – 146.
3. Дьячков Н.В., Богатов А.П. Измерение параметров Стокса излучения полупроводниковых лазеров // Квантовая электроника, Т. 41, № 10, 2011. – С. 869 – 874.



## РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ ЭМИССИОННОГО ТРАНЗИСТОРА

Текуев Х.З.<sup>1</sup>, Рехвиашвили С.Ш.<sup>1,2</sup>, Гаев Д.С.<sup>1</sup><sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик<sup>2</sup>Институт прикладной математики и автоматизации, Нальчик

*В работе рассмотрены физические основы работы эмиссионного транзистора. Получено выражение для оценки напряжения отсечки и проведено экспериментальное моделирование работы эмиссионного транзистора.*

*Ключевые слова: вакуумная электроника, вакуумный транзистор, быстродействующий транзистор.*

### 1. Введение

Известно, что ключевой задачей в развитии высокоскоростной электроники является создание быстродействующей элементной базы. Одним из перспективных направлений решения этой задачи, является создание эмиссионного транзистора, представляющего собой аналог полевого транзистора и отличающегося тем, что вместо твердотельного канала используется вакуумный канал, сформированный в твердотельной матрице [1, 2, 3].

В рамках настоящей работы рассмотрены модельные схемы управления транзисторами этого класса.

### 2. Теоретическая модель

На рис. 1. представлена схема эмиссионного транзистора.

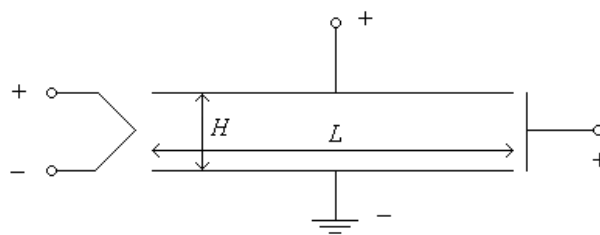


Рис. 1. Схема эмиссионного транзистора

Система уравнений движения электрона в пролетной области транзистора имеет вид

$$m\ddot{x} = qE_x, \quad x(0) = 0, \quad \dot{x}(0) = v_0,$$

$$m\ddot{y} = qE_y, \quad y(0) = y_0, \quad \dot{y}(0) = 0,$$

Решение системы (1) имеет вид

$$x(t) = \frac{qE_x}{2m} t^2 + v_0 t,$$

$$y(t) = y_0 - \frac{qE_y}{2m} t^2.$$

Из решения (3) можно определить максимальное время пролета электрона в режиме отсечки. Это время соответствует случаю, когда электрон падает на поперечный электрод в точке  $x(t_0) = L$ . Таким образом, получаем квадратное уравнение

$$\frac{qE_x}{2m} t_0^2 + v_0 t_0 - L = 0.$$

Физически пригодное решение уравнения (5) имеет вид

$$t_0 = \frac{mv_0}{qE_x} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{2qE_x L}{mv_0^2}} \right).$$

Если выполняется условие  $qE_x L \gg mv_0^2 / 2$ , то из (6) имеем

$$t_0 = \sqrt{\frac{2mL}{qE_x}}.$$

Подставляя (7) в (4) при  $y(t_0) = 0$  и  $y_0 = H$ , получаем

$$U_{\perp} = \left( \frac{H}{L} \right)^2 U_{\parallel}.$$

Формула (8) определяет напряжение отсечки транзистора – максимальное поперечное напряжение, при котором ток через пролетную область транзистора равен нулю.

### 3. Эксперимент

Экспериментальное моделирование работы эмиссионного транзистора проводили на конструкционной базе однолучевой трубки 11ЛО2И. Схема подключения функциональных узлов трубки показана на рис.2. Геометрия сигнальных пластин показана на рис. 3.

Максимальная энергия электронов в пучке на входе в зону сигнальных пластин (см. рис. 3., точка а) составляла 1900 эВ. Смещение на сигнальные пластины и измерение тока в цепи управляющих электродов проводилось в режиме утечки на приборе ППП Л2-56.

На рисунке 4 приведена зависимость тока в цепи управляющих электродов от потенциала смещения. Там же приведены снимки изображения электронного пучка на экране осциллографа соответствующие различным смещениям.

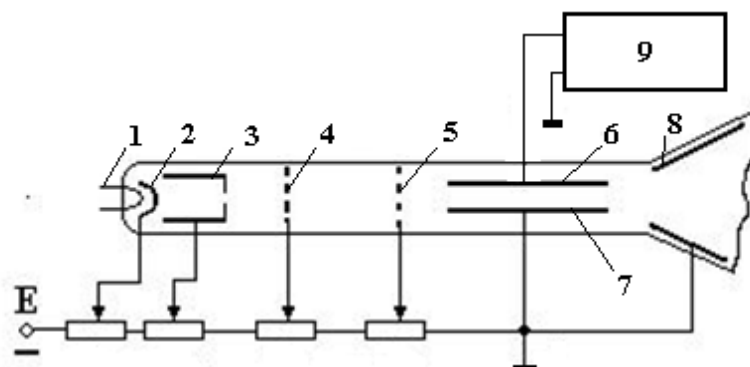


Рис. 2. Схема подключения функциональных узлов однолучевой трубки 11ЛО2И в эксперименте: 1- подогреватель катода; 2 катод; 3-модулятор; 4,5 – аноды; 6,7-сигнальные отклоняющие пластины; 8- экран; 9- измеритель характеристик ППП Л2-56

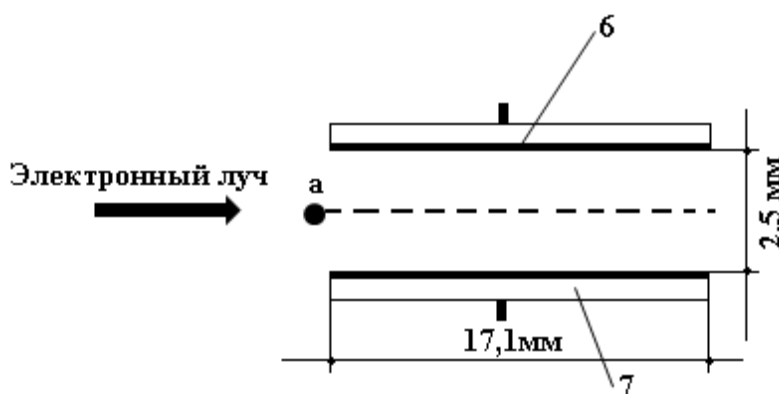
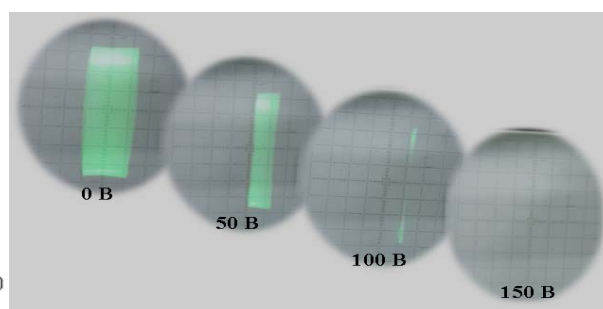
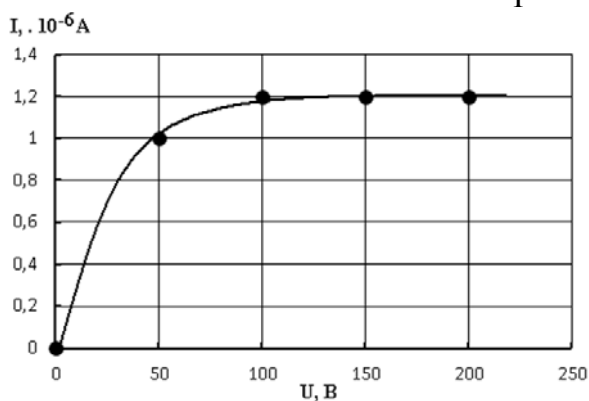


Рис. 3. Геометрия сигнальных пластин



(а)

(б)

Рис.4. Зависимость тока в цепи электрода сигнальной пластины от потенциала смещения на управляющем электроде 6 (а) и визуализация электронного луча на экране (б)

Можно видеть, что при потенциале смещении более 100 В ток электронного пучка полностью замыкается на электрическую цепь сигнальных пластин. По расчетной формуле(8) потенциал смещения равен 40 В. Полученная разница в потенциалах смещения объясняется наличием пространственного распределения электронного пучка, в отличие от идеальной модели.

## Литература

1. Jin-Woo Han, Jae Sub Oh and M. Meyyappan Vacuum nanoelectronics: Back to the future?—Gate insulated nanoscale vacuum channel transistor // APPLIED PHYSICS LETTERS 100, 213505 (2012).
2. Siwapon Srisonphan, Yun Suk Jung<sup>1</sup>, Hong Koo Kim Metal–oxide–semiconductor field-effect transistor with a vacuum channel Nature Nanotechnology Volume: 7, Pages: 504–508 Year published: (2012) DOI: 10.1038/nnano.2012.107
3. Leitenstorfer, A. et al. Femtosecond high-field transport in compound semiconductors. Phys. Rev. B 61, 16642–16652 (2000).

### DEVELOPMENT OF THE CONCEPT OF EMISSION TRANSISTOR

H. Tekuev<sup>1</sup>, S. Sh. Rehviashvili<sup>1,2</sup>, D.S. Gaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

<sup>2</sup>Institute of Applied Mathematics and Automation, Nalchik

*The paper discusses the physical basis of the emission of the transistor. An expression to evaluate the cut-off voltage and an experimental simulation of emission transistor.*

*Keywords: vacuum electronics, vacuum transistor-transistor rapidly.*

**СЕКЦИЯ 4**  
**ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ**  
**ПОДДЕРЖКИ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**



## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ПОЛЕВОГО ТРАНЗИСТОРА В САПР SILVACO TCAD

Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Для моделирования прозрачного тонкопленочного полевого транзистора (ТТФТ) необходим соответствующий математический аппарат, позволяющий рассчитать параметры проектируемой структуры. Первый теоретический анализ характеристик тонкопленочных транзисторов был опубликован еще Борканом и Веймером [1]. Формулы, выведенные более 50-ти лет назад, актуальны до сих пор. Они легли в основу идеальной квадратичной модели тонкопленочного полевого транзистора.

На рисунке 1 показаны две наиболее распространенные из четырех возможных структур ТТФТ. Первая, представленная на рисунке 1 (а), является ступенчатой с нижним расположением затвора, поскольку в ней контакты истока/стока расположены наверху, а затвора - внизу структуры. На рисунке 1 (б) изображена структура с верхним затвором, скомпонованная в одной плоскости (копланарная). Здесь исток, сток и затвор размещены на верхней части ТТФТ. Не приведенные на рисунке две структуры ТТФТ – это ступенчатая с верхним расположением затвора и копланарная с нижним расположением затвора.

Если в классическом ТФТ в качестве контактов к истоку, стоку и затвору используются металлы, в случае ТТФТ берутся прозрачные проводящие оксиды, например оксид индия – олова ИТО или цинка – олова ЗТО. Кроме того, если ширина запрещенной зоны в классическом ТФТ достаточно мала и полупроводник непрозрачен, то в ТТФТ используют прозрачный широкозонный полупроводник с большой диэлектрической постоянной.

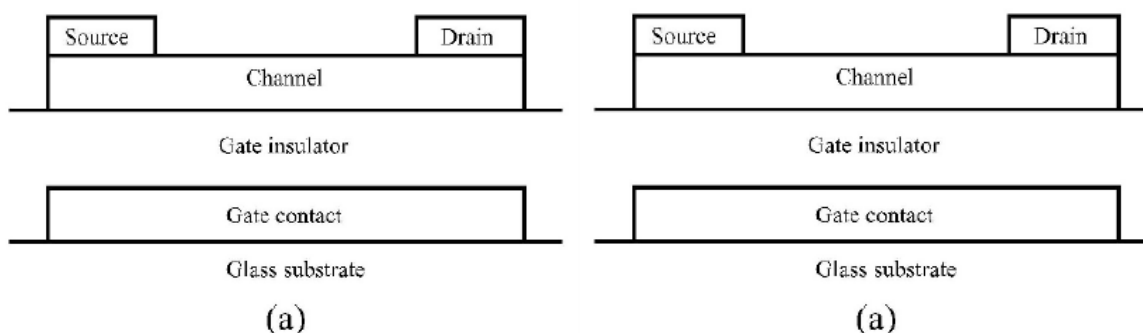


Рис. 1. Два основных варианта конфигурации ТТФТ(а) ступенчатая структура с нижним расположением затвора; (б) копланарная структура с верхним расположением затвора

Одним из методов моделирования характеристик TFT является моделирование с использованием САПР Silvaco TCAD 2010. Ранее были предложены разработки технологии изготовления двумерной модели транзистора и построены вольт-амперные характеристики по разработанной модели (рисунок 2).

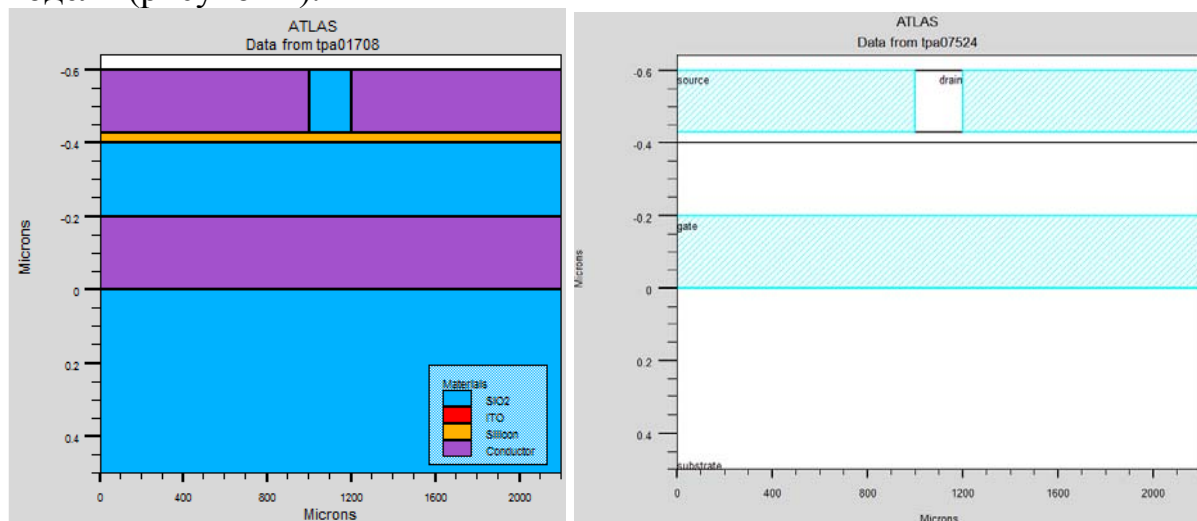


Рис. 2. Созданная в САПР TCAD схема TFT  
а) материалы слоев TFT, б) границы областей TFT

Целями данного этапа исследований моделей TFT были предложены:

- а) разработка трехмерной модели транзистора,
- б) построение семейства выходных характеристик

Для разработки 3D – модели был взят код транзистора, показанного на рис. 2 [2].

Первым этапом задавалась команда на обработку модели в редакторе топологий *atlas*.

```
go atlas
```

Далее вводилось условие построения сетки в трехмерном режиме.

```
mesh three.d
```

Следующим этапом были заданы геометрические размеры областей проектируемого тонкопленочного транзистора.

а) по оси X:

```
x.mesh l=0.0          spacing=100
x.mesh l=1000.0       spacing=10
x.mesh l=1200.0       spacing=10
x.mesh l=2200.0       spacing=100
```

б) по оси Y:

```
y.mesh l=-0.6         spacing=0.1
y.mesh l=-0.45        spacing=0.01
y.mesh l=-0.35        spacing=0.01
y.mesh l=-0.2         spacing=0.1
y.mesh l=0.0          spacing=0.1
y.mesh l=0.5          spacing=0.5
```



в) по оси Z:

```
z.mesh l=0 spacing=100
z.mesh l=500 spacing=100
```

После задания параметров сетки выделенным областям были назначены материалы, их параметры и контакты:

```
region num=1 y.min=-0.6 y.max=1 oxide
region num=2 y.max=0 material=ITO
region num=3 y.max=-0.2 oxide
region num=4 y.max=-0.4 silicon
region num=5 y.max=-0.43 material=ITO
region num=6 y.max=-0.43 x.min=1000 x.max=1200 oxide
electrode num=1 y.min=-0.2 y.max=-0.0 name=gate
electrode num=2 y.max=-0.43 x.min=0 x.max=1000
name=source
electrode num=3 y.max=-0.43 x.min=1200 x.max=2200
name=drain
electrode num=4 y.min=0 y.max=0.5 substrate
name=substrate
doping uniform concentration=1e16 n.type y.min=-0.43
y.max=-0.4
```

Команда на построение трехмерного изображения искомого транзистора `tonyplot3d` позволила получить многослойное изображение, представленное на рис. 3 (в разрезе структура, собранная из областей, показанных на рис. 3, полностью повторяет рис. 2).

Следующим этапом задавались настройки графиков выходных характеристик:

```
method newton
solve init
solve prev vdrain=0.1
solve prev vdrain=0.2
solve prev vdrain=0.5
solve vdrain=1 vfinal=10 vstep=1 name=drain
# select to store total electric field and save a
file
output e.field
save outf=vds.str
```

Устанавливались начальные приближения и рассчитывались при нулевом смещении

```
solve init
solve vdrain=0.01
solve vdrain=0.02
solve vdrain=0.1
```

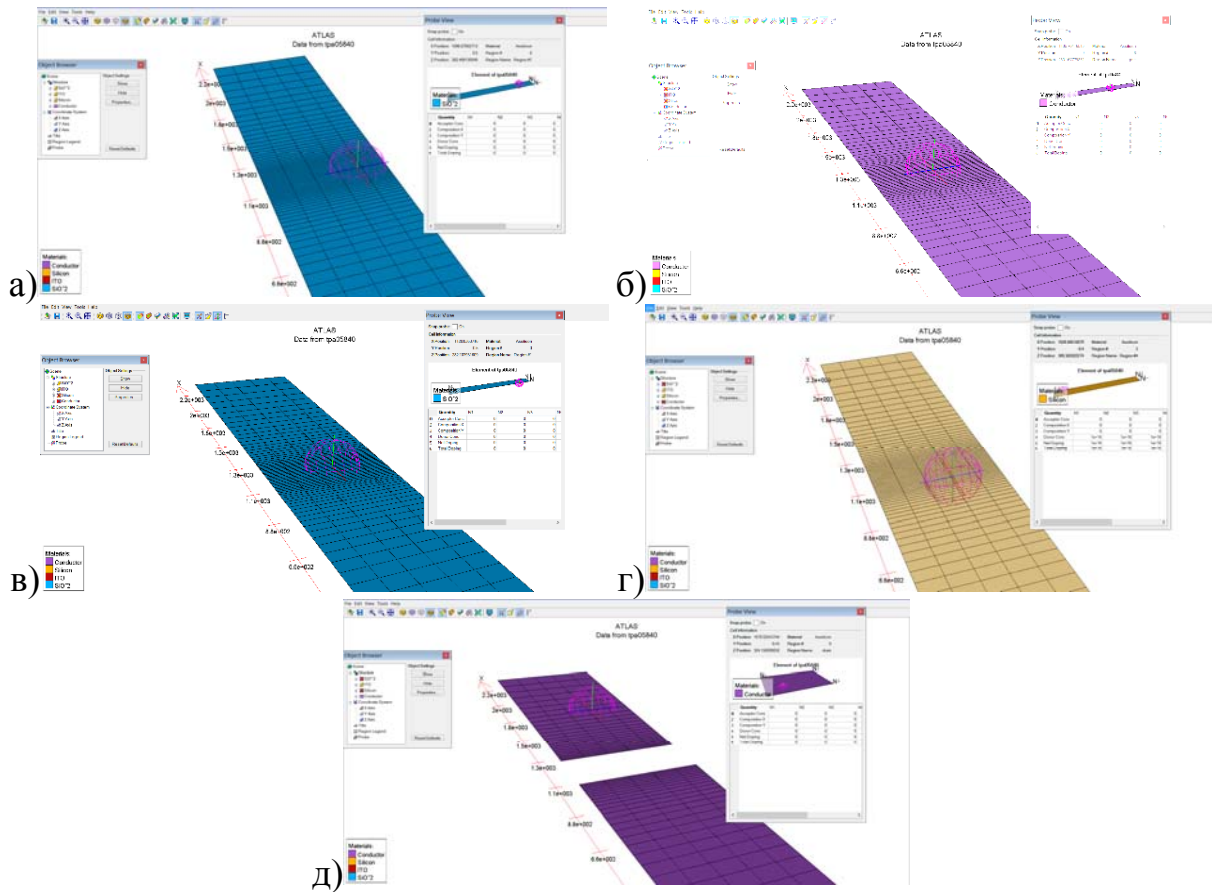


Рис. 3. Послойное представление TFT при трехмерном моделировании: а) стеклянная подложка, б) проводящий затвор, в) подзатворный диэлектрик, г) канал из материала, параметры которого соответствуют кремнию, д) исток и сток

Выходные характеристики при разных значениях напряжений на затворе ( $V_{gs} = 1, 1.5, 2$  и  $2.5$  В) сохранялись в файл и выгружались в графопостроитель TonyPlot (рис. 4).

```

solve vgate=1.0 outf=solve_vgate1
solve vgate=1.5 outf=solve_vgate2
solve vgate=2.0 outf=solve_vgate3
solve vgate=2.5 outf=solve_vgate4
load infile=solve_vgate1
log outf=TFT11.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate2
log outf=TFT21.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate3
log outf= TFT31.log
solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
load infile=solve_vgate4
log outf= TFT41.log

```

```

solve name=drain vdrain=0 vfinal=2.0 vstep=0.1
tonyplot -overlay TFT11.log TFT21.log TFT31.log TFT41.log
quit

```

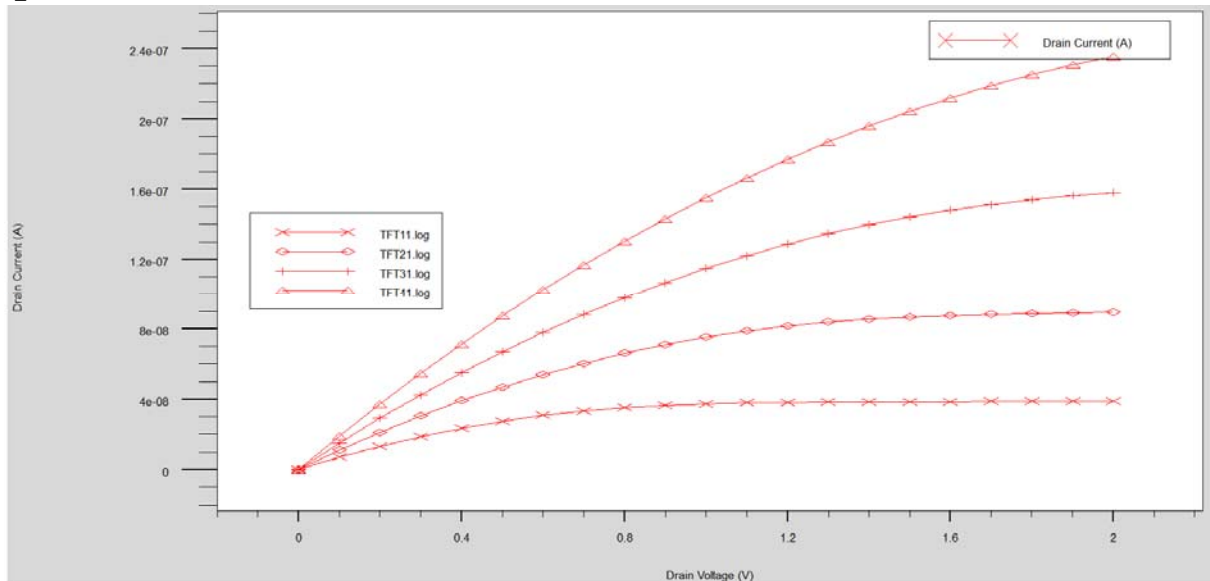


Рис. 4. Семейство выходных характеристик ТТФТ, построенное при напряжениях на затворе  $V_{gs} = 1, 1.5, 2$  и  $2.5$  В

Выводы: трехмерное моделирование учитывает эффекты растекания тока не только в направлении оси  $X$ , но и оси  $Y$ , что должно повышать точность моделирования электрических характеристик прибора, поскольку реальные приборы представляют собой трехмерные объекты. Это достигается введением дополнительных слоев по оси  $Y$ , однако обратной стороной точности является пропорционально количеству слоев возросшие трудоемкость и время расчетов.

Работа выполнена по проекту № 280 и заданию № 3.574.2014/К на выполнение НИР в рамках проектной части ГЗ в сфере научной деятельности.

### Литература

1. Н. Borkan and P. K. Weimer, "An Analysis of the Characteristics of Insulated-Gate Thin-Film Transistors," RCA Rev. 24, 153 (1963).
2. Моделирование тонкопленочного полевого транзистора с нижним затвором в САПР TCAD / С. И. Рембеза, Е. Ю. Плотникова, А. В. Арсентьев, А. А. Винокуров // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы VI междунар. науч.-техн. конф. — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014. - С. 384—388.

SIMULATION OF OPTICALLY TRANSPARENT THIN-FILM FIELD EFFECT TRANSISTOR IN SILVACO TCAD

Plotnikova E.Yu., Arsentiev A.V.

Voronezh State Technical University

*The article describes 3D-modeling of TTFT structure and technology of simulation output characteristics of TFTs. There is a detailed analysis of a 3D-structure code and the conditions of model building. An article shows an approach that can be used to construct a family dependency of the drain current of drain-source voltage at different gate voltages.*

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ  
ПРОФИЛЕЙ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕФЛЕКСОВ

Бжихатлов К. Ч.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Разработан программный модуль построения профилей дифракционных рефлексов для последующего расчета динамических характеристик поверхности монокристаллов. Описаны основные алгоритмы его работы и измерены параметры дифракционного профиля для образца Си-4 ат.% Mn(100).*

Дифракция медленных электронов (ДМЭ) является одним из основных методов анализа структуры поверхности, который благодаря малой глубине проникновения электронов широко применяется для качественного анализа периодической структуры внешних атомных слоев. Кроме того, достижения в области теории дифракции сделали возможным на количественном уровне описать многие поверхностные процессы и объяснить взаимосвязь между ними. В частности, измерение зависимости интенсивности рефлекса от температуры позволяет определять такие динамические параметры поверхности, как температура Дебая и среднеквадратичные смещения, а анализ профиля распределения интенсивности дифракционного рефлекса позволяет получать информацию о морфологии поверхности (ступеньки, искажения решетки, межфазные границы и др.) [1, 2].

С точки зрения применения в микроэлектронике знание динамики поверхности перспективно для разработки принципиально новых приборов и систем, основанных на использовании упругих свойств поверхностного слоя, что явилось основой такого направления техники, как акустоэлектроника. Кроме того, динамические характеристики поверхности имеют большое значение для технологии создания тонких слоев, а также задач металлургии и материаловедения, связанных с механической прочностью, износом и старением материала. Так, например, температура Дебая является одним из важных параметров в описании теплоемкости вещества.

В результате для анализа динамических свойств поверхности необходимо провести измерения параметров дифракционных рефлексов, но современные программы, предназначенные для решения данной задачи, привязаны к конкретной модели спектрометра и отсутствуют в открытом доступе. Для автоматизации процесса измерения параметров и построения профилей дифракционных пиков разработан программный комплекс.

Обычно для измерения профилей отдельных максимумов ДМЭ-картины, наблюдаемые на экране коллекторе дифрактометра, регистрируют в цифровом виде. Затем двумерные ДМЭ-изображения с помощью специального программного обеспечения предварительно подготавливают:

проводят обрезку, сглаживание и перевод в монохромную цветовую гамму (в оттенки серого). Степень размытия зависит от зернистости рисунка, и подбирается так, чтобы на изображении рефлекса не было явно заметной сетки. Важным требованием является то, что параметры обработки изображений должны совпадать для всех рефлексов. Эти операции можно провести в большинстве графических редакторов. Затем в специализированной программе полученное изображение переводят в 3D-модель или двумерную матрицу интенсивностей. Уже по полученным данным можно удобно измерять интенсивность пика, уровень фона под пиком, ширину и форму дифракционного рефлекса.

В разработанной программе применяется похожая методика – измеряется яркость каждой точки ДМЭ изображения в указанной области (на основе данных о цвете) и строится профиль рефлекса. Интенсивность считается по формуле:

$$I = R_{\text{chanal}} + G_{\text{chanal}} + B_{\text{chanal}}, \quad (1)$$

где  $R_{\text{chanal}}$ ,  $G_{\text{chanal}}$  и  $B_{\text{chanal}}$  – уровни красного, зеленого и синего цветовых каналов в данной точке изображения. Большинство изображений кодирует уровни в виде целых чисел от 0 до 255, из чего видно, что уровень интенсивности находится в диапазоне от 0 до 765. Возможны и более точное определение уровня интенсивности, при использовании специальных форматов хранения изображений.

Для построения профиля рефлекса в первую очередь необходимо загрузить изображение с дифракционной картиной. После загрузки изображения программа выводит его в отдельное окно, на котором так же обозначена линия, вдоль которой будет строиться профиль. Изменить направление линии можно с помощью щелчка мышью (программа отслеживает нажатия левой кнопки мыши на изображении). В результате происходит построение профиля рефлекса: программа измеряет интенсивность всех точек изображения на протяжении указанной линии (заданной парой точек с координатами  $mx_1$ ,  $my_1$  и  $mx_2$ ,  $my_2$ ). Одновременно происходит сглаживание профиля по трем точкам и суммирование интенсивностей для расчета площади пика. После чего программа рассчитывает параметры пика: максимальную и минимальную интенсивности на профиле, интенсивности рефлекса и уровень полувысоты пика. Блок-схема данного алгоритма приведена на рис. 1.

В этом же блоке программного модуля происходит расчет ширины пика на его полувысоте, для чего профиль рефлекса изучается с обеих сторон с целью нахождения точек с интенсивностью, равной половине максимальной интенсивности на профиле. Расстояние между этими точками и является шириной пика. На рисунке 2 изображен алгоритм расчета ширины пика на его полувысоте.

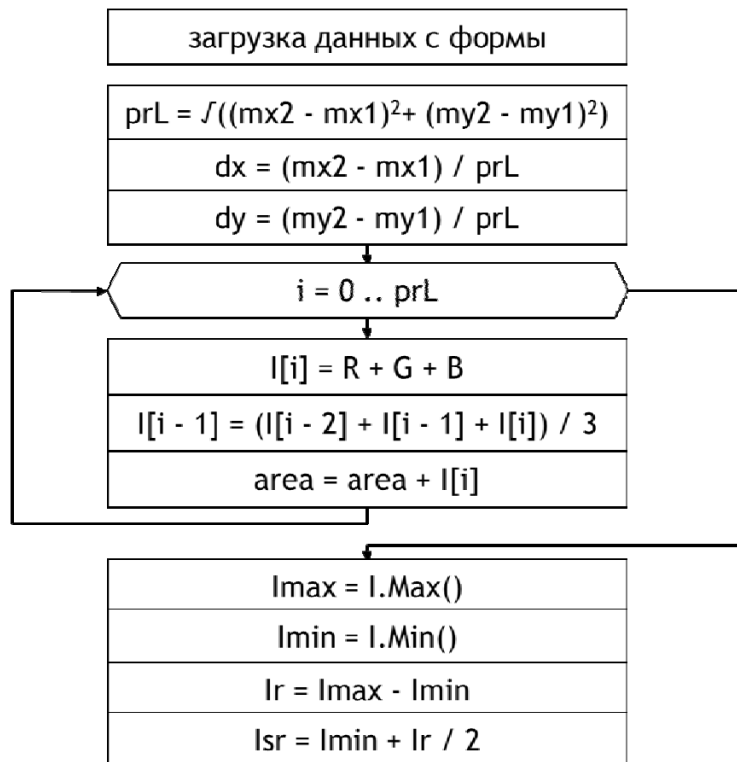


Рис. 1. Блок схема алгоритма построения профиля дифракционного рефлекса и измерения его параметров

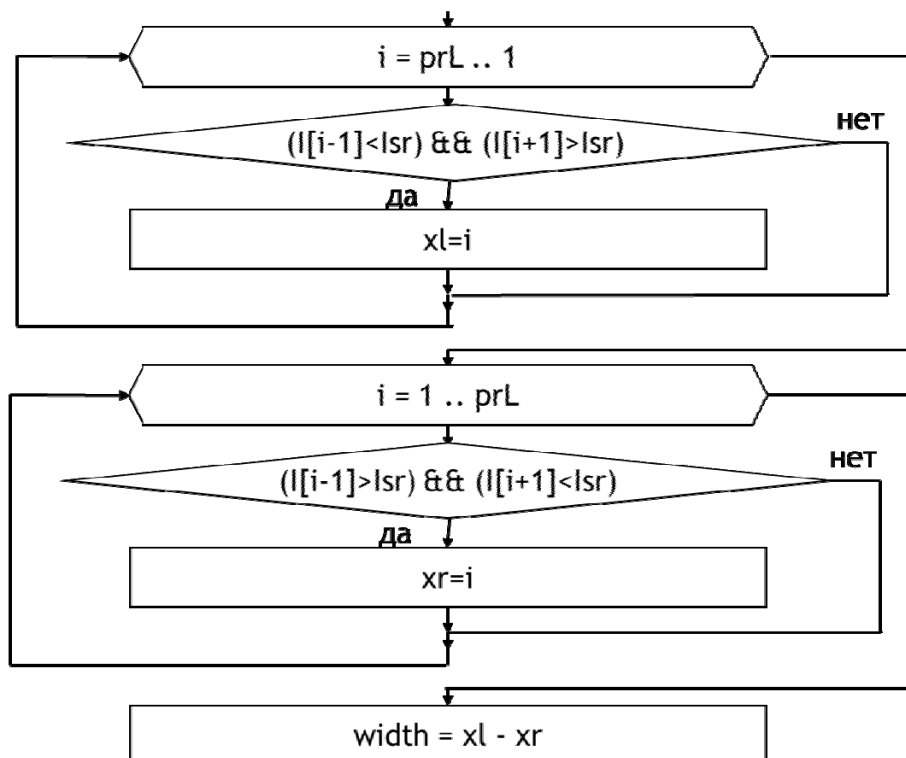


Рис. 2. Блок схема алгоритма расчета ширины пика на его полувысоте

Кроме того, программа производит расчет параметров дифракционной картины в целом. Для этого все точки на изображении дифракционного рефлекса переводятся в интенсивности. Во вложенном цикле определяются точки с максимальной и минимальной интенсивностью и их координаты, после чего проводится расчет интенсивности рефлекса как  $I_{\max} - I_{\min}$ . На рис. 3 показан алгоритм измерения интенсивности рефлекса.

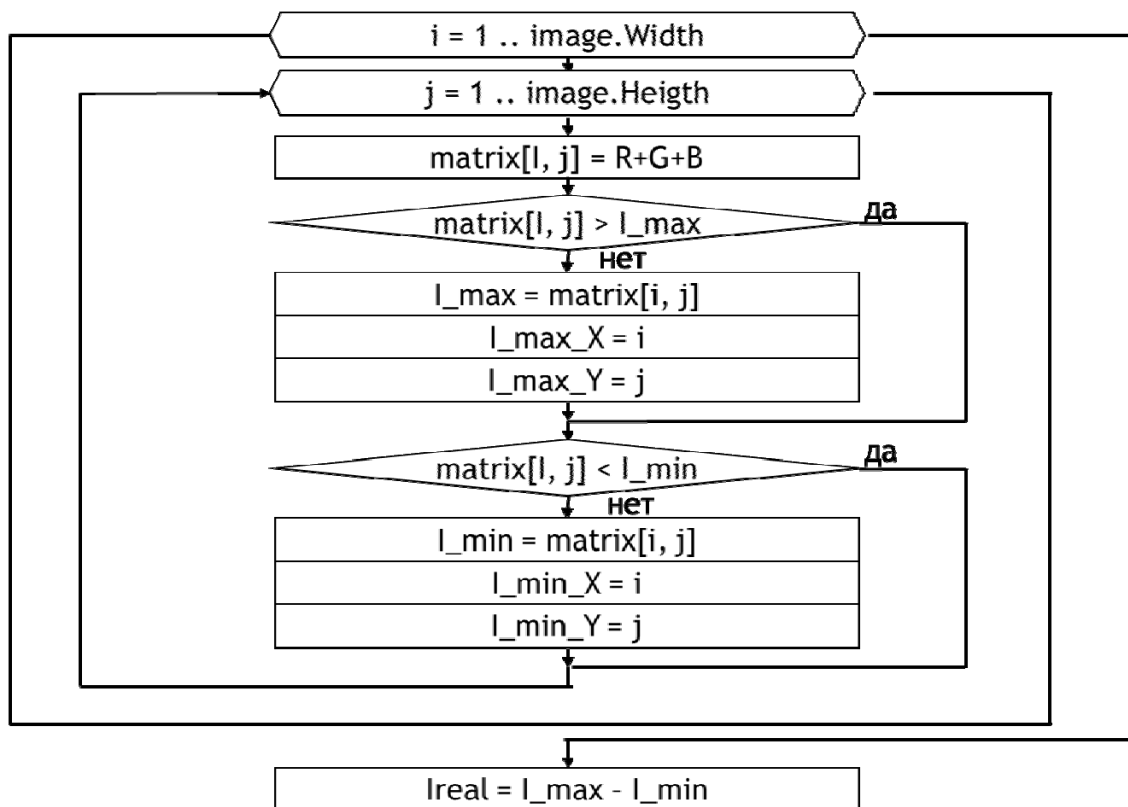


Рис. 3. Блок схема алгоритма определения максимума на всей дифракционной картине

После разработки программного модуля он использовался для анализа дифракционного рефлекса с поверхности образца *Cu-4 ат.% Mn (100)*. Дифракционная картина записана при температуре 340 К. Полученный рефлекс был загружен в программный модуль, после чего был построен его профиль. Внешний вид профиля дифракционного рефлекса с поверхности образца *Cu-4 ат.% Mn (100)* приведен на рис. 4, а измеренные программой параметры рефлекса в таблице 1.

По форме профиля рефлекса можно судить о степени шероховатости, наличии и размерах террас и ступенек на поверхности (с помощью метода анализа дифракционных профилей SPA LEED (Spot Profile Analysis Low-Energy Electron Diffraction) [3].



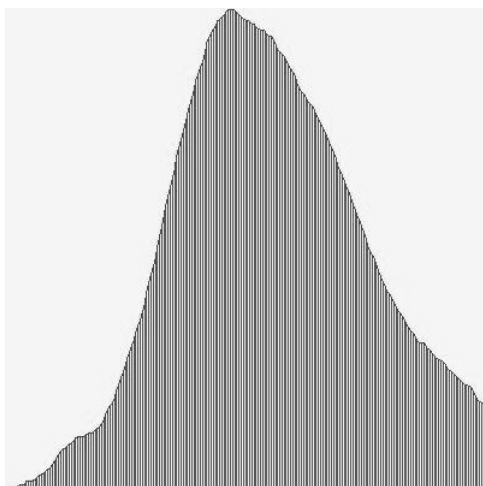


Рис. 4. Изображение профиля дифракционного рефлекса для образца Cu-4 ат.% Mn(100)

Таблица 1. Параметры профиля дифракционного рефлекса

Параметр	Значение, отн. ед.
интенсивность	438
уровень фона	176
площадь пика	90308
ширина на полувысоте	100
общая ширина пика	240
максимум интенсивности (на всем изображении)	494
уровень фона (на всем изображении)	124

### Литература

1. Аммер Х., Тайхерт Х. Характеристика морфологии поверхности с помощью анализа профиля интенсивности рефлексов ДМЭ // Поверхность. Физ. Хим. Мех.- 1987. - № 10. - С. 20-26.
2. Васильев М. А., Блащук А. Г., Макеева И. Н., Грищенко О. Р. Распределение атомных динамических характеристик в поверхностных слоях монокристаллов  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$  (110), (100), (111) // Металлофиз. и нов. технол. – 2001. – Т. 23. - № 9. - С. 1185.
3. Lizzit S., Baraldi A., Grütter Ch., Bilgram J.H., Hofmann Ph. The surface phase transition and low-temperature phase of  $\alpha\text{-Ga}(010)$  studied by SPA-LEED // Surface Science. – 2009. - V. 603. - № 21. - P. 3222-3226.

### PROGRAM FOR PROFILING DIFFRACTION REFLECTIONS

Bzhikhatlov K.Ch.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*A program to build profiles of the diffraction spots for the subsequent calculation of dynamic characteristics of single crystal surfaces was developed. The basic algorithms of its work and the measured parameters of the diffraction profile of the Cu-4 at.% Mn (100) monocrystalline sample provides in article.*

МИКРОПРОЦЕССОРНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ  
ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Нгуен Куок Уи, Балабан И.Г.

Южно-Российский государственный политехнический университет,  
Новочеркасск

*В статье изложены принципы построения устройства контроля параметров электроэнергетических объектов, имеющих большую ёмкость относительно земли. Особую проблему вызывает наличие тока абсорбции, который может протекать длительное время и препятствовать быстрому измерению сопротивления изоляции. Для повышения быстродействия устройства, при наличии токов абсорбции, предлагается использовать экстраполяцию, то есть вычислять оценку (прогноз) установившегося значения тока, используя математическую модель тока абсорбции в виде степенной функции, не ожидаясь окончания абсорбционного тока.*

Одним из основных параметров ЭО, от которых зависит безопасность, бесперебойность и надежность работы ЭО, является эквивалентное сопротивление изоляции  $R_{из}$  [1, 2]. Авторами предложен быстродействующий метод измерения сопротивления изоляции и емкости ЭО, находящихся под рабочим напряжением, учитывающий влияние токов абсорбции. Предложенный метод позволяет уменьшить погрешность измерения при сохранении высокого быстродействия при наличии в контролируемой сети больших емкостей.

Основные особенности предложенного метода заключаются в следующем.

- Воздействие на ЭО измерительного напряжения чередующейся полярности, то есть цикл измерения состоит из двух полуциклов.
- В каждом полуцикле заряд емкостей ЭО осуществляется постоянным током неизменного значения до величины заданного значения напряжения  $U_1$  и  $U_2$ .
- Вычисление эквивалентной емкости ЭО относительно земли в первом полуцикле.
- Применение экстраполяции, то есть вычисление оценки (прогноза) установившегося значения тока не дожидаясь окончания тока абсорбции.
- Экстраполяция проводится как в первом полуцикле, вычисляется значение  $i_{1уст}$ , так и во втором полуцикле, вычисляется значение  $i_{2уст}$ . Затем сопротивление изоляции вычисляется по формуле:

$$R_{из} = \frac{U_1 - U_2}{i_{1уст} - i_{2уст}}. \quad (1)$$

За счет чередования полярности измерительного напряжения устраняется влияние постоянной составляющей помехи. Переменная составляющая помехи устраняется за счет применения фильтрации.

Функциональная схема предложенного устройства приведена на рисунке 1.

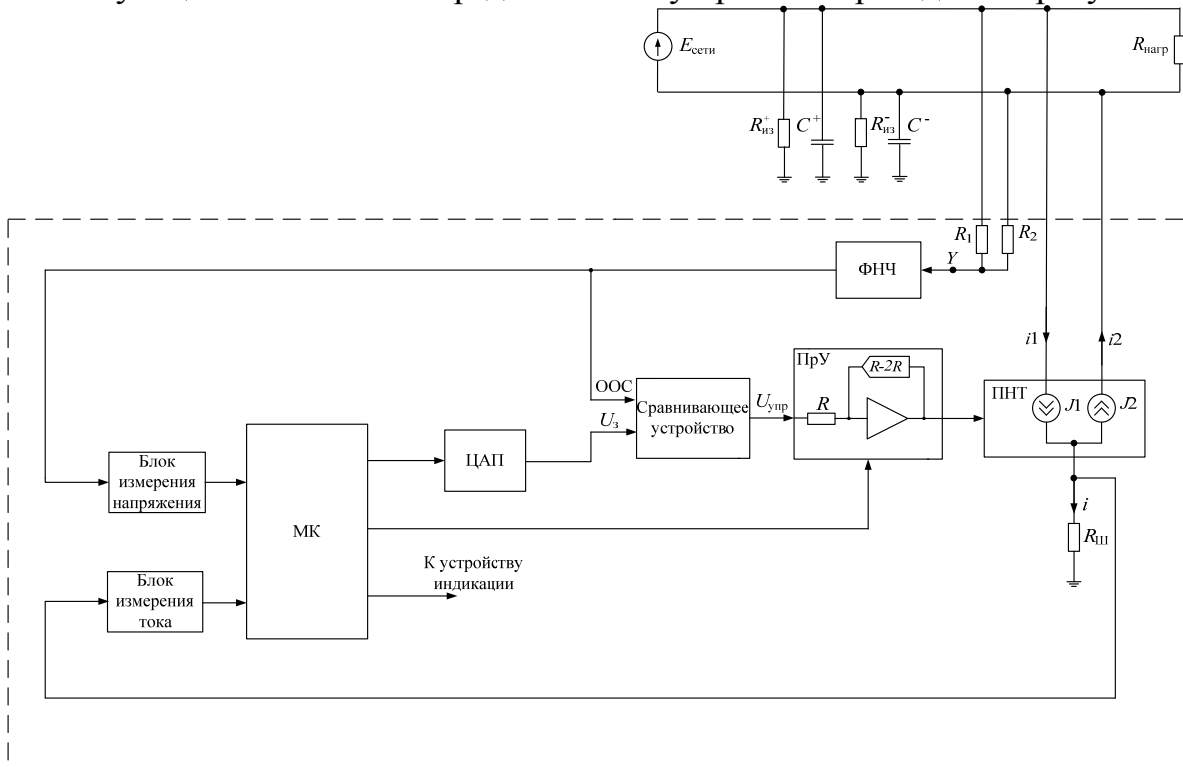


Рис. 1. Функциональная схема устройства

Подробное описание работы устройства приведено в [3]. Важной особенностью устройства является использование преобразователя напряжение-ток (ПНТ) для воздействия на контролируемый ЭО. Ёмкости полюсов (фаз) сети заряжаются током до заданного значения напряжения. Поддержание заданного значения измерительного напряжения осуществляется с помощью замкнутого контура системы автоматического регулирования.

Существенным отличием предлагаемого устройства от известных аналогов является новый способ экстраполяции тока абсорбции. Для осуществления экстраполяции необходимо знать аналитическое выражение для изменяющегося во времени тока абсорбции. Авторами были проведены многочисленные эксперименты с целью определения функциональной зависимости тока абсорбции от времени. В качестве объектов исследования использовались конденсаторы с различным материалом диэлектрика и электрические кабели. Результаты показали, что использование математической модели изменения тока абсорбции в виде степенной функции позволило эффективно производить экстраполяцию [4]. Для её осуществления была получена формула, позволяющая по трем значениям тока абсорбции, измеренным в определенные моменты времени, вычислить оценку (прогноз) установившегося значения тока  $i_{уст}$  [5]. Экстраполяция прово-

дится как в первом полупериоде, вычисляется значение  $i_{1уст}$ , так и во втором полупериоде, вычисляется значение  $i_{2уст}$ . Затем, зная  $U_1$  и  $U_2$ , сопротивление изоляции контролируемого ЭО вычисляется по формуле (1).

Разработанное устройство имеет следующие характеристики. Диапазон изменения сопротивления изоляции 0 - 5 МОм, ёмкости – 0 - 300 мкФ, погрешность измерений не более 10 %, время измерения не превышает 21 с.

### Литература

1. Лачин В.И, Соломенцев К.Ю. Методы и устройства контроля состояния электроэнергетических объектов с дискретно-распределенными параметрами: монография - В.И. Лачин, К.Ю. Соломенцев; Юж.-гос. техн. ун-т (НПИ) - Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ), 2012. – 342 с.
2. Иванов Е.А., Кузнецов С.Е. Методы контроля изоляции судовых электро-энергетических систем. Учебное пособие. – СПб.: Элмор, 1999. – 80 с.
3. Lachin V.I., Solomentcev K.Iu., Nguyen Q.U., Yufanova A.L., Balaban I.G. The high-speed device of measurement parameters electropower objects // Control and Communications (SIBCON), 2015 International Siberian Conference on. – IEEE, 2015.
4. Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Нгуен К.У., Балабан И.Г. Сравнительный анализ математических моделей аппроксимации тока абсорбции // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2015. - № 2.
5. Лачин В.И, Соломенцев К.Ю, Нгуен К.У. Влияние тока абсорбции на процесс измерения сопротивления изоляции // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2013. - № 6. - С. 32-35.

### MICROPROCESSOR SYSTEM OF MONITORING PARAMETERS ELECTROPOWER OBJECTS

Lachin V.I., Solomentcev K.Iu., Nguyen Q.U., Balaban I.G.

The Platov South-Russia State Polytechnic University, Novochechassk

*The article describes the principles for developing devices that monitoring parameters electropower objects with large capacitance to the ground. In addition, much attention is given to the influence of the current absorption on the measurement process. This current may flow for a long time and thus prevent rapid measurement. To accomplish this are invited to use the extrapolation, that is, calculate estimate (prediction) of steady-state value of current by the three measured current at certain times without waiting for the completion of the transient of current absorption decrease. The article shows that for the implementation of extrapolation necessary to use the mathematical model of the current absorption as a power function.*

## МОДЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕТОДИОДА В ПРОГРАММНОМ ПАКЕТЕ SILVACO TCAD

Патрашану Л.А., Зыков Д.Д.

Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, Томск

*В данной статье рассмотрена структура и принцип работы органического светодиода. Структура рассмотренного устройства состоит из одного слоя полимера, заключенного между электродами. Также в данной статье рассмотрены материалы для создания самого устройства. Рассматривается программный пакет Silvaco TCAD, для дальнейшего моделирования в нем органического светодиода.*

В настоящее время на мировом рынке активно развивается направление твердотельных источников света, которые благодаря ряду преимуществ уверенно вытесняют традиционные источники света. К твердотельным источникам света относят два вида светоизлучающих диодов: органические и неорганические, соответственно.

Органический светодиод (англ. Organic Light-Emitting Diode (OLED) — органический светоизлучающий диод) — полупроводниковый прибор, изготовленный из органических соединений, который эффективно излучает свет, если пропустить через него электрический ток.

Принцип действия и механизм излучения органического светодиода аналогичны принципу действия и механизму излучения других типов светодиодов. На рисунке 1 показан пример структуры.

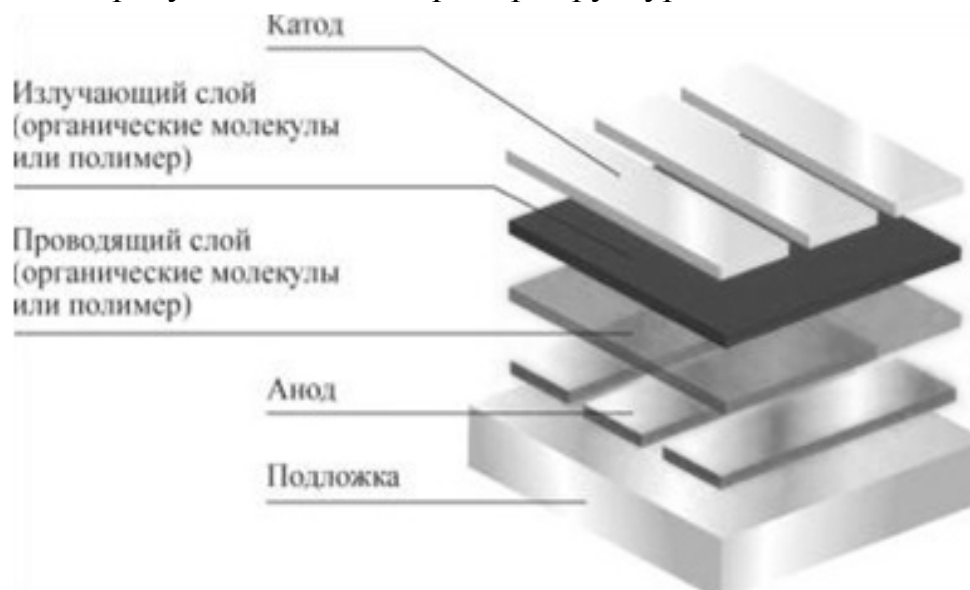


Рис. 1. Пример структуры органического светодиода

Для создания органических светодиодов используются тонкопленочные многослойные структуры, состоящие из слоев нескольких полимеров. При подаче на анод положительного относительно катода напряжения, поток электронов протекает через прибор от катода к аноду. Таким образом катод отдает электроны в эмиссионный слой, а анод забирает электроны из проводящего слоя, или другими словами анод отдает дырки в проводящий слой. Эмиссионный слой получает отрицательный заряд, а проводящий слой положительный. Под действием электростатических сил электроны и дырки движутся навстречу друг к другу и при встрече рекомбинируют. Это происходит ближе к эмиссионному слою, потому что в органических полупроводниках дырки обладают большей подвижностью, чем электроны. При рекомбинации происходит понижение энергии электрона, которое сопровождается испусканием (эмиссией) электромагнитного излучения в области видимого света. Поэтому слой и называется эмиссионным [1].

В данной работе были исследованы материалы для моделирования органического светодиода. В качестве материала анода обычно используется оксид индия, легированный оловом (ITO), в качестве катода — металлы, такие, как алюминий и кальций, а в качестве светоизлучающих материалов — низкомолекулярные органические вещества и полимеры.

В разрабатываемом проекте рассматривается светодиод с одним органическим слоем. Этот слой представляет собой органический материал MEH-PPV. MEH-PPV довольно популярный материал для построения структуры OLED. Этот полимер был выбран для данной структуры, потому что он практичен в изготовлении OLED из-за его растворимости в обычных органических растворителях, в сочетании с низким рабочим напряжением для излучения света и относительно высокой эффективностью преобразования [2].

Основное применение технология OLED находит при создании устройств отображения информации (дисплеев). Предполагается, что производство таких дисплеев будет гораздо дешевле, нежели производство жидкокристаллических дисплеев.

Одно из важнейших применений – создание цветных дисплеев.

По типу матрицы OLED-дисплеи разделяются на пассивноматричные (PMOLED), элементы изображения которых формируются в точках пересечения перпендикулярных друг другу анодных и катодных полос, а управление осуществляется внешней схемой, и активноматричные (AMOLED), управление которыми осуществляют тонкопленочные полевые транзисторы, формируемые в виде матрицы, располагаемой под анодной пленкой.

Существуют три варианта реализации цветных OLED дисплеев. В первом варианте в каждом элементе экрана используются три отдельных цветных эмиттера, т. е. три органических материала излучают свет базовых цветов – красный, зеленый и синий. Во втором варианте схемы используют

ся три одинаковых белых эмиттера, излучающих через цветные фильтры. В третьем варианте применяются голубые эмиттеры и специально подобранные люминесцентные материалы для преобразования коротковолнового голубого излучения в более длинноволновое — зеленое и красное [3].

Главная проблема для OLED – время непрерывной работы должно быть более 15 тыс. часов. Одна проблема, которая в настоящее время препятствует широкому распространению этой технологии, состоит в том, что «красный» OLED и «зелёный» OLED могут непрерывно работать на десятки тысяч часов дольше, чем «синий» OLED. Это визуально искажает изображение, причем время качественного показа неприемлемо для коммерчески жизнеспособного устройства [4].

Для дальнейшего моделирования органического светодиода будут использоваться другие известные полимеры, такие как полифлуорен (PFO) и полистиролсульфонат (PEDOT: PSS В данном случае PFO будет являться светоизлучающим полимером, а PEDOT: PSS инжекционным.

Основное применение технология OLED находит при создании устройств отображения информации (дисплеев).

Одной из целей проекта является ознакомление с программным пакетом Silvaco TCAD. В описываемом программном продукте Silvaco TCAD есть несколько платформ, одна из которых является платформа Atlas. Платформа Atlas предоставляет возможности для двухмерного и трехмерного конструктивного моделирования полупроводниковых приборов. Платформа Atlas предназначена для работы с интерактивными инструментами, такими как DeckBuild, который работает в интерактивной среде выполнения программы, TonyPlot, который служит для анализа и построения графики.

Платформа Atlas представляет собой симулятор, основанный на физических принципах работы устройств. Симуляторы, основанные на физике работы устройств, производят расчет электрических характеристик, связанных с заданной физической структурой и степенью смещения. Следующий пример демонстрирует моделирование органического светодиода с одним органическим слоем в Silvaco TCAD.

Файл начинается с набора команд, которые определяют переменные, которым присваивается толщина слоев в синтаксис Atlas. Далее следует определение структуры OLED, таких как сетки, расположения электродов и легирование. Три слоя устройства состоят из МЕН-PPV полимерной пленки, зажатой между индий-олово-оксид (ITO) с покрытием стеклянной подложки и металла. ITO является анодом, а катод является металл Ca-Al. В TONYPLOT происходит построение желаемых выходных характеристик, данный выходные характеристики задаются в программе [5]. На рисунке 2 показаны несколько полученных выходных характеристик, таких как люминесцентная мощность органического светодиода (слева) и зависимость плотности тока от электрического поля (справа).

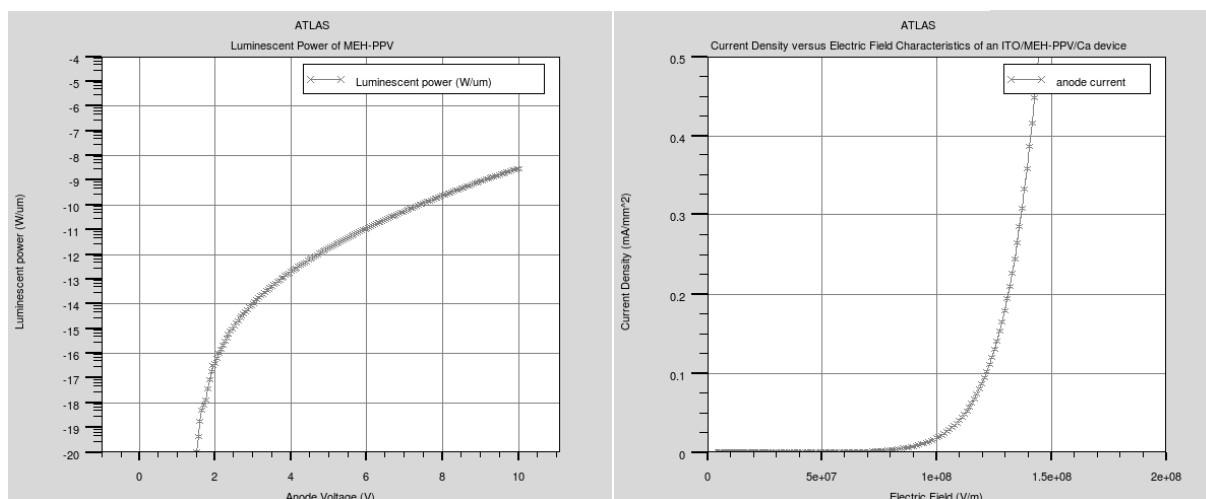


Рис. 2. Выходные характеристики светодиода с одним органическим слоем

Таким образом, моделируя устройства в программном пакете, можно прогнозировать результаты выходных характеристик реального объекта, что упрощает его реализацию и уменьшает денежные затраты на его создание и проведение экспериментов.

### Литература

1. Органический светодиод. [Электронный ресурс]. - режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Органический\\_светодиод](https://ru.wikipedia.org/wiki/Органический_светодиод) (дата обращения: 10.02.2015)
2. MEH-PPV. [Электронный ресурс]. - режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541443?lang=en&region=RU> (дата обращения: 10.02.2015)
3. Органические светодиоды. Перспективы развития. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://elektrik.info/main/news/224-organicheskie-svetodiody-perspektivy-razvitiya.html> (дата обращения: 10.02.2015)
4. Органический светодиод. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.led-mark.ru/about-led/oled.html> (дата обращения: 15.02.2015)
5. Silvaco. [Электронный ресурс]. - режим доступа: <http://www.silvaco.com/> (дата обращения: 15.02.2015)

### OLED MODEL IN THE SOFTWARE SILVACO TCAD PACKAGE

L. A. Patrashanu, D. D. Zykov

Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics, Tomsk

*This article describes the structure and operation of the organic light emitting diode. The structure of the device is considered one of the polymer layer enclosed between the electrodes. Also, this article describes the materials to build the device. We consider the software package Silvaco TCAD, for further modeling it OLEDs.*



ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ  
ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА SILVACO TCAD ДЛЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФОТОЛИТОГРАФИИ

Лысенко И.А., Зыков Д.Д.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, Томск

*В данной статье представлены результаты моделирования процесса фотолитографии, а также рассмотрено влияние таких параметров, как температура и время задубливания, а также доза экспонирования на профиль формируемой фоторезистивной маски. Моделирование технологических процессов выполнялось в программном пакете Silvaco TCAD. Актуальность компьютерного приборно-технологического моделирования, или TCAD, обусловлена, в первую очередь, невысокой стоимостью и быстротой создания моделей и может быть полезно технологам, практикующим метод фотолитографии.*

Для двумерного моделирования технологических процессов в программном пакете Silvaco TCAD предназначена специальная платформа Athena, в состав которой входит модуль Optolith для моделирования процесса фотолитографии. Кроме фотолитографии, Athena обеспечивает возможность моделирования других технологических процессов, используемых в полупроводниковой промышленности, таких как ионная имплантация, диффузия, окисление, травление и осаждение. Ее работа основана на физических принципах работы устройств. Моделирование полученной структуры происходит путем решения системы уравнений, описывающих физику и химию процессов, происходящих в полупроводниках.

Фотолитография – это технологический процесс получения определённого рисунка на поверхности материала. В его основе лежат фотохимические явления, которые происходят в нанесенном на подложку слое фоторезиста. Для позитивных фоторезистов – это явление фоторазложения, а для негативных фоторезистов – фотополимеризации. Процесс фотолитографии включает ряд технологических операций: очистку поверхности пластины, нанесение фоторезиста, сушку слоя фоторезиста (подсушивание, для обеспечения контактной печати), совмещение фотошаблона с пластиной и экспонирование рисунка фотошаблона в слое фоторезиста, проявление рисунка, повторное задубливание и удаление фоторезиста.

Сушка проявленных участков слоя фоторезиста обеспечивает изменение в слое фоторезиста его структуры в результате полимеризации. Данный этап не является обязательным шагом, хотя нередко помогает улучшить свойства фоторезиста. В частности, сушка повышает химическую и температурную устойчивость проявленного фоторезиста для последующих эта-

пов, таких как электроосаждение, сухое и жидкостное травление, а также увеличивает адгезию к подложке. Задубливание является второй сушкой и отличается от первой, выполняемой после его нанесения, более высокой температурой. При повышенных температурах происходит пластическая деформация слоя фоторезиста: в зависимости от термопластичности входящей в его состав полимерной основы затягиваются мелкие отверстия, поры, дефекты. При этом происходят термохимические реакции (термолиз) с участием смолы, чувствительного компонента (если он есть), остаточного растворителя и воздуха. Данный процесс нередко сопровождается таким явлением, как оплавление фоторезиста. Однако не смотря на то, что при этом затягиваются небольшие проколы и дефекты, высокая степень оплавления приводит к искажению изображения и нечеткости получаемого рисунка.

С целью рассмотрения влияние температуры и времени проведения задубливания на степень оплавления фоторезиста было проведено моделирование процесса фотолитографии с применением позитивного новолачного фоторезиста. Эксперимент проводился при различных значениях температуры и времени задубливания: 90°, 110°, 130° и 10, 20 минут в печи. Кроме того, в модели были заложены следующие технологические параметры: тип фоторезиста: AZ1350J, толщина: 0,5 мкм, поверхностное натяжение: 2e2 дин/см, энергия активации: 1,85 Дж/ моль, длина волны при экспонировании – h-line, доза экспонирования: 280 мДж/см<sup>2</sup> [1].

Результаты моделирования представлены на рисунке 1.

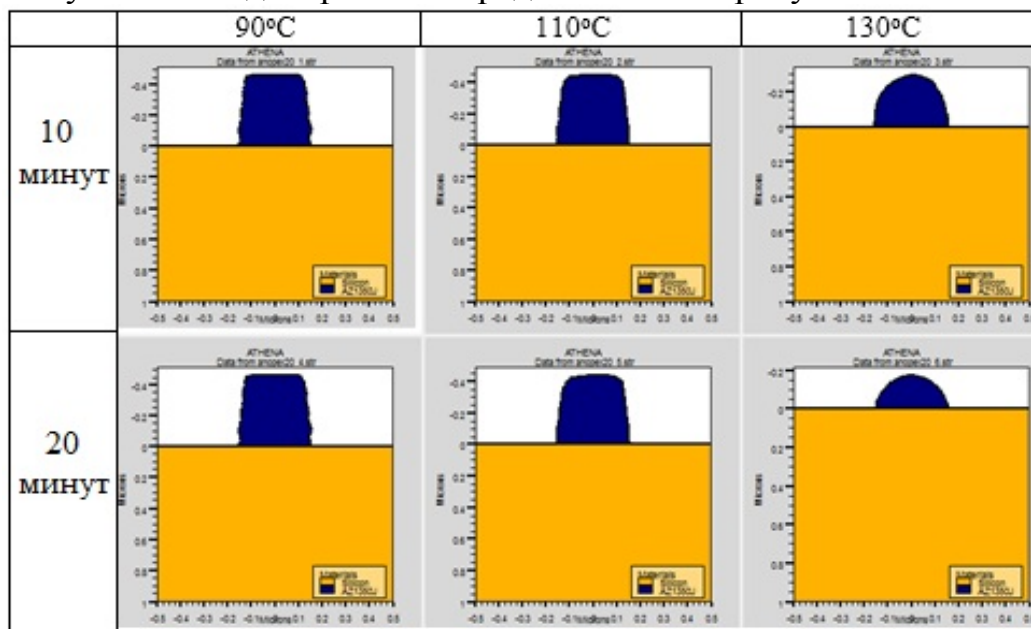


Рис. 1. Изменение профиля фоторезиста при различном времени и температуре задубливания

Расплаванию фоторезиста препятствуют адгезионные силы на поверхности, поверхностное натяжение и внутренние напряжения в резисте. При плавлении или размягчении поверхностное натяжение сокращает площадь резиста до минимума, определяемого разницей коэффициентов

поверхностного натяжения резиста и подложки, силой тяжести и текучестью смолы (пока химические реакции не изменят структуру полимерной смолы). При этом большие участки резиста имеют лучшую стойкость к расплыванию, чем области микронных размеров. Существенное размягчение резиста приводит к тому, что силы поверхностного натяжения скругляют резкие контуры и сглаживают край изображения в соответствии с принципом минимума энергии, а также это приводит уширению участка резистной маски при уменьшении толщины слоя. Также при задубливании происходит частичная потеря веса в пленке AZ-1350J, которая обусловлена уходом летучих соединений [2].

Кроме того, на профиль получаемой фоторезистивной маски влияет доза экспонирования. При недостаточной дозе могут возникнуть проблемы с проявлением фоторезиста, а чрезмерное экспонирование может вызвать повреждения плёнки фоторезиста. В ходе работы с помощью компьютерного моделирования было рассмотрено влияние дозы экспонирования на скорость проявления фоторезиста. Эксперимент был проведен при той же толщине и типе фоторезиста, температуре задубливания  $110^{\circ}$  и времени задубливания 10 минут. Доза экспонирования варьировалась в пределах  $100\text{-}300\text{ мДж/см}^2$  с шагом 100.

Результаты моделирования представлены на рисунке 2.

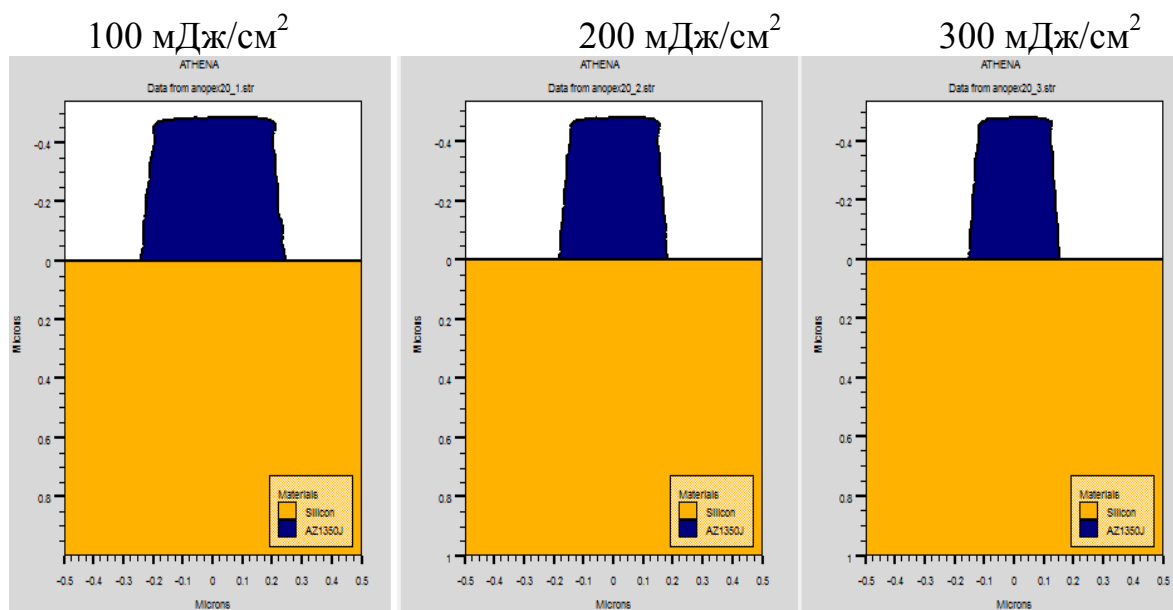


Рис. 2. Изменение профиля фоторезиста при различных дозах экспонирования

Подобное моделирование может быть полезно технологам, практикующим для формирования рисунка на пластине метод фотолитографии. Таким образом, заложив в модель программного пакета Silvaco TCAD необходимую информацию, можно отследить влияние некоторых параметров

на изменение профиля фоторезиста и определить оптимальные значения данных параметров без проведения эмпирических исследований. В частности, можно определить значения температуры и времени задубливания, обеспечивающие оптимальное соотношение между степенью расплывания изображения и закрытием дефектов в фоторезисте, а также оптимальную дозу экспонирования.

### Литература

1. Silvaco International. ATHENA User's Manual: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.engr.sjsu.edu/dparent/Silvaco/athena.pdf](http://www.engr.sjsu.edu/dparent/Silvaco/athena.pdf)
2. У. Моро: Микролитография. Принципы, методы, материалы. Часть 2. – Москва «Мир», 1990 – 1235 с.

### THE MODEL OF PHOTOLITHOGRAPHY PROCESS IN SILVACO TCAD SOFTWARE PACKAGE

Lyssenko I. A.

Tomsk state university of control systems and radioelectronics, Tomsk

*This article describes the results of photolithography process simulation. The expose dose and bake parameters, such as temperature and time, influence on formed masking photoresist profile are discussed. The technical process simulation was performed in Silvaco TCAD software package. The relevance of technology computer aided design, or TCAD, is determined by the low cost and speed of creating models, and can be useful for technologists who practice photolithography.*

ВИРТУАЛЬНЫЕ И НЕЙРОСЕТЕВЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ  
ОТЛАДКИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Бушлякова О.С., Замятин Н.В.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники, Томск

*Предлагается способ отладки программного обеспечения без использования реального прибора. Программное обеспечение разрабатывается при помощи комплекса программных средств – унифицированной системы «Лотос». Отладка программного обеспечения производится на виртуальной модели прибора, реализованной в программе для автоматизированного проектирования Proteus. Схемы сложных устройств представляются в виде нейросетевых моделей.*

В процессе создания электронных систем важным этапом является их отладка при помощи контрольно-проверочной аппаратуры (КПА) и соответствующего программного обеспечения (ПО) [1]. Однако не всегда реальное устройство имеется в наличии, и выходом из такой ситуации является использование виртуальных моделей. Отладка и верификация ПО при помощи виртуальных моделей прибора позволяют провести полный анализ работы электроники без использования реального прибора. Виртуальная модель представляет собой либо аналог электрической схемы, показывающей связи компонентов объекта, их параметры, а так же формирует выходные и входные сигналы, имитируя работу реального прибора, либо может быть представлена в виде нейросетевой модели.

Виртуальная модель прибора создается в пакете программ для автоматизированного проектирования электронных схем Proteus.

Отличие от аналогичных по назначению пакетов программ, таких как, например, Electronics Workbench Multisim, MicroCap, Tina и тому подобных в развитой системе симуляции, включающей в себя интерактивную отладку в режиме реального времени и пошаговую отладку для различных семейств микроконтроллеров: 8051, PIC (Microchip), AVR (Atmel), и других. Proteus имеет обширные библиотеки компонентов, в том числе и периферийных устройств: светодиодные и жидкокристаллические индикаторы, температурные датчики, часы реального времени интерактивных элементов ввода-вывода: кнопок, переключателей, виртуальных портов и виртуальных измерительных приборов, интерактивных графиков, которые не всегда присутствуют в других подобных программах [2].

Виртуальная модель унифицированного модуля для выдачи команд предназначена для выдачи 15 дублированных радиоконанд длительностью не более 0,6 с и 30 длительных команд. Все команды гальванически развя-

заны и рассчитаны на коммутацию напряжения не более 50 В и ток не более 0,5 А.

Модуль состоит из четырех ячеек для выдачи длительных команд на внешний соединитель; четырех ячеек для выдачи радиоконанд; узла управления записью; узла формирования сигнала сброса при включении питания, управляющего микроконтроллера АТМЕГА128; интерфейсной части, узла программирования микроконтроллера, фильтров по питанию.

Для программирования микроконтроллера АТМЕГА128 используется последовательный SPI-интерфейс и программа PonyProg2000. Для инициализации виртуальной модели необходимо загрузить \*.hex в микросхему. Для этого выделить этот элемент и подключить к нему файл \*.hex. Модель готова к работе.

Разработка и отладка ПО для испытаний приборов ведется в унифицированной системе «Лотос».

Компоненты системы обеспечивают выполнение следующих функций:

- подготовка входных данных;
- автоматизация проведения испытаний в режиме реального времени;
- непрерывный мониторинг состояния объекта контроля;
- формирование протоколов испытаний [3].

Система «Лотос» дает возможность унифицировать программные модули и использовать их в других проектах, таким образом, упрощая процесс разработки и автоматизируя испытания различных видов приборов.

Связь виртуальной схемы реализованной в Proteus и системой «Лотос» осуществляется посредством введения в нее специального компонента, реализующего ввод/вывод аналоговых сигналов в среду моделирования Proteus и передачу этих сигналов распределенному серверу ввода/вывода в виде доступных для использования переменных (рис. 1).

Путем задания в циклограмме воздействий на схему прибора и контроля его реакций через данный компонент проводятся испытания прибора (его виртуальной схемы) и отлаживается алгоритма проверок [4].

При работе со схемами сложных устройств искусственные нейронные сети (ИНС) являются удобным и естественным базисом для представления информационных моделей. Нейросеть может быть достаточно формально определена [5], как совокупность простых процессорных элементов (часто называемых нейронами), обладающих полностью локальным функционированием, и объединенных однонаправленными связями (называемыми синапсами). Сеть принимает некоторый входной сигнал из внешнего мира, и пропускает его сквозь себя с преобразованиями в каждом процессорном элементе. Таким образом, в процессе прохождения сигнала по связям сети происходит его обработка, результатом которой является определенный выходной сигнал. В укрупненном виде ИНС выполняет функциональное соответствие между входом и выходом, и может служить информационной моделью G системы F.

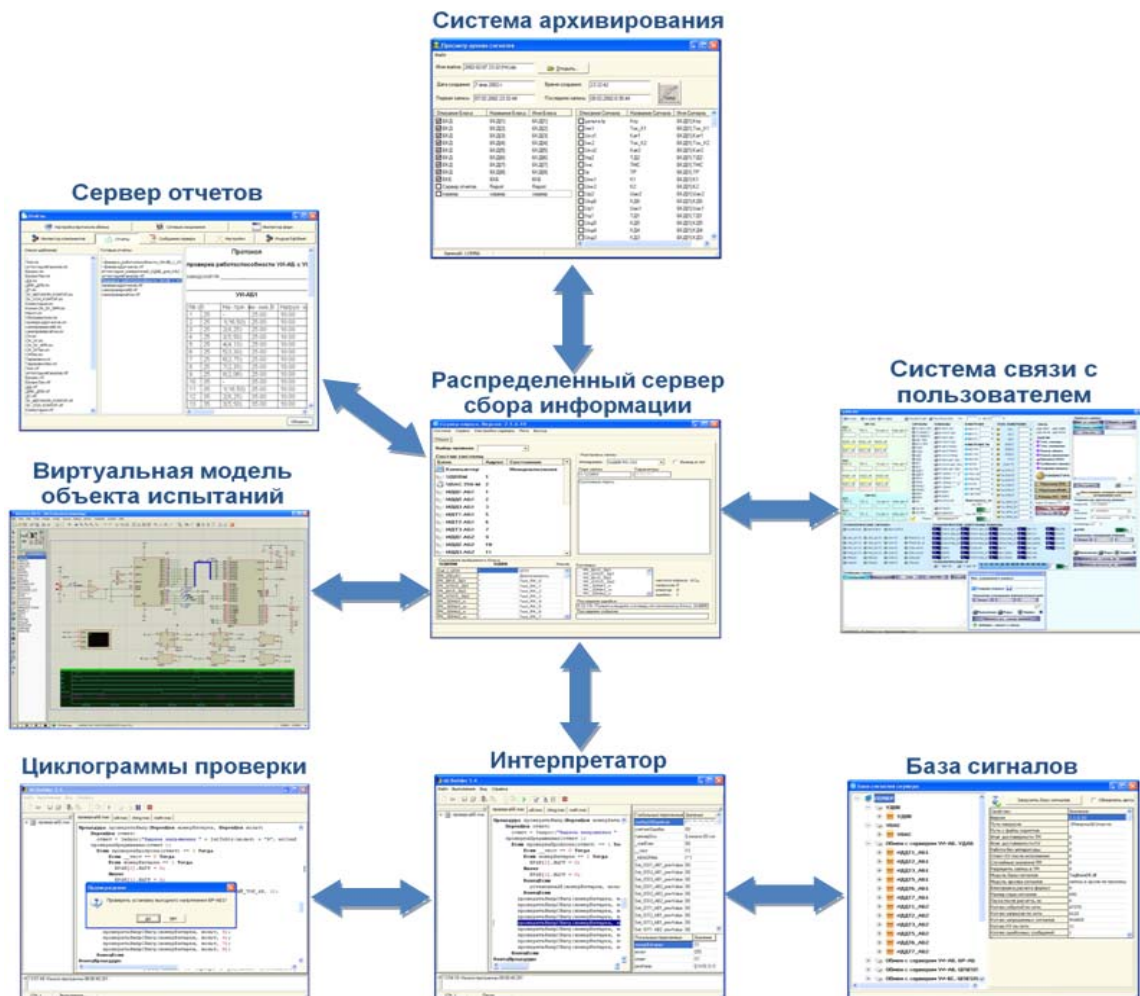


Рис.1. Структурная схема испытаний с использованием виртуальной модели

Определяемая нейросетью функция может быть произвольной при легко выполнимых требованиях к структурной сложности сети и наличии нелинейности в переходных функциях нейронов [6]. Возможность представления любой системной функции  $F$  с наперед заданной точностью определяет нейросеть, как компьютер общего назначения. Этот компьютер, в сравнении с машиной фон Неймана, имеет принципиально другой способ организации вычислительного процесса - он не программируется с использованием явных правил и кодов в соответствии с заданным алгоритмом, а обучается посредством целевой адаптации синаптических связей (и, реже, их структурной модификацией и изменением переходных функций нейронов) для представления требуемой функции.

Схема устройства представляется в виде «черного ящика», который характеризует собой модель, предсказывающую выходные параметры, полученные в ходе задания входных параметров и проведении численных экспериментов.

В методе «черного ящика» моделируется внешнее функционирование системы. С точки зрения пользователя модели структура системы спрятана в самом черном ящике, который имитирует поведенческие особенности системы.

Модель синтезируется путем выбора параметров из условия наилучшего, при заданной функции ценности, соответствия решений уравнений поведению системы. При этом структура системы никак не отражается в структуре уравнений модели.

Функционирование системы описывается на основе данных экспериментов или наблюдений над реальной системой.

Преимущество использования виртуальной и нейросетевой моделей заключается в том, что процесс моделирования позволяет представить всю схему взаимодействия устройств прибора, выбрать необходимые режимы работы и параметры, а также произвести отладку ПО без использования реального прибора. Предложенный метод экономит время и улучшает качество разработки.

### Литература

1. Модернизированная контрольно-испытательная аппаратура комплекса автоматки и стабилизации / А. В. Морозов, А. В. Дунаев, Л. В. Селиванова, П. Н. Кибин // Тез. докл. науч-техн. конф. молодых специалистов «Электронные и электромеханические системы и устройства». Томск: ОАО «НПЦ «Полюс», 2008. С. 15–16.
2. <http://upgrade-portal.ru/archive/index.php/t-683.html>
3. Дунаев А. В., Авдошкин С. В., Голышева О. С. Система «Лотос» - унифицированная система для испытаний выпускаемых приборов // Тез. докл. XVIII науч-техн. конф. «Электронные и электромеханические системы и устройства». – Томск: ОАО «НПЦ «Полюс», 2010. – С. 83-85.
4. Замятин Н. В., Дунаев А. В., Голышева О. С. Информационная система для оптимизации процесса разработки и отладки программного обеспечения // Материалы докладов всероссийской науч-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2010». – Томск: ТУСУР, 2010. – С. 285-287.
5. P. Wasserman, Neurocomputing. Theory and practice, Nostram Reinhold, 1990. (Рус. перевод. Ф.Уоссермэн. Нейрокомпьютерная техника. М. Мир, 1992).
6. Горбань А.Н., Россиев Д.А. Нейронные сети на персональном компьютере. Н. Наука, 1996.

### VIRTUAL AND NEURAL NETWORK MODELS FOR SOFTWARE TESTING WITHOUT REAL DEVICES

O.S Bushlyakova, N.V. Zamyatin

*There is a method of the on-board equipment software testing without real devices. The software is developed with the help of software complex - unified system «Lotos». Software testing in a device virtual model, designed in automated design program Proteus. Complex devices schemes are presented as network models.*



ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕДЕНЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СВЧ ТРАНЗИСТОРА  
МЕТОДОМ ОБРАТНОГО СРЕДНЕВЗВЕШЕННОГО РАССТОЯНИЯ

Сальников А.С., Калентьев А.А., Бабак Л.И.

Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники, Томск

*В работе приводится пример использования метода обратного средневзвешенного расстояния (ОСР) для построения поведенческой линейной шумовой модели СВЧ транзистора. В том числе, рассматривается автоматизированное построение поведенческой модели методом ОСР. Построенная модель по быстродействию превышает нелинейную модель.*

При создании новой электронной компонентной базы СВЧ микроэлектроники наиболее широко используется физико-технологическое моделирование разрабатываемых приборов. Данный вид моделирования основан на решении дифференциальных уравнений, описывающих физические процессы в полупроводниковом материале. Данный подход точно предсказывает физические процессы, однако численное решение требует больших вычислительных ресурсов, и данный процесс требует значительного времени для предсказания характеристик.

Однако для использования в процессе автоматизированного проектирования физические модели обладают слишком низким быстродействием. Одним из способов решения проблемы является построение поведенческих (формальных) моделей элементов, которые воспроизводят зависимости приборных характеристик от внешних параметров, полученные с помощью физических моделей, однако являются более быстродействующими.

С математической точки зрения построение поведенческой модели – это многомерная аппроксимация некоторой характеристики моделируемого объекта. Для целей построения поведенческой модели были использованы два метода многомерной аппроксимации. Метод ИНС [1] общеизвестен и широко распространен в разных областях науки и техники. Имеется большое число работ, в которых ИНС использовались при моделировании разных радиоэлектронных элементов и устройств. Метод ОСР [2] – это детерминированный алгоритм интерполяции функций с неравномерной сеткой данных, легко обобщаемый на произвольную размерность переменных. Метод разработан для интерполяции данных в геоинформационных системах, имеется несколько его модификаций. Значение аппроксимирующей функции в точке  $x$  складывается из значений исходной функции в узловых точках с весовыми коэффициентами, зависящими от расстояния между  $x$  и соответствующим узлом. В работе [3] впервые было показано, что метод обратного средневзвешенного расстояния (ОСР), прежде не использовавшийся для построения поведенческих моделей элементов СВЧ

МИС, может успешно применяться для построения линейной поведенческой модели СВЧ транзистора.

Построение поведенческой модели осуществляется путем аппроксимации известных параметров рассеяния транзистора для различных значений частоты и рабочей точки с помощью соответствующего метода ОСР. При этом действительная и мнимая части каждого элемента матрицы рассеяния аппроксимировались отдельными функциями (всего 8 функций). В качестве входных параметров модели выступает частота и напряжения смещения транзистора. Построенные поведенческие модели транзисторов являются линейными. Поскольку линейный режим работы СВЧ транзисторов часто используются в малошумящих усилителях, также интерес представляет возможность предсказания шумовых параметров в поведенческой ОСР-модели.

Для представления шумовых параметров использовалась шумовую матрицу адмитанса. Значения матрицы адмитанса аппроксимировались в зависимости от напряжений смещения.

Исходные данные были получены в результате расчёта верифицированной нелинейной шумовой модели 0,15 мкм рНЕМТ транзистора фирмы Win Semiconductors в 79 рабочих точках. Для оценки точности и быстродействия модель была интегрирована в САПР, где проведено сравнительное исследование точности и быстродействия модели в 69 рабочих точках. В табл. 1 приведена оценка быстродействия модели в сравнении с нелинейной моделью и использованием файла с результатами измерения. Быстродействие модели является одной из важнейших характеристик в задачах синтеза СВЧ цепей, где проводится многократная оптимизация схемы, например в программе автоматического синтеза усилителей [4].

Табл. 1. Оценка быстродействия линейной шумовой поведенческой модели СВЧ транзистора

	Нелинейная модель	ОСР-модель	Файл S-параметров
Первый расчёт, с	0,11	1,83	0,03
Последующий расчёт, с	0,04	0,02	0,01

Относительная среднеквадратичная ошибка модели по всех S-параметрам по всем частотам в одной рабочей точке составило от 0,9% до 23,3%, среднее значение 3,9%. При этом для 59 из 69 файлов контрольной выборки ошибка составляет менее 5%. Шумовые параметры также описаны с достаточной точностью. Сравнение результатов расчета поведенческой и нелинейной модели для рабочей точки  $V_{ds}=0,75$  В,  $V_{gs} = 0,9$  В (СКО 3,9%) приведено на рис. 1.

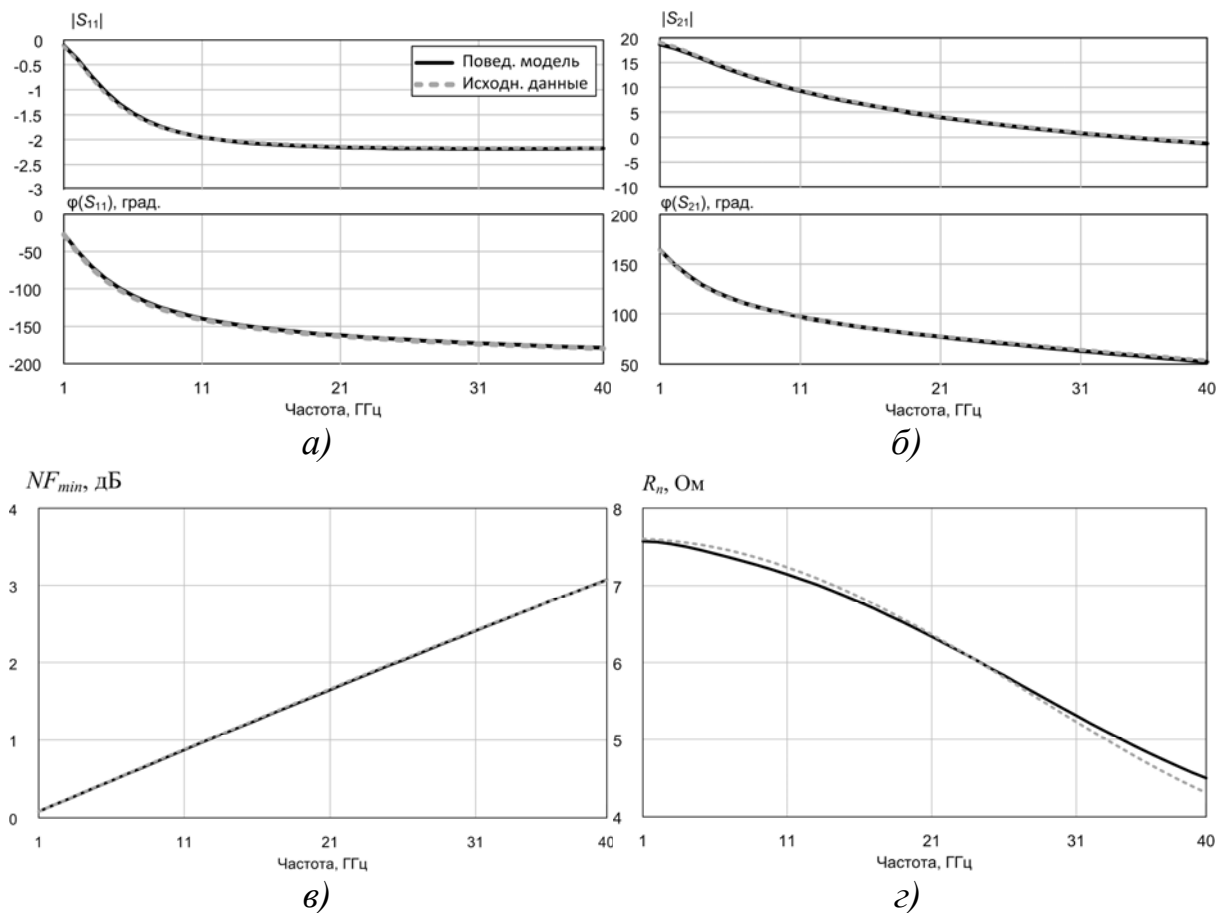


Рис. 1. Сравнение результатов расчёта поведенческой и эталонной нелинейной модели: а)  $S_{11}$ ; б)  $S_{21}$ ; в) минимальный коэффициент шума  $NF_{min}$ , г) шумовое сопротивление  $R_n$

В статье показано, что метод ОСР может успешно быть использован для построения поведенческой линейной шумовой модели СВЧ транзистора. При этом быстродействие такой модели будет выше, чем у нелинейной модели.

### Литература

1. Аксенов С.В. Организация и использование нейронных сетей. Методы и технологии / С.В. Аксенов, В.Б. Новосельцев– Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 126 с.
2. Renka R.J. Multivariate interpolation of large sets of scattered data // ACM Transactions on Mathematical Software. – 1998. – Vol. 14, №2. – PP. 139-148.
3. Сальников А.С. Исследование поведенческих моделей элементов СВЧ МИС // Мат-лы конф. 24-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо). – 2014. – Т.1. – С. 119-120.

4. Структурно-параметрический синтез СВЧ транзисторных усилителей на основе генетического алгоритма с использованием моделей монолитных элементов / Калентьев А.А., Гарайс Д.В., Добуш И.М., Бабак Л.И. // Доклады ТУСУР. – 2012. – № 2 (26), Ч. 2. – С. 104–112.

BEHAVIORAL MODEL BUILDING OF MICROWAVE TRANSISTOR  
WITH INVERSE DISTANCE WEIGHTING METHOD

Salnikov A.S., Kalentiev A.A., Babak L.I.

Tomsk state university of control systems and radioelectronics, Tomsk

*The paper provides example of using the inverse distance weighting (IDW) method for the building of behavioral linear and noise models of microwave transistor. In particular, it is considered a behavioral model automated construction with IDW method. The model show the calculation speed that is higher than the non-linear model.*

СИСТЕМА МОНИТОРИРОВАНИЯ ЭКГ. РАЗРАБОТКА ANDROID-ПРИЛОЖЕНИЯ И СОПРЯЖЕНИЕ С ДАТЧИКОМ

Акользин Д.Н.<sup>1,2</sup>, Гуденко Ю.А.<sup>1</sup>, Курданов Х.А.<sup>1</sup>,  
Молоканов Г.О.<sup>1,3</sup>, Молоканов О.А.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Центр медико-экологических исследований — филиал ФГБУН ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик

<sup>2</sup>Инженерно-технологическая академия

Южного Федерального университета, Таганрог

<sup>3</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Рассмотрена система мониторинга электрокардиограммы в различных ситуациях для медицинских, спортивных и других целей и детальное описание структуры данной системы. Описаны основные приемы и решения, использованные при ее создании.*

*Ключевые слова: Android, Bluetooth, программа, ритм сердца, сервер, смартфон, электрокардиограмма.*

В настоящее время все более заметна тенденция мониторинга людьми своего здоровья. В современных смартфонах, часто бывают установлены датчики для измерения количества пройденных шагов или числа ударов сердца в минуту, для того, чтобы пользователь мог следить за своим образом жизни и состоянием здоровья. Эти датчики могут представить лишь общие показатели, по которым сложно судить о состоянии здоровья. Использовать более сложные приборы, подобные холтеровскому монитору, пользователь не в состоянии в силу их стоимости, габаритов и сложности обращения с ними. В целях сделать доступным измерение электрокардиограммы (ЭКГ) для каждого пользователя поставлены задачи по созданию системы мониторинга на основе смартфона. Пользователь имея смартфон и недорогой маленький датчик сможет сам просматривать свои результаты, либо обратится к врачу за более точными данными.

Данная система предоставляет пользователю следующие основные возможности:

- вести эпизодический, регулярный или постоянный контроль своего здоровья на основе анализа электрокардиограммы и параметров ритма сердца;
- использовать приложение на платформе Android для просмотра показателей своего сердца;
- синхронизировать свои данные на сервере для дальнейшего просмотра с любого устройства, на котором есть веб-браузер;
- отправлять сохраненные ЭКГ на сервер для их, а также своему врачу — ЭКГ, либо ЭКГ с результатами автоматического анализа.

В роли датчика для регистрации ЭКГ выступает недорогое устройство размерами  $\sim 15 \times 40 \times 60$  мм, которое регистрирует, оцифровывает, сохраняет и передает на хост (для большинства случаев — смартфон) сигнал ЭКГ.

Для управления режимом работы датчика, просмотра ЭКГ, отправки ее по каналам связи, а также для некоторых видов анализа ЭКГ пользователь использует приложение, устанавливаемое на хост-устройство с операционной системой Android [1].

Из всего спектра устройств на платформе Android можно выделить три типа устройств, для каждого типа существует отдельная версия программы. На рисунке 1 изображены примеры устройства для каждого типа:

- смарт-часы — диагональ устройства 1—2 дюйма;
- смартфон — диагональ устройства 2—6 дюймов;
- планшет — диагональ устройства 6—12 дюймов.

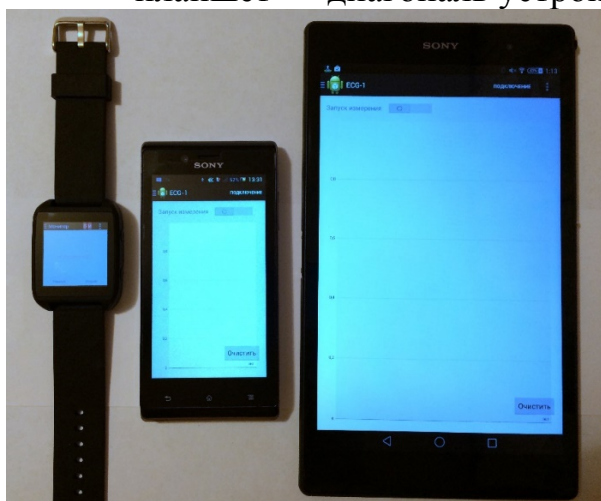


Рисунок 1. Основные форматы Android-устройств, которые можно использовать для ЭКГ-мониторинга

Смарт-часы предназначены для управления датчиком, просмотра небольшого отрезка ЭКГ, для проверки правильности подключения электродов, и отправки данных на сервер.

Приложение для смартфона расширяет функционал по сравнению со смарт-часами. На смартфоне возможен просмотр длинных записей ЭКГ и проведение расчетов некоторых параметров сердечной деятельности. Возможна привязка ЭКГ к GPS-данным.

Приложение для планшета имеет самый расширенный функционал. В силу размера экрана и более высоких вычислительных мощностей предоставляются большие возможности для расширенного просмотра ЭКГ, расчетов параметров сердечной деятельности, а также для интеграции с другими установленными программами.

Связь с модулем датчика осуществляется по беспроводной технологии Bluetooth Serial Port, наиболее существенным достоинством которой является высокая скорость передачи данных.

Время непрерывной без подзарядки аккумулятора работы хост-устройства (смартфона), на котором установлено приложение, зависит от совокупности его характеристик и может быть от нескольких часов до не-

скольких суток. Для экономии электроэнергии при длительном мониторинге целесообразно записывать ЭКГ во внутреннюю память датчика. По завершении сеанса длительного мониторинга пользователь может перекачать запись ЭКГ на хост (смартфон). Непродолжительные записи можно делать непосредственно в смартфон.

После согласия пользователя, сохраненная ЭКГ через Android-приложение поступает на HTTP-сервер. В качестве HTTP-сервера выбрана платформа ASP.Net MVC 5 [2].

Работать с сервером пользователь может после регистрации. В связи с тем, что биометрические данные являются персональными данными пользователя, при передаче данных используется расширение протокола HTTP – HTTPS, поддерживающее шифрование SSL [3]. На сервере данные преобразуются в записи с уникальными идентификаторами. Вместе с уникальным идентификатором хранится идентификатор модуля.

Для просмотра своих записей пользователю необходимо выполнить привязку модуля, введя его идентификатор и пароль. Данная информация входит в комплект поставки модуля.

Другой важный аспект — это взаимодействие пользователя со своими записями. Система группирует данные по времени, предоставляя пользователю удобный способ просмотра. По каждой записи предоставляется:

- электрокардиограмма;
- временные метки;
- трек движения на карте, включая высоту над уровнем моря, и информация о погоде и ее изменениях за период записи (если был включен режим записи с геолокацией);
- статистическая информация об электрокардиограмме.

Пользователю предоставляется возможность сравнения нескольких ЭКГ-записей либо результатов анализа ЭКГ.

В настоящее время созданы опытные образцы датчиков, а также написаны программы для хост-устройств, работающих под управлением ОС Windows и Android.

На рисунке 2 изображено главное меню программы, в котором произведено подключение к модулю и получена электрокардиограмма, а на рисунках 3 и 4 экран — экран Android-смартфона с запущенной программой и окно Windows-программы.



Рисунок 2. Отображения электрокардиограммы в приложении смарт-часов

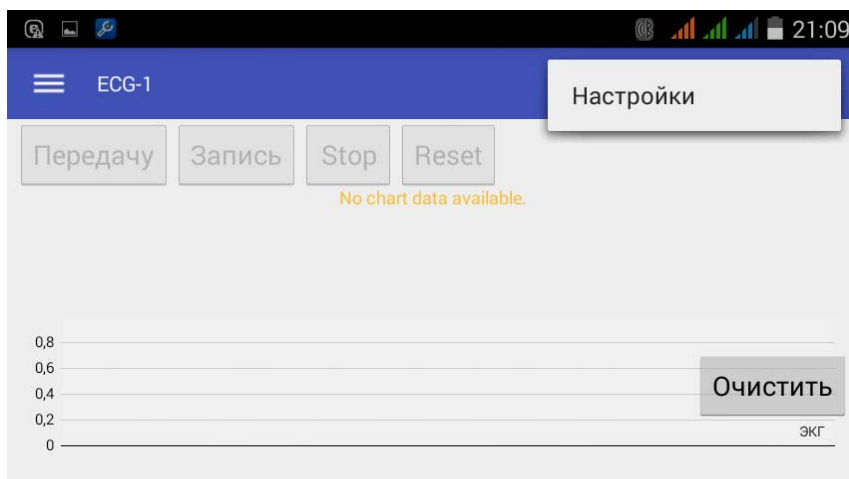


Рисунок 3. Экран Android-смартфона с запущенной программой

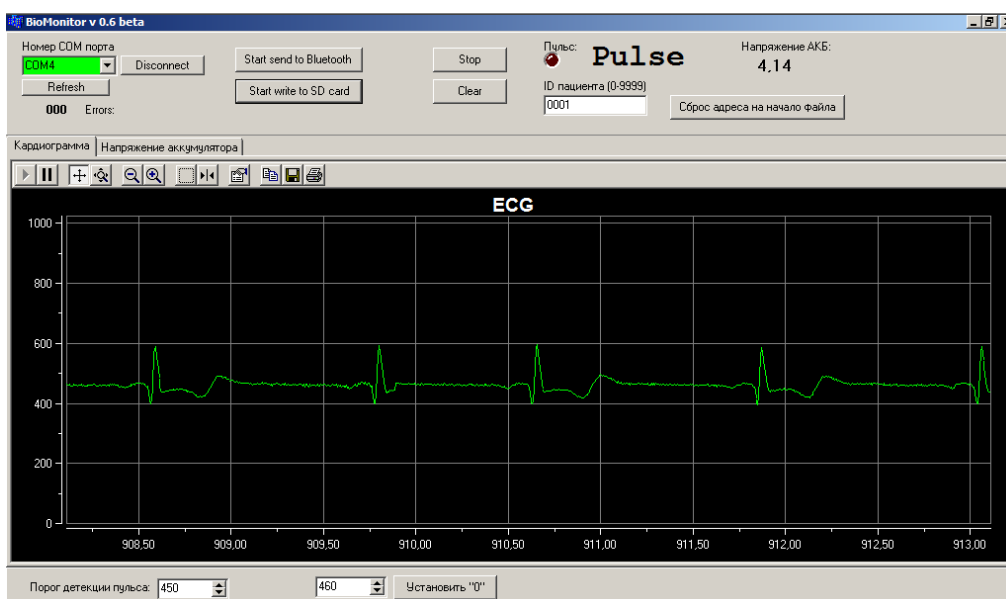


Рисунок 4. Окно Windows-программы

## Литература

1. Android. Official site provides information for users, developers and partners [Электронный ресурс] URL: <http://www.android.com/> (дата обращения 15.04.2015).
2. ASP.NET MVC 5. [Электронный ресурс] URL: <http://www.asp.net/mvc/mvc5> (дата обращения: 15.04.2015).



3. Описание протокола HTTPS. [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/HTTPS> (дата обращения 15.04.2015).

ECG MONITORING SYSTEM. DEVELOPMENT OF ANDROID-APPLICATIONS AND INTERFACING WITH THE SENSOR  
Akolzin D.N.<sup>1,2</sup>, Kurdanov H.A.<sup>1</sup>, Molokanov G.O.<sup>1,3</sup>, Molokanov O.A.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Medical and Ecological Research Center — a Branch  
of the Institute of Biomedical Problems, Nalchik

<sup>2</sup>Engineering-technological Academy of the  
Southern Federal University, Taganrog

<sup>3</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*A system of monitoring electrocardiogram in different situations for medical, sports and other purposes, and a detailed description of the structure of the system. The basic techniques and solutions used in its creation.*

*Keywords: Android, Bluetooth, electrocardiogram, heart rhythm, program, server, smartphone.*



## УКАЗАТЕЛИ

### Авторский указатель

<b>К</b>		Быков А.В.	326
Kilanski L.	123	<b>В</b>	
<b>М</b>		Ванин А.А.	143
Minikaev R.	123	Вилейшикова Е.В.	183, 187
<b>Р</b>		Воронова А.А.	132
Reszka A.	123	Воропай Е.С.	180, 197
<b>А</b>		<b>Г</b>	
Абакаров С.А.	299	Гаев Д.С.	261, 345
Абакарова Н.С.	297, 299	Гонов С.Ж.	267, 271
Акользин Д.Н.	382	Гончаров И.Н.	315, 320, 323
Алибеков А.Г.	127	Григорьев М.Н.	310
Алиев К.М.	297	Гуденко Ю.А.	382
Аль Хауляни Я.Ф.М.	138	Гудиева О.В.	79
Андрийчук А.П.	62, 203	Гуляев А.М.	143
Арсентьев А.В.	351	Гусев Е.Ю.	326
Арсланов Р.К.	11, 123	<b>Д</b>	
Арсланов Т.Р.	11, 123	Дадиванян А.К.	29
Аскеров Р.О.	315, 320, 323	Дадов А.Р.	69
Ахкубеков А.А.	79	Дедегкаева Л.М.	315, 323
Ахкубекова С.Н.	79	Демьяненко М.В.	256, 310
Ахмедханова Н.А.	149, 159, 267	Диденко С.И.	229
<b>Б</b>		Дрюков А.Г.	287
Бабак Л.И.	329, 378	Дюдьбин Г.Д.	143
Баззал Ходор	180, 197	<b>Е</b>	
Базулев А.Н.	203	Евлоев А.В.	104
Балабан И.Г.	362	Елекоева К.М.	79
Баркинхоев Ю.А.	99	Еманова Ю.С.	320
Барыкин А.В.	261	Емкужев Т.Г.	267
Бахметьев В.В.	234	<b>Ж</b>	
Безбородов В.С.	252	Жазаева Е.М.	138
Бекаури Э.Р.	315	Жилинский В.В.	252
Беляев В.В.	29	Жиляева Н.А.	209
Березовик А.М.	307	Житяев И.Л.	256, 310
Березовская Н.В.	339	Житяева Ю.Ю.	326
Бжихатлов К.Ч.	69, 357	Жук С.Д.	29, 252
Бжихатлова Ф.М.	138	<b>З</b>	
Близнюк В.В.	339	Зажогин А.П.	191, 197, 200
Бойко А.Н.	261	Залибеков У.З.	11, 123
Брит М.А.	339	Замятин Н.В.	373
Булойчик Ж.И.	191, 200	Зыков Д.Д.	365, 369
Бушлякова О.С.	373		

<b>И</b>			
Ибрагимов Х.О.	297	Магомедов М.Н.	94
Иваненко А.В.	135	Малдзигати А.Л.	323
<b>К</b>		Манукянц А.Р.	79
Казадаева Е.В.	242	Маренкин С.Ф.	11, 123
Калентьев А.А.	378	Маренкин С.Ф.	127
Камилов И.К.	11, 123	Мархиев М.М.	104
Кантюк Д.В.	292	Мархиева А.Х.	109
Карамурзов Б.С.	33	Матиев А.Х.	104, 109, 118
Карданова З.М.	225	Матиев М.А.	104
Карданова Ю.Л.	271	Матиева Т.А.	109, 118
Кармоков А.М.	33, 159, 168	Мискарова А.Г.	149, 154
Кармоков М.Х.	154, 159, 267	Моллаев А.Ю.	11, 123, 127
Кармокова Р.Ю.	149, 159, 267	Молоканов Г.О.	382
Карпачева Г.П.	209, 215	Молоканов О.А.	33, 168, 382
Картоева А.Р.	118	Молоканова О.О.	168
Касумов Ю.Н.	92	Мусенов Р.Ю.	334
Кашежев А.З.	85	Мустафаев А.Г.	246, 249, 304
Коваль О.И.	339	Мустафаев Г.А.	246, 249, 304
Козырев Е.Н.	315, 320, 323	Муха Е.В.	307
Коколов А.А.	329	Мясниченко В.С.	62
Колантонио П.	329	<b>Н</b>	
Колесников А.В.	229	Нагоев Б.Н.	267
Колосов А.Ю.	237	Нагоев Б.Н.	149, 154
Комаров П.В.	62, 203, 237	Нгуен Куок Уи	362
Комяк А.И.	183, 187	Никольский А.В.	287
Коротков П.К.	79, 92	Никulichенко Н.Н.	287
Котов В.А.	143	<b>О</b>	
Кошелева Н.Н.	279	Огурцов К.А.	234
Кумыков А.Х.	138	Озкан С.Ж.	209, 215
Кунтишев М.М.	69	Орлова М.Н.	229
Курданов Х.А.	382	<b>П</b>	
Кутуев Р.А.	85	Панкина Г.В.	215
<b>Л</b>		Панченко В.А.	246, 249, 304
Лапаник В.И.	29	Паршин В.А.	339
Лачин В.И.	362	Патапович М.П.	191, 200
Ли А.И.	292	Патрашану Л.А.	365
Луговский А.А.	29	Пирогов В.В.	284
Луговский А.П.	29	Плотникова Е.Ю.	351
Лысенко И.А.	369	Понежев М.Х.	85, 92
<b>М</b>		Пронкин А.А.	74
Магдиев А.М.	299	Пшихачев А.Г.	138
Магомеднебиев З.М.	256		

<b>Р</b>		Тхакахов Р.Б.	138
Ревенко Р.О.	292	Тхашоков А.А.	267
Рембеза Е.С.	17, 279	<b>У</b>	
Рембеза С.И.	17, 58, 279	Умрейко Д.С.	183, 187
Рехвиашвили С.Ш.	345	Умрейко С.Д.	183
Ржанов А.Г.	339	Унежева З.Х.	271
Рудык Н.Н.	326	Усаев А.А.	33, 168
<b>С</b>		<b>Ф</b>	
Сайпулаева Л.А.	127	Фадаиян А.Р.	180, 197
Сальников А.С.	378	Федорченко И.В.	127
Самсонов В.М.	62, 203, 237	<b>Х</b>	
Саранин Д.С.	229	Хаджиев Р.Р.	99, 113
Сарач О.Б.	143	Хамдохов А.З.	242
Светличный А.М.	256, 310	Хамдохов З.М.	242
Свистова Т.В.	58, 279	Хамдохов Э.З.	242
Сдобняков Н.Ю.	62, 203, 237	Хамидов М.М.	99, 113
Семенистая Т.В.	132, 135	Харитоновна М.А.	203, 237
Сергеев И.Н.	69	Хасцаев Б.Д.	92
Смирнов А.Г.	29, 252, 307	Хачиров Р.А.	92
Смирнов Г.В.	47, 52, 175	Хохлачев П.П.	127
Смирнов Д.Г.	47, 52, 175	Хуболов Б.М.	79
Сова Е.М.	287	<b>Ц</b>	
Созаев В.А.	79, 85, 92	Цокиева А.А.	113
Соколов Д.Н.	62, 203, 237	<b>Ч</b>	
Соловьев А.А.	58	Чаусов Д.Н.	29
Соломенцев К.Ю.	362	Черкесова Н.В.	246, 249, 304
Соцков В.А.	284	Чернавский П.А.	215
Спиридонов О.Б.	256	Черник А.А.	252
Старцев Ю.К.	23, 74, 234	Чинь Н.Х.	191, 200
Степанов А.А.	29, 252, 307	Чирков С.В.	143
Сырчин В.К.	261	<b>Ш</b>	
Сычев М.М.	234	Шандрюк Г.А.	215
<b>Т</b>		Шеерман Ф.И.	329, 334
Текуев Х.З.	345	Шерметов А.Х.	85
Тешев Р.Ш.	242	Шомахов А.В.	138
Тимофеев С.Н.	29	Шомахов З.В.	33, 168
Тимошенков С.П.	261	Шурдумов А.Б.	220, 225
Толстолуцкая А.В.	292	Шурдумов Б.К.	220, 225, 271
Толстолуцкий С.И.	287, 292	Шурдумов Г.К.	220, 225, 271
Торхов Н.А.	163	Шурдумов М.Б.	220, 225

### Указатель организаций

IP PAS	123	КБГУ	33, 69, 79, 85, 92, 138, 149, 154, 159, 168, 220, 225, 242, 246, 249, 261, 267, 271, 284, 304, 345, 357, 382
БГИ	180, 183, 187, 191, 197, 200	МГОУ	29, 299
БГТУ	252	МГУ	215, 339
БГУИР	29, 252, 307	МИСиС	229
ВГТУ	17, 58, 279, 351	МИЭТ	261
ВГУ	17	МЭИ	143, 339
ГГНТУ	99, 113	НИИ физпроблем им. Лукина	326
ДГПУ	299	НИИПП	163
ДГУ	99, 113	НПИ	362
ИИПРУ КБНЦ РАН	242	РНИИРС	287, 292
ИнГГУ	99, 104, 109, 113, 118	РХТУ	229
ИНМ РАН	143	СКГМИ	79, 85, 92, 315, 320, 323
Институт физики ДНЦ РАН	11, 123, 127, 297, 299	СПБГТИ	23, 74, 234
ИНХС РАН	209, 215	СПБГУГА	23, 74, 234
ИОНХ РАН	11, 123, 127	ТвГУ	62, 203, 237
ИПГ ДНЦ РАН	94	ТГУ	163
ИПМА	345	ТУСУР	47, 52, 163, 175, 329, 334, 365, 369, 373, 378
ИПФП	29	Университет Тор Вергата	329
ИТА ЮФУ	132, 135, 256, 310, 326, 382	ЦМЭИ ИМБП РАН	382
Катрен	62	ЧГУ	85

### Указатель городов

Warsaw	123	Нальчик	33, 69, 79, 85, 92, 138, 149, 154, 159, 168, 220, 225, 242, 246, 249, 261, 267, 271, 284, 304, 345, 357, 382
Владикавказ	79, 85, 92, 315, 320, 323	Новосибирск	62
Воронеж	17, 58, 279, 351	Новочеркасск	362
Грозный	85, 99, 113	Рим	329
Зеленоград	326	Ростов-на-Дону	287, 292
Магас	99, 104, 109, 113, 118	Санкт-Петербург	23, 74, 234
Махачкала	11, 94, 99, 113, 123, 127, 297, 299	Таганрог	132, 135, 256, 310, 326, 382
Минск	29, 180, 183, 187, 191, 197, 200, 252, 307	Тверь	62, 203, 237
Москва	11, 29, 123, 127, 143, 209, 215, 229, 261, 339	Томск	47, 52, 163, 175, 329, 334, 365, 369, 373, 378

## Уважаемые коллеги!

Осенью 2015 года кафедра теоретической физики Тверского государственного университета планирует седьмой выпуск Межвузовского сборника научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», посвященного памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора физико-математических наук Щербакова Леонида Михайловича (1919-2002), специалиста в области термодинамики микрогетерогенных систем, физики поверхностей, зародышеобразования, нелинейной неравновесной термодинамики.

Редакционная коллегия:

- Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
- Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
- Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
- Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
- Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
- Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
- Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.
- Соколов Денис Николаевич – технический секретарь

Авторы могут быть уверены в публикации своих статей и возможности предоставить их в качестве отчета по различным грантам. Публикация бесплатная. электронная версия сборника высылается всем участникам. печатная версия один экземпляр для авторского коллектива. Срок предоставления материалов 25 октября 2015 года, но уже сейчас редакция готова рассматривать статьи.

Сборник включен в РИНЦ (<http://e-library.ru>) и осуществляется печать обязательных экземпляров сборника и рассылка их в ведущие библиотеки. Электронная версия и статистика по сборнику, а также правила для авторов, пример заполнения лицензионного договора размещена в сети Интернет: <http://university.tversu.ru/person/1076/>. Планируемая дата выпуска 5 декабря 2015 года. За справками обращаться к ответственному секретарю сборника - доценту кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, к.ф.-м.н. Сдобнякову Николаю Юрьевичу, e-mail: [nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru).

С уважением и надеждой на плодотворное сотрудничество, редколлегия.

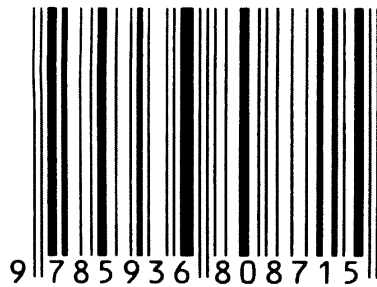
Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы VII Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. — 392 с.

ISBN 978-5-93680-871-5



Подписано к печати 28.05.2015. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»  
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162  
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»