

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

## **МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы IX Международной  
научно-технической конференции**

**29 мая – 3 июня 2017 г.**

НАЛЬЧИК 2017

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 IX Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. — 523 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 29 мая – 3 июня 2017 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93-681035-0

## СОДЕРЖАНИЕ

### Пленарные доклады Микро- и нанотехнологии в электронике ..... 11

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Наноупорядоченные полупроводники – материалы, опережающие время (открытие, исследования, применения). Попов А.И., Воронцов В.А., Попов И.А. . | 13 |
| Спин-волновые возбуждения в гексагональных цилиндрических ферромагнитных нанотрубках. Танрывердиев В.А., Тагиев В.С., Керимова Г.Г. ....      | 24 |
| Важнейшие вехи в развитии физики фазовых переходов и критических явлений в конденсированных средах. Камилов И.К. ....                         | 29 |
| Специфика преподавания дисциплины “Микроэлектронные датчики и сенсорные устройства”. Родионов Ю.А. ....                                       | 43 |
| Преобразователи ИК-изображений на пироэлектриках. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Платов Э.А., Хатукаев Х.М. ....                              | 47 |

### Секция 1 Физика и химия материалов и структур микро- и нанoeлектроники..... 53

|                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Гистограммный подход к нормировке рентгеновских дифракционных картин монокристаллических материалов. Князева М.А., Бронвальд Ю.А., Босак А.А., Бурковский Р.Г., Андроникова Д.А., Литягин Г.А., Вахрушев С.Б., Политова Г.А., Филимонов А.В. .... | 55  |
| Об уравнении состояния нанокристалла. Магомедов М.Н. ....                                                                                                                                                                                         | 61  |
| Application of carbon nanotubes in nanoelectronics. Fediuk R.S., Smoliakov A.K., Timokhin R.A. ....                                                                                                                                               | 68  |
| Особенности формирования гибридных магнитных материалов на основе полифеноксазина и наночастиц магнетита. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. ....                                                                                                         | 73  |
| Возможные механизмы формирования структуры наночастиц углерода при кавитационном синтезе. Воронцов С.А., Днестровский А.Ю., Шкинцев В.М., Пономарева Е.А., Душенко Н.В. ....                                                                      | 83  |
| Новый подход к объяснению деформации микрокристаллов галогенида серебра под действием света. Азизов И.К., Ципинова А.Х., Шериева Э.Х. .                                                                                                           | 88  |
| Экспериментальное определение параметров граничных состояний МДП-структур. Гусалов А.И., Датиев М.К., Датиев К.М., Дзитоева А.Г. .                                                                                                                | 94  |
| Влияние теллура на критическую температуру FeSe <sub>0,82</sub> . Рагимов С.С., Курбанов Ш.Дж. ....                                                                                                                                               | 99  |
| Электрофизические свойства AgSbSeTe. Рагимов С.С., Алиева А.И., Саддинова А.А. ....                                                                                                                                                               | 102 |
| Влияние режима синтеза на флуктуационную проводимость Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub> . Рагимов С.С., Агаева Г.И. ....                                                                                           | 105 |

|                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Соединения типа Tl <sub>9</sub> LnTe <sub>6</sub> - новый класс термоэлектрических материалов с аномально низкой теплопроводностью. Мехдиева И.Ф., Имамалиева С.З., Мирзоева Р.Дж., Бабанлы М.Б. ....                                                 | 108 |
| Формирование диссипативных нанообъектов между квинтетными пакетами кристаллов типа A <sup>v</sup> <sub>2</sub> B <sup>vi</sup> <sub>3</sub> <примесь>. Абдуллаев Н.А., Кахраманов К.Ш., Кахраманов С.Ш., Мурсакулов Н.Н. ....                         | 113 |
| Кристаллическая структура и электрические свойства нового соединения Cu <sub>4</sub> SeTe. Азизова К.К., Бабаева А.Е., Алиева М.Х., Амирасланов И.Р. .                                                                                                | 118 |
| Измерение магнитоэлектрического эффекта в композитных материалах на основе бидоменных пьезоэлектриков LiNbO <sub>3</sub> . Турутин А.В., Жоао V. Vidal, Кубасов И.В., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н., Кобелева С.П., Холкин А.Л., Соболев Н.А. .... | 121 |
| Особенности процесса коалесценции наночастиц металлов различной геометрии. Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. ....                                                                                                           | 127 |
| Формирование фаз Лавеса в ультратонких биметаллических пленках: влияние размерного несоответствия. Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. ....                                                                                   | 131 |
| Комплексное исследование фрактальных свойств пленок золота: атомно-силовая и туннельная микроскопия. Антонов А.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Дьякова Е.В., Кузнецова Ю.В. ....                                                                   | 135 |
| Получение и рентгенографическое исследование нового интеркалята ромбического GaInS <sub>3</sub> с молекулами этилендиамина. Рагимли А.Б., Алиева Е.Р., Амирасланов И.Р. ....                                                                          | 140 |
| Исследование поверхностной сегрегации в твердых растворах Ag – 0.5 ат. % Bi, Ag – 0.5 ат. % Pb методом ЭОС. Этуев А.В., Гергов В.З., Шаев З.М., Тхаголегов Р.М., Хамоков А.К., Дышекова Р.А. ....                                                     | 144 |
| Моделирование кривой спада фотопроводимости в монокристаллическом кремнии. Анфимов И.М., Егоров Д.С., Кобелева С.П., Пыльнев А.В., Щемеров И.В., Юрчук С.Ю. ....                                                                                      | 147 |
| Индукцированное высоким давлением отрицательное магнетосопротивление в p-CdSb:Mn. Джамамедов Р.Г., Арсланов Т.Р., Кочура А.В. ....                                                                                                                    | 152 |
| Электрические и магнитные свойства Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> +MnAs при высоком давлении. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Алибеков А.Г., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В. ....                                                                      | 157 |
| Структурная и химическая модификации аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок. Баринов А.Д., Попов А.И., Пресняков М.Ю., Шупегин М.Л. ....                                                                                                   | 162 |
| Радиационная модификация поверхностной структуры боросиликатных материалов. Меликова С.З., Агаев Т.Н. ....                                                                                                                                            | 171 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Радиационно-каталитические процессы получения водорода из смеси $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . <i>Агаев Т.Н., Меликова С.З.</i> .....                                                                                               | 173 |
| Исследование влияние наноалмазов на структуру и физические свойства полимеров. <i>Курбонов Н.Б., Курбонов Ч.Б.</i> .....                                                                                                                                               | 178 |
| Процессы релаксации электронов в полупроводниковой квантовой яме с модифицированным потенциалом Пешля-Теллера. <i>Бабаев М.М., Султанова Х.Б., Мустафаев Н.Б.</i> .....                                                                                                | 183 |
| Фотоэлектрические процессы и процессы токопереноса при фотостимулированной адсорбции наноразмерного слоя полиэтиленimina на поверхность Si со слоем $\text{SiO}_2$ . <i>Козловский А.В., Маляр И.В., Стецюра С.В.</i> .....                                            | 188 |
| Наноструктурированные межслоевые поверхности в кристаллах типа $\text{Ti}(\text{Se}_2, \text{Te}_2)$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$ . <i>Багиров С.Б., Кахраманов К.Ш., Мустафаева К.М.</i> .....                                                   | 193 |
| Комплексные исследования ТФС мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ ( $\text{M} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). <i>Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Бакмаев А.Г., Амирова А.А., Абдуллаев Х.Х., Резниченко Л.А., Хазбулатов С.В.</i> ..... | 198 |
| Фото- и термостимулированная проводимости в кристаллах $\text{CdS}\langle\text{K}\rangle$ . <i>Матиев А.Х., Хамидов М.М., Бокова З.Г.</i> .....                                                                                                                        | 202 |
| Особенности фото- и термостимулированной проводимости в кристаллах $\text{ZnSe}\langle\text{Ag}\rangle$ . <i>Матиев А.Х., Хамидов М.М., Камурзоева Х.Р.</i> .....                                                                                                      | 207 |
| Фото- и термостимулированная проводимости в кристаллах $\text{ZnSe}/\text{Bi}$ . <i>Матиев А.Х., Хамидов М.М., Кациев М.А.-В.</i> .....                                                                                                                                | 212 |
| Исследование электрофизических и механических характеристик тонких пленок вольфрама, легированного титаном. <i>Голишников А.А., Костюков Д.А., Шевяков В.И.</i> .....                                                                                                  | 216 |
| Люминесценция в нестехиометрическом три-(8-оксихиноляте) галлия. <i>Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.</i> .....                                                                                                                                | 220 |
| Фотолюминесценция пленок фталоцианинов металлов осажденных из растворов различных растворителей. <i>Березов А.В., Каркусова О.Д., Туриев А.М.</i> .....                                                                                                                | 225 |
| Поляризация пленок танталата стронция-висмута при легировании ниобием. <i>Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Колос В.В., Окоджи Д.Э., Тонконогов Б.А.</i> .....                                                                                             | 229 |
| Теплоемкость нанокристаллического феррита висмута. <i>Каллаев С.Н., Омаров З.М., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х.</i> .....                                                                                                                                                 | 234 |
| Десорбция фрагментов органических пленок под действием лазерного излучения. <i>Туриев А.М., Бутхузи Т.Г., Цидаева Н.И.</i> .....                                                                                                                                       | 238 |
| Электрохимическое взаимодействие лития с наночастицами феррита висмута. <i>Магазинская Е.В.</i> .....                                                                                                                                                                  | 243 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Влияние катализаторов на газовую чувствительность металлооксидных пленок. <i>Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Колесникова Н.А.</i> .....                                                                                                                                                         | 246        |
| Исследование фотоэлектрических свойств гетероструктур металлооксид-кремний. <i>Рембеза С.И., Свистова Т.В., Мокроусов Н.С., Просветов Р.Е.</i> .....                                                                                                                                         | 250        |
| Получение и структурный анализ нанопорошков интерметаллидов гольмия и никеля. <i>Кушхов Х.Б., Маргушева М.М., Карданова Р.А., Борукаева И.А.</i> .....                                                                                                                                       | 255        |
| Интерметаллические соединения гольмия и алюминия. <i>Кушхов Х.Б., Карданова Р.А., Маргушева Х.М., Кяров А.А., Борукаева И.А.</i> .....                                                                                                                                                       | 260        |
| Фазовые переходы в ферромагнитном композите $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2 + 10\text{wt.}\%\text{MnAs}$ и $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2 + 15\text{wt.}\%\text{MnAs}$ при высоком давлении до 7 ГПа. <i>Арсланов Р.К., Залибеков У.З., Федорченко И.В.</i> ..... | 265        |
| Влияние деформации и отжига на анизотропию магнитосопротивления теллура. <i>Абакаров С.А., Абакарова Н.С.</i> .....                                                                                                                                                                          | 271        |
| Влияние примеси $\text{CdSe}$ на термо-ЭДС и удельную электропроводность соединения $\text{PbTe}$ . <i>Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Мамеев М.В.</i> .....                                                                                                                                   | 276        |
| О динамике вращающейся наночастицы в ближнем поле поверхности толстой пластины. <i>Елеев А.Р., Кумыков А.З., Фидаров В.И.</i> .....                                                                                                                                                          | 281        |
| Энергетические потери электронного пучка вблизи поверхности графена. <i>Кумыков А.З., Фидаров В.И., Елеев А.Р., Хутов А.А.</i> .....                                                                                                                                                         | 285        |
| АСМ-метрология рельефа тестовых структур кремния. <i>Хутов А.А., Кунтишев М.М.</i> .....                                                                                                                                                                                                     | 289        |
| Кинетика электромассопереноса в боратно-бариевом стекле $\text{C78-5}$ . <i>Кармоков А.М., Молоканова О.О., Шомахов З.В., Кармоков М.М.</i> .....                                                                                                                                            | 294        |
| Исследование диэлектрической проницаемости стекол электронной техники в переменном электрическом поле. <i>Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканова О.О., Кармоков М.М.</i> .....                                                                                                              | 299        |
| <b>Секция 2 Технология наноматериалов для электроники.....</b>                                                                                                                                                                                                                               | <b>301</b> |
| Многослойные структуры для одномерных фотонных кристаллов на основе наноструктурированного оксида алюминия. <i>Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гордеев Г.О., Кодзасова Т.Л.</i> .....                                                                                            | 303        |
| Исследование влияния температуры электролита на характеристики анодного пористого оксида алюминия. <i>Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гордеев Г.О., Аскеров Р.О.</i> .....                                                                                                                     | 308        |
| Математическая модель синтеза пористого оксида алюминия. <i>Асланов М.А., Наниева Д.В., Наниев Ф.В.</i> .....                                                                                                                                                                                | 311        |
| О корреляции между фрактальной размерностью и коэффициентом пропускания оптической поверхности монокристаллического германия. <i>Самсонов В.М., Каплунов И.А., Талызин И.В., Дьякова Е.В., Кузнецова Ю.В.</i> .....                                                                          | 314        |

|                                                                                                                                                                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Нелинейная модель барьера шоттки и расчет ВАХ в составной модели токопереноса диодов на основе SiC и его твердых растворов. <i>Алтухов В.И., Санкин А.В., Сигов А.С., Сысоев Д.К., Филиппова С.В., Янукиан Э.Г.</i> .....                          | 319        |
| Технологические аспекты создания радиационно-стойких фотопроводящих структур с органическим монослойным покрытием, содержащим металлические наночастицы, на примере сульфида кадмия и арахината свинца. <i>Стецюра С.В., Харитонова П.Г.</i> ..... | 323        |
| Электрические свойства и морфология гибридной структуры на основе кремния при изменении режима фотоадсорбции молекул органического пассивирующего покрытия. <i>Козловский А.В., Мальяр И.В., Стецюра С.В.</i> .....                                | 328        |
| Изменение морфологии поверхности пленок фталоцианина марганца лазерным излучением. <i>Эсенов Р.С., Рамонова А.Г., Туриев А.М.</i> .....                                                                                                            | 333        |
| Исследование влияния низкоэнергетического рентгеновского облучения на электрофизические свойства межфазной границы Al – Si. <i>Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.</i> .....                                                                   | 338        |
| Влияние материала подложки на разделение пластин со сформированными СВЧ МИС на основе GaN. <i>Иванова Н.Е., Трофимов А.А., Щаврук Н.В.</i> .....                                                                                                   | 343        |
| Особенности диэлектрического отклика композита металл – диэлектрик. <i>Соцков В.А., Забавин А.Н., Молоканов Г.О.</i> .....                                                                                                                         | 349        |
| Бессвинцовые припои на основе олова для пайки алюминия, полупроводников, керамик. <i>Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Лесев В.Н., Манукянц А.Р., Созаев В.А.</i> .....                                                                                 | 353        |
| Электропроводящие полимерные композиты на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода. <i>Борукаев Т.М., Гаев Д.С., Бойко А.Н., Шилов В.Ф., Тимошенков С.П., Казадаева Е.В., Ибрагим А.С.</i> .....                               | 365        |
| Модель адсорбции атомов кавитационными пузырьками и сферическими частицами в алюминии. <i>Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Рехвиашвили С.Ш.</i> .....                                                                                                | 370        |
| <b>Секция 3 Приборы и устройства микро- и нанoeлектроники, микросистемная техника</b> .....                                                                                                                                                        | <b>375</b> |
| Ограничения пиковой мощности наносекундных передатчиков на лазерных диодах с использованием лавинных переключателей. <i>Земляков В.Е., Егоркин В.И., Вайнштейн С.Н., Маслевцов А.В., Wurz М.С., Филимонов А.В.</i> .....                           | 377        |
| Спектральная плотность мощности шума как метод неразрушающего контроля фотоприемников. <i>Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Баринев А.Д., Попов И.А.</i> .....                                                                                    | 382        |

|                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Схемотехническое и технологическое моделирование тонкопленочного транзистора на основе металлоксидов ZnO и SnO <sub>2</sub> в САПР TCAD. <i>Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.</i> .....                 | 391 |
| Морфология и состав фоточувствительных элементов на основе халькогенидов свинца. <i>Мирошников Б.Н., Баринев А.Д., Мирошникова И.Н., Варлашов И.Б., Зенова Е.В.</i> .....                                             | 396 |
| Электролюминесцентные панели с повышенной яркостью. <i>Гончаров И.Н., Малдзигати А.И., Засев Я.Г., Кабышев А.М.</i> .....                                                                                             | 401 |
| Многощелочные фотокатоды для электронно-оптических преобразователей. <i>Гончаров И.Н., Жуков А.В., Малдзигати А.И., Еманова Ю.С. Пицхелаури Д.З.</i> .....                                                            | 404 |
| Исследование характеристик барьера Шоттки на нитриде галлия в процессе обработки в хлорной плазме. <i>Желаннов А.В., Селезнев Б.И.</i> .....                                                                          | 407 |
| Применение технологии ионной имплантации для формирования приборов на основе GaN. <i>Федоров Д.Г., Селезнев Б.И., Желаннов А.В.</i> .....                                                                             | 411 |
| Формирование с высокой точностью структурных слоев микроэлектронных приборов. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.</i> .....                                                                                            | 415 |
| О моделировании процессов при формировании микроэлектронных приборных структур. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.</i> .....                                                                                          | 418 |
| Исследование особенностей газочувствительности пленок графена на карбиде кремния. <i>Григорьев М.Н., Житяев И.Л., Светличный А.М., Спиридонов О.Б.</i> .....                                                          | 421 |
| Роль Ti в сплавных композициях омического контакта к гетероструктурам AlGaIn/GaN. <i>Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В.</i> .....                                                              | 425 |
| Специфика пьезоизмерения толщины тонких пленок в процессе нанесения на жидкофазной стадии роста. <i>Родионов Ю.А., Григорук Н.А.</i> .....                                                                            | 430 |
| Обеспечение прецизионности ионно-оптической системы многоапертурного ионно-лучевого источника. <i>Родионов Ю. А., Курапова А.А.</i> .....                                                                             | 435 |
| Лактатный биосенсор на основе планарного электрода. <i>Родионов Ю.А., Кривко Ю.А.</i> .....                                                                                                                           | 440 |
| Сравнение частотных характеристик СВЧ-транзисторов, изготовленных на основе сплавных и несплавных омических контактов к нитридным гетероструктурам. <i>Павлов В.Ю., Павлов А.Ю., Слаповский Д.Н., Зуев А.В.</i> ..... | 445 |
| Автоэмиссионные дисковые структуры на основе графена на SiC. <i>Житяев И.Л., Светличный А.М., Спиридонов О.Б., Терещенко В.В., Григорьев М.Н.</i> .....                                                               | 450 |
| Терморезистивные структуры на основе материала с природной наноструктурой. <i>Бондарев Д.А., Карачинов В.А., Евстигнеев Д.А., Карачинов Д.В.</i> .....                                                                | 455 |



|                                                                                                                                                                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Особенности построения оборудования для исследования токов абсорбции в диэлектриках. <i>Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Демидов О.Ю.</i> .....                                                                                               | 459        |
| Об эквивалентной электрической схеме замещения композитов. <i>Соцков В.А., Забавин А.Н., Адамоков А.М.</i> .....                                                                                                                          | 462        |
| Влияние влажности на параметры резистивных газовых сенсоров на основе нанокристаллических пленок оксида олова с аддитивами тербий и сурьма. <i>Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Кобзев А.И., Петров А.Д.</i> ..                       | 466        |
| Получение методом вакуумного напыления автоэмиссионных слоев на пироэлектрике. <i>Кармоков А.М., Молоканов О.А., Нагоев Б.Н., Хатукаев Х.М., Кармокова Р.Ю.</i> .....                                                                     | 470        |
| <b>Секция 4 Информационные технологии в микро- и наноэлектронике</b> .....                                                                                                                                                                | <b>473</b> |
| Программный модуль для расчета диффузионных характеристик в приповерхностном слое по данным ЭОС. <i>Бжухатлов К.Ч., Хуштов И.А., Болотоков Р.В.</i> .....                                                                                 | 475        |
| Программный модуль для проведения количественного оже-анализа. <i>Бжухатлов К.Ч., Ногов А.В., Нарожнов В.В., Хуранов С.З.</i> .....                                                                                                       | 480        |
| Экспертные системы технологических процессов микро и наноэлектроники. <i>Замятин Н.В.</i> .....                                                                                                                                           | 485        |
| Молекулярно-динамическое моделирование эпитаксиального роста пленок золота и серебра на поверхности тугоплавкого металла. <i>Бембель А.Г., Самсонов В.М., Васильев С.А.</i> .....                                                         | 490        |
| The economically profitable nanotech investment project is the aspect of the level of economic development of the region. <i>Karmokova H.B.</i> .....                                                                                     | 495        |
| Creation of highly science-intensive production facilities, materials and electronic products - a nanotech way to solve the most important problems in the formation of investment attractiveness of regions. <i>Karmokova H.B.</i> ..... | 499        |
| Интеллектуальная система искусственного освещения растений в защищенном грунте. <i>Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А.</i> .....                                                                                | 504        |
| Система управления многозональным агросветильником. <i>Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Гуденко Ю.А.</i> ..                                                                                                 | 511        |
| <b>Указатели</b> .....                                                                                                                                                                                                                    | <b>517</b> |
| <b>Авторский указатель</b> .....                                                                                                                                                                                                          | <b>517</b> |
| <b>Указатель организаций</b> .....                                                                                                                                                                                                        | <b>520</b> |
| <b>Указатель городов</b> .....                                                                                                                                                                                                            | <b>521</b> |

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

# НАНОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ – МАТЕРИАЛЫ, ОПЕРЕЖАЮЩИЕ ВРЕМЯ (ОТКРЫТИЕ, ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИМЕНЕНИЯ)

Попов А.И., Воронцов В.А., Попов И.А.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

*Рассмотрена история развития нанопорядоченных (некристаллических) полупроводников. Показано, что эти материалы оказали серьезное влияние на развитие физики конденсированного состояния и обеспечили возможности создания приборов и устройств записи и обработки информации на новых физических принципах.*

Развитие цивилизации во многом определяется совершением крупных научно-технических открытий. Достаточно назвать изобретения колеса, паровой машины, электрической лампы, радиосвязи, интегральных схем, создание интернета. Давайте зададимся вопросом: «Что является причиной совершения таких «прорывных» открытий и изобретений?» Обычный ответ на этот вопрос – на изобретателя вдруг снизошло озарение, в результате которого и появилось открытие. Однако история свидетельствует, что чаще «прорывные» изобретения и открытия свершаются именно тогда, когда они становятся крайне необходимыми для дальнейшего развития цивилизации. Яркой иллюстрацией такого развития событий является открытие транзистора. В 1946 году были созданы первые ЭВМ. Эти машины (например, такие, как созданный в ) были огромными устройствами, весящими тонны, занимавшими целые комнаты и требовавшими большого количества обслуживающего персонала для успешного функционирования. Их создание показало, с одной стороны, огромные возможности новой техники, а с другой – невозможность полной их реализации на старой, «вакуумной» элементной базе. В результате уже в 1947–1948 годах был продемонстрирован твердотельный аналог вакуумной лампы – первый точечный биполярный транзистор. Понятно, что востребованное обществом изобретение сразу было широко внедрено в практику. Но бывают открытия и по первому варианту. Такие открытия на момент их совершения ещё не востребованы обществом и история их реализации часто весьма сложна. К этому типу относится открытие в конце пятидесятых годов прошлого столетия полупроводников, не обладающих трансляционной симметрией в расположении атомов. Первоначально они были названы некристаллическими или неупорядоченными полупроводниками.

Некристаллические материалы — это материалы, в которых (в отличие от кристаллов) отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Потеря дальнего порядка приводит к исчезновению на дифракционных картинах резких рефлексов, свойственных кристаллам, и появлению диф-

фузных гало. Однако отсутствие дальнего порядка, как правило, не предполагает полностью неупорядоченного расположения атомов. Полный беспорядок в их расположении характерен, в определенной степени, лишь для инертных газов, благодаря слабому межатомному взаимодействию. В некристаллических полупроводниках с сильными и направленными ковалентными связями присутствует ближний порядок в расположении атомов (области упорядочения – десятые доли нанометра) и средний порядок в расположении атомов (области упорядочения – единицы нанометра). Поэтому некристаллические полупроводники правильнее называть нанопорядоченными материалами.

Развитие нанотехнологий расширило понятие нанопорядоченных материалов. Появился целый класс, так называемых, нанокпозиционных материалов, представляющих собой аморфную матрицу, содержащую нанокристаллы размерами в единицы нанометров [1]. Поскольку размеры нанокристаллов соответствуют размерам областей среднего порядка в расположении атомов в некристаллических полупроводниках, то эти материалы также относятся к нанопорядоченным материалам. Следует отметить, что нанокпозиционные материалы предоставляют уникальные возможности с точки зрения создания электронных приборов и устройств. Однако, практическое применение этих материалов является, в основном, делом будущего. Поэтому в настоящем докладе мы сосредоточимся на некристаллических нанопорядоченных полупроводниковых материалах. Кратко рассмотрим историю их открытия и развития.

В 1955 году Н. А. Горюнова из Физико-технического института Академии наук (Ленинград) синтезировала стеклообразные халькогенидные материалы, состоящие их халькогенов (сера, селен, теллур) и элементов V и VI групп Периодической системы. В 1956 году Б. Т. Коломиец из того же института показал, что халькогенидные стекла, несмотря на отсутствие дальнего порядка в расположении атомов, обладают полупроводниковыми свойствами, то есть являются полупроводниками. Им также было установлено отсутствие примесной проводимости в этих материалах. В связи с этим уместно отметить высказывание лауреата Нобелевской премии профессор Н. Мотта из Кембриджского университета Великобритании [2]: «Мне хотелось бы особо отметить работы профессора Коломийца Б. Т. и его сотрудников, которые установили одно из самых существенных свойств некристаллических полупроводников, а именно то, что эти материалы не поддаются легированию примесями и ведут себя как собственные полупроводники. Эти работы послужили стимулом к развитию большого количества как прикладных, так и теоретических исследований».

Результаты указанных исследований не заставили себя ждать. В 1963 году обнаружен эффект электрического переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) [3], а в 1968 году - эффект переключения с памятью [4]. В эти же и последующие годы были обнаружены

и разработаны эффекты фотостимулированного изменения оптических и химических свойств, фотостимулированная диффузия металлов в ХСП, лавинное умножение носителей заряда в некристаллическом полупроводнике, химическая и структурная модификация свойств ХСП и другие [5]. Интенсивные исследования некристаллических полупроводников привели к открытию В. Спиром и П. Ле Комбером в 1975 году нового материала – гидрогенизированного аморфного кремния, получившего в дальнейшем широкое практическое применение.

Понятно, что такое обилие новых результатов привело к их реализации в различных приборах и устройствах, основанных на следующих особенностях нанопорядоченных полупроводников: наличие ряда уникальных эффектов, позволяющих создавать приборы на новых принципах; соотношения некоторых электрофизических характеристик, недостижимые в кристалле; фактическое отсутствие ограничений по площади устройства; низкая (по сравнению с монокристаллами) стоимость производства, слабая связь «размеры – стоимость»; возможность изготовления активных электронных матриц на некристаллических подложках.

Современные области применения нанопорядоченных полупроводников показаны на рис. 1.

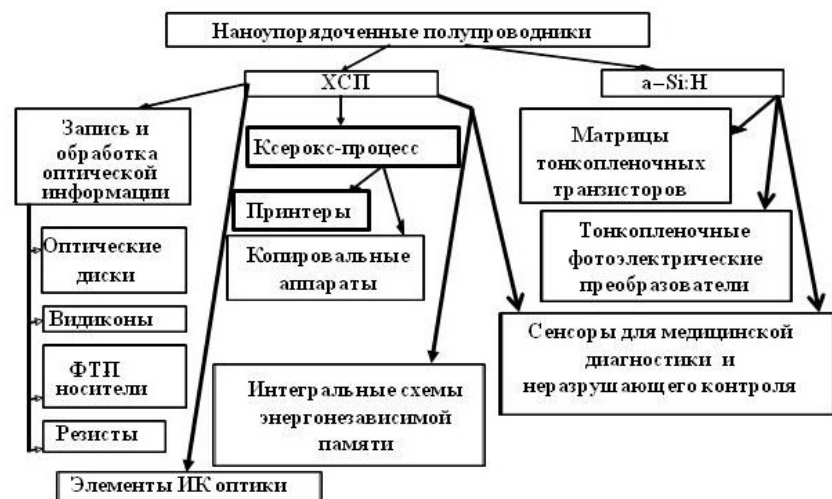


Рис. 1. Области применения нанопорядоченных полупроводников

Однако в подавляющем большинстве случаев разработчики поначалу столкнулись с существенными трудностями, ставившими под вопрос целесообразность использования рассматриваемых материалов и обнаружен-

ных эффектов. Рассмотрим историю создания ряда таких устройств, причины первоначальных неудач и их современное состояние.

Первая электрофотографическая копия была получена американским изобретателем К. Честером в 1938 году. Однако долгое время это изобретение было невостребовано. И лишь через 21 год фирма «Холоид» (в дальнейшем «Ксерокс») выпустила первый копировальный аппарат. В настоящее время ксерокс-процесс является одним из наиболее распространенных способов изготовления копий и вывода информации из ЭВМ.

Оптические диски. Оптический диск это устройство записи и хранения информации, принцип работы которого основан на создании в рабочем слое областей (питов) с отличными от остальной поверхности оптическими свойствами. Наличие или отсутствие пита представляют «0» или «1» в двоичном цифровом коде, то есть один пит равен одному биту. Принцип записи информации на оптических дисках основан на индуцированных излучением фазовых переходах первого рода (испарение, плавление, кристаллизация и аморфизация). Фотоиндуцированное испарение приводит к образованию рельефа (ямки) на поверхности. В результате изменяется оптическое отражение от областей ямок. Запись, использующая фазовые переходы кристаллизация – аморфизация, основана на существенном различии свойств кристаллической и аморфной фаз. В аморфной фазе ширина запрещенной зоны на 30-40 % больше, чем в кристаллической, диэлектрическая проницаемость в 2-2,5 раза больше, а электропроводность – меньше на 4-5 порядков величины. Реверсивность процессов аморфизации - кристаллизации открывает возможность многократной записи информации (перезаписываемые диски).

Первое устройство для записи оптической информации на фазовом переходе (испарении) в халькогенидных стеклах было предложено С. Овшинским и Х. Фриче в 1973 году [6]. В нем использовался газовый лазер и диск с нанесенной пленкой системы Se – Te. С помощью импульсов лазера в пленке формировались ямки диаметром около 2 мкм. Однако значительные габариты и низкая плотность записи не позволили этому устройству выйти на уровень практического применения. И только почти через десять лет совместными усилиями компаний Сони и Филипс был выпущен первый цифровой музыкальный плеер, носителем информации в котором был оптический диск.

Современный оптический диск представляет собой полимерную подложку (обычно поликарбонат) толщиной 1,2 мм и диаметром 120 мм с нанесенными рабочим, отражающим и защитным слоями. Информация (питы) записывается на спиралевидной дорожке.

В перезаписываемых дисках при записи информации (рис. 2) короткий импульс лазерного излучения высокой интенсивности локально нагревает материал в точке под пятном выше температуры плавления (переход 1).

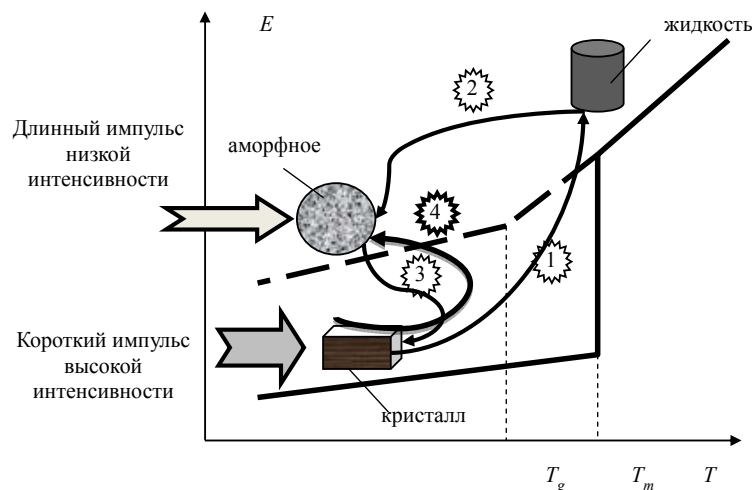


Рис. 2. Фазовые переходы в оптических дисках при реверсивной записи информации

После окончания импульса образовавшаяся зона расплава остывает со скоростью  $10^8$ - $10^9$  град/сек (благодаря малому объёму и хорошему теплоотводу) и переходит в аморфное состояние (переход 2). Образовавшаяся аморфная область имеет меньший коэффициент оптического отражения по сравнению с окружающей кристаллической фазой и легко определяется с помощью лазерного луча малой интенсивности при считывании. Стирание записанной информации осуществляется импульсами лазера меньшей интенсивности (по сравнению с импульсами записи), но большей продолжительности. В результате аморфная область нагревается до температуры несколько выше температуры размягчения, что приводит к её кристаллизации (переход 3 на рис 2).

Активный материал дисков должен удовлетворять следующим требованиям: высокая скорость фазовых переходов (наносекунды); достаточный оптический контраст, определяемый различиями оптических свойств кристаллической и аморфной фаз; стабильность аморфной фазы, обеспечивающая сохранение записанной информации (десятилетия при комнатной температуре); большое количество фазовых переходов кристалл – аморфная фаза без декомпозиции материала (более  $10^5$  циклов); высокая химическая стабильность.

Указанные требования весьма жестки и противоречивы. Например, аморфная область не должна кристаллизоваться при комнатной температуре, по крайней мере, 10 лет или  $10^8$  секунд. С другой стороны, под действием импульса лазера при температурах в диапазоне между  $T_g$  и  $T_{\text{плавления}}$

она должна закристаллизоваться в течение единиц наносекунд ( $< 10^{-8}$  секунды). Это означает, что изменение температуры на несколько сотен градусов должно изменить скорость кристаллизации на 16 порядков величины. На сегодняшний день, с точки зрения комбинации скорости фазовых переходов и стабильности некристаллической фазы, наибольшее распространение получили материалы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST225) и  $\text{AgInSbTe}$  (AIST). Необходимо отметить, что столь быстрые и стабильные фазовые переходы в этих материалах трудно количественно описать с помощью обычных процессов плавления, аморфизации и кристаллизации. На основе исследования фазовых переходов в GST225 методом EXAFS была предложена модель [7], по которой фазовый переход кристалл – аморфная фаза происходит без плавления в обычном смысле этого слова. Атомы германия в кристаллической фазе имеют октаэдрическое окружение: 6 ковалентных связей, из которых три более сильные и три более слабые. Под действием импульса лазера, благодаря возбуждению электронов, происходит разрыв слабых связей и переключение атома в тетраэдрическую позицию, соответствующую аморфному состоянию. Данный фазовый переход назван “umbrella-flip transition” – переход щелчком зонтика (переход 4 на рис. 2). Отметим, что при этом переходе изменяется число ковалентных связей, а следовательно, изменяется гибридизация электронных орбиталей. А это ведет к значительному изменению фундаментальных свойств материала.

Развитие оптической памяти шло по пути уменьшения длины волны записывающего лазера, совершенствования оптической и механической систем и программного обеспечения. Принятые меры позволили с 1997 по 2015 год увеличить плотность записи более чем на два порядка величины (с 0,65 до 300 ГБ) и увеличить скорость передачи информации на три порядка величины (таблица 1).

Аналогичная ситуация имела место и с развитием видиконов на халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Чувствительность видиконов определяется соотношением сопротивлений освещенных и неосвещенных участков мишени, а следовательно, фотопроводимостью полупроводникового слоя, в качестве которого использовались некристаллические полупроводники системы  $\text{As} - \text{Se} - \text{Te}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Se}$ . Приборы имели невысокую чувствительность и использовались, в основном, в техническом телевидении. Открытие эффекта лавинного умножения носителей заряда в некристаллическом селене, упомянутое выше, позволило создать видиконы высокой и сверхвысокой чувствительности [8]. Благодаря этому эффекту, простым увеличением толщины мишени видикона, при поддержании напряженности электрического поля на уровне  $10^6$  В/см, удалось увеличить квантовый выход, а следовательно, и чувствительность видикона в сотни раз. На рис. 3 приведены аэрофотографии ночного города, сделанные обычным видиконом и видиконом с лавинным умножением носителей заряда.

Таблица 1. Сравнение характеристик перезаписываемых дисков

| Год разработки                               | 1997  | 2000 | 2003<br>моно | 2004<br>двойной  | 2015<br>2 × 3 |
|----------------------------------------------|-------|------|--------------|------------------|---------------|
| Емкость, GB                                  | 0.65  | 4.7  | 23,3         | 50               | 300           |
| Длина волны, нм                              | 780   | 650  | 405          | 405              | 405           |
| Шаг дорожек, $\mu\text{m}$                   | 1.60  | 0.61 | 0.32         | 0.32             | 0,225         |
| Числовая апертура                            | 0.50  | 0.60 | 0.85         | 0.85             | 0.85          |
| Минимальная длина метки, $\mu\text{m}$       | 0.833 | 0.41 | 0.149        | 0.149            | 0,0795        |
| Расстояние от поверхности до слоя записи, mm | 1,2   | 0.6  | 0.1          | 0.075 +<br>0.025 |               |
| Сечение лазерного пятна, $\mu\text{m}$       | 0,9   | 0,6  | 0,24         | 0,24             | 0,24          |



Рис. 3. Аэрофотографии ночного города, сделанные обычным видеоконом (слева) и видеоконом с лавинным умножением носителей заряда (справа)

Видиконы с такой чувствительностью способны решать принципиально новые задачи. Например, обнаружение объектов под водой. Благодаря совпадению спектральной области максимальной прозрачности морской воды и области максимальной чувствительности селеновых видеокон, видеокон с лавинным умножением позволяют непосредственно наблюдать объекты, находящиеся под водой на большой глубине.

Использование эффекта лавинного умножения носителей заряда в некристаллическом селене в рентгенографических сенсорах для медицинской диагностики позволяет в сотни раз сократить время, а следовательно, и дозу облучения человека при проведении рентгеновских исследований [9].

Эффекты фотостимулированного изменения химических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников, также как эффекты изменения химических свойств при фотостимулированном легировании ХСП металлами, открытые в 60 – 70-х годах прошлого столетия, показали возможность создания фото-, электроно- и рентгенорезистов очень высокого разрешения. Такие резисты обеспечивают создание рисунка с размерами элементов менее 10 нм [10]. В те годы потребности в резистах с таким разрешением не было и долгое время эти возможности ХСП оставались нереализованными. Однако с развитием нанoeлектроники вопрос о создании резистов высокого и сверхвысокого разрешения встал со всей остротой и интерес резистам на основе ХСП возродился.

Особого внимания заслуживает история создания интегральных схем энергонезависимой памяти на фазовых переходах. Возможность записи и хранения информации является важнейшим условием развития цивилизации. Причем в современных условиях одним из наиболее динамично развивающихся рынков является рынок энергонезависимой памяти (устройства хранящие информацию без затрат энергии). Конечно, доминирующим типом энергонезависимой памяти в настоящее время является флеш-память. Однако данный тип памяти подошел к своему теоретическому пределу по многим важнейшим характеристикам. В связи с этим, начиная с 1990-х годов по настоящее время интенсивно развиваются устройства энергонезависимой памяти на новых принципах. К ним относятся резистивная память (RRAM), сегнетоэлектрическая память (FRAM), магниторезистивная память (MRAM), память на фазовых переходах (PCM or PCRAM). Прогноз развития этих типов энергонезависимой памяти, сделанный по материалам [11], приведен на рис. 4.

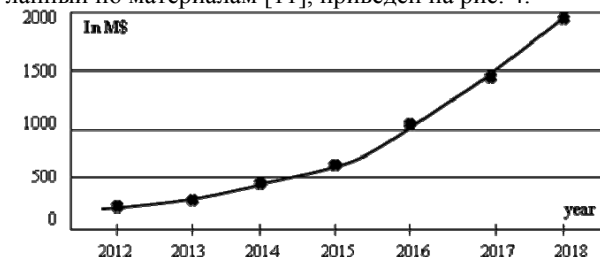


Рис. 4. Прогноз развития новых типов энергонезависимой памяти

Рассмотрим основные этапы развития энергонезависимой памяти на фазовых переходах. Как отмечалось выше, в 1963 - 1968 годах были открыты эффекты переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. В 1972 году в США и в СССР были разработаны, а затем выпущены первые интегральные схемы энергонезависимой памяти на фазовых переходах в ХСП (PRAM1). Однако примерно в 1976 году производство указанных интегральных схем прекращено в обеих странах из-за недостаточной надежности хранения информации. На этом можно было бы



ставить жирную точку. Что и было сделано всеми, кроме одной фирмы. А далее события развивались так:

1999 год – фирма Ovonyx (США) объявила о создании нового поколения энергонезависимой памяти на фазовых переходах (PRAM2).

2000 - 2003 годы – разработкой интегральных схем памяти PRAM2 занялись такие фирмы Intel и ST Microelectronics, Samsung, Bayer Systems.

2006 год - Bayer Systems начала выпуск радиационно-стойких ИС памяти PRAM2 емкостью 4 и 6 Мб.

2008 год, 6 февраля – Intel и ST Microelectronics объявили о начале производства интегральных схем памяти PRAM2 по 90 нм технологии (разработка заняла 7 – 8 лет и стоила 2,5 млрд. долларов).

2009 год, июль – Samsung начал промышленный выпуск интегральных схем памяти PRAM2 емкостью 512 Мб по 60 нм технологии.

2010 год, апрель – Numonyx (дочерняя фирма Intel) выпустил на рынок ИС новой памяти емкостью 128 Мб по 90 нм технологии.

2011 год, декабрь – Samsung анонсировал разработку ИС памяти PRAM2 емкостью 8 Gbit по 20 нм технологии.

2012 год Micron (дочерняя фирма Intel) выпустил на рынок ИС новой памяти емкостью 1 Gbit по 45 нм технологии.

Как произошло, что память на фазовых переходах, производство которой было прекращено около 30 лет назад как неперспективной, в настоящее время стало одним из ведущих направлений развития энергонезависимой памяти? Для ответа на этот вопрос рассмотрим конструкцию и принцип действия ячеек памяти на фазовых переходах первого и второго поколений.

Ячейки памяти обоих поколений представляют собой сэндвич-структуру: проводящий электрод – халькогенидный сплав – проводящий электрод (рис. 5). В ячейках памяти первого поколения халькогенидный сплав находится в стеклообразном состоянии (рис. 5 а), что соответствует высокоомному состоянию прибора (рис. 5 б). При приложении к ячейке напряжения равного пороговому значению ( $U_{пор}$ ) между электродами образуется токовый канал и происходит переключение прибора в низкоомное состояние. Протекающий через канал ток вызывает разогрев и кристаллизацию канала. В результате электроды соединяются кристаллической нитью и прибор запоминает низкоомное состояние. Обратное переключение осуществляется импульсом тока с крутым обратным фронтом, вызывающим расплавление токового канала и его аморфизацию.

В ячейках второго поколения (рис. 5 в) халькогенидный сплав находится в кристаллическом состоянии, что соответствует исходному низкоомному состоянию прибора (рис. 5 г). Нижний электрод ячейки по площади в несколько раз меньше верхнего и выполнен из нитрида металла, а следовательно, обладает повышенным электрическим сопротивлением. Кроме того, размеры ячеек второго поколения на порядок меньше размеров ячеек

первого поколения. Это важно не только с точки зрения увеличения плотности записи информации, но и с точки зрения физики работы прибора.

При подаче на ячейку импульса тока с крутым задним фронтом происходит нагрев халькогенидного материала. Причем наибольший нагрев происходит в области, прилегающей к нижнему электроду, так как в этой области плотность тока максимальна и, кроме того, происходит дополнительный нагрев от резистивного электрода. В результате материал в этой области (пунктир на рис. 5 в) расплавляется и при резком окончании импульса переходит в стеклообразное высокоомное состояние.

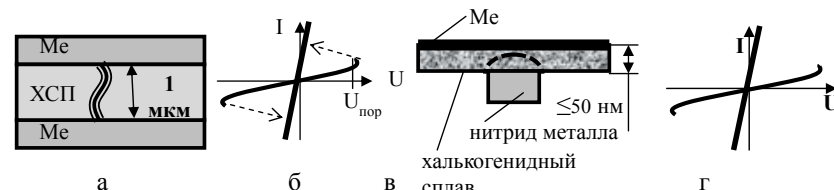


Рис. 5. Схемы (а, в) и вольтамперные характеристики (б, г) ячеек памяти 1-го (а, б) и 2-го (в, г) поколений

При обратном переключении подается более длительный, но меньший по абсолютному значению импульс тока. В результате вся стеклообразная область кристаллизуется и ячейка переходит в низкоомное состояние. Таким образом, вместо кристаллизации и плавления канала, которые имели место в первом поколении ячеек памяти, в ячейках второго поколения фазовые переходы происходят в объеме, что существенно повышает надежность функционирования приборов.

Интегральные схемы памяти на фазовых переходах достаточно легко реализуются по тонкопленочной технологии, что дает возможность изготовления данных схем по 3D-технологии.

В настоящее время достигнуты следующие характеристики интегральных схем памяти на фазовых переходах:

- бит памяти записывается в объеме с линейными размерами 3–20 нм (для сравнения у флэш-памяти  $\geq 45$  нм);
- время записи составляет единицы наносекунд;
- время хранения информации при комнатной температуре – более 10 лет;
- количество циклов перезаписи – более  $10^8$  (у флэш-памяти  $10^5$ );
- электрические параметры (напряжение – единицы вольта, токи до 1 мА) хорошо согласуются с кремниевыми микросхемами;
- различие сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях – примерно в 100 раз;
- отсутствие высокотемпературных операций при создании ячеек памяти позволяет изготавливать матрицу ячеек непосредственно на кремниевой интегральной схеме.

Таким образом, по быстродействию память на фазовых переходах примерно в 500 раз превосходит флэш-память и затрачивает в два раза меньшую энергию на одну единицу информации [5].

### Заключение

Открытие и исследования нанопорядоченных (некристаллических) полупроводников оказало серьезное влияние на развитие физики конденсированного состояния, обеспечило возможности создания приборов и устройств записи и обработки информации на новых физических принципах. При этом их полная реализация стала возможной лишь через 30–50 лет после открытия материалов и новых физических эффектов в этих материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-07-00147 а.

### Литература

1. Popov A., Barinov A., Presniakov M. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, v. 9, 787 (2014).
2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир, 472 с, (1974).
3. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А. Радиотехника и электроника, т. 8, 2097 (1963).
4. Ovshinsky S. R. Phys. Rev. Letters, v. 21, 1450 (1968).
5. Popov A. Disordered semiconductors: Physics and Applications. Pan Stanford Publishing, 201 p., (2011).
6. Ovshinsky S. R., Fritzsche H. IEEE Transacation on Electron Devises, v. ED-20, p. 91 (1973).
7. Kolobov A., Fons P., Frenkel A., Ankudinov A., Tominaga J., Uruga T. Nature materials, v. 3, 703, (2004).
8. Kurashige M., Tanioka K., Ooka M., Hirai T. Proc. SPEI, v. 1987, p.1-10 (1993).
9. Kasap S, Frey J, Belev G, Tousignant O, Mani H, Laperriere L, Reznik A, and Rowlands J. Phys. Status Solidi B 246, No. 8, 1794–1805 (2009)
10. Нестеров С. И. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сб. трудов VII Междун. конф. С-П., 2010, с. 115-116, (2011).
11. Yola Development (2013) URL: <http://www.i-micronews.com/news/archives/158-archives-2013/manufacturing.html>.

### NANO-ORDERED SEMICONDUCTORS - MATERIALS AHEAD OF THEIR TIME (DISCOVERY, RESEARCH AND APPLICATIONS)

*The history of nano-ordered (non-crystalline) semiconductors development is considered. It is shown that these materials had a serious impact on the physics of the condensed state and provided the possibility of creating devices based on new physical principles.*

УДК 537.611.2

### СПИН-ВОЛНОВЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОТРУБКАХ

Танрывердиев В.А., Тагиев В.С., Керимова Г.Г.

[v\\_tagiyev@yahoo.com](mailto:v_tagiyev@yahoo.com)

Институт физики НАН Азербайджана, Баку

*Спин-волновые возбуждения в ферромагнитных нанотрубках были исследованы методом функции Грина. Нанотрубка состоит из гексагональной в сечении сердцевинки и поверхностной квазицилиндрической стенки. Определены Гриновские функции для спинов, расположенных, как на внутренней, так и на внешней сторонах нанотрубки. Расчитаны температурные зависимости намагниченности в данной наносистеме. Результаты численно интерпретированы для специально выбранных параметров.*

### 1. Введение

Как известно из литературы в последнее время наблюдается повышенное внимание к магнитным свойствам наноразмерных материалов, таких как нанопроволоки, нанотрубки, нанопленки, наностержни и т.д. [1-2]. Причина этому активное применение этих наноматериалов для создания магнитно-электронных устройств и спинтроники. С другой стороны в этих системах проявляются много новых особенных и неожиданных магнитных и электрических свойств, которые не имеют места в объемных материалах [3,4]. Магнитные нанотрубки имеют техническое применение в создании ультратонких магнитных устройствах памяти, биотехнологии, наномедицине, нанoeлектронных устройствах и т.д. [5,6].

С точки зрения теории данные магнитные нанообъекты исследуются различными теоретическими методами, такими как теория эффективного поля с корреляцией, метод Монте-Карло, аппроксимация среднего поля, формализм температурных Гриновских функций [7-9].

Спин-волновые возбуждения в ферромагнитных нанотрубках недавно изучались группой авторов [2,4]. Например A.L. Gonzalez, P. Landeros, Alvaro Nanes исследовали спектр спиновых волн, связанных с вихрями от доменных стенок, заключённых внутри ферромагнитных нанотрубок. [2]. Bin-Zhon Mi, Huai-Yu Wang, Yun-Song Zhou развили микроскопическую теорию для магнитных свойств одностенных нанотрубок, используя метод функции Грина для многих частиц [4]. Нанотрубки могут быть смоделированы, как с заранее выбранной формой, так и размерами поперечных сечений (в  $x - y$  плоскости) с заранее установленным числом упорядоченных спинов. Магнитные свойства наноструктур сильно зависят от формы и размеров данных систем.



## 2. Модель и формулы

Схематическое представление нанотрубки с однослойной ядро-оболочечной структурой представлено на рис.1. Чёрные и белые круги на схеме, есть магнитные атомы, образующие сердцевину и оболочку соответственно. Линии, соединяющие их, представляют ближайшую соседнюю обменную связь. С другой стороны, каждый спин связан с ближайшими соседними спинами в верхней и нижней секции.

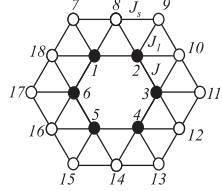


Рис. 1

Данная система может быть представлена следующим Гамильтонианом:

$$H = -J_s \sum_{i,\delta} S_i S_{i+\delta} - J \sum_{j,\delta} S_j S_{j+\delta} - J_1 \sum_{l,m} S_l S_m - h \left( \sum_i S_i^z + \sum_j S_j^z \right) - D \left( \sum_i (S_i^x)^2 + \sum_j (S_j^x)^2 \right), \quad (1)$$

где  $J_s$  и  $J_1$  обменная связь между двумя ближайшими магнитными атомами, находящимися на поверхности оболочки, сердцевине и на поверхности и сердцевине соответственно.  $S_i$  и  $S_j$ , есть спиновые операторы, сумма по  $\delta$  осуществляется по всем, ближайшим соседям на поверхности и сердцевине. Второй член ур. (1) описывает Зеемановское взаимодействие спинов с внешним магнитным полем  $h$  приложенным вдоль направления  $Z$  и направленным по оси нанотрубки, последний член описывает вклад одноинной анизотропии. (т.е. кристаллического поля).

Для изучения магнитных свойств нанотрубок и проведения количественных оценок введём запаздывающую функцию Грина (Ф.Г.)  $\langle\langle S_i^\alpha(t) | S_j^\beta(t') \rangle\rangle$ . После Фурье преобразования по времени функция Грина предстанет в виде  $G_{ij}(\omega) = \langle\langle S_i^\alpha | S_j^\beta \rangle\rangle_\omega$ . Записывая уравнение движения для Ф.Г. в приближении усреднённого поля (R.P.A.) получим следующие уравнения движения:

$$\begin{cases} (\omega - h - D - 4J \langle S_c^z \rangle - 3J_1 \langle S_c^z \rangle) G_{n,m}^{1,\tau} + J \langle S_c^z \rangle (G_{n,m}^{2,\tau} + G_{n,m}^{6,\tau} + G_{n+1,m}^{1,\tau} + G_{n-1,m}^{1,\tau}) + J_1 \langle S_c^z \rangle (G_{n,m}^{18,\tau} + G_{n,m}^{8,\tau} + G_{n,m}^{7,\tau}) = \delta_{n,m} \delta_{1,\tau} \\ (\omega - h - D - 4J \langle S_s^z \rangle - J_1 \langle S_c^z \rangle) G_{n,m}^{8,\tau} + J \langle S_s^z \rangle (G_{n,m}^{8,\tau} + G_{n,m}^{7,\tau} + G_{n+1,m}^{8,\tau} + G_{n-1,m}^{8,\tau}) + J_1 \langle S_c^z \rangle G_{n,m}^{1,\tau} = \delta_{n,m} \delta_{8,\tau} \\ (\omega - h - D - 4J \langle S_s^z \rangle - 2J_1 \langle S_c^z \rangle) G_{n,m}^{7,\tau} + J \langle S_s^z \rangle (G_{n,m}^{7,\tau} + G_{n,m}^{8,\tau} + G_{n+1,m}^{7,\tau} + G_{n-1,m}^{7,\tau}) + J_1 \langle S_c^z \rangle (G_{n,m}^{1,\tau} + G_{n,m}^{2,\tau}) = \delta_{n,m} \delta_{7,\tau} \end{cases} \quad (2)$$

где  $n$  и  $m$  - индексы слоёв из которых состоит нанотрубка, в то время как  $\tau$  пробегает от 1 до 18 указывает на позицию спинов внутри  $n$  и  $m$  слоёв соответственно.

Здесь также необходимо учесть Фурье преобразование для ФГ вдоль оси нанотрубки с учётом периодичности граничных условий. При этом полный волновой вектор имеет две компоненты  $K_{tot}(k, q)$ . Рассматриваемая

система периодична в  $Z$  направлении с постоянной решётки  $a$ . Согласно Блоховской теореме для плоских волн получим систему уравнений [9,10]:

$$G_{n+1,m}^{(1,7,8)\tau} = \exp[\pm ika] G_{n,m}^{(1,7,8)\tau}. \quad (3)$$

Для кругового направления дискретные Фурье преобразования также удовлетворяют периодическому условию. Один из компонентов волнового вектора, отмеченного здесь как  $q$ , принимает следующие значения [4]:

$$q = \frac{\pi l}{3a} \quad l = 0, 1, 2, \dots, 5. \quad (4)$$

Используя (3) и (4) можно получить решения системы уравнений (2). Из полюсов Гриновских функций находим энергии элементарных возбуждений, которые являются корнями спин-волновых дисперсионных уравнений для нанотрубок. Для получения среднего значения спина, определим корреляционную функцию  $\langle S^- S^+ \rangle$ , используя теорему [10,11]:

$$\langle S^- S^+ \rangle = -\frac{2S}{N\pi} \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im} G(k, \omega + i\varepsilon)}{e^{\beta\omega} - 1}. \quad (5)$$

Здесь  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  - есть Больцмановская константа,  $T$  - температура. Также используя выше приведенные соотношения (3) и (4) и соотношение Дирака  $1/(x + i\varepsilon) = P(1/x) - i\pi\delta(x)$  получим мнимую часть ФГ с помощью которых в итоге получим следующие выражения для корреляционных функций:

$$\langle S_{n,\tau}^- S_{n,\tau}^+ \rangle = -\frac{2S}{N} \sum_k \left( \sum_{l=1}^3 \frac{\alpha_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=4}^6 \frac{\alpha_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=7}^9 \frac{\alpha_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=10}^{11} \frac{\alpha_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} \right) \quad \tau = 1, 2, \dots, 6,$$

$$\langle S_{n,\tau}^- S_{n,\tau}^+ \rangle = -\frac{2S}{N} \sum_k \left( \sum_{l=1}^3 \frac{\beta_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=4}^6 \frac{\beta_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=7}^9 \frac{\beta_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=10}^{11} \frac{\beta_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} \right) \quad \tau = 7, 9, \dots, 17, \quad (6)$$

$$\langle S_{n,\tau}^- S_{n,\tau}^+ \rangle = -\frac{2S}{N} \sum_k \left( \sum_{l=1}^3 \frac{\gamma_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=4}^6 \frac{\gamma_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \sum_{l=7}^9 \frac{\gamma_l(\omega_{kl})}{e^{\beta\omega_{kl}} - 1} + \frac{1}{6(e^{\beta\omega_{kl,12}} - 1)} \right) \quad \tau = 8, 10, \dots, 18,$$

где  $\omega_{kl}$  - спин-волновые частоты.

Согласно теории Каллена [12], средний спин может быть вычислен, используя следующее уравнение:

$$\langle S^z \rangle = \frac{(S+1+\Phi)\Phi^{2S+1} + (S-\Phi)(1+\Phi)^{2S+1}}{\Phi^{2S+1} - (1+\Phi)^{2S+1}}, \quad (7)$$

где  $\Phi = \frac{\langle S^- S^+ \rangle}{2\langle S^z \rangle}$ . Уравнения (5) и (6) должны быть решены самосогласованно, для нахождения среднего спина при данной температуре. Если  $S = 1/2$ , то  $\langle S^z \rangle = \frac{1}{2} - \langle S^- S^+ \rangle$ .

## 3. Обсуждение

В этой работе мы представили теорию спин-волнового возбуждения в цилиндрической ферромагнитной нанотрубке. Были изучены дисперси-

онные уравнения, описывающие распространение спиновых волн вдоль нанотрубки и температурная зависимость намагниченностей для сердцевин и окружающей её стенки.

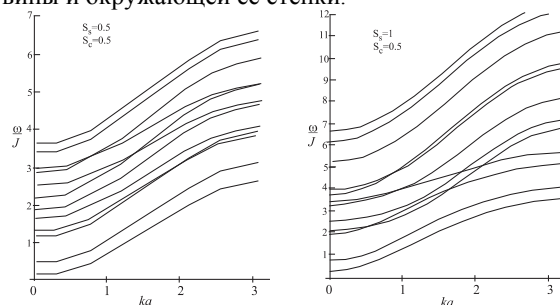


Рис. 2

На рис. 2 показана зависимость спин-волнового спектра в низкочастотной области  $\omega/J$  от  $ka$  для рассматриваемой нанотрубки. Частоты нижних ветвей отличны от нуля при  $ka = 0$ . Это можно легко объяснить наличием внешнего магнитного поля и одноионной анизотропией. Спин-волновые частоты увеличиваются с увеличением волнового вектора и обменной связи между спинами. С другой стороны с увеличением спинового числа спин-волновые частоты увеличиваются. Это может быть подтверждено из тех результатов, что когда  $J_1 = 0$  нанотрубка, изображённая на рис. 1 превращается (редуцируется) в две однослойные нанотрубки. Температурная зависимость намагниченности в рассматриваемой нанотрубке представлена на рис. 3. Спонтанная намагниченность спинов при нулевой температуре, равна  $\langle S^z \rangle = 0,5$ . Намагниченность непрерывно понижается с увеличением температуры и становится равным нулю при критической температуре, когда имеет место фазовый переход II рода.

Мы проиллюстрировали поведение намагниченности при понижении температуры для случаев, когда  $J_1/J = 0.5$ ,  $J_s/J = 2$  и  $J_1/J = 2$ ,  $J_s/J = 0.5$ , соответственно. В каждом случае полная спиновая намагниченность имеет среднее значение. Если обменное взаимодействие между магнитными атомами на поверхности становится слабее, то и их намагниченность становится слабее, чем у спинов, находящихся в сердцевине нанотрубки. Намагниченность поверхностных спинов, отмеченных индексами  $\tau = 7, 9, 11, 13, 15, 17$ , меньше, чем спинов, отмеченных индексами  $\tau = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ . Это довольно легко можно понять. Для примера, спин, находящийся на поверхности  $\tau = 7$  имеет обменную связь со спином  $\tau = 1$ , находящимся в сердцевине, в то время, как спин  $\tau = 8$  взаимодействует с двумя спинами  $\tau = 1$  и  $\tau = 2$ . в сердцевине. Но в особом случае, когда  $J_1 = 0$  все спины будут иметь одну и ту же ориентацию и совпадающие кривые намагничивания.

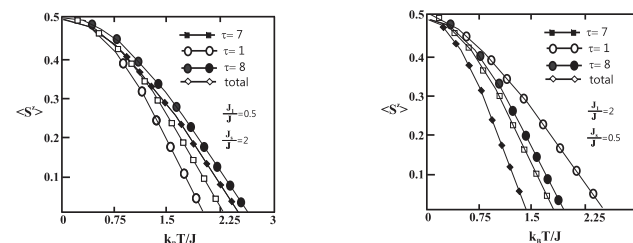


Рис. 3

## Литература

1. T.M. Nguyen and M.G.Cottam Surface Science 600, 4151-4154 (2006).
2. A.L. Gonzalez, P.Landeros, Alvaro S.Nunes Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, p.530-535, (2010).
3. Ersin Kantar, Yusuf Kocakaplan Solid State Communications 177, 1-6 (2014).
4. Bin-Zhou Mi, Huai-Yu Wang, Yun-Song Zhou Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, p.952-958, (2010).
5. O. A. Tretiakov and Ar. Abanov Phys. Rev. Lett. 105, 157201 (2010).
6. Z. K. Wang, M. H. Kuok, S. C. Ng, D. J. Lockwood, M. G. Cottam, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, Phys. Rev. Lett. v.89, n.2, 027201 (2002).
7. V.A. Tanriverdiyev Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393, 188-191 (2015).
8. T.M. Nguyen and M.G.Cottam Phys.Rev. B 71, (2005) 094406.
9. V.A. Tanriverdiyev, V.S. Tagiyev, S.M. Seyid-Rzayeva, FNT 12 (2003).
10. H.T. Diep Phys.Lett. A 138, 69 (1989).
11. R. Schiller and W. Nolting Phys. Rev. B 60, 462-471 (1999).
12. Callen H B Phys. Rev. 130, 890 (1963).

## SPIN-WAVE EXCITATIONS IN A HEXAGONAL CYLINDRICAL FERROMAGNETIC NANOTUBES

Tanriverdiyev V.A., Tagiyev V.S., Kerimova G.Q.

Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

*Spin-waves excitations in a cylindrical ferromagnetic nanotubes is investigated by use of the Green's function method. The nano-tube consists of the core and the surface shell and the core is surrounded by the surface shell. The expression of Green's function for different spins in the surface shell and core of ferromagnetic nanotubes are derived. The temperature dependence of magnetization is clarified. The results are illustrated numerically for a particular choice of parameters.*

# ВАЖНЕЙШИЕ ВЕХИ В РАЗВИТИИ ФИЗИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Камилов И.К.

Институт физики им. Амирханова Х.И., ДНЦ РАН, Махачкала

В природе нет вещества, не подверженного фазовым переходам (ФП). Именно по этой причине фазовые переходы – явление универсальное в природе, без фазовых переходов мир вряд ли функционировал бы. Не только внешний мир является неисчерпаемым резервуаром фазовых переходов, но и любой живой организм. В том числе и человек является таковым. Около 150 лет физика фазовых переходов и критических явлений находится в поле зрения физиков. Здесь мы очень кратко, качественно и конспективно рассмотрим наиболее важные вехи ее развития.

## Классические теории фазовых переходов. Эпоха Ван-дер-Ваальса

Наиболее известны ФП вещества из жидкого состояния в твердое или из жидкого состояния в газообразное, в пар. На фазовой диаграмме таких превращений наибольший интерес представляет конечная точка кривой кипения, где исчезает различие между жидкостью и ее паром. В изучении этой критической точки достигнуты впечатляющие успехи. Все началось с опытов Каньяр де Латура по изучению закономерностей превращения жидкости в пар. Он установил, что жидкость со своим паром, находящаяся в закрытой ампуле, при некоторой температуре теряют различия между собой. За этой температурой закрепилось название критической температуры или критической точки  $T_c$ . При этой температуре система жидкость-пар находится в мутном или иначе критическом состоянии, в состоянии критической опалесценции, совершенно отличном от всех других состояний вещества. Таким образом, Каньяр де Латур обнаружил ранее невиданное, новое состояние вещества. После него проблемой изучения системы жидкость-пар занимался Эндрюс, который опубликовал в 1864 г. результаты своих блестящих экспериментов.

Уравнение состояния идеального газа  $PV=RT$  никак не могло объяснить процесс перехода газа в жидкость и обратно. В 1873 г. Ван-дер-Ваальс объяснил основные закономерности изотерм Эндрюса, записав уравнение состояния реальных газов в виде:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Решение этого уравнения приводит к картине, весьма похожей на кривые Ван-дер-Ваальса, но с существенным отличием для изотерм  $T < T_K$ .

Теория Ван-дер-Ваальса имеет огромное значение для всей физики жидкого и газообразного состояния, и она была высоко оценена, а сам Ван-дер-Ваальс был удостоен Нобелевской премии. В этом уравнении содер-

жится почти вся молекулярная физика, тем не менее, в нем отсутствуют многие непрозрачные аспекты критической точки. Вслед за теорией Ван-дер-Ваальса П. Вейс создал теорию молекулярного поля магнетиков.

Исследованиями фазовых переходов и критических явлений занимались, и небезуспешно, многие корифеи физической науки: Максвелл, Гиббс, Эйнштейн, Кюри, Вейс, Гейзенберг, Столетов, Эренфест и др. Фазовыми переходами в твердых телах занимались Вейс, Брегг, Вильямс, Ландау, Гинзбург и другие. Для различных классов твердых тел (магнетиков, сегнетоэлектриков и т.д.) были созданы индивидуальные теории фазовых переходов, и все они в принципе приводили к таким же результатам, что и теория Ван-дер-Ваальса. Все они получили название теории среднего или молекулярного поля, и эти теории полностью исключают возможность реализации критического состояния в твердых телах. Имея в виду такое обстоятельство и, вероятно, считая, что нет необходимости для каждого класса веществ создавать свою конкретную теорию фазовых переходов, Л.Д. Ландау предложил обобщенную термодинамическую теорию фазовых переходов.

## Термодинамическая теория фазовых переходов. Эпоха Ландау

При рассмотрении фазовых переходов рассматриваемая система из упорядоченного состояния переходит в неупорядоченное состояние, и при этом теряются некоторые элементы симметрии системы. Если для характеристики упорядоченности системы в каждом конкретном случае использовались намагниченность  $M_s$ , поляризация  $P_s$ , разность плотностей жидкости и пара  $\rho - \rho_0$ , обращающиеся в нуль при  $T_c = 0$ , то для характеристики любой упорядоченной системы Ландау ввел параметр порядка  $\eta$ , который также обращается в нуль при  $T = T_c$ . Естественно теперь допустить, что термодинамический потенциал системы  $\Phi$  должен зависеть не только от  $T$  и  $P$ , но и от  $\eta$ :

$$\Phi_0(T, P) \Rightarrow \Phi(T, P, \eta).$$

Поскольку вблизи  $T_c$   $\eta$  мал, то  $\Phi(T, P, \eta)$  можно разложить в ряд:

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0(T, P) + a\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6 + \dots - \eta h.$$

Последний член учитывается при наличии внешнего поля  $h$ , например, магнитного  $H$  и электрического  $E$  полей. Члены разложения с нечетными степенями параметра порядка не учитываются, так как  $\Phi$  не зависит от изменения направления вектора  $\eta$  на противоположное.

Воспользовавшись условием равновесия и устойчивости системы

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0$$

Ландау получил выражение для параметра порядка  $\eta$ , теплоемкости  $C_p$ , восприимчивости  $\chi$ , полевой зависимости  $\eta$  при  $T \approx T_c$ , критической изотермы, и т.д.:

$$\eta_s = a(T_c - T)^{1/2}, \quad \chi^\pm = C^\pm |T - T_c|^{-1}, \quad \Delta C \neq 0, \quad \eta = DH^{1/3}.$$

Отметим, что такие же результаты получаются и в рамках всех упомянутых теорий среднего поля. Можно сказать, что теория Ландау, таким образом, утверждает абсолютную универсальность всех фазовых переходов.

Если параметр порядка в  $T_c$  меняется скачком, то по Ландау это фазовый переход I рода, если же непрерывно – то фазовый переход II рода. Классификация ФП по Ландау отличается от эренфестовской. Однако обе классификации фазовых переходов не являются строгими, ибо в области реального фазового перехода II рода практически скачком не меняются вторые производные  $\eta$ , например теплоемкость, сжимаемость, восприимчивость, тепловое расширение. Фишер ввел классификацию фазовых переходов с учетом этого обстоятельства, а В.К. Семенченко дает несколько иную классификацию фазовых переходов.

Теория Ландау не во всем согласуется с экспериментом. Выражения для  $\eta$ ,  $\chi$  и т.д. в общем случае в безразмерных переменных записываются в следующем виде:

$$\begin{array}{lll} \eta = B|\varepsilon|^\beta & \varepsilon \rightarrow 0 & h=0 \\ \chi = \Gamma^\pm |\varepsilon|^{-\gamma^\pm} & \varepsilon \rightarrow 0 & h=0 \\ \eta_i = D(\eta)^{1/\delta} & \varepsilon \approx 0 & h=0 \\ C_v^\pm = A^\pm |\varepsilon|^{\alpha^\pm} & \varepsilon \rightarrow 0 & h=0 \\ \xi^\pm = \xi_0 |\varepsilon|^\nu & \varepsilon \rightarrow 0 & h=0 \end{array}$$

В этих выражениях  $\eta$  – параметр порядка при  $h=0$ ,  $\chi$  – восприимчивость при  $h=0$ ,  $C_v$  – теплоемкость при постоянном поле  $h$ ,  $\xi$  – корреляционный радиус и  $\eta_i$  – полевая зависимость параметра порядка для критической изотермы,  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$  и указывает на близость системы к  $T_c$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Знаки (+) и (-) относятся к  $T > T_c$  и  $T < T_c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\nu$  – критические индексы (показатели),  $A$ ,  $B$ ,  $\Gamma$ ,  $D$  и  $\xi_0$  – критические амплитуды. Не очень строго, но можно сказать, что физика фазовых переходов и критических явлений есть учение о критических индексах и амплитудах.

В теории среднего поля  $\beta=1/2$ ,  $\gamma=1$ ,  $\delta=3$ ,  $\nu=1/2$  для всех фазовых переходов II рода (абсолютная универсальность по Ландау). Такие же значения критических индексов получены и в рамках всех упомянутых теорий среднего поля. В большинстве случаев эксперимент приводит к другим результатам для критических индексов. Например,  $\beta \approx 1/3$ ,  $\gamma \approx 1.3$ ,  $\delta \approx 5$ .

Отметим здесь, что как в теории, так и на эксперименте восприимчивость системы растет при  $T$ , стремящейся к  $T_c$ . Это означает рост флуктуаций при подходе к  $T_c$ . Однако теория Ландау не учитывает флуктуации параметра порядка  $\eta$ , сильно развитые вблизи и в самой  $T_c$ , приводящие, в частности, к критической опалесценции света и нейтронов, и, следовательно, критическому состоянию системы.

Из-за этого теория Ландау не предсказывает появления критического состояния в  $T_c$ . Ландау, Гинзбург и Леванюк из-за сложности проблемы

учли наличие только пространственных отклонений параметра порядка от его среднего значения (пространственные флуктуации).

Термодинамический потенциал  $\Phi$  с учетом этих пространственных флуктуаций записывается в следующем виде:

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 \frac{1}{2} \int [c(\nabla\eta)^2 + \alpha\eta^2(x) + \frac{b}{2}\eta^4(x) - 2h(x)\eta(x)] dV -$$

гамильтониан Гинзбурга-Ландау. Здесь  $\chi$  – пространственная координата,  $V$  – объем образца,  $c(\nabla\eta(x))^2$  – пространственно неоднородная флуктуация параметра порядка с коэффициентом  $c$ , имеющим размерность квадрата длины,  $h(x)$  – упорядочивающее (магнитное) поле, сопряженное параметру порядка  $\eta$ . В рамках этого гамильтониана установлен критерий применимости теории Ландау или теорий среднего поля (ТСП):

$$\frac{b^2 T_c^2}{\alpha c^2} \ll \varepsilon \ll 1, \text{ где } \varepsilon \equiv \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|$$

Критерий Гинзбурга дает ответ, в частности, на вопрос, почему для одних систем в  $T_c$  экспериментально наблюдается конечный скачок теплоемкости, а для других – расходимость. Для малых значений критерия Гинзбурга флуктуации наблюдаются в таком узком интервале  $T - T_c$ , что трудно разрешить ее на эксперименте, и потому удается видеть только скачок теплоемкости. Трудности учета флуктуаций обсуждались неоднократно. В то же время остается загадкой, почему в теории Ландау флуктуации видны для случая восприимчивости и не видны для случая теплоемкости.

Как видно, теория Ландау оказалась справедливой в определенном интервале температур. Критерий Гинзбурга записывается и в форме

$$\langle \delta\eta^2 \rangle \Omega_\xi \ll \langle \eta \rangle^2.$$

Обычно корреляционный объем  $\Omega_\xi = \xi^d$  (объем скоррелированных флуктуаций) обращается в  $\infty$  при  $T = T_c$ . В таком случае критерий Гинзбурга принимает вид

$$\varepsilon - \gamma \ll \varepsilon^{2\beta - \nu d}.$$

Это выражение справедливо для сколь угодно малых  $\varepsilon$ , если  $\gamma + 2\beta < \nu d$  или при  $d = \gamma + 2\beta/\nu$ . Здесь  $d$  – размерность системы (пространства),  $\nu$  – критический индекс радиуса корреляций. Когда  $d=3$ , мы имеем дело с трехмерной системой (моделью). Так как в теории Ландау  $\gamma=1$ ,  $\beta=1/2$ ,  $\nu=1/2$ , то для этого случая  $d=4$ , а значение  $d=d^*=4$  выступает в качестве верхней пороговой (маргинальной) критической размерности, где флуктуациями можно пренебречь для всех случаев  $d \geq 4$ . Таким образом, из критерия Гинзбурга следует, что при  $d \geq 4$  флуктуации  $\eta$  являются конечными при любых  $\varepsilon$ , и расходятся при  $d < 4$ .

Оказалось, что пороговая критическая размерность  $d^*$  не является универсальной постоянной. В общем случае  $\Omega_\xi \sim \xi^{d+m}$  значение  $m$  зависит от вида радиуса действия потенциала взаимодействующих частиц системы. Условие  $m > 0$  означает, что  $\Omega$  растет быстрее, чем  $\xi^d$ . В таком случае флуктуации как бы ослабляются, поскольку они усредняются по всё большему объему. Если



флуктуации ослабляются, то теория среднего поля может быть хорошим приближением. Это означает, что пороговая размерность становится ниже четырех и может стать равной физически реальным значениям: двум, трем. Для короткодействующего взаимодействия  $m=0$ ,  $d^*=4$ . Для одноосной системы с диполь-дипольным взаимодействием так же как и для трикритической точки  $d^*=3$ . Размерность системы, в которой отсутствует дальний порядок при любой  $T$  называется нижней критической размерностью.

Во всех случаях, когда  $d^*=d$ , предсказание теории среднего поля выполняется с точностью до логарифмических поправок. Важное место в теории занимают динамические особенности системы в критической области, которые описываются характерной частотой флуктуаций  $\omega_c$ . В теории связь между статистическими и динамическими критическим явлениями устанавливается соотношением  $\tau \sim \xi^Z$ , где  $\tau$  – время релаксации критических флуктуаций параметра порядка  $\eta$ , а  $Z$  – динамический критический индекс. Если обозначить  $\tau$  через  $\xi_\tau$ , тогда  $\xi_\tau \sim \xi^Z$  или  $\xi_\tau \sim |\varepsilon|^{-Z}$  или  $\omega_c \sim |\varepsilon|^Z$ .

Критические индексы в термодинамической теории Ландау, да и в других теориях среднего поля, не зависят от размерности пространства и, таким образом, противоречат эксперименту и выводам точно решаемых моделей. Отсюда следует, что теория Ландау утверждает абсолютную универсальность, которая не наблюдается в эксперименте.

Тем не менее, вплоть до конца 50-х годов теории Ландау и Ван-дер-Ваальса считались наиболее адекватными вариантами теории ФП. Точное решение 2-мерной модели Изинга принималось как экзотическое, не имеющее отношение к реальным веществам.

Несмотря на ряд моментов, неучтенных в теории Ландау, тем не менее, она описывает фазовые переходы для размерностей  $d>4$ , а также многие симметричные аспекты, рассматриваемые в теории ФП. Теория Ландау может предсказать, в каком случае потеря того или иного элемента симметрии кристалла в результате фазового перехода может протекать как фазовый переход первого или второго рода. В этом преимущество общей теории Ландау. Действительно, теоретико-групповые представления и симметричные аспекты успешно рассмотрены в работах Ландау и Лифшица.

### Точно решаемые модели фазовых переходов

Существует множество моделей, используемых в физике фазовых переходов и критических явлений. Некоторые из них решаются точно, а другие приближенно. Наибольшую известность получили модели Изинга и Гейзенберга.

Одномерная модель Ленца-Изинга является точно решаемой моделью в статистической механике. Анализ моделей Изинга показывает, что в одномерном случае ( $d=1$ ) не происходит ФП, за исключением  $T=0$ . Онсагером была точно решена 2-мерная модель Изинга ( $d=2$ ). В этой модели при некоторой температуре  $T_c$  происходит ФП в упорядоченное состояние. В

точке перехода  $C_v=\infty$ , а по обе стороны от  $T_c$  теплоемкость в окрестностях  $T_c$  имеет логарифмическую особенность:

$$C_v^\pm = A \pm \ln |T - T_c|, \quad (\alpha = 0)$$

$$M_s \sim (T - T_c)^{\frac{1}{2}}, \quad \chi \rightarrow \infty.$$

Здесь критический индекс (КИ)  $\alpha = 0, \beta = \frac{1}{8}$ , а КИ  $\delta = 15$ . Эти критические индексы существенно отличаются от КИ теорий среднего поля.

Что дает рассмотрение точно решаемых моделей в теории ФП? Прежде всего, точные значения критических индексов и амплитуд для 2d-модели Изинга, сферической 3d-модели, модели Бакстера и др. во-вторых, оно позволяет проверить предсказания ряда теорий ФП. В частности, точные решения приводят к исключительно важным выводам, а именно решение Онсагера (1944) двумерной модели Изинга с различающимися по  $X$  и  $Y$  обменными взаимодействиями ( $I_x, I_y$ ) показало, что в окрестности  $T_c$  зависимость  $C_v \sim \ln(T - T_c)$  полученная для случая  $I_x \neq I_y$  не зависит от  $I_x/I_y$ . Тем самым фактически был установлен факт независимости критического поведения системы и, следовательно, критических индексов от деталей взаимодействий, входящих в гамильтониан Изинга-Онсагера. Иначе говоря, решение Онсагера включает в себе принцип универсальности, который стал предметом исследований последующих десятилетий. Оно оказалось очень важным и для теории подобию (скейлинга).

Существует множество моделей, используемых в физике фазовых переходов и критических явлений: Изинга, Гейзенберга, XV, XXV, сферическая, Бакстера и т.д.

Однако ни одна модель не соответствует предсказанием теории среднего поля. Эксперимент – судья всем теориям. Многие эксперименты, в том числе и наши, не соответствовали предсказаниям теорий среднего поля.

Проблема фазовых переходов и критических явлений долгие годы оставалась нерешенной. Необходимы были более широкие исследования в этой области. К решению данной проблемы были обращены усилия физиков многих стран мира, потому что критическое состояние вещества оказалось чрезвычайно уникальным для физики состоянием. Это состояние представляет собой новый экстремальный мир, характеризующийся экстремальными значениями физических параметров.

Действительно, в критическом состоянии вещества физические параметры характеризуются экстремальными значениями. Они равны либо нулю, либо бесконечности, за редким исключением.

|                     |                                                      |
|---------------------|------------------------------------------------------|
| $C_p = \infty$      | $D = 0$ – коэффициент диффузии                       |
| $C_v = \infty$      | $v_{зв} = 0$ – скорость звука                        |
| $\chi_T = \infty$   | $\rho_{с.н.} = 0$ – сопротивление сверхпроводников   |
| $\alpha_T = \infty$ | $\lambda = 0, \infty$ – коэффициент теплопроводности |
| $\kappa = \infty$   | $\omega_{mm} = 0$ – частота мягкой моды              |
| $\tau = \infty$     | $\Delta Q = 0$ – теплота перехода, и т.д.            |

$$\xi=\infty$$

$$\alpha_{зв}=\infty$$

Здесь  $\alpha_T$  – коэффициент расширения,  $\tau$  – время релаксации,  $\kappa$  – сжимаемость,  $\xi_c$  – корреляционный радиус (размер области скоррелированных спинов),  $C_p$  и  $C_v$  – теплоемкости,  $\chi_T$  – восприимчивость,  $\alpha_T$  – коэффициент теплового расширения,  $\alpha_{зв}$  – коэффициент поглощения звука.

Другого такого экстремального состояния в природе пока не найдено. Обычный реальный мир в основном характеризуется конечными значениями физических параметров. Прикладные аспекты такого экстремального состояния, не сомневаюсь, со временем получат широкое использование.

Сложнейшим оказался и вопрос, как эти физические величины ведут себя в окрестности  $T_c$ . Иначе говоря, по какому закону эти характеристики достигают таких экстремальных значений. Что говорит об этом теория и что эксперимент? Оказалось, что в основном, как это было отчасти отмечено, они меняются по степенному закону.

В последующем теория скажет, что эти степенные законы связаны со стремлением радиуса корреляции флуктуаций параметра порядка  $\xi$  к бесконечности при  $T$ , стремящейся к  $T_c$ . Первые теории критических явлений этого обстоятельства себе не представляли.

### Гипотеза подобия и фазовые переходы (скейлинг)

В теории среднего поля и при решении модельных систем мы имеем дело с так называемыми критическими индексами (показателями), характеризующими температурную и полевую зависимости физических характеристик системы в окрестностях температуры фазового перехода. Критических индексов столько же, сколько физических характеристик системы. Они вводятся для характеристики таких параметров как намагниченность, теплоемкость, восприимчивость, сжимаемость и т.д. Здесь возникают вопросы, может ли каждый КИ принимать любые численные значения, связаны ли они друг с другом неким законом. Можно ли с их использованием составить уравнения состояния и т.д. На эти вопросы отвечает теория подобия (скейлинг-гипотеза), в которой делаются определенные допущения о термодинамическом потенциале системы, а именно, что сингулярная часть термодинамического потенциала, например потенциал Гиббса  $G(\varepsilon, H)$  является обобщенной однородной функцией, т.е. существуют два параметра  $a_\varepsilon$  и  $a_H$ , при которых выполняется уравнение:

$$G(\lambda^{a_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda G(\varepsilon, H),$$

для любых значений числа  $\lambda$ , где  $a_\varepsilon$  и  $a_H$  – параметры подобия, а  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ .

Скейлинг не определяет численные значения параметров подобия. Если же они известны, то КИ любых термодинамических параметров можно определить на их основе. В частности, скейлинг позволяет выразить их, к примеру, через два параметра подобия:

$$\alpha_\varepsilon = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{\delta+1}, \quad a_H = \frac{\delta}{\delta+1}$$

и наоборот, найти КИ через них

$$\gamma = \frac{2a_H-1}{\alpha_\varepsilon}, \quad \alpha = 2 - \frac{1}{\alpha_\varepsilon}, \text{ и т.д.}$$

Итак, достаточно знать два параметра  $a_\varepsilon$  и  $a_H$ , чтобы найти любые КИ. Скейлинг позволяет также установить соотношения (законы) между КИ:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2,$$

$$\gamma' = \beta(\delta - 1)$$

$$\gamma = \gamma'$$

$$Z = 2 + \frac{\gamma - \alpha}{\nu}$$

Теория подобия позволяет найти и соответствующие (скейлинговые) уравнения состояния системы, используя КИ. Здесь мы опускаем их рассмотрение.

Теория подобия явилась одним из важных крупных этапов в развитии теории фазовых переходов и критических явлений. Однако теория подобия не может оценить численные значения КИ и КА. Если даже точно решаемые модели дают численные значения КИ, то они не смогут ответить на вопрос о степени сходства критических явлений – о принципе их универсальности.

### Теория ренормализационной группы и $\varepsilon$ -разложение

Исчерпывающий ответ на вопрос, как оценить численные значения критических индексов, построить уравнения состояния и прийти к принципу универсальности критических явлений дали ренорм-групповая (РГ) теория и  $\varepsilon$ -разложение (Вильсон, Фишер). Подробности этой теории сложны. И поэтому здесь остановлюсь только на качественных итоговых ее результатах. Если очень кратко, то в теорию вводится число степеней свободы  $n$  параметра порядка и размерность пространства  $d = 4 - \varepsilon$ . Параметры  $n$  и  $d$  могут принимать непрерывные произвольные значения!

Полученные в теории РГ численные значения критических индексов, в частности, для КИ  $\beta$  и  $\delta$  имеют вид:

$$\alpha = \frac{(n-4)}{2(n+8)} - \frac{(n+2)^2}{4(n+4)^2} (n+28)\varepsilon^2 + \dots$$

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{2(n+8)} + \frac{(n+2)(2n+1)}{2(n+8)^2} \varepsilon^2 + \dots$$

$$\gamma = 1 + \frac{(n+2)}{2(n+8)^2} \varepsilon + \frac{(n+2)}{4(n+8)^2} (n^2 + 22n + 52)\varepsilon^2 + \dots$$

$$\delta = 3 + \varepsilon + \left[ \frac{1}{2} - \frac{n+2}{(n+8)^2} \right] (n^2 + 14n + 60)\varepsilon^2 + \dots$$

В РГ-теории получены более полные выражения для этих и других КИ, соотношения между КИ и КА и уравнения состояния. Они имеют более сложный вид.

Как видно, РГ-теория установила, что принцип универсальности критических явлений для различных систем справедлив не в смысле теории Ландау, но только для систем с одинаковыми  $n$  и  $d$ . Так формируют

классы универсальности критического поведения в теории РГ. Теория Вильсона осуществила коренной переворот в физике фазовых переходов и критических явлений. К. Вильсону за создание этой теории была присуждена Нобелевская премия. Отметим, что выводы скейлинга и РГ-теории наиболее полно были проверены нами вместе со своими учениками.

### Квантовые фазовые переходы

Наряду с обычными термодинамически равновесными фазовыми переходами существуют так называемые квантовые фазовые переходы и связанные с ними критические явления. В отличие от классических ФП, происходящих при любых отличных от нуля температурах, квантовые фазовые переходы в чистом виде проявляются только при  $T=0$ , и всегда расположены на оси нетепловых управляющих параметров, а соответствующая точка на оси фазовой диаграммы называется квантовой критической точкой (ККТ). В качестве нетепловых управляющих параметров могут быть использованы: давление, концентрация, магнитное и электрическое поля и т.д. Квантовые фазовые переходы сопровождаются нетепловыми квантовыми флуктуациями, существование которых связано с принципом неопределенности Гейзенберга.

В области квантовых фазовых переходов происходит непрерывный квантовый флуктуационный переход, сопровождающий разрушение дальнего квантового порядка, в результате которого система переходит в состояние квантового беспорядка, принципиально отличного от беспорядка «классического». Квантовые фазовые переходы и связанные с ними квантовые флуктуации влияют на свойства системы при температурах отличных от нуля, но не слишком далеких от  $T=0$ , что позволяет исследовать их экспериментально. Эксперименты проводятся именно вблизи  $T=0$ . Впервые понятие о квантовых переходах и квантовых критических явлениях ввел Херц, который показал, что в результате неразрывной связи статических и динамических свойств квантовой системы ее временные характеристики существенно влияют на поведение вещества в критической области при  $T=0$ , и при этом эффективная размерность квантовой системы всегда превышает ее пространственную размерность, которая как и в случае классических фазовых переходов, определяет поведение вещества в критической области.

Если в качестве определяющего параметра используется магнитное поле  $H$ , то ККТ  $T_c(H)$  на фазовой диаграмме есть точка фазового перехода 2-го рода, соответствующего, например, переходу антиферромагнетизма к парамагнетизму. За исключением  $T=0$ , температура обычного фазового перехода на фазовой диаграмме имеет определенное значение. С ростом  $H$  до  $H=H_c$  температура перехода уменьшается вплоть до  $T=0$ . Итак, в этой квантовой критической точке наблюдается квантовый фазовый переход в квантовое беспорядочное состояние, возникающее под действием кванто-

вых флуктуаций. В обычном парамагнетике система спинов флуктуирует между состояниями спинов, например, вверх и вниз в реальном времени, тогда как основное состояние квантового парамагнетика описывается волновой функцией, являющейся квантовой суперпозицией этих двух состояний, и, следовательно, обладает нулевой энтропией. Как видно квантовый фазовый переход возникает при  $T=0$  как предельный случай классического фазового перехода, который наблюдается при всех  $T \neq 0$ , за исключением одномерной модели Изинга, для которой фазовый переход происходит только при  $T=0$ .

О существовании квантовой критической точки судят по аномалиям физических свойств системы (например, эффекта Холла, удельного сопротивления, теплоемкости, магнитной восприимчивости и т.д.) при  $T>0$  – в квантовой парамагнитной фазе. К числу исследованных систем с квантовым критическим поведением относятся многие тяжелофермионные соединения  $CeCu_{6-x}Au_x$ ,  $U_mRh_2Si_2$ ,  $CeIn_3$ , зонные ферромагнетики  $UGe_2$ ,  $ZrZn_2$ , метамагнетики, сегнетоэлектрики и др. Прекрасный обзор работ по квантовым фазовым переходам, выполненных до 2004 года, дан в публикациях С. Сачдева, С.М. Стишова и др. Квантовые фазовые переходы наблюдались также на фазовой диаграмме соединений  $Mn_{1-x}Fe_xSi$ , синтезированных на основе моносицилида марганца  $MnSi$ . В этой системе найдена квантовая критическая точка, разделяющая фазы со спиральным дальним порядком и ближним магнитным порядком (фаза киральной спиновой жидкости). При переходе системы в фазу с дальним магнитным порядком наблюдается максимум производной  $\partial\chi/\partial T$ , а при переходе в фазу с ближним спиновым порядком – минимум этой производной. В этих соединениях возможно появление второй квантовой критической точки. Исследованиям физики квантовых фазовых переходов посвящены значительное число работ.

### Топологические фазовые переходы

Топология – область математики (геометрии), исследующая ступенчато, скачкообразно изменяющиеся свойства пространства, которые остаются неизменными при непрерывных деформациях. Топология, например, объясняет, чем шар отличается от бублика. При деформациях форма любого тела (фигуры) изменяется, но не меняются некоторые специфические их характеристики, например, дырка в бублике. Дырка в бублике и есть топологическая характеристика – одно нельзя превратить в другое при помощи непрерывной деформации, потому что у бублика есть дырка, а у шара нет. Также говорят, что бублик и чайная кружка топологически эквивалентны, а кружка и стакан – нет, поскольку у стакана нет дырки. Они оба имеют ровно одну дырку. Их (кружку и бублик) можно свести друг к другу плавной деформацией. Если две фигуры нельзя свести друг к другу, то они топологически неэквивалентны. В физике топология описывает не форму предмета, но некую форму физических законов. Найти эту форму сложнее.



Топологическими фазовыми переходами десятки лет занималась группа ученых (Д. Таулес, Д. Холдейн, М. Костерлиц), удостоенная в 2006 г. Нобелевской премии. Речь идет об их теории топологических фазовых переходов материи, а именно топологических фазовых переходов, происходящих, главным образом, в двумерных и одномерных системах или нитях, применяемая, в частности, к низкоразмерным магнитоупорядоченным системам, полупроводникам, сверхпроводникам, суперфлюидам – сверхтекучим тонким пленкам, к плавлению двумерного кристалла, топологическим изоляторам (появление проводимости на поверхности изолятора из-за специфики распределения энергии электронов диэлектрика) и в целом ко многим другим двумерным и даже 3-хмерным кристаллам, находящимся при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю. Ранее считалось, что сверхпроводимость и вообще фазовые переходы по Мермину и Вагнеру отсутствуют в одномерных и двумерных поверхностях, ибо из-за слабого взаимодействия в цепочке или плоскости они неустойчивы к флуктуациям, которые разрушают дальний порядок. На самом деле, это оказалось не всегда так.

Основную роль в этой теории играют топологически нетривиальные возбуждения – пространственные дефекты в рассматриваемой экзотически упорядоченной двумерной среде – дислокации, квантованные вихри и антивихри, которые существуют только парами при очень низких температурах, а при повышении температуры спаренные вихри распариваются и продолжают существовать независимо друг от друга. Вихрь и антивихрь топологически отличаются друг от друга, но если меняется размерность пространства для спина, в частности, если он трехмерный, то тогда вихрь можно плавно устранить и превратить его в обычную волну. Следовательно, топологическая классификация возбуждений кардинально зависит от размерности спина или системы. В отличие от звуковой волны – фонона – вихрь и антивихрь не могут просто так рассосаться. В итоге происходит топологический фазовый переход. Такой фазовый переход (Березинского-Костерлица и Таулеса) универсален. Местоположение вихря или антивихря – это такая особая сингулярная точка (для двумерного XY магнетика, в частности, если обойти вокруг нее, то и вектор намагниченности (параметр порядка) тоже описывает полную окружность или любую замкнутую траекторию вокруг этой точки на плоскости XY). Такой дефект называют топологическим потому, что существует нетривиальное отображение окружности в реальном пространстве на окружность, отвечающую фазе вектора параметра порядка, в данном случае вектора намагниченности  $M$ . Для образования вихря и антивихря нужна большая энергия, и поэтому считалось, что они не могут образовываться при низких температурах, но оказалось, что энергия образования пары вихрь-антивихрь значительно меньше. Поэтому они и образуются при низких температурах, и именно при этом они разрушают строгую периодичность двумерной кристаллической фазы или двумерной структуры.

Топологические фазовые переходы наблюдаются и в полупроводниках. Именно топология помогла объяснить, почему поперечная электрическая проводимость тонкого слоя полупроводника изменяется целочисленным образом, как это наблюдается и в случае квантового эффекта Холла, обнаруженного в 1980 г. при исследованиях холловской проводимости  $\sigma_H = I_x/V_y$  полупроводниковых гетероструктур в сильном магнитном поле. В этих условиях  $\sigma_H$  принимает лишь целочисленные значения  $n$ ,  $\sigma_H = n e^2/h$ , где  $e$  и  $h$  – заряд электрона и постоянная Планка соответственно. Открытие топологических фазовых переходов материи и обнаружение квантового эффекта Холла Клаусом фон Клитцингом и дробного эффекта Холла Робертом Лафлиным считаются выдающимися достижениями физики XX века и, конечно же, физики фазовых переходов.

Таулес с соавторами показали существование связи между холловской проводимостью и степенью отображения двумерного тора (т.е. квадрата, противоположные стороны которого попарно отождествлены между собой) на другой подобный тор. Теория топологических фазовых переходов показала, что квантование холловской проводимости в магнитном поле связано с топологическими свойствами волновой функции носителей заряда. Целое число  $n$ , входящее в  $\sigma_H$ , оказалось с математической точки зрения степенью отображения тора на тор. Отсюда следует смысл целочисленности значений  $\sigma_H$  в единицах универсальных постоянных в виде  $e^2/h$ . По теории топологических фазовых переходов такого типа эффекты, как квантовый эффект Холла, показывают, что подобные эффекты могут проявляться и без магнитного поля. Это уже подтверждено экспериментально. Другой успех здесь связан с созданием топологической теории одномерных магнитных цепочек – квантовых магнетиков, объясняющей, почему их свойства принципиально различны в случаях, когда спин отдельного атома целый или же полуцелый. При классическом рассмотрении свойства системы с  $S=1/2$  сильно отличаются от свойств системы  $S \gg 1$  (классические спиновые вектора), у которой отсутствуют все квантовые эффекты. Холдейн показал, что для большого класса одномерных квантовых магнитных цепочек это не так: квантовые эффекты в обоих случаях возникают, но наблюдаются принципиальные различия спектров возбуждений для случаев  $S=n$  и  $S=n+1/2$ , даже если целое число  $n$  очень велико. Возбуждения в среде возникают не только под внешним воздействием, но и спонтанно при  $T>0$ . Для случая системы с полуцелым  $S$  спектр возбуждений всегда начинается с нуля (в этом случае имеются элементарные возбуждения, энергия которых сколь угодно мала, например, фонон или магнон – топологически тривиальные возбуждения), а в случае целых спинов в спектре имеется щель – ненулевой порог. Оказалось, что топологические дефекты в данном случае имеют сложную природу: они отображают двумерную сферу на саму себя. Было показано, что вклад указанных дефектов пропорционален  $\exp(2\pi i S) = (-1)^{2S}$ , который равен единице для целых значений  $S$ , но равен

(–1) для полупроводников S. Теории удалось установить связь между знаком вклада от топологического дефекта и свойствами спектров возбуждений длинных спиновых цепочек. Эти работы показали необходимость учета больших, хотя и редких, флуктуаций квантовых полей для выяснения фундаментальных вопросов, возникающих в физике низкоразмерных систем. Специалисты считают, что изучение топологических фазовых переходов имеет существенное значение для перехода на новый уровень создания устройств нанoeлектроники, микроэлектроники и их материалов, разработки нового типа процессоров и дальнейшего повышения их мощности, решения проблем криптографии (метод защиты коммуникаций), при решении вопросов квантовых вычислений и т.д., и что топологический подход хорошо интегрируется с существующей электроникой, соответствующими технологическими процессами.

### Синергетические фазовые переходы

Мир фазовых переходов богат. Они наблюдаются в природе как в равновесных, так и в неравновесных условиях. Мы кратко на качественном уровне рассмотрим неравновесные фазовые переходы, наблюдаемые в системе, находящейся в сильно неравновесных и нелинейных условиях. Здесь мы их назовем синергетическими фазовыми переходами, к которым относятся переходы или сценарии типа порядок-хаос-порядок. В их числе сценарии Фейгенбаума, Рюэля-Такенса и Помо-Манневилля. Во всех этих сценариях наблюдаются бифуркационные процессы. Поскольку в точках бифуркации роль флуктуаций является важной, правильнее о них говорить как о точках неравновесных фазовых переходов. Сценарии неравновесных фазовых переходов порядок-хаос-порядок ярко проявляются при изучении электронно-дырочной плазмы полупроводников.

Полупроводники, как сложные динамические системы, под воздействием внешних параметров (электрические и магнитные поля, освещенность, температурные градиенты, инжекция и др.) проявляют сильно нелинейное поведение, приводящее к разнообразным явлениям неустойчивости, генерации колебаний и волн, возникновению хаотических состояний, спонтанному образованию пространственных и временных структур. Образование подобных пространственно-временных диссипативных структур трактуется как переход полупроводника в качественно новое состояние и вызывает повышенный интерес с точки зрения синергетических явлений и неравновесных фазовых переходов. Хорошая воспроизводимость, высокое пространственно-временное разрешение и сравнительная легкость исследования многих неравновесных эффектов сделали полупроводники наиболее подходящими модельными системами для изучения сложной нелинейной динамики и синергетических процессов различной (физической, химической, биологической) природы. Соответствующие эксперименты вносят значительный вклад в нелинейную динамику и способны подтвердить многие теоретические предсказания в этой области.

Синергетике электронно-дырочной плазмы в полупроводниках посвящен ряд наших исследований. Изначально поставленные нами эксперименты были нацелены на подтверждение главных универсальных путей перехода к хаосу, предсказанных теоретически, в частности сценариев Фейгенбаума, Рюэля-Такенса и Помо-Манневилля, а также на исследование нелинейной динамики, связанной с развитием неустойчивости Кадомцева-Недоспасова в инжектированной электронно-дырочной плазме германия в продольных электрических и магнитных полях при высоких параметрах надкритичности.

Исследованы такие характерные для динамической системы явления как захват частоты, усиление или ослабление внешнего сигнала, а также вопросы устойчивости и хаотизации системы. На этой основе определены некоторые универсальные постоянные и критические индексы. В частности, сценарий Фейгенбаума, представляющий собой бесконечный каскад бифуркаций удвоения периода при переходе к детерминированному хаосу, характеризуется универсальными постоянными  $\alpha=2.502\dots$  и  $\delta=4.669\dots$ . Значения постоянной  $\delta$ , вычисленные из наших экспериментов, существенно расходятся с теоретически предсказанными. Причем они не совпадают и между собой, в зависимости от температуры и других условий постановки эксперимента. В то же время, постоянная  $\alpha=2.5$  находится в соответствии с теорией в пределах ошибки эксперимента.

При изучении неравновесных фазовых переходов как в германии, так и в туннельных диодах обнаружены новые физические явления и эффекты.

Завершая, отмечу, что основной задачей при исследовании неравновесных фазовых переходов представляется поиск аналогий их с флуктуационными фазовыми переходами и, следовательно, определение соответствующих критических индексов, соотношений между ними и, наконец, выяснение возможности реализации в их поведении принципа универсальности.

### IMPORTANT MILESTONES IN THE DEVELOPMENT OF THE PHYSICS OF PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHENOMENA IN CONDENSED MATTER

Kamilov I.K.

Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS, Makhachkala

*There is no substance in nature that is not confirmed by phase transitions. This is the reason why phase transitions are a universal phenomenon in nature. The world is unlikely to function without a phase transition. Not only the external world is an inexhaustible reservoir for phase transitions, but also any living organism. Including the human is such. For about 150 years the physics of phase transitions and critical phenomena is in the field of view of physicists. Here, we will very briefly, qualitatively and concisely consider the most important milestones of its development.*

СПЕЦИФИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ  
 “МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ И СЕНСОРНЫЕ УСТРОЙСТВА”

Родионов Ю.А.

Белорусский государственный университет  
 информатики и радиоэлектроники, Минск

*В работе приводится анализ современного состояния образования в области микросенсорики. Предложены некоторые меры, позволяющие улучшить качество подготовки специалистов в высших и средних специальных учебных заведениях*

Научно-технический прогресс абсолютно во всех сферах жизнедеятельности человека невозможен без практических измерений параметров процессов, определяющих эту деятельность. В современных условиях, как правило, это осуществляется автоматизированными системами контроля, измерения и управления. При этом **определяющим** элементом таких систем является первичный датчик. Номенклатура датчиков постоянно расширяется. Одной из основных задач датчиков и систем на их основе является исключение человеческого фактора, зачастую приводящего к опасным ситуациям и катастрофам (утечка отравляющих веществ, Чернобыль, Фукусима, ...). Датчики также позволяют нам облегчить жизнь (автопилот, охранная сигнализация, распознавание образов, ...).

Охватить все виды существующих датчиков практически невозможно. Поэтому мы рассмотрим только вопросы, связанные с профилем подготовки специалистов с учетом специфики специальностей по микро-наноэлектронике. В первую очередь это вопросы, связанные с проектированием, конструированием и технологией полупроводниковых (твердотельных) датчиков. Конечной целью преподавания любой дисциплины является получение такого результата, чтобы студент после изучения дисциплины свободно ориентировался в вопросах: на каких физико-химических принципах можно реализовать конкретный датчик, какой из известных принципов будет максимально эффективен с точки зрения технико-экономических показателей, какое конструктивное решение будет оптимальным для датчика с учетом особенностей условий его реальной эксплуатации, какую технологическую цепочку следует построить, чтобы она была доступной для конкретного предприятия.

Качественный результат достижения этой цели зависит не только от профессионализма преподавателя и числа учебных часов, но и от уровня предварительной подготовки студента и качества учебно-методической литературы по изучаемой дисциплине. К сожалению, сегодняшняя реальность подготовки инженеров далека от оптимизма. Ориентация многих образовательных учреждений на так называемый “болонский процесс” в

нашей отрасли привела к тому, что выпускник получает очень поверхностную инженерную подготовку и ориентирован преимущественно на рекламной и маркетинговой стороне вопроса. Поэтому не удивительно, что такие молодые специалисты не очень востребованы на наукоёмких предприятиях (оборонка, атомная энергетика, точная механика и оптика, ...).

Переход на четырёхлетнее образование также ухудшил качество подготовки. Если при старой системе данная дисциплина читалась на пятом курсе, когда студент уже получил подготовку не только по общей химии и физике, но и по физике твёрдого тела, физхимии полупроводников и диэлектроиков, кристаллографии, метрологии, то сегодня эта дисциплина читается на третьем курсе одновременно с общефизическими дисциплинами. Поэтому и преподаватель, и студент попадают в очень сложную ситуацию.

Для того, чтобы каким-то образом выйти из этого положения минимум 25 % рабочего времени требуется потратить на напоминание/изучение общеизвестных принципов, но с учётом специфики использования их в датчиках. При этом желательно минимизировать математический аппарат, выводы формул и т.д. и использовать только жёсткую логику (что от чего зависит и по каким причинам). Такой прагматичный подход позволит не только сократить время изучения, но и, с точки зрения понимания сути процесса и запоминания, будет более эффективным.

Из физики твёрдого тела необходимо обратить особое внимание на точечные (вакансии и междоузлия, отклонения от стехиометрии) и протяжённые (дислокации) дефекты, анизотропные свойства монокристалла как функции строения кристаллической решётки. Из материаловедения нужно рассмотреть не только традиционный кремний и германий, но и бинарные (арсенид галлия, теллурид висмута, антимонид индия, ...) и тройные (кадмий-ртуть –теллур, ...) соединения, а также популярные сегодня графен, углеродные трубки, алмазоподобные плёнки. Предметно изучать датчики, основанные на органических плёнках в нашем случае нецелесообразно, поскольку студент специальности “микро-наноэлектроника” не имеет должной подготовки по органической химии, биологии, генной инженерии. Датчики на органических плёнках – это отдельная статья.

Поскольку в микроэлектронных датчиках мы используем в основном традиционные процессы (жидкостное и “сухое” травление, легирование, эпитаксию, окисление, микролитографию), то эти процессы следует рассматривать не только для характерных для ИС толщин 0,1-1 мкм., но и для толщин до 500 мкм, что имеет свои серьёзные особенности. Поэтому очень важно рассмотреть глубокое изотропное и анизотропное травление с точки зрения формирования мембран и актюаторов. Здесь наибольшее затруднение вызывает процесс удаления жертвенного слоя из –под инерционной массы (акселерометры, вибрационные гироскопы). Как один из вариантов решения этой проблемы состоит в формировании массива перфорации в инерционной массе, что позволит увеличить её латеральные раз-

меры (протяжённость). В этом случае необходимо обратить особое внимание на LIGA- процесс, позволяющий формировать “толстые” технологические слои при микронной и субмикронной топологии. Из основных сведений по метрологии следует в первую очередь рассмотреть мостовую и потенциометрическую схемы измерения слабых сигналов, которые в микросенсорике являются основными для преобразования неэлектрического сигнала в электрический.

К преподавателю по рассматриваемой дисциплине также предъявляются жёсткие требования: он должен обладать серьёзной физико- химической подготовкой, чтобы без излишнего наукообразия в доступной форме объяснить суть работы сенсора. При этом он обязательно должен иметь опыт работы в реальном производстве датчиков (желательно опыт технолога). Только при наличии таких знаний он сможет подготовить инженера для работы в современных условиях.

К сожалению, для подготовки специалистов-производственников сегодня практически нет учебников, которые отвечали бы научно- производственным требованиям. Большинство существующих учебных пособий либо перегружены математическими выводами формул, либо другая крайность – набор электрических характеристик с практически рекламными сведениями - какой датчик следует использовать в тех, или иных случаях исходя из соотношения достоинства/недостатки.

Одной из основных задач микроэлектронной сенсорики является изучение влияния на полупроводниковые структуры различных требуемых внешних воздействий и при этом минимизировать паразитное влияние внешних факторов, которых мы называем помехами. К сожалению, бурный рост технического прогресса попутно порождает огромное количество электрических помех, которые мы называем электромагнитным мусором. На фоне этого мощного мусора очень сложно выделить, как правило, очень слабый сигнал от нашего датчика. Более того, мощное электромагнитное излучение, лежащее в основе радиоэлектронной борьбы (РЭБ) требует больших усилий для сохранения работоспособности датчиков в условиях РЭБ. В этом отношении пока нет ничего достаточно эффективного кроме металлического корпуса (экранировка). Однако такой подход существенно ухудшает ряд параметров датчика (термочувствительность, быстроту реагирования, ...). Поэтому этой проблеме следует уделить повышенное внимание, т.е. радиационная стойкость остаётся по-прежнему актуальной. С другой стороны, эти трудности в решении практических задач способствуют повышению интеллекта и делают нашу работу в области датчиков очень привлекательной и интересной.

#### Литература

1. Фрайден, Дж. Современные датчики. Справочник./ Дж. Фрайден// Москва: Техносфера - 2005.

2. Джексон, Р. Новейшие датчики./Р. Джексон// Москва: Техносфера - 2007
3. Элементарный учебник физики./ Под редакцией академика Г. С. Ландсберга, Тома 1,2,3. М.: Издательство “Наука” - 1985
4. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников./Б.Ф. Ормонт// М.: Высшая школа,3 издание - 1982
5. Глинка, Н.Л.. Общая химия. Учебное пособие./ Н.Л. Глинка// М.: ХНОРУС – 2011

#### SPECIFICITY OF TEACHING DISCIPLINE "MICROELECTRONIC SENSORS AND SENSORY DEVICES" Rodionov Yu.A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. Minsk.

*The paper analyzes the current state of education in the field of microsen-sorics. Some measures are suggested that allow improving the quality of training specialists in higher and secondary special educational institutions.*

## ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ИК-ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПИРОЭЛЕКТРИКАХ

Кармоков А.М., Молоканов О.А., Платов Э.А., Хатукаев Х.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
Завод Гран, Владикавказ

В последние годы пирозлектрические приемники находят широкое применение для регистрации тепловых и электромагнитных излучений в диапазоне  $10^{10} \div 10^{20}$  Гц (от сантиметровых волн до гамма-лучей). Низкий коэффициент шумов в этом диапазоне частот создают преимущества пироприемников перед другими регистрирующими устройствами (болометрами и ПЗС). Пирозлектрики могут регистрировать излучения с мощностью от  $10^{-9}$  до  $10^{20}$  Вт. Пирозлектрические детекторы применяются для исследования пучков нейтронов, протонов и дейтронов в экспериментах по термоядерному синтезу, для изучения и рентгеновского излучений и как измерители  $\gamma$  импульсного и стационарного мощности и энергии лазеров оптического диапазона, включая УФ и ИК [1—5]. Измерительные приемники излучений, построенные в виде матриц, состоящих из  $10^3 \div 10^5$  элементов, позволяют исследовать пространственное распределение тепловых излучений. В теплотрии преобразователи на пирозлектриках для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и т.д. имеют предельную чувствительность порядка  $10^{-7}$  К. [6—8].

В связи с этим исследования связанные с увеличением чувствительности и разрешающей способности пирозлектрических приемников является важной задачей. В настоящей работе проводится оценка возможности усиления сигнала получаемого от пирозлектрического кристалла путем создания матрицы из углеродных нанотрубок на поверхности кристалла с целью концентрации зарядов и возможности создания твердотельного варианта твердотельного преобразователя изображения.

Известно, что через пирозлектрический кристалл с площадью поверхности  $S$  покрытый проводящими электродами будет протекать ток

$$i = S\gamma \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  - пирозлектрический коэффициент,  $dT/dt$  - изменение температуры со временем в кристалле [1].

Согласно [5] можно рассчитать какое изменение температуры можно измерить, используя пирозлектрические кристаллы. Для расчетов выбирается кристаллографическую ориентацию поверхности пирозлектрика с максимальным значением пирозлектрического коэффициента, т.е. перпендикулярным с полярным направлением кристалла.

Изменение температуры, которое «почувствует» такая пластинка, можно найти используя следующие соотношения:

$$\Delta P = \gamma \cdot \Delta T = \Delta \sigma = \Delta Q / S = C \cdot \Delta V / S = \left( \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d} \right) \cdot \Delta V / S, \quad (2)$$

где  $\Delta \sigma$  - поверхностная плотность заряда,  $\Delta Q$  - количество заряда на поверхности кристалла,  $C$  - емкость плоского конденсатора,  $\Delta V$  - изменение напряжения на нем,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость вдоль полярной оси симметрии,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м - диэлектрическая постоянная,  $d$  - толщина пластинки кристалла.

Произведя необходимые преобразования, из (2) имеем

$$\Delta T_{\min} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d \cdot \gamma} \cdot \Delta V_{\min}. \quad (3)$$

Используя это соотношение рассчитаны зависимость потенциала поляризации на гранях, перпендикулярных полярному направлению с максимальным значением пироккоэффициента от толщины пирокристаллов при изменении температуры на  $0,01^\circ \text{C}$  (рис. 1) для LaTGS, ДТГС, TGFB, ДАТГСФ, DLATGS, LiTaO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>. В расчетах использованы значения пирозлектрических коэффициентов и диэлектрической проницаемости указанных пирозлектриков из [9, 10]. Также рассчитано изменение разности потенциалов на гранях пирокристалла с изменением значения пироккоэффициента (Кл/м<sup>2</sup>К) и диэлектрической проницаемости при изменении температуры на  $0,01^\circ \text{C}$  (рис. 2). Как и следовало ожидать, с увеличением пирозлектрического коэффициента разность потенциалов на гранях кристалла возрастает линейно, а при уменьшении диэлектрической проницаемости возрастает по гиперболическому закону.

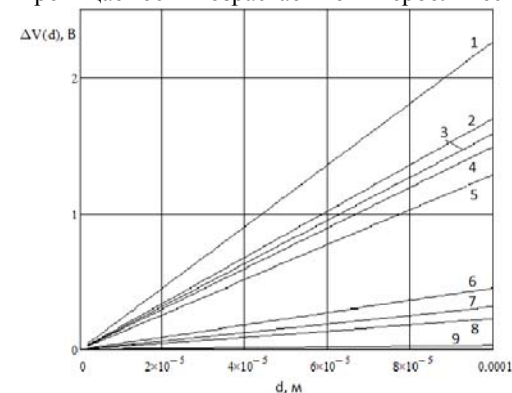


Рис. 1. Зависимость потенциала поляризации при изменении температуры на  $0,01^\circ \text{C}$  на гранях, перпендикулярных полярному направлению с максимальным пироккоэффициентом от толщины пирокристаллов:

- 1 – LaTGS; 2 – ДТГС;
- 3 – TGFB, - титаната лития;
- 4 – ДАТГСФ; 5 – DLATGS;
- 6 – LiTaO<sub>3</sub>; 7 – LiNbO<sub>3</sub>;
- 8 – PbTiO<sub>3</sub>; 9 – BaTiO<sub>3</sub>

В таблице представлены основные параметры этих пирозлектриков, которые используются для изготовления сенсоров, и параметры качества, определяющие чувствительность пирозлементов по току  $S_I$  и напряжению  $S_V$  при комнатной температуре.

Таблица. Основные параметры пьезоэлектриков для изготовления сенсоров

| Пьезоэлектрик                                 | $T_C$ , °C | $\gamma$ , $10^{-4}$ Кл/(м <sup>2</sup> К) | $\epsilon$ | $C_V$ , $10^6$ Дж/(м <sup>3</sup> К) | $\gamma/C_V=S_i$ , $10^{-11}$ , А м/Вт | $\gamma/(\epsilon C_V)=\epsilon_0 S_v$ , $10^{-12}$ А м/Вт | Ис-точник   |
|-----------------------------------------------|------------|--------------------------------------------|------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|
| BaTiO <sub>3</sub>                            | 135        | 2,6<br>4                                   | 1000       |                                      |                                        |                                                            | [9]<br>[10] |
| PbTiO <sub>3</sub>                            | 490        | >0,6                                       | 30-170     |                                      |                                        |                                                            | [9]         |
| LiNbO <sub>3</sub>                            | 1210       | 0,83<br>0,8                                | 28<br>30   | 2,8                                  | 2,9                                    | 0,9                                                        | [9]<br>[10] |
| LiTaO <sub>3</sub>                            | 618        | 1,8                                        | 45         | 3,2                                  | 6,9                                    | 1,3                                                        | [10]        |
| Триглицин-сульфат (TGS)                       | 49         | 3,3<br>4                                   | 30<br>35   | 2,5                                  | 16                                     | 4,6                                                        | [9]<br>[10] |
| Дейтерированный триглицинсульфат (DTGS)       | 60<br>61   | 3,2<br>2,7                                 | 30<br>18   | 2,5                                  | 10,8                                   | 6,0                                                        | [9]<br>[10] |
| LaTGS                                         | 49,5       | 7,0                                        | 35         | 2,6                                  | 27,5                                   | 7,8                                                        | [10]        |
| DLaTGS                                        | 49,2       | 2,5                                        | 22         | 2,6                                  | 9,8                                    | 4,5                                                        | [10]        |
| TGFB                                          | 73,8       | 3,0                                        | 15         | 1,7                                  | 12,5                                   | 8,3                                                        | [10]        |
| Дейтерированный триглицинсульфат легированный |            | 3,95                                       | 30         |                                      |                                        |                                                            | [9]         |

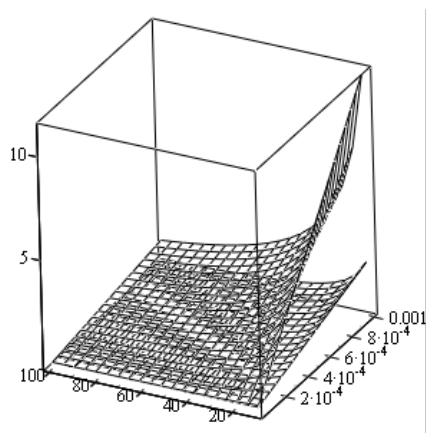


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов (В) на гранях пьрокристалла от значения пьрокоэффициента (Кл/м<sup>2</sup>К) и диэлектрической проницаемости при изменении температуры на 0,01 °C

В [1, 4, 11, 12] исследованы влияния геометрических размеров на автоэмиссию электронов с поверхности острия нанотрубок. Установлено, что

порог напряжения на поверхности острия углеродных нанотрубок при котором проявляется автоэмиссия может уменьшаться на три порядка величины. Применение этого эффекта на поверхности пьезоэлектрика, т.е. нанесение углеродных нанотрубок или создание острия из металлов может дать эффект усиления плотности тока на отдельных участках поверхности.

Используя соотношения, полученные в [11] для плотности эмиссионного тока  $j$ , коэффициента усиления  $\beta$  и локального электрического поля вблизи кончика острия  $E_{cp}$  рассчитаны зависимости: коэффициента усиления от высоты углеродных нанотрубок и радиуса острия нанотрубок (рис. 3); зависимость локального электрического поля вблизи кончика острия от расстояния  $d$  до плоского анода и радиуса  $r$  кончика иглы расположенных перпендикулярно проводящей подложке (рис.4) и плотности эмиссионного тока с поверхности нанотрубки от расстояния между острием и анодом и радиуса острия нанотрубки (рис. 5) по формулам

$$j = \frac{1,56 \cdot 10^{-6} \cdot (\beta \cdot E_{cp})^2}{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^7 \cdot \phi^{3/2}}{\beta \cdot E_{cp}}\right),$$

где  $\beta = 1,2(2,5+H/r)$ ,  $H$  – высота углеродных нанотрубок,  $r$  – радиус острия нанотрубок,  $\phi$  – работа выхода в электронвольтах, для нанотрубок она равна 5,1 эВ,  $E_{cp}=V/d$ , где  $V$  – напряжение между анодом и эмиттером,  $d$  – расстояние между подложкой и плоским анодом.

Как видно из рисунка 3 с уменьшением радиуса острия коэффициент усиления возрастает гиперболический, а с возрастанием высоты нанотрубок линейно.

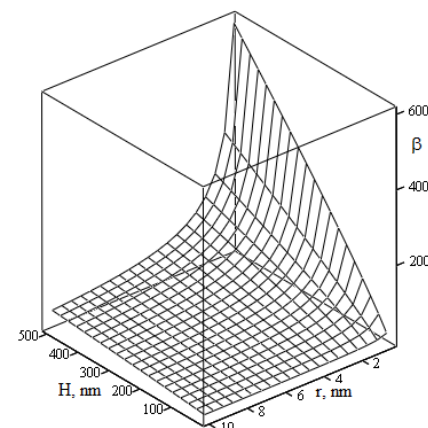


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления  $\beta$  от радиуса  $r$  и высоты  $H$  углеродных нанотрубок

Локальное электрическое поле вблизи кончика острия (рис. 4) также возрастает гиперболический в десятки раз, а с уменьшением расстояния острия до анода заметное увеличение наблюдается при расстояниях меньших 10 мкм.



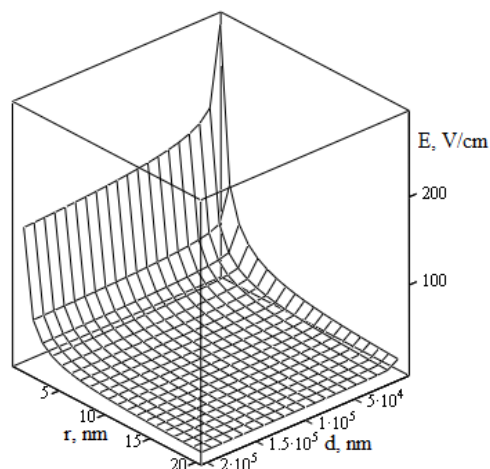


Рис. 4. Зависимость локального электрического поля вблизи кончика острия от расстояния  $d$  до плоского анода и радиуса  $r$  кончика иглы расположенных перпендикулярно проводящей подложке

Из рисунка 5 видно, что резкое возрастание плотности тока на острие наблюдается при радиусах соответствующих одно- двустенным трубкам (1-2 нм) и расстояниям до анода меньшим чем 1 мм.

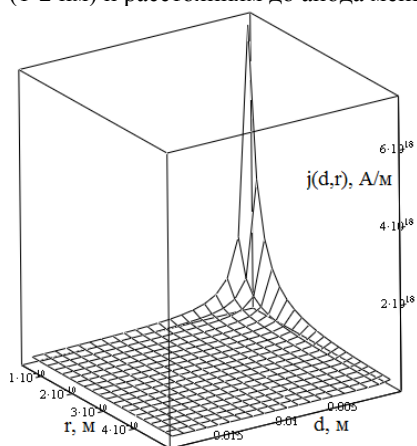


Рис. 5. Зависимость плотности эмиссионного тока с поверхности нанотрубки от расстояния между острием и анодом и радиуса острия нанотрубки

Таким образом, полученные результаты можно использовать для формирования эмиссионного слоя на поверхности пирокристалла при создании электронно-оптических преобразователей на пироэлектриках. Накапливаемый заряд на поверхности пирокристалла будет вносит существенный вклад в потенциал автоэмиссии электронов и при эффективном геометрическом расположении острия и каналов микроканальной пластины можно получить изображение с высоким разрешением и чувствительностью.

## Литература

1. Израэльянц К.Р., Орлов А.П., Мусатов А.Л., Благов Е.В. Частотные характеристики автоэлектронной эмиссии из длинных углеродных нанонитей/нанотрубок в присутствии слабого переменного электрического поля // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 5. С.987–990. [http://etm.mpei.ru/App\\_Text/tut/diel/6\\_11\\_0\\_diel.pdf](http://etm.mpei.ru/App_Text/tut/diel/6_11_0_diel.pdf).
2. Струков Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // СОЖ. 1996, № 12. С. 95–101.
3. Струков Б.А. Пироэлектрические материалы: свойства и применения // СОЖ. 1998, № 5. С. 96–101.
4. Израэльянц К.Р. Эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок в постоянном и слабом высокочастотном электрических полях. Дисс. канд. ф.-м.н. Москва. 2014. 111с.
5. Материалы электронной техники и методы их анализа. Часть 2 <http://obmendoc.ru/files/users/ivanstudent/68/view/0-218416>.
6. Glass A.M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric  $\text{LiTaO}_3$  // Phys. Rev.- 1968.- V.172. -N. 2.- P. 564-571.
7. Малышкина О.В., Мовчикова А.А. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокoeffициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала. // ФТТ.- 2006. - Т. 48. - вып. 6.- С. 965-966.
8. Glass A.M. (1969). Investigation of electrical properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  with special referense to pyroelectric detection.. J. Appl. Phys, Vol. 40, № 12, pp. 4699-4713.
9. Лайнс М.Е, Гласс А.М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. под ред. Леманова В.В. и Смоленского Г.А., из-во «Мир». 1981. 736 с.
10. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.]
11. Елинсон М.И, Васильев Г.Ф., Автоэлектронная эмиссия М. ГИФ-МЛ, 1958. 274 с.
12. Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Благов Е.В. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля. // Писма в ЖЭТФ, т. 99, вып. 4, с. 250-254.

**СЕКЦИЯ 1**  
**ФИЗИКА И ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ И**  
**СТРУКТУР МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

## ГИСТОГРАММНЫЙ ПОДХОД К НОРМИРОВКЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Князева М.А.<sup>1</sup>, Бронвальд Ю.А.<sup>1</sup>, Босак А.А.<sup>2</sup>,  
Бурковский Р.Г.<sup>1,3</sup>, Андроникова Д.А.<sup>1,3</sup>, Литягин Г.А.<sup>1</sup>,  
Вахрушев С.Б.<sup>1,3</sup>, Политова Г.А.<sup>4</sup>, Филимонов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ), Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble

<sup>4</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

Конструирование новых материалов электронной техники сталкивается с необходимостью получения и аналитической обработки все более прецизионной информации о микроскопической структуре и физических процессах, обуславливающих полезные свойства. Одним из наиболее эффективных инструментов в данном направлении исследований является рассеяние рентгеновского излучения. Сегодня наблюдается масштабное увеличение интереса к ряду релевантных методик и стремительное их развитие. В частности – в последние годы значительно расширены возможности синхротронных источников рентгеновского излучения третьего поколения, таких как Европейский центр синхротронного излучения (Франция), SPring-8 (Япония) и APS (США) [1,2]. Сопоставимо, и даже опережая развитие источников, происходит улучшение инструментального оборудования, в частности систем детектирования рассеянных рентгеновских квантов [3]. Мощным прорывом в данной области стало создание новых твердотельных позиционно чувствительных детекторов (ПЧД), содержащих миллионы активных элементов. В связи с такими изменениями технической базы возникают новые экспериментальные подходы, такие как картографирование обратного пространства [4]. В рамках такого подхода происходит регистрация больших наборов отдельных снимков ПЧД, соответствующих различным ориентациям облучаемых монокристаллов. Совокупности снимков соответствуют большим объемам обратного пространства, включающим значительное количество различных зон Бриллюэна. Анализ полученных таким образом распределений интенсивности рассеяния в обратном пространстве кристаллов позволяет в ряде случаев делать качественно новые выводы о физических свойствах материала на микроуровне [5, 6], которые были недоступны ранее при применении более ограниченных методик, основанных на точечных детекторах.

Корректная интерпретация полученных результатов в рамках данной методики сталкивается с рядом технических трудностей. В частности, на сегодняшний день нет однозначно принятого подхода к нормировке регистрируемых интенсивностей. В наиболее простых случаях необходимость

нормировки обусловлена нестабильностью интенсивности падающего на образец потока излучения. Такая нормировка является тривиальной, поскольку интенсивность падающего излучения может быть определена независимыми методами. Более сложным случаем являются вариации интенсивности рассеянного излучения, связанные с модификацией рассеивающего объема в результате изменения ориентации образца или внешних условий. Размеры падающих пучков синхротронного излучения и размеры исследуемых кристаллов в большинстве случаев сопоставимы и весьма малы (от единиц до сотен микрометров). Обеспечение стабильности положения пучка и образца на таких масштабах является на сегодня не вполне решенной задачей, и в большом количестве случаев неконтролируемые пространственные расхождения приводят к значительным модификациям регистрируемых интенсивностей. Применения сложных систем контроля внешних термодинамических условий образца, таких как ячейки с алмазными наковальнями (Diamond anvil cells), приводят к дополнительным факторам, искажающим искомую интенсивность рассеяния. Последовательный и корректный учет этих факторов является также в целом нерешенной на сегодняшний день задачей.

В данной статье мы предлагаем к рассмотрению новый подход к решению релевантной частной подпроблемы – определению интенсивности изотропной компоненты фона. Фоновая интенсивность – это интенсивность, регистрируемая в тех частях снимка, в которых нет сильных компонент рассеяния, связанных со специфической структуры образца. В случае монокристаллов – это брэгговское и диффузное рассеяние. Оба этих компонента являются сильноинтенсивными, как правило, только в ограниченных областях обратного пространства – вблизи узлов обратной решетки и вблизи областей, связанных со структурными нестабильностями или скоррелированным структурным беспорядком. Фоновая же интенсивность, как правило, является суммой интенсивности изотропного флуоресцентного излучения, которая характеризует представляющий интерес рассеивающий объем, и паразитного излучения, не связанного с образцом, но связанного с характеристиками экспериментальной установки. Проблема разделения фоновой интенсивности и интенсивности указанных компонент связана с тем, что на снимках, соответствующих разным ориентациям образца, локализованные сильноинтенсивные компоненты появляются на разных участках снимка. Таким образом, как правило, не удастся выбрать одну или ряд областей снимка, в которую систематически попадает только фоновая интенсивность.

Для обхода трудностей, связанных со сложно алгоритмизируемым учетом появления сильных локализованных компонент рассеяния на различных участках снимка, представляется перспективным применение альтернативного подхода, позволяющего исключить из рассмотрения такие участки снимка автоматически. Поскольку площадь снимка, занимаемого локализованными сильными компонентами мала по сравнению с общей

площадью, можно предположить, что результата можно добиться, используя анализ частоты появления на снимке пикселей с определенным уровнем интенсивности. Большинство пикселей, по предположению, должно соответствовать уровню изотропного фона. Таким образом, потенциальным рецептом определения фоновой интенсивности является построение гистограмм по всем пикселям ПЧД снимка, отражающих распределение пикселей по интенсивности. Задача по нахождению фоновой интенсивности снимка сводится к выявлению положения максимума на построенной гистограмме. Существенным моментом является то, что для определения фоновой интенсивности гистограммным методом необходимо, чтобы фоновая интенсивность была однородна по всему снимку. На получаемых в эксперименте снимках это не соответствует действительности в силу ослабления последней как  $1/r^3$ , где  $r$  – расстояние от образца до рассматриваемого пикселя плоского детектора. В данном соотношении множитель  $1/r^2$  соответствует ослаблению пучка обратно пропорционально квадрату расстояния от источника, а оставшийся множитель  $1/r$  – коррекция, связанная с падением излучения на детектор не по нормали. Для учета этого факта мы предлагаем использовать деление ПЧД снимка на  $1/r^3$  перед построением гистограммы интенсивности.

В качестве иллюстрации результативности применения метода мы приводим анализ данных по диффузному рассеянию синхротронного излучения на монокристаллах перовскитоподобного материала  $\text{PbHfO}_3$ , помещенного в алмазные наковальни для создания высоких давлений. Для получения серии дифракционных изображений осуществлялся поворот ячейки с алмазными наковальнями относительно пучка синхротронного излучения с фиксированным шагом по углу. Эксперимент был проведен на линии ID27 Европейского центра синхротронного излучения. Специфика эксперимента состояла в достаточно коротких временах съемки отдельных снимков (0.1 с), что, в силу особенностей телекоммуникационной инфраструктуры линии приводило к флуктуациям длительности физической экспозиции снимка. Это сталкивает с необходимостью нормировки снимков. Состав изотропной компоненты фоновой интенсивности в данном случае сложен и включает флуоресценцию на образце и его окружении, а также ряд других компонент [7], которые в первом приближении можно считать изотропными.

На рис. 1 представлено сопоставление исходного снимка, полученного в процессе эксперимента, со снимком, к которому был применен метод нормирования с помощью гистограммы. Ввиду специфических особенностей экспериментального оборудования полный дифракционный снимок состоит из трёх подснимков, различных по высоте. Каждый из трёх составных элементов полного изображения снимался независимо, что приводило к дополнительным флуктуациям времени экспозиции между элементами. Также на рис. 1 приведены гистограммы распределения интенсивностей для каждой позиции детектора для обоих снимков. Интенсив-

ность всех подснимков была дополнительно домножена на константу, удобную для последующего анализа изображения. В случае «сырого» ненормированного изображения значение фоновой интенсивности, полученного на основе гистограммных построений варьируется от 15 до 30 о. е. для разных подснимков. Для нормированного изображения данный показатель равен 5000 для всех подснимков.

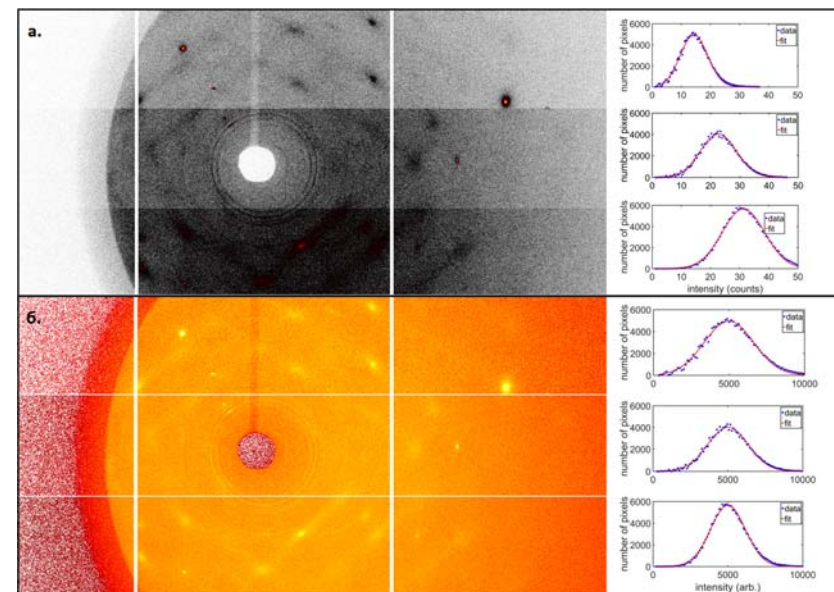


Рис. 1. Композитные ПЧД снимки, составленные из трех полосообразных подснимков, снятых независимо при различных вертикальных положениях детектора: ненормированные данные (а) и пронормированные гистограммным методом (б), а также гистограммы интенсивности, соответствующие каждой позиции детектора

Доказательством действенности метода в применении к эксперименту с большим количеством дифракционных снимков может служить рис. 2, на котором изображён профиль интегральной интенсивности рассеяния. Для построения представленного профиля была использована серия, состоящая из 100 дифракционных снимков, и соответствующая угловому интервалу вращения образца в  $10^\circ$ . На каждом снимке была выделена малая область в окрестности брэгговского узла (3 0 -1). Направление профиля интегральной интенсивности в случае поворота ячейки на углы  $\alpha$ , мало отклоняющиеся от угла  $\alpha_0$  – угла, при котором наблюдается рефлекс (3 0 -1)

(в нашем случае равный  $\approx 4^\circ$ ), можно считать близким к псевдокубическому направлению  $[1\ 0\ 1]$ . На кривой, построенной с использованием данных, прошедших процедуру нормировки (на рис. 2 – верхняя кривая), отсутствуют заметные провалы, соответствующие низкоинтенсивным снимкам, в отличие от кривой, построенной с использованием исходных ненормированных данных. Более высокая гладкость зависимости диффузного рассеяния вблизи брэгговского отражения указывает на корректность выбранного подхода.

Таким образом, продемонстрированный метод нормирования дифракционных снимков позволяет корректно шкалировать интенсивности изображений, полученных в условиях сильного стохастического изменения времени экспозиции и интенсивности первичного пучка.

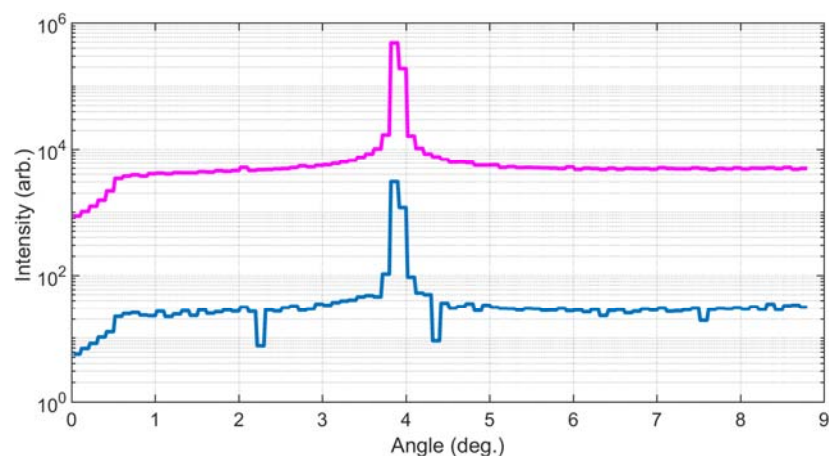


Рис. 2. Угловая зависимость интегральной интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в окрестности узла обратной решётки (3 0 -1): пронормированные данные (верхняя кривая) и ненормированные данные (нижняя кривая)

Работа Р. Г. Бурковского, Д. А. Андрониковой и Ю. А. Бронвальда поддержана грантом президента РФ МК-5685.2016.2. Работа выполнена при поддержке РФФИ 16-02-01162, 16-29-14018, 16-52-48016, 17-02-00774. Работа А. В. Филимонова выполнена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ.

#### Литература

1. McCarthy J. ESRF: A Quest for Excellence in Service to Users // Synchrotron Radiation News. – 2017. – Т. 30. – №. 1. – С. 31-36.

2. Tanaka H. et al. SPring-8 Upgrade Project // 7th International Particle Accelerator Conference (IPAC'16), Busan, Korea, May 8-13, 2016. – JACOW, Geneva, Switzerland, 2016. – С. 2867-2870.
3. Huang T. H. et al. Static and dynamic properties of a GaAs pin position-sensitive detector (PSD) // Sensors and Actuators A: Physical. – 2016. – Т. 249. – С. 256-262.
4. Roobol S. et al. BINoculars: data reduction and analysis software for two-dimensional detectors in surface X-ray diffraction // Journal of applied crystallography. – 2015. – Т. 48. – №. 4. – С. 1324-1329.
5. Bosak A. et al. Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: true three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 2012. – Т. 68. – №. 1. – С. 117-123.
6. Soignard E., Benmore C. J., Yarger J. L. A perforated diamond anvil cell for high-energy X-ray diffraction of liquids and amorphous solids at high pressure // Review of Scientific Instruments. – 2010. – Т. 81. – №. 3. – С. 035110.
7. Burkovsky R. G. et al. Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> under pressure // Scientific Reports. – 2017. – Т. 7.



Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

Получено уравнение состояния для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и диффундирующие атомы. На примере ОЦК-Fe изучена зависимость поверхностной энергии и параметра решетки от размера и формы нанокристалла как вдоль изотерм 300 и 1000 К, так и вдоль изобар 1 bar и 100 kbar.

На основе трехфазной модели простого вещества [1, 2] и RP-модели нанокристалла [3] получено выражение для свободной энергии Гельмгольца  $F$  и рассчитано уравнение состояния:  $P = -(\partial F / \partial V)_T$ , для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (т.е. диффундирующие) атомы.

Предполагалось, что атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми-Леннард-Джонса:

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

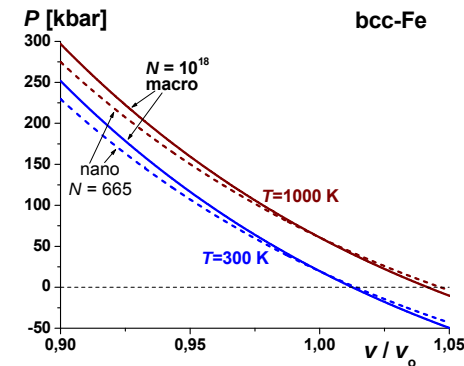
где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  – численные коэффициенты.

Для описания энергии колебаний локализованных в ячейках атомов использовалась модель кристалла Эйнштейна (независимые осцилляторы).

Параметры потенциала Ми-Леннард-Джонса для ОЦК-Fe, которые были определены и апробированы в [4], равны ( $k_B$  – постоянная Больцмана):  $r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10}$  м,  $D/k_B = 12576.7$  К,  $a = 2.95$ ,  $b = 8.26$ .

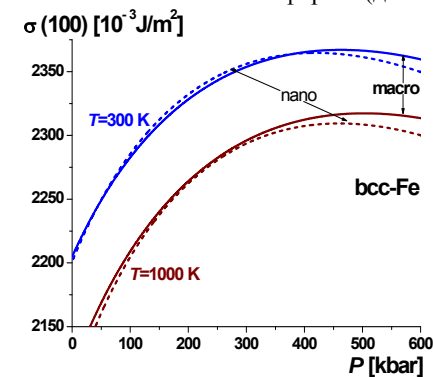
Тогда для нормального удельного объема, температуры Дебая  $\Theta$ , первого ( $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$ ) и второго ( $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$ ) параметров Грюнрайзена при  $v/v_0 = 1$  получим:  $v_0 = [\pi / (6k_p)] r_0^3 = 7.0494 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ,  $\Theta(1) = 408.073$  К,  $\gamma(1) = 1.702$ ,  $q(1) = 7.874 \cdot 10^{-3}$ , где  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры, который для ОЦК структуры равен:  $k_p = 0.6802$ .

Расчеты были выполнены для ОЦК железа вдоль двух изотерм: для низкой ( $T/\Theta < 1$ ):  $T = 300$  К, и для высокой ( $T/\Theta > 1$ ) температуры:  $T = 1000$  К. На рис. 1 показана изоморфно-изомерная (при одинаковой форме и постоянном числе атомов  $N$  в кристалле) зависимость давления  $P$  (в kbar) от нормированного объема  $v/v_0$  в кубическом нанокристалле ОЦК железа. Здесь  $v = V/N$ . Сравнение рассчитанной таким путем зависимости  $P(T, v/v_0)$  с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-Fe было проведено нами в работе [4], где было получено хорошее согласие.



На рис. 1 сплошные линии получены для макрокристалла (при  $N = 1.3 \cdot 10^{18}$ ), а пунктирные линии – для нанокристалла при  $N = 665$ . Две нижние линии – изотермы  $T = 300$  К, две верхние линии – изотермы  $T = 1000$  К. Уменьшение роста давления при сжатии нанокристалла (по сравнению с макрокристаллом) указывает на уменьшение модуля упругости:  $B = -v(\partial P / \partial v)_T$ , для нанокристалла [3].

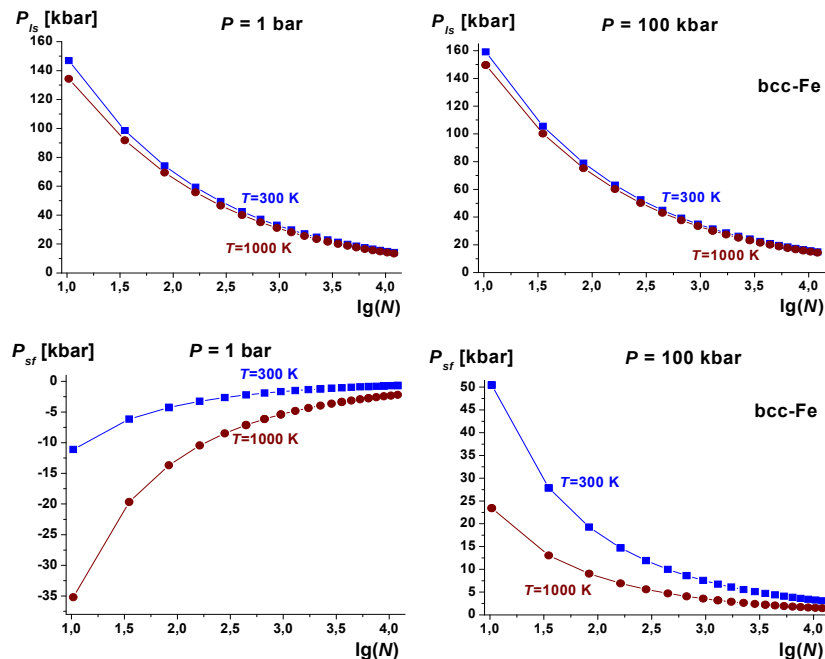
Из рис. 1 видно, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  зависимости  $P(v/v_0)$  для нано- и макро-кристалла пересекаются. Т.е. при  $(v/v_0)_0$  поверхностное давление становится равным нулю:  $P_{sf}(v/v_0)_0 = 0$ . При  $v/v_0 < (v/v_0)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл ( $P_{sf} > 0$ ), а при  $v/v_0 > (v/v_0)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{sf} < 0$ . Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте  $T$ , а также при изоморфно-изотермическом уменьшении  $N$ , или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба).



Методом предложенным в [1] рассчитана удельная (на единицу площади поверхности) поверхностная энергия для грани (100) ОЦК-Fe:  $\sigma(100)$ . На рис. 2 показаны рассчитанные барические изоморфно-изомерные (т.е. для данной формы нанокристалла и при постоянном значении  $N$ ) зависимости функции  $\sigma(100)$  (в  $10^{-3} \text{ J/m}^2$ ) в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe. Сплошные линии получены для макрокристалла (при  $N = 1.3 \cdot 10^{18}$ ), а пунктирные линии – для нанокристалла при  $N = 665$ .

Из рис. 2 видно, что с уменьшением  $T$  возникает область давлений, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла:  $\sigma(N) > \sigma(\infty)$ . Видно, что при определенных  $P$ - $T$ -условиях функция  $\sigma$  не зависит от  $N$ . Причем, как видно из рис. 2, если на изотермах  $T \geq 1000$  К нет таких  $P$ -точек, то при  $T \leq 300$  К на изотермах имеются две  $P$ -точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ .





На рис. 3 (вверху) и 4 (снизу) показаны изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов ( $N$ ) в кубическом нанокристалле ОЦК-Fe для  $P_{ls}$  – давления Лапласа (в kbar – рис. 3):

$$P_{ls} = \frac{2\sigma}{3V} = 4 \left[ \frac{\alpha \cdot (1 - \phi_v)}{N} \right]^{1/3} \frac{Z_s(f)}{c(N, f)} \sigma, \quad (2)$$

и для  $P_{sf}$  – поверхностного давления (в kbar – рис. 4):

$$P_{sf} = \left[ \frac{\partial(\sigma \cdot \Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{ls} \cdot (1 - \Delta_p), \quad (3)$$

которое рассчитывалось путем численного дифференцирования функции  $(\sigma \cdot \Sigma/N)$  вдоль изотермы по аргументу  $v = [\pi/(6k_p)]c^3$ .

В (3) и (4) введены обозначения:  $\alpha = \pi/(6k_p)$  – параметр структуры,  $\phi_v$  – вероятность образования вакансии в решетке,  $c(N, \phi_v)$  – расстояние между центрами ближайших ячеек (как занятых атомами, так и вакантных),  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  – функция формы,  $f$  – параметр формы [1].

Видно, что поверхностное давление  $P_{sf}$  для нанокристалла всегда меньше, чем давление, вычисляемое по формуле Лапласа:  $P_{sf} < P_{ls}$ . При низком внешнем давлении для кубического нанокристалла ОЦК-Fe по-

верхностное давление становится растягивающим:  $P_{sf} < 0$ , причем, с ростом температуры нанокристалл растягивается сильнее.

Физические причины такого поведения функции поверхностного давления  $P_{sf}(T, v/v_0)$  состоят в том, что на поверхности нанокристалла имеются две конкурирующие силы [1, гл. 6; 5]:

1. Результирующая составляющая сил притяжения поверхностного атома со стороны окружающих его соседних атомов. Эта сила (максимальная для атомов на ребрах, и, особенно в вершинах параллелепипеда) стремится втянуть поверхностный атом внутрь нанокристалла. Она сжимает нанокристалл тем сильнее, чем меньше величина «размерного аргумента»  $k_n^* = k_n(N, f)/k_n(\infty)$ .

2. Сила, возникающая из-за колебаний («нулевых» при  $T = 0$  К, либо «тепловых» при  $T > 0$  К) атомов. Эта сила стремится вытолкнуть поверхностный атом из нанокристалла, и именно она растягивает нанокристалл. Причем энергия и давление, обусловленные колебаниями атомов, растут с температурой.

При низких  $T$  для «не квантовых» кристаллов преобладает первая сила. Но с увеличением температуры растет вторая сила, и при «температуре нулевого поверхностного давления»  $T_0$  величины этих сил уравниваются друг друга. Причем, функция  $T_0$  – «температура нулевого поверхностного давления» определяется тремя аргументами [1, гл. 6; 5]:

1) «размерным аргументом»:  $k_n^*$ , т.е. нормированным значением первого координационного числа для нанокристалла;

2) относительной линейной плотностью нанокристалла:  $R = r_0/c$ ;

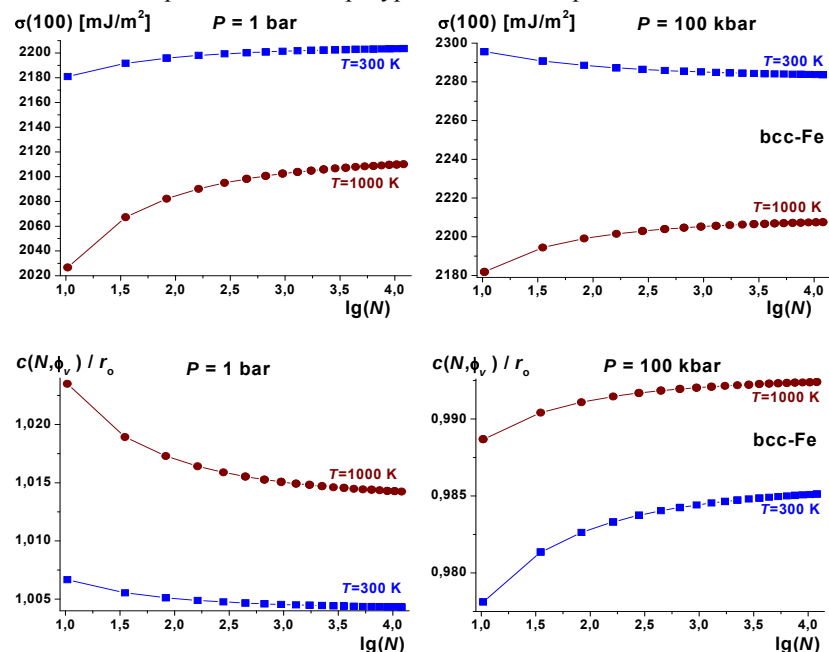
3) «параметром квантованности» кристалла:  $X_n(1) = A_n(1)\xi/\Theta(1)$ .

Зная уравнение состояния нанокристалла можно определить изобарические размерные зависимости различных функций. На рис. 5 (вверху) и 6 (снизу) показаны изоморфные изотермо-изобарические зависимости от числа атомов ( $N$ ) в кубическом нано-ОЦК-Fe для следующих функций:  $\sigma(100)$  – удельная поверхностная энергия грани (100) (в  $10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>) – рис. 5 (сверху);  $c(N, \phi_v)/r_0$  – расстояние между центрами ближайших атомов нормированное на значение  $r_0$  – рис. 6 (снизу).

На рис. 5 и 6 слева показаны изобары, полученные при атмосферном давлении:  $P = 1$  bar, а справа – при высоком давлении  $P = 100$  kbar. Символы на изоморфе указывают положение разрешенных значений  $N$  в нанокристалле кубической формы при равномерном (равновесном) распределении вакансий и мигрирующих атомов по объему и поверхности нанокристалла с поверхностью Гиббса.

Из рис. 5 видно, что при определенных  $P$ - $T$ -условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При  $P = 1$  bar размерная зависимость функции  $\sigma(N)$  с ростом температуры усиливается. При  $P = 100$  kbar имеется температура ( $1000 > T > 300$  К), при которой поверхностная энергия не зависит от размера и формы нанокристалла.

Из рис. 6 видно, что есть определенные  $P$ - $T$ -условия, при которых нет размерной зависимости параметра решетки, т.е. где поверхностное давление равно нулю:  $P_{sf} = 0$ . Видно, что при  $P = 1$  бар растяжение нанокристалла при уменьшении  $N$  тем выше, чем выше температура. При  $P = 100$  kbar сжатие идет сильнее при низкой температуре – вдоль изотермы  $T = 300$  K.



### Выводы

1. В рамках RP-модели с вакансиями получено уравнение состояния  $P(T, v/v_0)$  для нанокристалла, в котором учтены, как вакансии в решетке, так и самодиффузия атомов. Показано, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  зависимости  $P(v/v_0)$  для нано- и макрокристалла пересекаются. Т.е. при  $(v/v_0)_0$  поверхностное давление становится равным нулю. При  $v/v_0 < (v/v_0)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл, а при  $v/v_0 > (v/v_0)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает. Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры, а также при изоморфно-изотермическом уменьшении числа атомов, или при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы.

2. На примере ОЦК-Fe показано, что с уменьшением  $T$  возникает область давления, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла:  $\sigma(N) > \sigma(\infty)$ . При определенных

$P$ - $T$ -условиях удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла. При низких температурах на изотермах функции  $\sigma(N, P)$  имеются две таких  $P$ -точки, где  $\sigma(N) = \sigma(\infty)$ . С ростом температуры значения  $P$ -точек сближаются и при высоких температурах таких  $P$ -точек на изотермах функции  $\sigma(N, P)$  уже нет.

3. Изучение вероятности образования вакансии и вероятности делокализации атома показало, что при изотермо-изобарическом росте нанокристалла при атмосферном давлении и 300 K нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл. Но при атмосферном давлении и 1000 K диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансий. При уменьшении размера вероятность делокализации атома (как и коэффициент самодиффузии) возрастает при любых  $P$ - $T$ -условиях. Наиболее совершенные нанокристаллы будут образовываться либо при низких статических давлениях и низких температурах, либо при высоких давлениях и любых температурах.

4. При отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба), размерные зависимости решеточных свойств нанокристалла усиливаются.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

### Литература

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
2. Магомедов М.Н. О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // Физика Металлов и Металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227 – 236.
3. Магомедов М.Н. О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские Нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 76 – 83.
4. Магомедов М.Н. О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские Нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 76 – 83.
5. Магомедов М.Н. Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 – 54.
6. Магомедов М.Н. О поверхностном давлении для нанокристалла // Российские Нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 5-6. С. 63 – 72.

## ON THE STATE EQUATION OF THE NANOCRYSTAL

Magomedov M.N.

Institute for Geothermal Research, Dagestan SC RAS, Makhachkala

*The equation of state for nanocrystal, in which there are the vacancies in the lattice and the diffusing atoms is obtained. On the example of BCC-Fe were studied the dependencies of the surface energy and lattice parameter from of size and shape of the nanocrystal both along isotherms of 300 and 1000 K and along the isobars of 1 bar and 100 kbar.*

УДК 53.06

## APPLICATION OF CARBON NANOTUBES IN NANO-ELECTRONICS

Fediuk R.S., Smoliakov A.K., Timokhin R.A.

Far Eastern Federal University, Vladivostok

*Developed in recent years, nanoelectronic elements in its miniaturization, speed and power consumption are a serious competition to traditional semiconductor transistors and integrated circuits based on them as the main components of information systems. From nanotechnology and nanostructured materials are used it should be expected scientific and technological breakthroughs in many fields of knowledge and the advent of a new industrial revolution.*

Emerging in the middle of the last century, semiconductor electronics has become one of the biggest achievements of the XX century. By the end of the century solid state electronics to a certain extent transformed into microelectronics. The main products of microelectronics - integrated circuits, microprocessors, memory devices - became the basis for the information technology, consumer electronics, medical, automotive, aviation and so on.

Currently, there are a lot of advanced materials and nanoscale structures to create the components of electronic equipment. Such structures, primarily two-dimensional structures are in the form of layers nanoscopic dimensions, dimensional - quantum wires or wires, and the zero-quantum dots. As a modern electronic nanocomponents can be used for a variety of physical and chemical properties and structure of nanomaterials. This is usually different in composition of materials having various chemical bonds and the structure of the crystal lattice, as well as non-crystalline compound and biosamples - nucleic acids, proteins, viruses, cells.

Carbon is an element and a group IV as Si exhibits semiconductor properties. However, until recently, it was known for a solid-state modification of carbon - diamond, a great hardness which makes handling extremely heavy and unprofitable use in semiconductor technology. Now, thanks to research in chemistry and solid-state physics became known forms of carbon such as fullerenes, nanotubes and graphene, forming nanoscale structures. On some of these structures and methods of their application in electronics and will be discussed in the work.

The search for new materials for nanoelectronics happens all the time since the development of nanotechnology leads to an increase of transistors on a chip. In this case, carbon nanotubes are ideal for electronic circuit elements due to structural characteristics and physical properties.

Carbon nanotubes have a special strength and resilience using certain methods of producing nanotubes, we can get them with a given structure and growth direction. Scientists have recently been developed methods for producing nanotubes by ohmic heating of a graphite paper and by magnetron sputtering of carbon films with nanotubes, followed by the study of the samples obtained

by scanning tunneling microscopy (STM), atomic force (AFM), scanning electron (SEM) and transmission electron (TEM) microscopy.

The use of nanotubes in nanoelectronics gives you the ability to create nanotransistors, nanodiode, nanocathodes for electronic circuits. New types of screens as well as grain image this gives extremely small, which increases the clarity of the image can be created on the basis of carbon nanotubes.

In nanoelectronics nanotube fuel cells can be obtained and power installations on their basis. At present, fuel cells used electrocatalysts on carbon carriers, but the use of nanotubes are more efficient type of catalyst carriers.

Filters for cleaning liquids consist of nanotubes oriented vertically to the substrate that is used to create nanomembranes used for filtration and desalination, as well as filters for the purification of gases and air. Nanotubes have a lower limit skip particles compared with polycarbonate filters.

Research conducted at the Institute of Inorganic Chemistry SB RAS designed to create thin layers of dielectrics based on hafnium dioxide or carbonitrides of boron and silicon. Selected substances and developed methods of synthesis of layers and structures are used for the further miniaturization of silicon devices. Breakthrough can give unique in its characteristics, graphene, having the structure "of cells" and has unique characteristics. However, while there is no progress in the use of graphene in the form of specific engineering solutions.

Fullerenes - clusters of more than 40 carbon atoms in form representing sharopodobnye frame structure. His name fullerenes are required to engineer and designer Buckminster Fuller, whose geodesic structure built according to this principle. In the molecules of fullerene carbon atoms are arranged at the vertices of regular hexagons and pentagons that make up the surface of a sphere or ellipsoid. The most symmetrical and best-studied member of the family of fullerenes - [60] fullerene (of C60), in which carbon atoms form a truncated icosahedron, consisting of 20 hexagons and 12 pentagons and resembles a soccer ball (Figure 1).



Fig. 1. Fullerene cluster

Fullerenes were discovered in 1985 by a group of physicists and chemists. Scientists investigated the mass spectra of graphite vapor produced by laser irradiation of a solid sample, and found peaks with the maximum amplitude corresponding to clusters consisting of 60 and 70 carbon atoms.

In 1991, the long carbon structure, called nanotubes were discovered. As such, the nanotubes are constricted tube in a hexagonal mesh of carbon atoms in the nodes (Figure 2). As a rule, the upper ends of the tubes hemispherical end caps, each layer of which is made up of pentagons and hexagons. Cappings resemble half of the fullerene molecule. In addition to the single-walled nanotubes obtained single-layer embedded in one another. There are structures that resemble a roll or a roll.

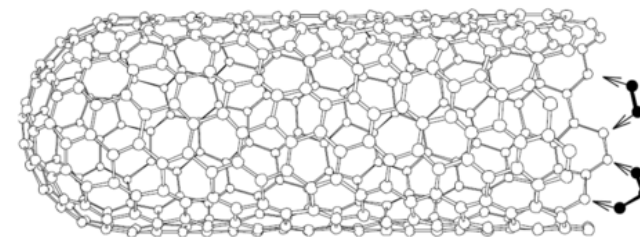


Fig. 2. Carbon nanotubes

Nanotubes are very promising structures with broad potential application. They are very durable: the Young's modulus in the range 1,28-1,8 TPa, the tensile strength of 45 GPa. (For comparison, steel 0.21 TPa and 2 GPa, respectively.) The carbon tube is very flexible and does not break down at bends. Depending on the diameter and chirality of the nanotubes may have a metallic or semiconducting properties.

In 2004 a group of British and Russian scientists led by Professor Andre Geim of the University of Manchester for the first time in the world was able to get the material one atom thick. Professor Geim managed to separate the first atomic layer of graphite crystal. This separated the atoms have kept in touch with each other, forming a "patch" of the carbon cloth. The new material called graphene (graphene). According to colleague Konstantin Novoselov Geim (Nobel laureate in 2010 in conjunction with the game), graphene has a number of advantages over silicon, but first and foremost it is the best electrical conductivity, and it is expected tenfold increase in electron mobility. The electrons in graphene with properties different from those of conventional carriers in metals and semiconductors and behave in them as massless particles.

Here are a few examples of construction of the electronic components of the above structures.

To create the necessary nanodevices in particular nanoscale switches. A convenient material for such devices are carbon nanotubes and fullerenes. The theoretical work of German scientists examines the possibility of creating a nanoscale switch to a purely carbon-based (two single-wall nanotubes and C60 molecule in between).

Properties simplest design (two single-walled carbon nanotubes and C60 molecules between them), which can serve as a switch, theorists have considered from the Technical University in Dresden and Regensburg University. They studied the electronic transport in this system and found that the conductivity is strongly (by more than three orders of magnitude) change when you change the orientation of a C60 molecule, or by turning carbon nanotubes (at constant d). This is due to the fact that the overlap of the wave functions for nanotube contact - the fullerene molecule is highly dependent on the exact atomic configuration. Change the system configuration, you can use, for example, the tip of a scanning tunneling microscope.

At the end of 2009, engineers from Stanford University presented a chip made of carbon nanotubes on its own technology called "VLSI-compatible Metallic Nanotube Removal – VMR". This name refers to a decision of one of the main problems of this type of transistor - metallic nanotubes, which passed current is always, even when it is not required, and can cause a short circuit. VMR is based on the idea to break up the nanotubes high voltage. Scientists have found compatible with VLSI-standard way to create a grid of electrodes, which not only removes the wrong operating tube, but also can be used to build different types of circuits.

During the presentation at the conference International Electron Device Meeting (IEDM) chip transistors are grouped in the "cascading" sequences needed for the operation of computer logic and memory, and is fully compatible with modern IC standards. Among other things, the integrated circuit shown Stanford engineers with a three-dimensional "plan" and was built with the use of multi-walled carbon nanotubes. This arrangement reduces the amount of energy required for data transmission, and allows to place more transistors on a single chip.

IBM has created a device with a record high for transistors based on graphene performance and extended temperature range.

When a graphene sheet is placed on a dielectric substrate (usually - on silica), the substrate affects the behavior of monatomic carbon sheet, creates the effect of scattering of charge carriers. Scientists at the Watson Research Center at IBM solved this problem. By chemical vapor deposition are first formed on a copper film graphene sheet, and then transferred it to a substrate of diamond-like carbon, in turn located on a silicon wafer for conventional electronics.

On this basis, the researchers built a field-effect transistor with a gate length of only 40 nanometers. In tests the device showed a very high cutoff frequency - 155 gigahertz. In addition, the authors tested the device its operation at cryogenic temperatures (they have a negative effect on the motion of charges in semiconductor devices). It turned out that the new graphene transistor feels good up to a temperature of 4.3 Kelvin.

#### References

1. Fediuk R.S., Cherneev A.M. Development of power supply devices for limitations of short circuit on the ships hull // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Cep. "International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems 2015, MEACS 2015".
2. Fediuk R. Limitation of the single-phase grounding current // Proceedings of 2014 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2014.

#### ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Федюк Р.С., Смоляков А.К., Тимохин Р.А.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

*Разработанные в последние годы нанoeлектронные элементы по своей миниатюрности, скорости и потребляемой мощности представляют серьезную конкуренцию традиционным полупроводниковым транзисторам и интегральным схемам на их основе в качестве основных компонентов информационных систем. В области прикладной нанотехнологии и наноструктурном материаловедении следует ожидать научные и технологические прорывы во многих областях знаний, а также ближайшей новой промышленной революции.*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Гибридные металлополимерные нанокомпозитные материалы на основе полифеноксазина (ПФОА) и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впервые получены двумя способами: *in situ* окислительной полимеризацией феноксазина (ФОА) в водном растворе изопропилового спирта в присутствии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и путем химических превращений ПФОА в присутствии железа (III) хлорида  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в инертной атмосфере под действием ИК-излучения при 400–450 °С. Установлено, что размер наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и магнитные свойства наноматериалов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА зависят от способа их получения. Нанокомпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА характеризуются высокой термостабильностью.

Особый интерес вызывают гибридные наноматериалы, в которых органический компонент представляет собой полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом является магнитная наночастица. Взаимодействие наночастиц и полимерной матрицы обуславливает многофункциональность этих наноматериалов.

В настоящей работе впервые получены гибридные магнитные нанокомпозиты на основе полифеноксазина (ПФОА) и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Синтез гибридных материалов осуществляли двумя способами: *in situ* окислительной полимеризацией феноксазина (ФОА) в водном растворе изопропанола в присутствии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ИК нагревом ПФОА в присутствии железа (III) хлорида  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Впервые синтезированный авторами ПФОА представляет собой полулестничный гетероциклический полимер, содержащий, наряду с атомами азота, атомы кислорода, участвующие в общей системе полисопряжения [1].

Формирование гибридных металлополимерных нанокомпозитных материалов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА при *in situ* окислительной полимеризации ФОА в водном растворе изопропанола в присутствии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  включает синтез наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  путем гидролиза смеси солей железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония, закрепление мономера (ФОА) на поверхности предварительно полученных наночастиц магнетита, внесенных в реакционную среду синтеза нанокомпозита, с последующей полимеризацией *in situ* в нейтральной среде в присутствии водного раствора окислителя – персульфата аммония [2].

Синтез гибридных металлополимерных нанокомпозитов на основе ПФОА и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ИК нагревом осуществляли путем химических превращений ПФОА в присутствии железа (III) хлорида  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в инертной атмосфере под действием ИК-излучения [2]. Для синтеза нано-

композита в условиях ИК нагрева брали ПФОА, полученный в межфазных условиях [1]. Использование ИК-излучения позволяет резко повысить скорость химических реакций и значительно сократить время процесса [3, 4].

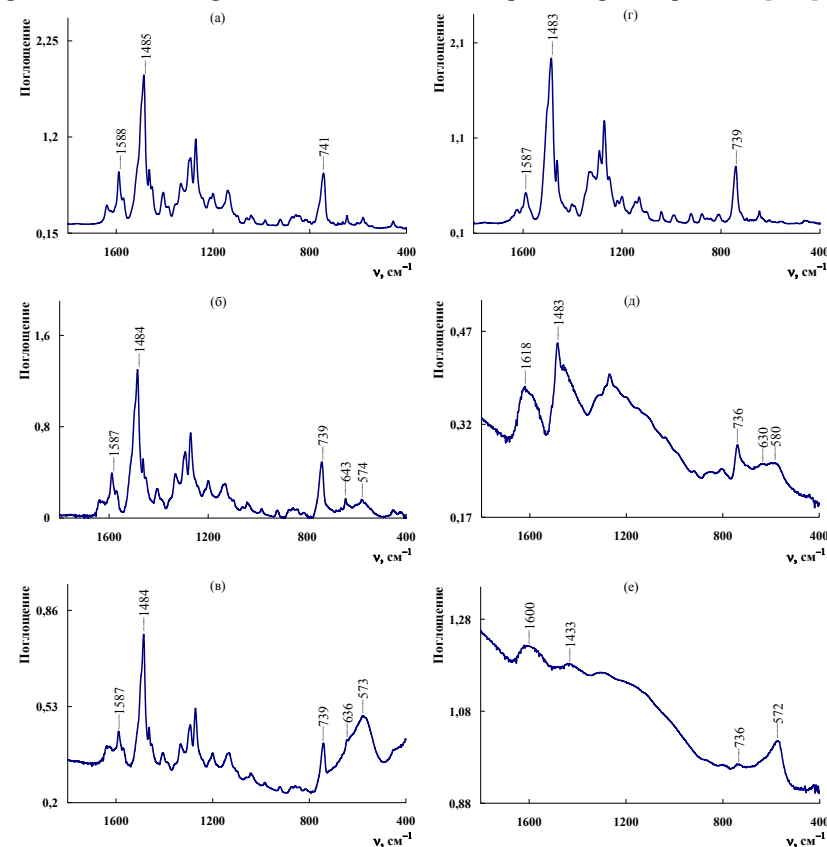


Рис. 1. ИК-спектры ПФОА (а, з) и нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА, полученных окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом (д, е) при  $[\text{Fe}] = 15.1$  (б), 59.6% (в), а также при содержании железа по загрузке 10 (д) и 20 масс. % (е). ПФОА получен в межфазных условиях (з)

На рис. 1 представлены ИК-Фурье спектры нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА, полученного окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом. Сравнение ИК-спектров полимера и нанокомпозита, полученного окислительной полимеризацией *in situ*, показало, что в ИК-спектрах нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПФОА присутствуют все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПФОА. Как и в ПФОА, в нанокомпозите

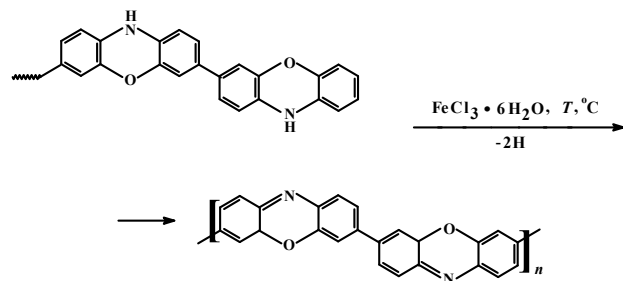


рост полимерной цепи осуществляется по типу С–С- присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту. В структуре ПФОА присутствует только бензотидный амин (С–NH) [1].

Характеристичным изменением в ИК-спектрах нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$  по сравнению со спектром полимера, полученного в водном растворе изопропилового спирта, является появление полосы поглощения при  $573\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям связи  $\nu_{\text{Fe-O}}$  [5, 6]. При этом увеличение содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в нанокompозите приводит к значительному росту интенсивности полосы при  $573\text{ см}^{-1}$ , характеризующей связь  $\nu_{\text{Fe-O}}$ .

Проведенное методом РФА исследование структуры нанокompозитного материала  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного окислительной полимеризацией *in situ*, позволило установить, что единственной металлсодержащей фазой в составе нанокompозита является фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , четко идентифицированная по широким пикам отражения в области углов рассеяния  $2\theta = 45.8^\circ, 54.0^\circ, 66.7^\circ, 84.5^\circ, 90.9^\circ$  и  $101.9^\circ$  (Сг $K_\alpha$ -излучение) (рис. 2). Все эти дифракционные пики относятся к кубической структуре  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 19-0629), соответствующие индексу (220), (311), (400), (422), (511) и (440).

Методом ИК-спектроскопии показано, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии железа (III) хлорида  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в инертной атмосфере при температуре  $T = 400\text{--}450^\circ\text{C}$  одновременно происходит дегидрирование феноксазиновых структур с образованием связей  $\text{C}=\text{N}$  и восстановление металла выделяющимся водородом с образованием наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



По данным ИК-спектроскопии об образовании связей  $\text{C}=\text{N}$  вследствие дегидрирования феноксазиновых структур свидетельствуют сдвиги и уширение полос поглощения при  $1587$  и  $1483\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C-C}}$  в ароматических кольцах (рис. 1). Полосы поглощения при  $3380$  и  $3055\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{N-H}}$  и  $\nu_{\text{C-H}}$  в феноксазиновых структурах практически исчезают. Появляются полосы поглощения при  $3436$  и  $572\text{ см}^{-1}$ , связанные с водой и валентными колебаниями связи  $\nu_{\text{Fe-O}}$ , соответственно.

Данные элементного анализа подтверждают уменьшение содержания водорода в ПФОА в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при увеличении температуры ИК нагрева. Выделяющийся при этом водород способствует восстановле-

нию металла с образованием наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что подтверждено методом РФА. На дифрактограммах нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного при ИК нагреве, четко идентифицируются узкие пики отражения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в области углов рассеяния  $2\theta = 45.66^\circ, 53.8^\circ, 66.16^\circ, 83.95^\circ, 90.36^\circ, 101.1^\circ$  (рис. 2).

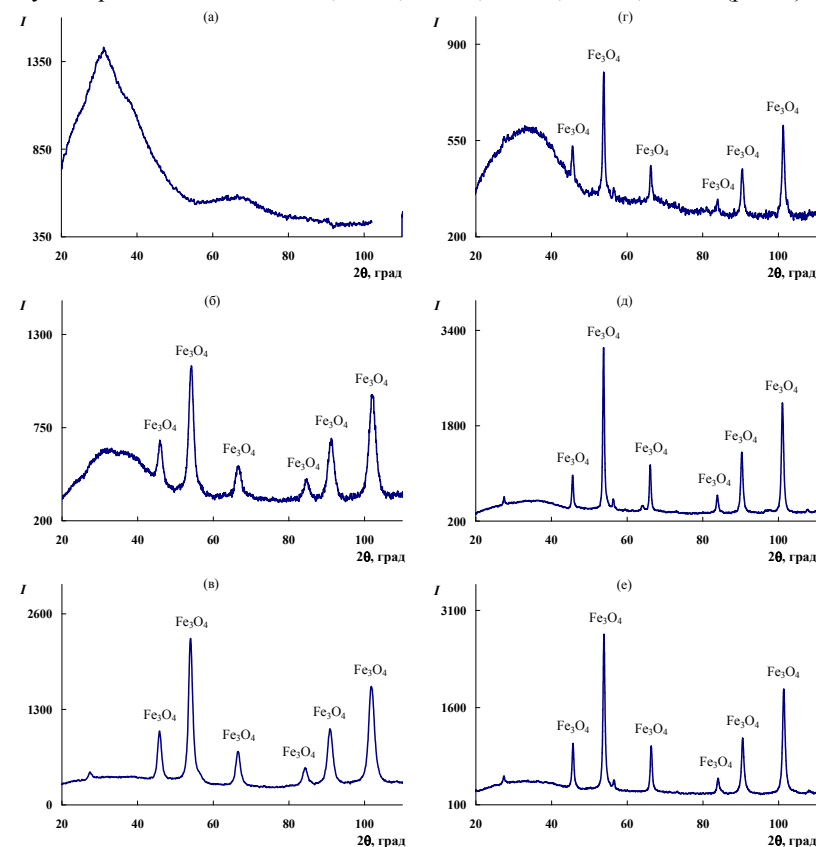


Рис. 2. Дифрактограммы ПФОА (а) и нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* (б, в) и ИК нагревом (z-e) при  $[\text{Fe}] = 15.1$  (б),  $59.6$  (в), а также при содержании железа по загрузке  $10$  (z),  $20$  (д) и  $30$  масс. % (e)

По результатам РСА рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов в наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На рис. 3 представлено распределение по размерам кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в нанокompозитах в зависимости от способа синтеза. В нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученном окислительной полимеризацией *in situ*, около

97% кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размеры до 10 нм с максимумом 3 нм. По данным ПЭМ наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размеры  $2 < d < 14$  нм (рис. 4а). Как видно на рис. 3 в нанокompозите  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученном ИК нагревом, кривая распределения по размерам ОКР более широкая с максимумом 11 нм. По данным ПЭМ наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имеют размеры  $4 < d < 35$  нм.

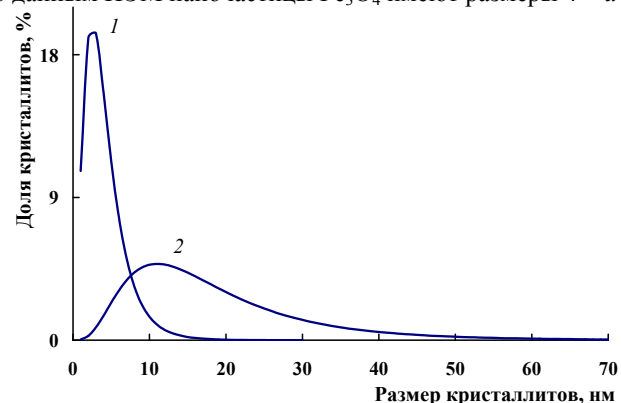


Рис. 3. Распределение по размерам кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* (1) и ИК нагревом (2)

Исследовано влияние условий синтеза (способа и температуры получения, концентрации Fe) на фазовый состав нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ . Установлено, что независимо от исходной концентрации железа, единственной металлсодержащей фазой в составе нанокompозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного окислительной полимеризацией *in situ*, является фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2б, в). В нанокompозите, полученном в инертной среде при 400–450 °С и длительности ИК нагрева 2–10 мин при концентрациях  $[\text{Fe}] = 5\text{--}30$  масс. % по загрузке, регистрируются только наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2г-е). При увеличении концентрации железа выше 30 масс. % по загрузке или снижении температуры до 350 °С в нанокompозите наряду с наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вследствие неполного восстановления присутствуют наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что подтверждается наличием рефлексов в области углов дифракции  $2\theta = 36.4^\circ, 50.3^\circ, 62.7^\circ, 77.3^\circ, 85.2^\circ, 104.4^\circ$ . Увеличение температуры выше 450 °С приводит к дальнейшему восстановлению  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до FeO и Fe, что подтверждается наличием рефлексов в области углов дифракции  $2\theta = 55.1^\circ, 64.5^\circ, 98.04^\circ$  (FeO) и  $2\theta = 68.87^\circ, 106.28^\circ$  (Fe). Установлено, что увеличение температуры образца приводит к изменению морфологии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Помимо наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сферической формы, образуются более крупные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  прямоугольной формы, которые имеют размеры от  $45 \times 34$  нм до  $57 \times 46$  нм (рис. 6б). Это обусловлено высокой склонностью наночастиц к агрегированию.

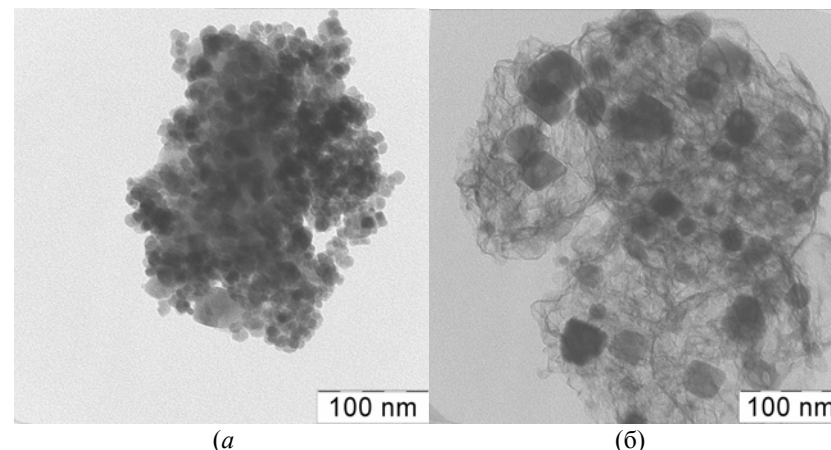


Рис. 4. ПЭМ изображения нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* (а) и ИК нагревом при 600 °С (б)

Магнитные свойства нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$  сильно зависят от способа их получения. Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля представлена на рис. 5. В табл. 1 приведены значения основных магнитных характеристик наноматериалов. В нанокompозитах, полученных окислительной полимеризацией *in situ*, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $\kappa_n = M_R/M_S \sim 0$ , что свидетельствует о практически 100%-ном содержании суперпарамагнитных наночастиц. Намагниченность насыщения  $M_S$  увеличивается с ростом содержания наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и достигает 49.21 emu/g при  $[\text{Fe}] = 59.6\%$  (по данным ААС). Козерцитивная сила  $H_C$  составляет 0–5 Ое. Полученные данные показывают, что наноматериалы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , синтезированные окислительной полимеризацией *in situ*, являются магнитомягкими.

В нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных ИК нагревом, образуется большое количество ферромагнитных частиц, что приводит к увеличению козерцитивной силы  $H_C$  до 269 Ое, а также отношения остаточной намагниченности  $M_R$  к намагниченности насыщения  $M_S$ . Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса  $\kappa_n = M_R/M_S = 0.274\text{--}0.298$ . Намагниченность насыщения  $M_S$  зависит от концентрации железа и составляет 19.35–25.92 emu/g при  $[\text{Fe}] = 17.2\text{--}25.9\%$ . Остаточная намагниченность  $M_R = 5.3\text{--}7.6$  emu/g. Эти данные показывают, что нанокompозитные материалы, полученные ИК нагревом, являются ферромагнитными.

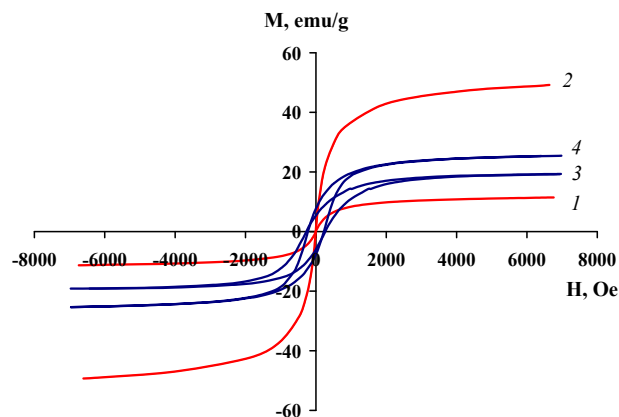


Рис. 5. Намагниченность нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* (1, 2) и ИК нагревом (3, 4) при  $[\text{Fe}] = 15.1$  (1), 59.6 (2), 17.2 (3) и 25.9% (4), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

Табл. 1. Магнитные характеристики нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$

| Метод синтеза  | $T, ^\circ\text{C}$ | $[\text{Fe}], \%$ | $H_C, \text{Oe}$ | $M_S, \text{emu/g}$ | $M_R, \text{emu/g}$ | $M_R/M_S$ |
|----------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| <i>In situ</i> | 0                   | 15.1              | 0                | 11.43               | 0                   | 0         |
|                |                     | 59.6              | 5                | 49.21               | 0.75                | 0.015     |
| ИК нагрев      | 400                 | 17.2*             | 269              | 19.35               | 5.3                 | 0.274     |
|                |                     | 25.9**            | 223              | 25.52               | 7.6                 | 0.298     |

\* $[\text{Fe}] = 20$  масс. % по загрузке, \*\* $[\text{Fe}] = 30$  масс. %

$H_C$  – коэрцитивная сила,  $M_S$  – намагниченность насыщения,  $M_R$  – остаточная намагниченность.

Термическая стабильность полученных нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$  исследована методами ТГА и ДСК. На рис. 6 показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом, по сравнению с ПФОА при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  в токе азота и на воздухе. В табл. 2 приведены основные термические свойства материалов. В отличие от нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного окислительной полимеризацией *in situ* в водном растворе изопропилового спирта, в ПФОА, синтезированном в тех же условиях, наблюдается потеря массы при  $230^\circ\text{C}$ , связанная с разложением низкомолекулярной фракции, содержащейся в полимере, что подтверждается данными ДСК. На термограмме ДСК ПФОА

имеется эндотермический пик при  $285^\circ\text{C}$ , связанный с разложением. Отсутствие эндотермического пика при повторном нагревании на термограмме ДСК полимера исключает плавление при  $285^\circ\text{C}$ . По данным РФА ПФОА является аморфным полимером (рис. 2а). Отсутствие потери массы при этой температуре в наноматериале  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученном окислительной полимеризацией *in situ*, связано с тем, что полимер закреплен на наночастицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

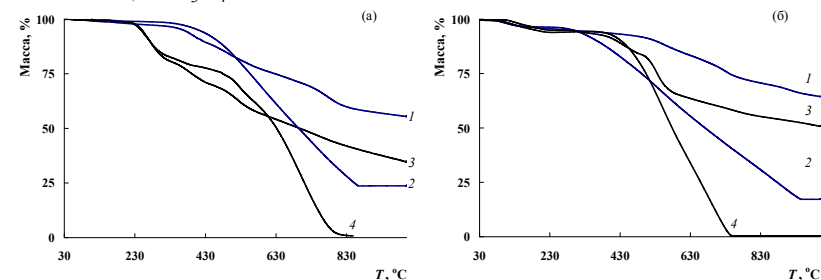


Рис. 6. Уменьшение массы нанокомпозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* (1а, 2а) и ИК нагревом (1б, 2б), и ПФОА (3а, 4а), при нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4). ПФОА получен в межфазном процессе (3б, 4б)

Табл. 2. Термические свойства материалов

| Характеристики                | ПФОА                    |                      | $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ |             |
|-------------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------|
|                               | в растворе изопропанола | в межфазном процессе | <i>In situ</i>                      | ИК нагрев   |
| * $T_{5\%}, ^\circ\text{C}$   | 248 / 250               | 189 / 224            | 411 / 367                           | 297 / 283   |
| ** $T_{50\%}, ^\circ\text{C}$ | 632 / 697               | 578 / >1000          | 694 / >1000                         | 672 / >1000 |
| ***Остаток, %                 | 0 / 35                  | 0 / 51               | 24 / 55                             | 17 / 64     |

\* $T_{5\%}$ , \*\* $T_{50\%}$  – 5 и 50% потери массы (Air/Ar), \*\*\* остаток при  $1000^\circ\text{C}$  (Air/Ar).

Так как для синтеза нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$  в условиях ИК нагрева использовали полученный в межфазном процессе ПФОА, на рис. 6б показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного ИК нагревом, по сравнению с синтезированным в межфазном процессе ПФОА. После удаления воды масса нанокомпозита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФОА}$ , полученного ИК нагревом, не изменяется вплоть до  $310^\circ\text{C}$ . Отсутствие потери массы в данной области температур в нанокомпозите связано с тем, что в ходе синтеза нанокомпозита происходит реакция конденсации содержащихся в ПФОА олигомеров, приводящая к росту полимерной цепи [3]. По данным ИК Фурье спектроскопии о росте полимерной

цепи свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения при  $739\text{ см}^{-1}$ , относящейся к неплоским деформационным колебаниям связей  $\delta_{\text{C-H}}$  1,2-замещенного бензольного кольца концевых групп, т. е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера (рис. 1).

На воздухе в зависимости от способа получения нанокомпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФФА}$  теряют половину первоначальной массы при 694 и 672 °C и при 1000 °C остаток составляет 24 и 17%. В инертной среде в нанокомпозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФФА}$ , полученных окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом, наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 °C остаток составляет 55 и 64%, соответственно. В ПФФА, полученном в водном растворе изопропанола и в межфазном процессе, при 1000 °C остаток составляет 35 и 51%, соответственно.

Таким образом, гибридные нанокомпозитные материалы на основе ПФФА и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впервые получены двумя способами: окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом. Формирование гибридных нанокомпозитных материалов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФФА}$  в условиях окислительной полимеризации *in situ* включает закрепление мономера (ФФА) на поверхности предварительно полученных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , внесенных в реакционную среду синтеза нанокомпозита, с последующей полимеризацией *in situ* в нейтральной среде под действием персульфата аммония. В результате исследования термических превращений ПФФА в присутствии железа (III) хлорида под действием ИК-излучения установлено, что при 400–450 °C и длительности ИК нагрева 2–10 мин формируется наноструктурированный композитный материал вследствие дегидрирования феноксазиновых структур с образованием связей  $\text{C}=\text{N}$  и восстановления металла выделяющимся водородом с образованием наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Размер наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и магнитные свойства наноматериалов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФФА}$  зависят от способа их получения. На воздухе в зависимости от способа получения нанокомпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПФФА}$  теряет половину первоначальной массы при 694 и 672 °C. В инертной среде в нанокомпозитах, полученных окислительной полимеризацией *in situ* и ИК нагревом, при 1000 °C остаток составляет 55 и 64%, соответственно.

#### Литература

1. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2011. № 8. С. 1625.
2. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Bondarenko G.N., Pankina G.V. // J. Research Updates Polym. Sci. 2016. V. 5. № 4. P. 137.
3. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Ereemeev I.S., Efimov M.N., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 3. P. 135.

4. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Bondarenko G.N., Efimov M.N., Pankina G.V. // Polym. Bull. (2016). doi:10.1007/s00289-016-1878-x.
5. Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1-2. С. 49.
6. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A. // Eur. Chem. Bull. 2014. V. 3. № 10. P. 1001.

#### FORMATION FEATURES OF HYBRID MAGNETIC MATERIALS BASED ON POLYPHENOXAZINE AND MAGNETITE NANOPARTICLES

Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

*Hybrid metal-polymer nanocomposite materials based on polyphenoxazine (PPhOA) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were obtained for the first time via two methods: in situ oxidative polymerization of phenoxazine (PhOA) in an aqueous solution of isopropyl alcohol with nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  being present; chemical transformations of PPhOA subjected to IR heating at 400–450 °C in the presence of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in an inert atmosphere. It was established that the size of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPhOA}$  nanomaterials depend on the synthesis method. Obtained nanocomposites are of high thermal stability.*

# ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА ПРИ КАВИТАЦИОННОМ СИНТЕЗЕ

Воропаев С.А., Днестровский А.Ю.,

Шкинев В.М., Пономарева Е.А., Душенко Н.В.

Институт геохимии и аналитической химии  
им В.И.Вернадского (ГЕОХИ) РАН, Москва

*Рассмотрены особенности формирования углеродных наночастиц при кавитации и с помощью методов электронной дифракции проведено сравнение кристаллической структуры наноалмазов, синтезированных в бензоле и толуоле. Проанализированы возможные причины отличий скорости роста зародышей в процессе схлопывания парового пузырька в бензоле и толуоле при наложении внешнего давления. Поставлена задача выявления ключевых параметров, влияющих на формирование кристаллической структуры наночастицы в кавитационном пузырьке и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники.*

**Ключевые слова:** алмаз, углерод, наночастицы, кристаллическая структура, микроэлектроника

## Введение

Повышенный интерес к искусственным алмазам связан с такими характеристиками этого материала, как рекордно высокая твердость (до 90 ГПа) и износостойкость, наивысший модуль упругости ( $1,2 \cdot 10^{12}$  Н/м<sup>2</sup>), рекордная среди всех известных материалов теплопроводность, наименьший коэффициент теплового расширения при комнатной температуре ( $10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), оптическая прозрачность в широком диапазоне от ультрафиолетового до глубокого инфракрасного диапазона длин волн, химическая стойкость к большинству агрессивных сред, высокая подвижность основных носителей, радиационная стойкость. Благодаря этим свойствам при использовании алмаза имеются предпосылки развития многих отраслей электроники (силовой и СВЧ электроники), оптики УФ и ИК диапазонов и техники [1].

## Экспериментальные результаты

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу наноалмазов в бензоле и толуоле [2-3]. Детальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена в [2]. При быстром движении химически чистого толуола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере, в которой создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80–90 МПа, обеспечивает близкий к

адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров толуола, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке. Преимуществом толуола перед бензолом является наличие дополнительной метильной группы, которая может выступать в роли затравки Sp<sup>3</sup> гибридизации для формирования алмазной кристаллической решетки и, тем самым, увеличить выход синтезируемых наночастиц.

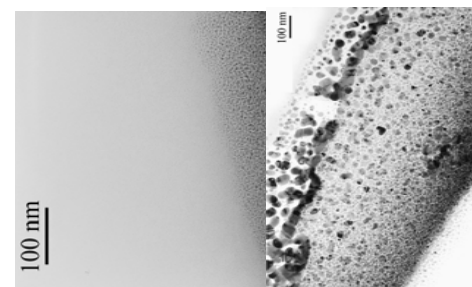


Рис. 1. Продукты кавитационного синтеза из толуола (5–10 нм) и бензола (10–30 нм)

Полученный материал исследовался проф. А.С. Ароным на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. В работе [3] приведены фотографии и спектры образцов кавитационных наноалмазов из чистого толуола. При сравнении видно, что оба вида алмазов представляют собой агломераты частиц размера около 10 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки по электронограммам, подтверждающие сходство строения алмазных наночастиц из толуола и бензола приведены в таблице 1.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм рисунка 1(б). Нормировка к плоскости 111

| Номер линии и плоскость (hkl) | Кавитационный алмаз, бензол, А | Кавитационный алмаз, толуол, А | ГЦК решетки алмаз, А |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1 111                         | 2.06                           | 2.06                           | 2.06                 |
| 2 200*                        | 1.79                           | 1.85                           | -                    |
| 3 220                         | 1.26                           | 1.26                           | 1.261                |
| 4 311                         | 1.08                           | 1.076                          | 1.0754               |
| 5 331                         | 0.821                          | 0.814                          | 0.8182               |

Заметное различие возникает при сравнении запрещенного для решетки алмаза отражения (200). Это вызвано тем, что кавитационный алмаз имеет внешнюю оболочку из n-diamond (ГЦК, тип Fm3m) [4], сформированную при остывании и уменьшении насыщения углеродом пара в полости на заключительном этапе коллапса.



### Теоретическая модель

Численные расчеты газовой кинетики показали, что при скачке внешнего давления больше 10 атм в кавитационном пузырьке образуется ударная волна (УВ), сначала сходящаяся, а потом отраженная расходящаяся [5]. При сжатии пузырька в бензоле/толуоле начального радиуса  $R_0=100$  мкм его радиус достигает минимальных значений 3-5 мкм в зависимости от приложенного внешнего давления. Скорость фронта сходящейся УВ для  $R_0=100$  мкм зависит от внешнего давления  $P_L$  и растет от 4 км/с при  $P_L=$  атм до примерно 15 км/с при  $P_L= 800$  атм. Скорость фронта расходящейся УВ достигает значений 70 км/с при  $P_L= 800$  атм. Как показали расчеты, фазовый переход пар – жидкость при сжатии не реализуется: из-за быстрого роста температуры вещество из газообразного состояния непосредственно переходит в сверхкритическое. На фронте сходящейся УВ происходит резкий скачок температуры, плотности и давления в закритическую область, для бензола (толуола)  $T_{\text{крит}} = 562$  К (593 К) [6]. После прохождения фронта сходящейся УВ температура и давление продолжают расти, однако в зону формирования алмаза вещество (на время 2-20 нс в зависимости от начального радиуса пузырька) попадает только после отражения волны от центральной расчетной границы и прохождения расходящейся УВ.

Для получения алмазов при сжатии пузырька в жидкости необходимо достичь определенных значений температур и давлений. В работе [7] обсуждается фазовая диаграмма углерода и приведена формула границы перехода графит-алмаз с учетом размера углеродной наночастицы:

$$P[\text{ГПа}] = \frac{T[\text{К}] + 825}{485} - \frac{4f[\text{Дж/м}^2]}{\Delta[\text{нм}]}, \quad (1)$$

где  $P$  и  $T$  – давление и температура,  $\Delta$  – размер наночастицы,  $f = 3.6$  Дж/м<sup>2</sup> – поверхностное натяжение, среднее для графита и алмаза. Эта формула справедлива для температур  $T < 5000\text{К}$ , выше которой реализуется жидкая фаза углерода при любом давлении. Как видно из формулы (1), эффект размера позволяет опустить границу области формирования алмаза по давлению, что происходит за счет влияния поверхностного натяжения в малых частицах. Для кавитационных алмазов, полученных в бензоле (размером 10-30 нм) и в толуоле (размером 5-10 нм) этот эффект согласно (1) будет существенен. В наших расчетах формула (1) определяет границы режима формирования наноалмаза для  $\Delta = 5$  нм.

Скорость роста зародыша определяется по закону Вильсона-Френкеля [8] выражением,

$$V = hf \frac{\Delta H_s \Delta T}{RT_v(T_v - \Delta T)} \exp[-E_a/R(T_v - \Delta T)] \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная решетки алмаза (0.206 нм),  $f$  – частота тепловых колебаний ( $2.5 \cdot 10^{13}$  Гц),  $E_a$  – молярная энергия адсорбции атомов

( $2.4 \cdot 10^5$  Дж/моль),  $R$  – газовая постоянная,  $T_v$  – температура кристаллизации (4000 К),  $\Delta H_s$  – энтальпия агломерации (355.80 КДж/моль) и  $\Delta T = T_v - T$  – величина переохлаждения.

### Заключение

Мы показали, что при коллапсе кавитационного пузырька в бензоле/толуоле при достаточной величине внешнего давления ( $> 5$  атм) возникают условия, достижимые при лазерной абляции графита в жидкости (вода, ацетон и др.) с длительностью импульса 5 нс, мощность излучения  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> [9]. Величина алмазного зародыша определяется давлением и температурой в углерод-содержащем газе полости после прохождения отраженной ударной волны (3-5 нм), а скорость роста – величиной переохлаждения. Поскольку бензол более устойчив и требует больших затрат энергии на пиролиз и распад молекул, температура в пузырьке оказывается ниже, чем в случае толуола. По экспериментальным данным для размеров полученных наноалмазов, можно сказать, что итоговая величина переохлаждения для бензола (200 С) оказалась примерно в два раза больше, чем для толуола (100 С). Найденные особенности кавитации позволяют рассматривать ее как новый перспективный метод синтеза наночастиц и структур, интересных для приложений микро- и наноэлектроники, где используется алмаз и другие формы углерода.

Авторы работы благодарны проф. А.С. Аронину, ИФТТ РАН, за измерение параметров кристаллической решетки наноалмазов. Работа поддержана грантом Президиума РАН, программа 11.

### Литература

1. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям «Мир материалов и технологий» (в 3-х томах). т. I, Москва: Техносфера, 2010, 864 с.
2. Галимов Э.М., Кудин А.М., Аронин А.С. и др. «Экспериментальное подтверждение возможности синтеза алмаза в кавитационном процессе». ДАН, 2004, **395** (2), 187-191.
3. Ворopaев С.А., Шкинев В.М., Днестровский А.Ю., Пономарева Е.А., Аронин А.С., Бондарев О.Л., Страздовский В.В., Скоробогатский В.Н., Елисеев А.А., Спиваков Б.Я., Галимов Э.М. «Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации». ДАН, 2012, **446** (4), 388–392.
4. H. Hirai, K. Kondo. «A New Crystalline Form of Carbon under Shock Compression». Proc. Japan Acad., 1991, **67** (Ser. B), 22-26.
5. А. Ю. Днестровский, С.А. Ворopaев, Е. А. Забродина. «Моделирование сжатия кавитационного пузырька в бензоле». ДАН, 2016, **469** (5), 557-561.
6. Никольский Б.П. Справочник химика, т. 1. Л: Химия, 1966, 1068 с.



7. Yang C.C., Li S. «Size-Dependent Temperature-Pressure Phase Diagram of Carbon». J. Phys. Chem. (ser. C), 2008, **112**, 1423-1426.
8. Я.И. Френкель. Собрание трудов, т. 2. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1958, 600 с.
9. J.B. Wang, C.Y. Zhang, X.L. Zhong, G.W. Yang. «Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction», 2002, Chemical Physics Letters, **361**, 86-90.

#### POSSIBLE MECHANISMS OF STRUCTURE FORMATION OF CARBON NANOPARTICLES DURING THE CAVITATIONAL SYNTHESIS

Voropaev S.A, Dnestrovsky A.Yu., Shkinev V.M.,  
Ponomareva E.A., Dushenko N.V.

Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI) RAS, Moscow

*We consider the peculiarities of carbon nanoparticles formation during the cavitation, and using the methods of electron diffraction. A comparison of the crystalline structure of nanodiamonds, synthesized in benzene and toluene, were done. We analyzed possible causes of growth rate differences of embryos in the process of vapor bubble collapse in benzene and toluene when applying the external pressure. The task of identifying key parameters that affect the formation of the crystalline structure of the nanoparticles in the cavitation bubble and reviewed applications for microelectronics were analyzed.*

УДК 5480; 535.6

#### НОВЫЙ ПОДХОД К ОБЪЯСНЕНИЮ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА Азизов И.К., Ципинова А.Х., Шериева Э.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
kocev.isuf@mail.ru

*В работе рассматривается действие света на крупные плоские микрокристаллы галогенидов серебра толщиной 40-80 нм и диаметром 40-500 мкм, синтезированных методом двухструйной эмульсификации. Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований по деформации кристаллов в виде загибания вершин под действием видимого света. При поглощении света галогенидом серебра происходит внутренний фотоэффект, появление свободных электронов и дырок, перемещающихся в пределах МК, до тех пор, пока они не будут захвачены примесными центрами или дефектами решетки. Следовательно, дополнительная деформация происходит за счет перераспределения образующихся под действием света зарядов на поверхности плоского МК. Из-за малой толщины МК при движении электронов и ионов серебра к дефектам на краях возникают вакантные места, которые занимают подвижные дырки и ионы брома.*

**Ключевые слова:** деформация, микрокристалл, галогенид серебра, поверхностное натяжение, дефекты, потенциальная энергия

Методом двухструйной эмульсификации синтезированы плоские микрокристаллы (МК) галогенида серебра (AgHal). Для дальнейшего исследования, крупные плоские микрокристаллы (ПМК) диаметром 40-500 мкм. (фото 1), наносились на стеклянную подложку, морфология и рост которых исследовались с помощью оптического и атомно-силового микроскопов. Для упрощения измерения всех кристаллов правильной формы нахождение среднего эквивалентного диаметра проводилось одинаковым образом: определялась длина отрезка, опущенного из угла на середину противоположающей стороны треугольника [5].

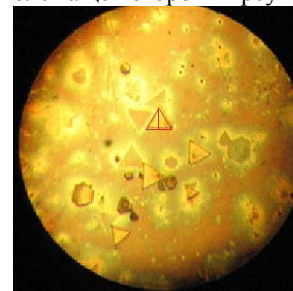


Фото 1. Плоские микрокристаллы Ag Br.

Проведенные нами раннее исследования [1–3] показали, что незначительная часть плоских МК треугольной формы толщиной 40-80 нм. под действием на них видимого света деформируются в виде загибания вершин треугольника (фото 2). Причем деформация происходит в течение нескольких секунд.

Рассмотрим уединенный МК нанесенный на стеклянную подложку, гранью (111), в этом случае поверхность кристалла может быть либо  $Ag^+$  либо  $Br^-$ , ионы на поверхности кристалла обладают избыточной потенциальной энергией, так как они являются центрами, в которых заряд не сбалансирован полностью ближайшими соседями как в глубине кристалла, что приводит к возникновению поверхностного натяжения в кристаллах.

$$\sigma = \frac{\Delta W}{S} \quad (1)$$

$$\Delta W = E_1 + E_2 \quad (2)$$

Причем (2) избыточная потенциальная энергия, состоящая из  $E_1$  - энергии взаимодействия атомов на гранях с атомами в глубине кристалла и  $E_2$  - электростатическая часть поверхностного натяжения,  $S$  - площадь поверхности микрокристалла.

На сегодняшний день проведено достаточно большое количество экспериментальных и теоретических исследований по определению поверхностного натяжения частиц серебра [6]. Значение коэффициента поверхностного натяжения используется для объяснения процессов, протекающих при росте и образовании серебряных центров во время фотолиза.

То, что вблизи поверхности кристалла происходит сокращение межплоскостного расстояния и как следствие этого происходит деформация решетки, рассматривалась во многих работах [4]. На поверхности происходит смещение ионов, при котором устанавливается равновесие между силами притяжения и отталкивания со стороны ближайших ионов, находящихся в глубине кристалла. Смещения ионов убывают по мере удаления от поверхностного слоя, и приводят к уплотнению поверхностного слоя. На ионы противоположного знака действуют противоположно направленные силы, и вся ионная система смещается как единое целое. Для оценки коэффициента поверхностного натяжения в  $AgBr$  применим формулу [4]

$$\sigma = 0,00888 \frac{e^2}{d^3} \quad (3)$$

( $d = 5.7748 \text{ \AA}$  - постоянная решетки  $AgBr$ )

Результаты полученные по формуле (3)  $\sigma = 1,3 \text{ Н/м}$  находятся в хорошем согласии с экспериментальными работами [7].

Но в рассматриваемом нами случае возникает еще дополнительная деформация под действием света и необходимо ввести поправку в значение поверхностного натяжения, полученное с помощью формулы (3).

Как известно при поглощении света галогенидом серебра происходит внутренний фотоэффект, т.е. появление свободных электронов и дырок, перемещающихся в пределах МК, до тех пор, пока они не будут захвачены примесными центрами или дефектами решетки. Следовательно, дополнительная деформация может происходить только за счет перераспределения образующихся под действием света зарядов на поверхности плоского МК.

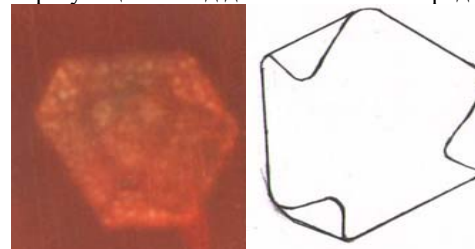


Фото 2. Деформация микрокристалла под действием света

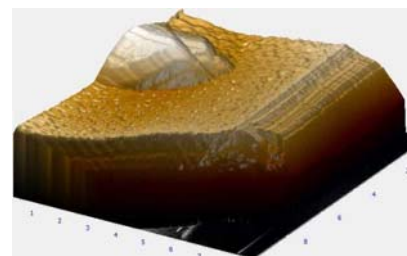


Фото 3. Возникновение изломов и ступеней при послойном росте микрокристалла



Фото 4. Выделение металлического серебра при освещении актиничным светом (автодекорирование МК бромистого серебра)

Поверхностные дефекты представляют собой изломы и ступени, которые состоят из ионов брома  $Br^-$  с избыточным зарядом  $q = e/2$  или из ионов серебра  $Ag^+$  с избыточным зарядом  $q = e/2$  (фото 3). Заряженный центр притягивает фотоэлектрон [8], который движется к нему со скоростью  $v$ . Расстояние, которое проходит электрон за время жизни  $\tau$  выражается как [9]

$$L = \sqrt[3]{\frac{3\mu\tau}{4\pi\epsilon_0\epsilon}} \quad (4)$$

где  $\mu$  - дрейфовая подвижность электрона,  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость галогенида серебра.

Взаимодействие электронов с ионами серебра на изломах, приводит к выделению металлического серебра автодекорирование [10] (фото 4) по схеме  $n \text{ Ag}^+ + n \text{ e}^- = n \text{ Ag}$

Из-за малой толщины МК при движении электронов и ионов серебра к дефектам на краях возникают вакантные места, которые занимают подвижные дырки и ионы брома. Внутри кристалла происходит перераспределение электрических зарядов, что приводит к деформации кристалла.

Для расчета значения коэффициента поверхностного натяжения рассмотрим взаимодействие между фотоэлектронами и ионами серебра на поверхности МК галогенида серебра. При освещении происходит изменение потенциальной энергии системы зарядов, электронов и ионов серебра и кулоновские силы притяжения совершают работу по уменьшению площади МК

$$\sigma = \frac{\Delta W}{S} = \frac{A}{S} = \frac{FL}{S} = \frac{eEL}{S}. \quad (5)$$

Как известно в  $\text{AgHal}$  за счет большой неравномерности в распределении подвижных ионов серебра и вакансий возникают электрическое поле напряженность которого, порядка,  $E = 10^7 \text{ В/м}$  [7]. Такие значения  $E$  создаются при концентрации ионов серебра на поверхности порядка  $N_a = 10^{10}$  ионов.

МК ведет себя так как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, сокращающие ее поверхность (рис.1).

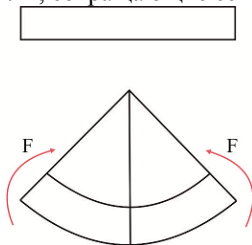


Рис. 1

С учетом формулы (4) для оценки коэффициента поверхностного натяжения получим

$$\sigma_{\text{дон}} = \frac{N_0 e E}{S} \sqrt[3]{\frac{3 \mu q \tau}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon}} \quad (6)$$

Расчеты по формуле (6) при следующих значениях  $\epsilon = 13,1$ ;  $\mu = 60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ;  $q = 1/2e = 0,8 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ;  $\tau = (0,1-10) \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ,  $\sigma = 1,3 \text{ Н/м}$ , что на порядок выше  $\sigma_{\text{дон}} \approx 10 \text{ Н/м}$ .

Как следует из экспериментальных данных уже при соотношении толщины и диаметра МК порядка 0,0001 эффект деформации не наблюдается.

Таким образом, мы выявили возможную связь между деформацией кристалла под действием света и взаимодействием электронов и локальных заряженных центров на изломах и дефектах микрокристаллов галогенида серебра.

Мы считаем, что наблюдаемое явление деформации микрокристаллов под действием света может быть использована, для регистрации излучения малых интенсивностей.

### Литература

1. Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских МК галогенидов серебра // Кристаллография. - 2002. - № 6. - С. 346.
2. Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских микрокристаллах галогенидов серебра  $\text{AgBr}$  // Кристаллография. - 2003. - Т. 48. - № 2. - С. 346.
3. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Khokonov Kh.B. Mechanical Deformation of Flat Silver Bromide Microcrystals under Illumination // Crystallography Reports. - 2012. - Т. 57. - № 7. - С. 920-922.
4. Глауберман А.Е. К теории поверхностной энергии гетерополярных кристаллов.
10. Азизов И.К., Ципинова А.Х. Механизм фотолитиза в микрокристаллах галогенида серебра // Вестник Дагестанского научного центра РАН. - 2002. - № 1. - С. 37.
6. Взаимодействие электронов с дислокациями в кристаллах. Доклад лауреата большой золотой медали РАН им. М.В. Ломоносова академика Ю.А. Осипьяна. Общее собрание. Вестник Российской академии Наук т.76 №10 2006 с. 899-908.
7. Образование новой фазы в системах с малым объемом. Чернов С.Ф. Макс-пресс. Москва. 2001, 164 с.
8. Гранзер Ф. Физические свойства галогенидов серебра в фотографических светочувствительных материалах. С 146-156. Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. Т.31. №2. Издательство «Наука» 1986.
9. Тараканов А.Ю., Новиков Г. Ф., Алфимов М.В. Кинетика захвата электрона поверхностными состояниями в эмульсионном галогенсеребряном зерне. Влияние формы кристалла. Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. Т.33. №5. Издательство «Наука» 1988.
7. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. Эдиториал УРСС Москва 2000. 288 с.
5. Массовая кристаллизация в неорганических системах. Учебное пособие. Т.А.Ларичев, Л.В.Сотникова и др. ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2006.

A NEW APPROACH TO THE EXPLANATION OF THE DEFORMATION  
OF MICROCRYSTALS OF SILVER HALIDE BY THE ACTION OF LIGHT

Azizov, I.K., Tsipinova A.Kh., Sherieva E.Kh.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

[kosev.isuf@mail.ru](mailto:kosev.isuf@mail.ru)

*This paper examines the action of light on a large flat microcrystals of silver halide with a thickness of 40-80 nm and a diameter of 40-500  $\mu\text{m}$ , synthesized by the double-jet emulsification. The results of experimental and theoretical studies on the deformation of crystals in the form of bending of vertices under the action of visible light. When the absorption of light by silver halide is an internal photoelectric effect, free electrons and holes moving within the MC, until then, until they are captured by impurity centers or defects of the lattice. Therefore, additional deformation occurs due to the redistribution produced by the action of light charges on the surface of MK. Due to the small thickness MK in the movement of electrons and silver ions to the defects on the edges arise vacancies, which is movable holes and ions of bromine.*

**Key words:** deformation, microcrystalline, silver halide, surface tension, defects, potential energy

УДК 621.315.592.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ГРАНИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ МДП-СТРУКТУР

Гусалов А.И., Датиев М.К., Датиев К.М., Дзитоева А.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*Структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) лежат в основе конструкций большого числа современных приборов микроэлектроники и в то же время сами являются объектами физических исследований при изучении механизмов электронных процессов, протекающих в приповерхностных слоях, границах раздела полупроводник-диэлектрик и диэлектрического слоя. Вследствие этого физика МДП-структур, методы их получения, контроля и диагностики занимают важное место в современной физике полупроводников. Работа посвящена исследованию энергетического спектра поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик.*

**Ключевые слова:** МДП-структура, поверхностные состояния, энергетический спектр.

Приборы на основе МДП-структур нашли сегодня широкое применение в интегральных схемах современных компьютеров. Дальнейшее их совершенствование, повышение быстродействия, надежности неразрывно связано с необходимостью понимания процессов, происходящих в МДП-структурах, в частности процессы, происходящие на границах раздела полупроводник-диэлектрик и особенностей технологических факторов, влияющих на работу МДП-структур. Данные структуры обладают большими потенциальными возможностями, так как в основе их функционирования лежат поверхностные электронные процессы, позволяющие реализовать не только широкий класс интегральных микросхем, но и определенные функциональные устройства. К числу таких устройств в первую очередь следует отнести приборы с зарядовой связью, а также интегральные сенсорные устройства.

Увеличение степени интеграции интегральных схем (ИС) связано с уменьшением размеров их элементов. Это приводит к тому, что главную роль начинают играть электронные процессы, протекающие в приповерхностном слое полупроводника, так как этой слой может иметь толщину, соизмеримую с размерами элементов ИС [1]. Кроме того, установлено, что физико-химические процессы, происходящие на поверхности полупроводников, оказывают существенное влияние и на их объемные свойства. Следовательно, электрические параметры полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем могут определяться условиями, в которых находится поверхность полупроводника.

В работе [2] показано, что наличие примесных центров или центров иной природы в полупроводниковой подложке структуры металл-диэлектрик-полупроводник (особенно при наличии их профиля распределения концентрации) оказывает влияние на спектры распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника.

Для измерения параметров полупроводниковых материалов используется большое количество разнообразных методов. Одним из наиболее распространенных является метод вольт-фарадных характеристик (С-V метод). Одной из отличительных черт данного метода является то, что исследуется не монолитный полупроводник, а структура на основе полупроводника, обладающая емкостью: металл-полупроводник, металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структура) или *p-n*-переход. На основе метода С-V характеристик проводят измерения концентрации легирующих примесей, глубоких уровней и их характеристик, генерационного времени неравновесных носителей заряда, плотности поверхностных состояний и их распределения по энергиям.

С-V методы измерения параметров полупроводников основаны на определении зависимости емкости структуры, обусловленной наличием объемного заряда в приповерхностной области полупроводника, от приложенного к ней напряжения. Отличительной особенностью данного метода является наличие двух электрических сигналов, подаваемых на структуру. Первый – это постоянное напряжение (напряжение смещения), которое обеспечивает поддержку рабочей точки прибора, и второй – переменное напряжение малой амплитуды (измерительный сигнал), необходимое для измерения собственно емкости структуры.

Наиболее полная информация о состоянии границы раздела содержится в энергетическом спектре плотности поверхностных состояний  $N_{ss}(E)$ . Для его расчета, как правило, используют С-V характеристики, измеренные на низких (НЧ) или высоких (ВЧ) частотах. Использование высокочастотных или низкочастотных С-V характеристик для расчета  $N_{ss}(E)$  имеют свои преимущества и недостатки. Основным преимуществом НЧ метода по сравнению с ВЧ методом является возможность определения  $N_{ss}(E)$  в более широком диапазоне энергий в запрещенной зоне. В отличие от ВЧ метода, НЧ метод позволяет проводить исследования не только в области обеднения-обогащения, но и сильной инверсии [3]. Несмотря на все это предпочтительнее использовать ВЧ метод, т. к.:

- измерения ВЧ С-V характеристик технически проще;
- максимальная достижимая чувствительность определения  $N_{ss}(E)$  в ВЧ методе составляет  $10^8 \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$  (в НЧ методе –  $10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ );
- для использования ВЧ свойств полупроводников можно использовать характеристики МДП структур с диэлектриком, имеющим сквозные токи порядка  $10^{-9} \text{ А/мм}^2$  (в НЧ методе ток утечки не должен превышать  $10^{-15} \text{ А/мм}^2$ ).

Для изучения распределения плотности поверхностных состояний по ширине запрещенной зоны полупроводника использовалась методика, высокочастотных С-V характеристик структуры металл-диэлектрик-полупроводник. Данная методика основана на сравнении теоретической и экспериментальной С-V характеристик, с последующим дифференцированием разности полученных значений по величине прикладываемого напряжения.

Экспериментальные исследования были проведены на основе, разработанной на кафедре электронных приборов в лаборатории полупроводниковых приборов установки для измерений вольт-фарадных характеристик ИВФХ-03. Разработанный прибор позволяет измерять ВФХ *p-n*-переходов и МДП-структур в довольно широком диапазоне частот от 1 Гц до 10 МГц. Кроме измерений параметров полупроводников, прибор может быть использован как генератор фиксированной частоты, а также как генератор меток для радиотехнических измерительных приборов.

Специфика измерения емкости МДП-структур состоит в том, что к исследуемому прибору помимо малого тестового сигнала измерения емкости, прикладывается постоянное смещение и протекает постоянный ток. Поэтому измеряемая емкость шунтируется генератором постоянного тока, причем постоянный ток может быть намного больше переменного емкостного тока.

Минимальные значения измеряемой емкости и точность измерения параметров на пределе до 200 пФ определяет паразитная конструктивная емкость клемм или гнезд для подключения выводов элементов примерно равная 0,9 пФ, которая учитывается при первоначальной калибровке прибора с помощью переменного резистора «Установка нуля». На поддиапазоне 200–2 000 пФ погрешность измерения составляет 5 % и в основном определяется классом точности цифрового вольтметра.

В качестве исследуемой МДП структуры был выбран МДП-транзистор с изолированным затвором, КП305Д. Высокочастотная С-V характеристика, снятая при частоте измерительного сигнала 5 МГц, представлена на рис. 1.

Плотность поверхностных состояний рассчитывалась из соотношения:

$$N_{ss} = \frac{C_{ox}}{q} \frac{\Delta V_G}{d\psi_s}, \quad (1)$$

где  $\Delta V_G$  – сдвиг экспериментальной С-V характеристики относительно теоретической  $\Delta V_G = \Delta V_{теор} + \Delta V_{эксн}$ ,  $C_{ox}$  – емкость подзатворного диэлектрика,  $\psi_s$  – поверхностный потенциал,  $q$  – заряд электрона.

На рис. 2а приведена зависимость сдвига напряжения  $\Delta V_G$  от поверхностного потенциала  $\psi_s$ , полученная из сечения постоянной емкости МДП-структуры  $C = const$ . На рис. 2б приведено распределение плотности поверхностных состояний в зависимости от энергий рассчитанное графическим дифференцированием кривой  $\Delta V_G(\psi_s)$  по уравнению (1).



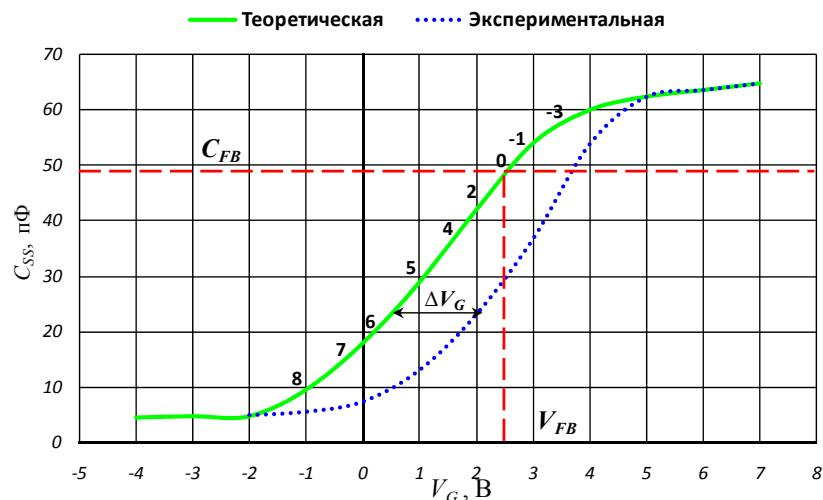


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая  $C$ – $V$  характеристики МДП-транзистора КП305Д

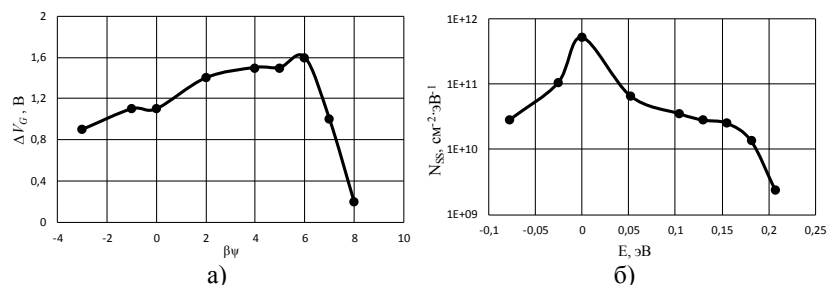


Рис. 2. Рассчитанные параметры энергетического спектра граничных состояний МДП-структуры: а) зависимость сдвига напряжения  $\Delta V_G$  от поверхностного потенциала  $\Psi_s$ ; б) спектр плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне

### Заключение

Экспериментальные  $C$  –  $V$  характеристики позволяют получить обширную информацию об основных параметрах МДП – структур таких как: тип проводимости полупроводниковой подложки ( $n$  – или  $p$  – тип); концентрацию легирующей примеси в подложке и законе ее распределения в приповерхностной области полупроводника; максимальную ширину области пространственного заряда; емкость и напряжение плоских зон; величину и знак встроенного в диэлектрик МДП – структуры заряда; толщину подзатворного окисла.

### Литература

1. Гуртов В. А. Твердотельная электроника: Москва: Техносфера 2008.
2. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2003. – 700 с.
3. В.Н. Давыдов, П.Е. Троян, Н.Г. Зайцев. Программа расчета параметров МДП-структуры по методу Термана // Известия Томского политехнического университета. № 8 / том 309 / 2006

### EXPERIMENTAL DETERMINATION PARAMETERS OF SURFACE STATES MIS-STRUCTURES Gusalov A.I., Datiev M.K., Datiev K.M., Dzitoeva A.G.

*Metal-insulator-semiconductor (MIS) structures underlie the designs of a large number of modern microelectronics devices and at the same time are themselves objects of physical research in studying the mechanisms of electronic processes occurring in near-surface layers, semiconductor-dielectric interface and dielectric layer. As a result, the physics of MIS structures, methods of obtaining, controlling and diagnosing them occupy an important place in modern semiconductor physics. The work is devoted to the investigation of the energy spectrum at the semiconductor-insulator interface.*

**Keywords:** (MIS) structures, surface states, energy spectrum.



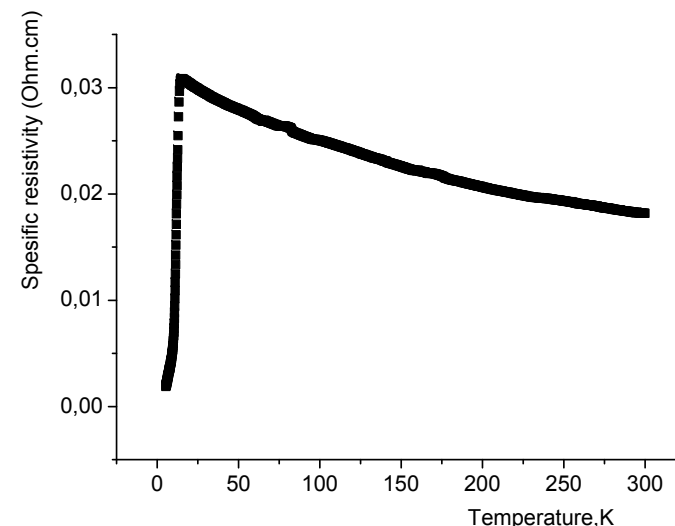
*Проведено исследования удельного сопротивления и термоэдс  $\text{FeSe}_{0,82}$  и  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  в температурной области 4,2-300K. Обнаружено, что критическая температура перехода  $T_c$   $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  на 1,5 K выше по сравнению с  $\text{FeSe}_{0,82}$ .*

Интерес к исследованию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), содержащих железо, возник с открытием сверхпроводимости в оксипниктидах железа [1], слоистых соединениях, аналогичных по структуре к ВТСП купратам. Прежде всего, существование сверхпроводимости и ферромагнетизма в одном материале – это с научной точки зрения очень интересно. С другой стороны, структура этих соединений довольно проста по сравнению с купратными сверхпроводниками. Дальнейшие исследования показали, что переход в сверхпроводящее состояние присутствует также у более простых по структуре соединений – халькогенидах железа [2].

Исследование процесса допирования дает возможность более хорошо понимать природу сверхпроводимости. В данной работе приводятся результаты исследования влияния элемента теллура на сверхпроводящие свойства, в частности на удельное сопротивление и магнитная восприимчивость  $\text{FeSe}_{0,82}$ .

Синтез  $\text{FeSe}_{0,82}$  и  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  выполнялся высокотемпературным ампульным методом, предложенный в работе [3]. Образцы были получены в кварцевых откачанных и запаянных ампулах, расположенных вертикально, при ступенчатом нагреве  $800^\circ\text{C}$  и времени 7-8 часов. Заключительный отжиг образцов указанных составов проводился при температуре  $830^\circ\text{C}$  в течение 5-6 часов. Такой метод синтеза обеспечивало взаимодействие навески порошкообразного железа с расплавом селена и селен-теллура.

Рентгеноструктурный анализ исследованных образцов проведен на дифрактометре D8-XRD ADVANCE фирмы Bruker и рассчитаны программами EVA и TOPAS. Получено, что эти составы кристаллизуются в тетрагональной структуре (структура  $\text{PbO}$ ) с параметрами решетки:  $a=3.765\text{\AA}$ ;  $c=5.518\text{\AA}$  (пространственная группа  $P4/nmm$ ). Измерение электрического сопротивления проводилось стандартным четырёхзондовым методом на образцах в форме прямоугольного параллелепипеда. Измерительные контакты на поверхность образца наносились с помощью серебряной проводящей пасты. Измерения проводились на постоянном токе, величина тока составляло 1 мА.



На рисунке представлено температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$ . Видно, что в достаточно широком интервале температуры (25-300)K имеет место полупроводниковый ход удельного сопротивления. Далее в области 10K проходя через максимум, значения удельного сопротивления резко уменьшается до нуля, претерпевая сверхпроводящий фазовый переход. Такая температурная зависимость наблюдается при исследовании других ВТСП в частности, сверхпроводников на основе висмута. Но следует отметить, что область сверхпроводящего перехода в случае купратных ВТСП довольно широкая по сравнению с традиционными низкотемпературными сверхпроводниками. Иногда этот факт объясняется наличием двух или более фаз, в некоторых случаях керамичностью исследованных составов. Можно сюда добавить еще гранулированность состава, различие длин когерентности куперовских пар в разных направлениях и возникновения токового шнура вследствие процесса протекания. Наличие всех этих факторов в той или иной степени приводят к уширению области фазового перехода. В данном случае рентгеноструктурный анализ показало на монофазность исследованного образца. Тем не менее область перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T=3\text{K}$ . Известно, что на критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $\text{FeSe}$  сильное влияние оказывают несколько факторов. Первый из них является отклонение от стехиометрии. С другой стороны температура перехода значительно повышается при приложении внешнего гидростатического давления. При изменении ионного радиуса одного из компонентов без изменения типа химической связи приводит к изменению параметров

элементарной ячейки химического соединения. А это в свою очередь приводит к возникновению дополнительного – так называемого химического давления. В данном случае химическое давление появляется при замещении селена другим халькогеном –теллуром. Замещение селена теллуром приводит к деформации кристаллической решетки  $\text{FeSe}_{0,82}$ , что естественно, сказывается на полученных результатах. Отметим, что критическая температура перехода  $T_c$  при замещении селена теллуром  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  увеличивалось на 1,5K по сравнению с  $\text{FeSe}_{0,82}$ . Проведено также исследования термоэдс для этих образцов. Термоэдс имеет отрицательный знак во всем исследованной температурной области для обоих образцов, что указывает на электронный тип проводимости. Значение термоэдс было не очень высокой, порядка 10-12 мкВ/К при комнатной температуре, как и в других высокотемпературных сверхпроводниках.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики- Грант № EIF-2013-9(15)-46/08/1

#### Литература

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. J. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}1-\text{xFx}]\text{FeAs}$  ( $\text{x}=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K, Journal of American Chemical Society, 2008, Vol. 130, p. 3296-3297.
2. F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. The, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, Maw-Kuen Wu, Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha\text{-FeSe}$ , Proc. National Acad. Sciences U.S.A.. – 2008. – Vol. 105. – p. 14262-14264.
3. М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко, Получение поли- и монокристаллов сверхпроводящих монокалькогенидов железа при непродолжительных временах синтеза, Письма в ЖТФ, 2010, том 36, вып. 6, с.8-14

THE TE INFLUENCE ON THE CRITICAL TEMPERATURE OF  $\text{FeSe}_{0,82}$   
Ragimov S.S., Qurbanov Sh.J.

Institute of Physics NAS of Azerbaijan, Baku

*It was investigated the electrical conductivity and thermal power of  $\text{FeSe}_{0,82}$  and  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  in 4,2-300K temperature interval. It was found that the critical transition temperature  $T_c$  of  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_{0,82}$  is 1,5 K higher than that of  $\text{FeSe}_{0,82}$ .*

УДК 538.93

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{AgSbSeTe}$

Рагимов С.С., Алиева А.И., Саддинова А.А.

e-mail: [sadiyar@mail.ru](mailto:sadiyar@mail.ru)

Институт физики НАН Азербайджана, Баку

*Проведено исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс  $p\text{-AgSbSeTe}$  в температурном интервале 80-320K. Показано, что замена элемента селена на теллур приводит к увеличению значения электропроводности. Оценена энергия активации дырок.*

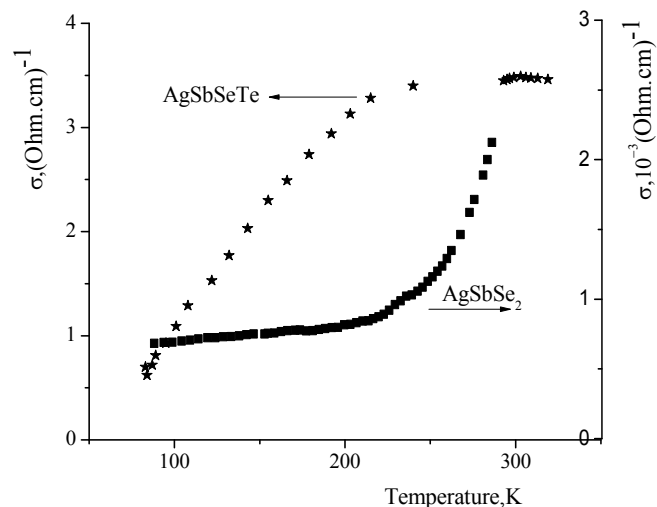
Тройное соединение  $\text{AgSbSe}_2$ , получаемое на основе двух бинарных соединений таких как,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , известен как термоэлектрический материал с низкой теплопроводностью [1]. Несмотря на меньшую по сравнению с другими термоэлектрическими материалами типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  термоэлектрическую добротность, этот состав может быть рекомендован в качестве чувствительного материала для различных термоэлектрических преобразователей. В частности, вследствие высокого значения отношения  $S/k$  ( $S$  - коэффициент термоэдс и  $k$ -коэффициент теплопроводности), он может быть использован в термоэлектрических приемниках теплового излучения [2, 3].

Процесс допирования широко применяется при исследовании  $\text{AgSbSe}_2$ , так как это дает возможность найти более подходящие составы для практического применения [4]. В данной работе приводятся результаты исследования влияния элемента теллура на электрофизические свойства  $\text{AgSbSe}_2$ .

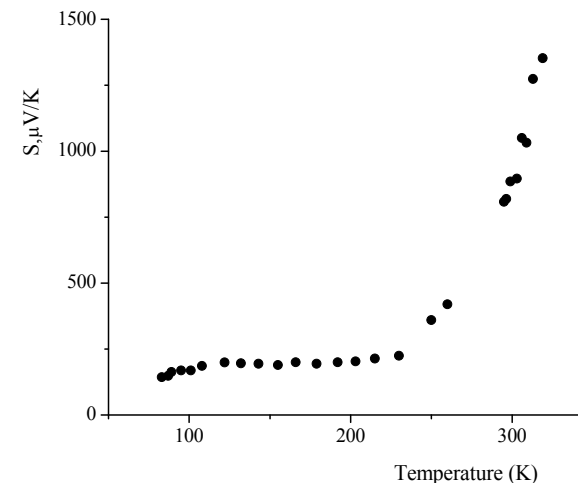
Исследования этого соединения в основном проводились выше комнатной температуры. При температурах ниже комнатной,  $\text{AgSbSe}_2$  является более высокоомной. Скорее всего, из-за этого данные по исследовании  $\text{AgSbSe}_2$  при низких температурах практически отсутствуют. Температурные зависимости эффекта Холла не проводились. В данной работе приводятся результаты исследования электрофизических свойств  $\text{AgSbSeTe}$  в температурном интервале 80-320 K.

На рис. 1 представлено температурная зависимость электропроводности исследованных составов. Отметим, что значение электропроводности в  $\text{AgSbSeTe}$  выше, чем в  $\text{AgSbSe}_2$ . Это и следовало ожидать, поскольку соединения с элементом селена всегда по сравнению с теллуром относительно высокоомные. Значение электропроводности возрастает почти линейно с температурой и при приближении к комнатной температуры рост замедляется. Температурная зависимость электропроводности для  $\text{AgSbSe}_2$  при температурах выше 160 K резко начинает расти. Как видно из рисунка электропроводность  $\text{AgSbSe}_2$  при температурах ниже 160 K имеет относительно малое значение порядка  $10^{-3} (\text{Ом.см})^{-1}$ . Рост значения электропроводности можно объяснить увеличением концентрации носителей заряда. Так как рост электропроводности при этих температурах и выше за счет

подвижности маловероятно. С другой стороны известно, что значение электропроводности  $\text{AgSbTe}_2$  в этом температурном интервале в порядке  $100\text{--}150\text{ (Ohm.cm)}^{-1}$  и слегка уменьшается с температурой выше комнатных температур [2]. В данном случае выше 220 К замедляется рост электропроводности, далее значение электропроводности  $\text{AgSbSeTe}$  в области комнатной температуры выходит на насыщение. А это очень выгодно для практического применения при благоприятном сочетании значений термоэдс и теплопроводности. Поэтому была измерена и температурная зависимость термоэдс этого образца.



На рис. 2 приводится температурная зависимость термоэдс  $\text{AgSbSeTe}$ . Как видно, в широком температурном интервале значение термоэдс от температуры не зависит (100–230)К. Однако, далее с ростом температуры значение термоэдс сильно возрастает, достигая значение 1500 мкВ/К при комнатной температуре. Знак термоэдс положительный, что указывает на дырочный механизм проводимости. Подобные температурные зависимости термоэдс и электропроводности можно объяснить существованием мелкими акцепторными уровнями. При этих температурах начинается тепловая активация валентных электронов, и они захватываются на этих акцепторных уровнях. Вследствие этого значение электропроводности начинает уменьшаться.



Это в свое время влияет и на подвижность носителей заряда. В совокупности мы имеем картину, которую получено на эксперименте. Расчеты показали, что энергетический зазор между акцепторными состояниями и потолком валентной зоны равен 21 мэВ.

### Литература

1. Л.Д.Дудкин, А.Н.Острица. Тройные полупроводниковые соединения  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , Доклады АН СССР, (1959), 124, №1, 94-97.
2. С.С.Рагимов, С.А.Алиев. Характер  $\alpha \rightarrow \beta$  -перехода  $\text{Ag}_2\text{Te}$  в сплаве системы Ag-Sb-Te, отвечающем составу  $\text{AgSbTe}_2$ , Неорганические Материалы, 2007, 43, 1321-1323.
3. K.T.Wojciechowski, M. Schmidt, Structural and thermoelectric properties of  $\text{AgSbTe}_2\text{--AgSbSe}_2$  pseudobinary system, Phys. Rev. B79, 2009, 184202–1–7.
4. S.N.Guin, A. Chatterjee, K.Biswas, Enhanced thermoelectric performance in p-type  $\text{AgSbSe}_2$  by Cd-doping, The Royal Society of Chemistry Adv., 2014, 4, 11811–11815.

### ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF AGSBSETE

S.S. Ragimov, A.I. Aliyeva, A.A. Saddingina

Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

*It was investigated the electrical conductivity and thermal power of p-AgSbSeTe in 80–320K temperature interval. It was shown that the tellurium replacement of selenium give a rise of electrical conductivity. The activation energy of holes was estimated.*

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СИНТЕЗА НА ФЛУКТУАЦИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

Рагимов С.С., Агаева Г.И.

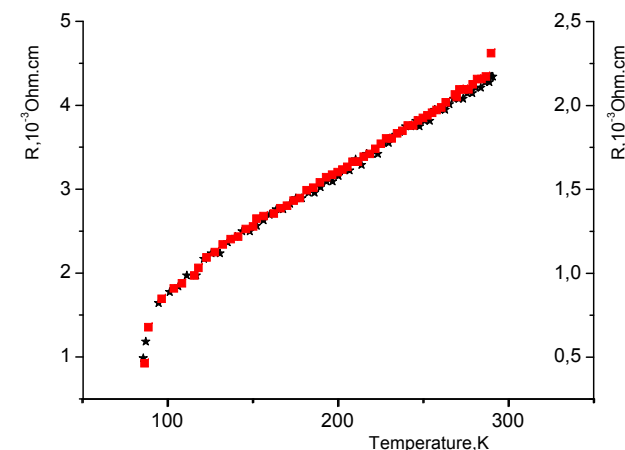
sadiyar@mail.ru

Институт физики НАН Азербайджана, Баку

В данной работе приводятся результаты исследования, проведенные в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  сверхпроводнике с разными режимами синтеза. Проведено исследование температурных зависимостей удельного сопротивления  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  с различными режимами синтеза в температурном интервале 80–320 К. Анализировано влияние флуктуаций на проводимость в области сверхпроводящего перехода. Определена температура 2D–3D кроссовера  $T_{cr}$ . Оценена также постоянная межплоскостного спаривания и длина когерентности.

Известно, что сверхпроводящие свойства и критическая температура перехода сильно зависят от режима синтеза [1,2]. Этот факт особенно ярко проявляется при синтезе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). С целью выяснения влияния условия синтеза на сверхпроводящие свойства  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  синтез был проведен в двух режимах. Исследованные образцы приготавливались методом твердофазного синтеза, которые различались временем конечного отжига. Первый образец отжигался 5 часов при 840°C а второй 10 часов при той же температуре. Измерения электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе 5 мА при двух противоположных направлениях тока в нулевом магнитном поле. Электрические контакты наносили индием. На рис.1 представлены результаты температурных зависимостей двух исследованных образцов. Как видно, температурная зависимость этих образцов практически совпадают. Однако значения удельного сопротивления этих образцов отличаются в два раза. В два раза отличаются и их времена отжига. Получается что чем больше времена отжига, тем меньше значения их удельного сопротивления. А это в свое время один из важных критериев сверхпроводников.

Фазовая диаграмма высокотемпературных и низкотемпературных сверхпроводников сильно отличаются. Если в низкотемпературных сверхпроводниках имеет место только мееснеровский и нормальные части, то в ВТСП картина немного усложняется, возникает помимо всего другого область с сильными флуктуациями. Причина этого связано, прежде всего, тем, что продольные и поперечные длины когерентности в ВТСП материалах, очень малы. А это в свою очередь приводит к достаточно малому объему когерентности, где содержится только несколько куперовских пар.



В результате этого термодинамические флуктуации играют существенную роль в таких системах и в области фазового перехода (ФП) на проводимость существенно влияют сверхпроводящие флуктуации [3-5]. При температурах немного выше критической  $T_c$ , для исследования флуктуационной проводимости в сверхпроводниках, применяется метод добавочной проводимости (парапроводимости) [4]. В работе [6] была вычислена флуктуационная поправка к проводимости для ВТСП материалов согласно теории Гинзбурга-Ландау. В рамках этой теории дополнительная проводимость имеет вид:

$$\Delta\sigma = \left( \frac{e^2}{16\hbar d} \right) \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{-1} \left[ 1 + J \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)^{-1} \right]^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $J = (2\xi_c(0)/d)^2$  - постоянная межплоскостного спаривания. Из уравнения (1) видно, что при высоких температурах  $T \gg T_c$  (где  $J \ll \varepsilon$ ;  $\varepsilon = T/T_c - 1$ ,  $\Delta\sigma$  пропорциональна  $\varepsilon^{-1}$  (2D-проводимость), а при приближении к температуре перехода  $T_c$  (где  $J \gg \varepsilon$ ),  $\Delta\sigma$  изменяется пропорционально  $\varepsilon^{-1/2}$  (3D-проводимость). Температура 2D-3D-кроссовера  $T_{cr}$  определена из условия  $\varepsilon = 4\gamma$ ; где  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$  и  $\gamma = (\xi_c(0)/d)^2$ , т.е.

$$T_{cr} = T_c \{ 1 + 4(\xi_c(0)/d)^2 \}. \quad (2)$$

Согласно экспериментальным данным, из зависимости  $\ln\Delta\sigma/\sigma$  от  $\ln(T - T_c)/T_c$  и по (2) была вычислена температура перехода 2D-3D флуктуационной проводимости для исследованного образца ( $T_{cr} = 78$  К). Оценена также постоянная межплоскостного спаривания ( $J = 0,054$ ) и длина когерентности ( $\xi_0 = 3,8 \text{ \AA}$ ). Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  показало, что режим синтеза практически не сильно влияет на сверхпроводящие свойства, таких как критическую тем-

пературы перехода в сверхпроводящее состояние, постоянного межплоскостного спаривания, и длину когерентности куперовских пар, если температуры отжига одинаково.

### Литература

1. I. Askerzade, Unconventional Superconductors: Anisotropy and Multiband Effects, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.
2. С.С.Рагимов и др. ISJAEЕ, т. 23, стр.70-74, 2005.
3. P.Mandal, A.Podder and S.Das, J.Phys.Condens.Matter, v.6, p.5689-5696, 1994.
4. А.П.Соловьев, Н.У.Habermeyer and T.Haage ФНТ, v.28, p.146-152, 2002.
5. S.S.Ragimov, A.A.Saddinova, V.M.Aliev, R.I.Selim-zade, Materials Science Forum, v. 845, p. 17-20, 2016
6. А.А.Варламов, Д.В.Ливанов ЖЭТФ, т.98, стр. 584-586, 1990.

### THE SYNTHESIS REGIME INFLUENCE ON THE FLUCTUATION CONDUCTIVITY OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

S.S.Ragimov, G.I.Agayeva

Institute of Physics NAS Azerbaijan, Baku

*This paper presents the results of studies conducted in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  superconductor with different synthesis regimes. It was carrying out the temperature dependences of the specific resistivity of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  with different modes of synthesis in the temperature range 80-320K. It was analyzed the influence of fluctuations on the conductivity in the superconducting transition region. The 2D-3D crossover temperature  $T_{cr}$  was determined. The interlayer coupling constant and coherence length were estimated.*

УДК 544.344.3:546.289'24

### СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$ - НОВЫЙ КЛАСС ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АНОМАЛЬНО НИЗКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

Мехдиева И.Ф.<sup>1</sup>, Имамалиева С.З.<sup>1</sup>, Мирзоева Р.Дж.<sup>2</sup>, Бабанлы М.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку

<sup>2</sup>Бакинский государственный университет, Баку

*Синтезированы тройные соединения  $\text{Tl}_9\text{TmTe}_6$  и  $\text{Tl}_9\text{ErTe}_6$  и показано, что они являются тройными замещенными структурными аналогами соединения  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  (Пр.гр. 14/тст). Индексированием порошковых рентгенограмм с помощью программного обеспечения Toras V3.0 вычислены параметры их тетрагональной решетки  $a=8.909(9)$ ,  $c=12.741(12)\text{\AA}$ ,  $Z=2$  и  $a=8.922(9)$ ,  $c=12.608(14)\text{\AA}$ ,  $Z=2$ , соответственно. Оба соединения плавятся инконгруэнтно при 745 и 760 и полностью переходят в жидкое состояние при 1123 и 1120 K, соответственно.*

Интенсивное развитие электронной техники, расширение сферы её использования вызывает потребность в создании новых фотоэлектрических, термоэлектрических и других функциональных материалов, обладающих необходимым сочетанием практически важных свойств.

Халькогениды тяжелых р-элементов привлекают внимание исследователей как функциональные материалы, обладающие оптическими, фотоэлектрическими, термоэлектрическими и др. свойствами [1-3]. Согласно исследованиям последних лет, некоторые из них являются топологическим изоляторами и считаются перспективными для использования в спинтронике и в квантовых компьютерах [4,5]. Теллуриды редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются при разработке электронных устройств, таких как микробатареи, многослойные высокоэффективные солнечные элементы [6]. Согласно результатам ab-initio расчетов [7],  $\text{LaBiTe}_3$  является топологическим изолятором, а также проявляет термоэлектрические свойства [8].

Теллурид таллия  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ , обладающий термоэлектрическими свойствами, является подходящим соединением для получения новых композиционных материалов. Известно, что в структуре  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  [9] в элементарную ячейку входят 4 формульные единицы. Основными элементами данного структурного типа являются октаэдры теллура, в центрах которых расположены атомы таллия -Tl (2). Эти октаэдры, связываясь с вершинами, образуют каркас состава  $\text{Tl}_4\text{Te}_{12}$  или  $(\text{TlTe}_3)_4$ . Остальные 16 атомов таллия – Tl (1) располагаются в пустотах этого каркаса, связывают октаэдры вдоль оси c и образуют элементарную ячейку с химическим составом  $\text{Tl}_{16}(\text{TlTe}_3)_4$ .

Наиболее типичными представителями катионзамещенных тройных аналогов  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  являются соединения  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ ,  $\text{Tl}_9\text{SbTe}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  и  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ , обнаруженные в соответствующих системах [10-13]. Эти соедине-

ния обладают термоэлектрическими свойствами, а  $\text{Ti}_9\text{BiTe}_6$  имеет рекордно высокие термоэлектрические показатели [14-16].

Кроме того, авторы [17] обнаружили наличие поверхностных топологических состояний у  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$  и  $[\text{Ti}_4](\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}_3$ .

Существование соединений типа  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$  (Ln-Ce, Nd, Gd, Tm, Yb) – новых представителей структурных аналогов  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$  впервые было показано нами в [18-20]. Был определен характер и температуры плавления указанных соединений, рассчитаны параметры кристаллических решеток.

Также было показано [20, 21] в отличие от указанных лантаноидов иттербий не образует соединение типа  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$ , что связано, по-видимому, со стабильностью электронной конфигурации атома иттербия. Авторы [22-24] подтвердили данные работ [18-20] и исследовали кристаллические структуры и термоэлектрические и магнитные свойства ряда соединений типа  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$ .

Согласно фазовым диаграммам, все вышеуказанные соединения являются фазами переменного состава и имеют широкие области гомогенности.

Разработка новых материалов часто ведется путем поиска и синтеза многокомпонентных структурных аналогов известных соединений с последующим направленным их легированием.

Ранее нами с целью получения сложных фаз переменного состава со структурой типа  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$  были исследованы фазовые равновесия в некоторых системах, составленных из  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$  и его аналогов, и выявлены непрерывные твердые растворы замещения [25-27].

В данной работе приведены результаты исследования соединений типа  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$  (Ln-Tm, Er) – новых тройных структурных аналогов  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$ .

Для синтеза соединений  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$  использовали элементы: теллур марки ТВ-3, таллий ТЛ-000, тулий –ТуМ-0, эрбий –ЭМ-0. Сплавы (каждый массой 1 г.) синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при 1000-1100 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (Bruker D8 ADVANCE) и измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 20 г).

ДТА и РФА литых негомогенизированных образцов показали их неоднородность. На термограммах присутствовали по несколько эндоэффектов, а рентгенограммы содержали наряду с линиями отражения  $\text{Ti}_2\text{Te}$  и  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$  ряд других дифракционных линий. На основании данных ДТА мы выбрали температурный режим (710-720К) отжига, при котором сплавы выдерживали в течение 300ч, а затем вновь исследовали методами ДТА и РФА.

Термограммы сплавов после термической обработки при этих условиях значительно отличались от термограмм неотожженных образцов. Интенсивности низкотемпературных эндоэффектов (690-720 К) значительно уменьшились, а площади пиков, отвечающих эндоэффектам при темпера-

турах 750-820К наоборот, увеличились. На порошковых рентгенограммах этих сплавов наблюдалось повышение интенсивности линий отражения, характерных для структурного типа  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$ . Однако присутствие дифракционных линий других фаз указывало на незавершенность синтеза.

Учитывая это, для ускорения взаимодействия на межфазных границах литые образцы были стерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при тех же условиях. ДТА и РФА этих образцов показали их однородность. На термограммах исчезли низкотемпературные термические эффекты, а термические эффекты при 828, 755 и 800 К стали более интенсивными и четкими. На основании этих термограмм нами определены температуры инконгруэнтного плавления. Слабые термические эффекты при более высоких температурах отвечают, по-видимому, полному переходу образцов в жидкое состояние.

Дифракционные картины соединений были качественно идентичны рентгенограмме  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$ . Параметры кристаллических решеток исходных соединений и промежуточных сплавов были определены по данным порошковых рентгенограмм с помощью программного обеспечения Toras V3.0 (табл.):  $a=8.909(9)$ ,  $c=12.741(12)\text{\AA}$ ,  $Z=2$  ( $\text{Ti}_9\text{TmTe}_6$ ) и  $a=8.922(9)$ ,  $c=12.608(14)\text{\AA}$ ,  $Z=2$  ( $\text{Ti}_9\text{ErTe}_6$ ). В таблице также приведены параметры тетрагональных решеток других соединений типа  $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$ , полученные ранее.

Таблица. Кристаллографические параметры некоторых тройных аналогов  $\text{Ti}_5\text{Te}_3$

| Фаза                       | $T_{пл}$ , К | Параметры тетрагональной решетки, $\text{\AA}$ |            | Источник  |
|----------------------------|--------------|------------------------------------------------|------------|-----------|
|                            |              | $a$                                            | $c$        |           |
| $\text{Ti}_9\text{LnTe}_6$ | 800; 1130    | 8,922(8)                                       | 13,156(11) | [22]      |
| $\text{Ti}_9\text{NdTe}_6$ | 810; 1120    | 8,888(9)                                       | 13,014(12) | [18]      |
| $\text{Ti}_9\text{SmTe}_6$ | 755; 1180    | 8,888(10)                                      | 13,013(12) | [19]      |
| $\text{Ti}_9\text{GdTe}_6$ | 800; 1190    | 8,870(8)                                       | 13,027(13) | [19]      |
| $\text{Ti}_9\text{TbTe}_6$ | 780; 1110    | 8,871(10)                                      | 12,973(14) | [26]      |
| $\text{Ti}_9\text{TmTe}_6$ | 745; 1123    | 8,909(9)                                       | 12,741(12) | Наст.раб. |
| $\text{Ti}_9\text{ErTe}_6$ | 760; 1120    | 8,922(9)                                       | 12,608(14) | Наст.раб. |

## Литература

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te, ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia, Springer, 2016.
2. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под. ред. Новоселовой А.В. и Лазарева В.Б. М.: Наука, 1976, 339 с.
3. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21.



4. Pielmeier F., Landolt G., Slomski B., Mu S., et al. Response of the topological surface state to surface disorder in  $\text{TlBiSe}_2$  // *New J. Phys.*, 2015, v. 17, pp. 023067-8.
5. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия ( $\text{TI-V-VI}_2$ ) – новый класс трехмерных топологических изоляторов // *Письма в ЖЭТФ*, 2010, т. 91, № 11, с.664–668.
6. A.R. Jha, *Rare Earth Materials: Properties and Applications*, CRC Press, United States, 2014.
7. Yan B, Zhang H-J, Liu C-X, Qi X-L, Frauenheim T and Zhang S-C. Theoretical prediction of topological insulator in ternary rare earth chalcogenides. // *Phys. Rev.* 2010, B 82:161108(R).
8. Singh N. and Schwingenschlogl U.  $\text{LaBiTe}_3$ : An unusual thermoelectric material. // *Phys. Status Solidi RRL* 8, No. 9, 805-808 (2014).
9. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. The crystal structure of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  and its relationship to the  $\text{Cr}_5\text{B}_3$  // *Z.Kristallogr.*, 1989, Bd188, p.287-298.
10. Бабанлы М.Б., Азизуллы А., Кулиев А.А. Система  $\text{Tl-Sb-Te}$ . // *Ж. неорг. химии*, 1985, т. 30, №4. с. 1051-1059.
11. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Система  $\text{Tl}_2\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  // *Ж. Неорг. химии*, 1985, т. 30, №9, с. 2356-2359.
12. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $\text{Tl}_2\text{Te-SnTe}$  и  $\text{Tl}_2\text{Te-PbTe}$  // *Уч.зап. Азерб. Гос.Ун-та, сер.химия*, 1978, № 3, с. 50.
13. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl-Sn-Te}$ . // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.*, 1979, т. 15, № 8, с.1356-1361.
14. Kosuga A, Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $\text{Tl-X-Te}$  ( $\text{X=Ge, Sn, Pb}$ ) with low thermal conductivity // *J. Appl. Phys.*, 2006, v.99, pp. 063705-1-063705-4.
15. Kurosaki K., Uneda H., Muta H and Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride // *J.Alloys Compd.*, 2004, v.376, pp. 43-48.
16. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  with an extremely low thermal conductivity. // *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v.36, №19, p.4350-4353.
17. Arpino K. E., Wallace D. C., Nie Y. F., Birol T. et al. Evidence for Topologically Protected Surface States and a Superconducting Phase in  $[\text{Tl}_4](\text{Tl}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Te}_3$  Using Photoemission, Specific Heat, and Magnetization Measurements, and Density Functional Theory // *Phys.Rev.Lett. (PRL)*, 2014, v. 112, pp. 017002-5.
18. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Новые теллуриды таллия-неодима // *Неорг.материалы*, 2008, т.44, №9, с.1054-1057
19. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$  ( $\text{Ln-Ce, Sm, Gd}$ ) – новые структурные аналоги  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ . // *Азерб.Хим.Журнал*, 2009, №1, с.122-125

20. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Физико-химическое взаимодействие теллуридов таллия и  $\text{Tm(Yb)}$ . // *Вестник БГУ, сер. естеств. наук*, 2009, № 2, с. 5-10.
21. Имамалиева С.З., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{Te-YbTe-Te}$  // *Неорг.материалы*, 2015, № 12, с. 1333-1338.
22. Bangarigadu-Sanasy S, Sankar C R, Assoud A, Kleinke H. Crystal Structures and Thermoelectric Properties of the series  $\text{Tl}_{10-x}\text{La}_x\text{Te}_6$  with  $0.2 \leq x \leq 1.15$ . // *Dalton Trans.*, 2011, v.40, pp.862 - 867.
23. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H. Thermoelectric properties of  $\text{Tl}_{10-x}\text{Ln}_x\text{Te}_6$ , with  $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er}$ , and  $0.25 < x < 1.32$  // *J. Alloys Compd.*, 2013, v.549, pp.126–134
24. Bangarigadu-Sanasy S, Sankar C R, Dube P A, Greedan J E, Kleinke H. Magnetic properties of  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$ ,  $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Tb and Sm}$ . // *J.Alloys. Compd.* 2014, v.589, pp. 389–392.
25. Babanly M.B, Tedenac J.-C, Imamaliev S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems  $\text{Tl-Pb(Nd)-Bi-Te}$  new phases of variable composition on the base of  $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ . // *J.Alloys Compd.*, 2010, v.491, p. 230-236.
26. S.Z. Imamaliev, T.M.Gasanly, V.P.Zlomanov, M.B.Babanly, Phase equilibria in the  $\text{Tl}_2\text{Te-Tl}_5\text{Te}_3\text{-Tl}_9\text{TbTe}_6$  system // *Inorg.Mater.*, 2017, 53(4), 361–368.
27. Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы  $\text{Tl}_5\text{Te}_3\text{-Tl}_4\text{PbTe}_3\text{-Tl}_9\text{NdTe}_6$  и некоторые свойства твердых растворов. // *Химические Проблемы*. 2008, №4, с.640-646.

$\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$  COMPOUNDS – A NOVEL CLASS OF THERMOELECTRIC MATERIALS WITH ANOMAL LOW THERMOELECTRICITY  
Mehdiyeva I.F.<sup>1</sup>, Imamaliyeva S.Z.<sup>1</sup>, Mirzoyeva R.J.<sup>2</sup>, Babanly M.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku

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

*Ternary compounds  $\text{Tl}_9\text{TmTe}_6$  and  $\text{Tl}_9\text{ErTe}_6$  - new structural analogues of  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  have been synthesized. The parameters of their tetragonal lattice are calculated by using of the software Topas V3.0:  $a = 8.909(9)$ ,  $c = 12.741(12) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  and  $a = 8.922(9)$ ,  $c = 12.608(14) \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ , respectively. Both compounds melt incongruently at 745 and 760 and completely melt at 1123 and 1120 K, respectively.*

# ФОРМИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ НАНООБЪЕКТОВ МЕЖДУ КВИНТЕТНЫМИ ПАКЕТАМИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $A_2V_2B_3^{VI}$ <примесь>

Абдуллаев Н.А., Кахраманов К.Ш., Кахраманов С.Ш., Мурсакулов Н.Н.

Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку  
[kamil.qahramanov@yahoo.com](mailto:kamil.qahramanov@yahoo.com)

*В межслоевом пространстве кристаллов типа  $A_2V_2B_3^{VI}$  <примесь> обнаружены гофрированные поверхности с наноостровками. Выявлена корреляция процессов образования объемных дефектов и поверхностной регулярной структуры. Перестройка поверхности связана со значительным отклонением концентрации вакансий от равновесной и с наличием эффективного массообмена между базовыми поверхностями, что приводит к формированию межслоевых диссипативных структур.*

**Ключевые слова:** дефекты, структуры, квинтеты, кристаллы, массообмен, диссипативные нанообъекты.

## Введение

В [1] представлена попытка рассмотрения волнистых поверхностей со специфической ступенчатой структурой поверхности.

Распределение структурных дефектов в объеме кристалла согласовано с его формой, а избыточные вакансии возникают на самых ранних стадиях образования ступенчатых структур. Основные признаки, характеризующие процесс перестройки поверхности кристалла даны в [2-7]. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии корреляции процессов образования объемных дефектов и поверхностной регулярной структуры. Это указывает на диссипативный характер перестройки поверхности кристаллов, что необходимо учитывать при рассмотрении процессов диссипации в слоистых системах также как в [2-8].

Нами поставлена задача выявления нанообъектов (НО) на террасах ступеней, связанных с эффектами самоорганизации на поверхности (0001) систем  $A_2VB_3^{VI}$  <примесь>, приводящих к образованию межслоевых наноступеней; повышения однородности массива НО по размерам, с сохранением единой формы и их элементного состава; управления пространственным расположением и плотностью НО с возможностью получения предельно плотных массивов, характерных для диссипативных структур.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические изображения получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) марки SOLVER NEXT. Рентген-дифракционные (РД) исследования поверхности (0001) проводились на дифрактометре фирмы Philips Panalytical – методика дана в [9,10].

Наноостровки, нанонити, наноступени и гофрированные структуры, играют определяющую квантово-механическую роль при локализации и передаче заряда и тепла в слоистых кристаллах типа  $A_2VB_3^{VI}$ .

Миграция и взаимодействие кластеров друг с другом приводит к образованию трехмерных островков, широких террас и гофрированных структур. Следует отметить, что все нанообразования: НО, дислокационные рельефы, сформированные между квинтетами, явились частью поверхности (0001) (см. рис. 1).

Микроскопические процессы происходят согласованно: лишь в этом случае эти структуры, следует отнести к классу диссипативных. Если отклонение нелинейной системы от равновесия превышает критическую величину, эти состояния могут стать неустойчивыми, система переходит в новый режим. При этом деформированные квинтеты кристаллической структуры кристалла сосуществуют с образовавшимися диссипативными наноструктурными частями: ступенями, гофрами и наноостровками.

Атомная дефектная структура влияет на особенности электронных свойств  $A_2V_2B_3^{VI}$ , легированных легко-диффундируемыми примесями [9].

Диффундирующие в межслоевое пространство частицы разрушают часть слоев, образуя объемные дефекты, и в тоже время формируют на их местах нанообъекты диссипативных структур.

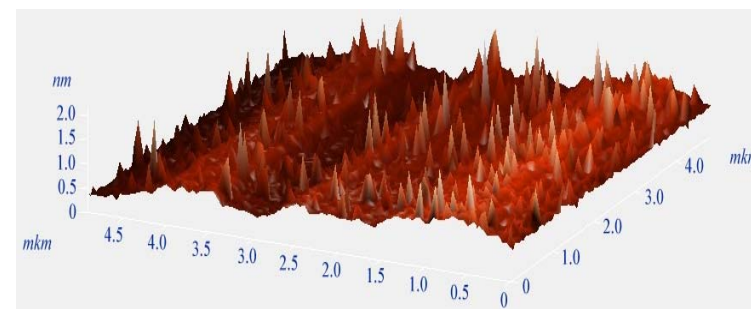


Рис.1. Существование межслоевых НО в  $Bi_2Te_3<Se>$  в 3D-масштабе присуще диссипативным поверхностям, что показано на рисунке

Для рассмотрения путей хаотической диффузии атомов Си, их перемещения в зону  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  и путей агрегации их на плоскости (0001) с образованием нанообъектов дана схема, представленная на рис. 2. Диффузия из слоя  $Te^{(1)}-Bi$  атомов Си, находящихся в местах вакансий Bi, в зону  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  показаны стрелками (рис. 2). При этом достигается порог устойчивости, и стабильность параметров нанообразований.

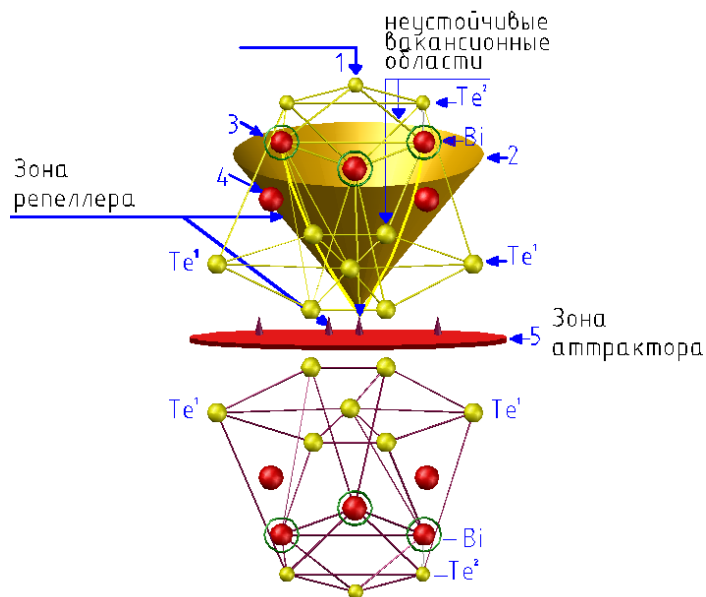


Рис. 2. Модель кристаллической структуры, демонстрирующая выпадение атомов меди из неустойчивых вакантных областей, в которой накопилась  $Cu$ . Обозначения: 1- направление диффузии  $Cu$  при самоинтеркаляции; 2,3- области «бассейна», из которой атомы  $Cu$  диффундируют в межслоевое пространство; 3-вакансионные области  $Bi$  с накопившимися атомами меди; 4- вакансионные области с медью; 5- межслоевая среда  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  – область предельных циклов. Двумя стрелками (справа наверху) указаны места («бассейны»), из которых выпадают атомы  $Cu$  в область (5); слева стрелками показаны траектории выпадения атомов из зоны репеллера в область предельных циклов

В состоянии, далеко от равновесия (схема на рис. 2 иллюстрирует такой неравновесный переход), очень слабые флуктуации могут скачкообразно переводить прежнюю структуру  $Bi_2Te_3(Bi_2Se_3)$  в структуру с межслоевыми элементами со сложной разрушающей межслоевой структурой в целом. Такие сложные морфологические структуры могут изменяться в процессе самоинтеркаляции атомов  $Cu$  из других слоев в слой  $Te^{(1)}-Te^{(1)}$  очень малого количества атомов  $Cu$ . Находящиеся в критическом состоянии выступы сливаются, образуя более крупные. Рассмотренные эффекты могут считаться особенностями процессов самоорганизации в системах  $A_2^V B_3^{VI} <Cu>$ , с образованием диссипативных наноостровков в пространстве

$Te^{(1)}-Te^{(1)}$ . Обсуждаемые нами модели можно отнести к схеме, известной как «зоны», в которой изучаются и наблюдаются переходы «порядок-беспорядок» и «беспорядок-порядок» (самоорганизующиеся структуры).

В пространстве  $Te^{(1)}-Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$  «примесь» формируются не только НО различных размеров и плотностью распределения, но и нано-ступени, гофры и другие паттерны. Нами изучены все морфологические особенности перечисленных структур.

### Выводы

Структуры нанообъектов возникшие между квинтетами, выявленные АСМ-изображениями в 3D-масштабе меняющиеся во времени в процессе самоинтеркаляции можно определить как признаки динамических диссипативных систем; динамическим соответствием таких фракталов может явиться беспорядок (зона репеллера). Элементы диссипативных структур достигают точки неустойчивости (точки бифуркации) с образованием НО различных размеров и сложности (названных зоной аттракторов).

### Литература

1. И.А. Зельцер, А.С. Карабанов, Е.Н. Моос. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе. // ФТТ. - 2005. - Т. 47, В.11.- С.1921-1926.
2. И.В. Закурдаев, Е.Я. Черняк. Развитие периодической структуры на поверхности кристаллов вольфрама при термопереносе массы// ФММ, 1977.- Т.43, №3. - С.574-581.
3. Г. Николис, И. Пригожин // Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М., 1979, 512 с.
4. В. Эбелинг // Образование структур при необратимых процессах. М., Мир, 1979. 279 с.
5. М.В. Байзер, В.Ю. Витухин, И.В. Закурдаев, А.И. Руденко. Фасетирование поверхности арсенида галлия, близкой по ориентации к (100), в условиях неравновесного массопереноса. // ФТП. – 1998. - Т.32, В.5.- С. 527-530.
6. В.И. Кадушкин, В.А. Кульбачинский, Е.В. Богданов, А.П. Сеничкин. Вольт-амперные характеристики структур с дельта-легированием оловом винициальных граней  $GaAs$  // ФТП.- 1994.- Т.28, В.11.- С.1889-1895.
7. Uwaha M., Saito V., Sato M. Fluctuations and instabilities of steps in the growth and sublimation of crystals. // Journal of Crystal Growth. – 1995- V. 146. - P. 164-170.
8. Н.А. Абдуллаев. Особенности упругих свойств слоистых кристаллов. // ФТТ. - 2006. - Т.48, В.4. - С.623-629.
9. К.Ш. Кахраманов, Ф.К. Алескерев, С.Ш. Кахраманов, С.А. Насибова. Трёхмерные нанообъекты в слоистых диссипативных средах  $A_2^V B_3^{VI}$  // Термоэлектричество.- 2015, №1.- С. 27-34.

10. Ф.К. Алескеров, К.Ш. Кахраманов, С.Ш. Кахраманов. Перколяционный эффект в кристаллах  $Bi_2Te_3$ , легированных медью или никелем. // Неорг. Материалы.- 2012.- Т.48, №5.- С.536-541.

FORMATION OF DISSIPATIVE NANOOBJECTS BETWEEN OF THE QUINTET PACKAGES OF  $A^V_2B^{VI}_3<impurity>$  TYPE CRYSTALS  
Abdullaev N.A., Gahramanov K.Sh., Gahramanov S.Sh., Mursakulov N.N.

*Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Science, Baku*  
[kamil.gahramanov@yahoo.com](mailto:kamil.gahramanov@yahoo.com)

*The corrugated surfaces with nanoislands was detected in the interlayer spaces of  $A^V_2B^{VI}_3<impurity>$  type of crystals. It was detected the correlation of formation of bulk defects and regular surface structures. The restructuring of surface associated with a significant deviation of vacancy concentration from the equilibrium and with effective mass transfer between the base surfaces which leads to formation of interlayer dissipative structures.*

УДК 538.911

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ  $Cu_4SeTe$   
Азизова К.К., Бабаева А.Е., Алиева М.Х., Амирасланов И.Р.

Институт физики НАН Азербайджана, Баку  
\*Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности, Баку

*Синтезировано новое полупроводниковое соединение  $Cu_4SeTe$  и показано что оно кристаллизуется в тригональной сингонии с периодами решетки:  $a=4.178$ ,  $c=41.921$  Å, пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z=6$ . Исследована электропроводность и термоэдс  $Cu_4SeTe$  в температурном интервале 80-320К. Установлено, что значение термоэдс с температурой растет и соответствует дырочному типу проводимости. По данным эффекта Холла значение подвижности дырок при комнатной температуре равны  $20$  см<sup>2</sup>/В.с.*

Халькогениды меди являются интересными объектами исследования с целью применения в различных областях, таких как солнечные преобразователи, суперионная проводимость, фотодетекторы, фототермическое преобразование, термоэлектрические генераторы и приемники и т.д. [1-3]. При изготовлении тонкопленочных солнечных элементов халькогениды меди по долгосрочной стабильности и высокой эффективности смогут успешно конкурировать с такими материалами, как  $CdTe$  и  $Cu(In,Ga)Se_2$ . Соединения  $Cu_2Se$  и  $Cu_2Te$  характеризуются разными кристаллическими структурами. Также кристаллам этих соединений свойственно политипизм. Поэтому, исследование тройных соединений состава  $Cu_2(Se,Te)$  имеют теоретическое и практическое значение.

Образцы  $Cu_4SeTe$  были синтезированы в кварцевой ампуле при 1300 К путем расплавления элементов Cu, Se и Te, взятых в стехиометрических соотношениях. После синтеза, с целью гомогенизации, в течение пяти дней ампула сохранялся при температуре 750 К.

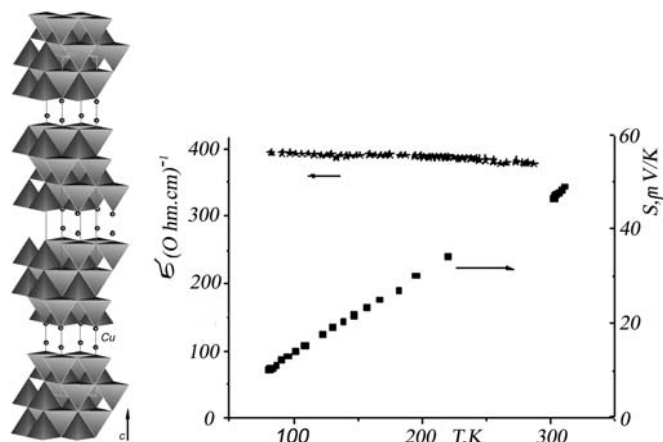
Необходимые рентгеновские эксперименты были проведены на дифрактометре XRD D8 ADVANCE (Bruker, Germany), режим съемки: 40 кВ, 40 мА,  $Cu-K\alpha$  излучение,  $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ .

Установлено, что образец кристаллизуется в тригональной сингонии с периодами решетки:  $a=4.178$ ,  $c=41.921$  Å, пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $Z=6$ . Кристаллическая структура определена с использованием программ EVA и TOPAS (Bruker) и уточнена методом Ритвельда. Окончательный фактор расхождений  $R_{\text{Брегг}}=0.0246$ .

Расшифровка структуры  $Cu_4SeTe$  показала, что основу составляют кубические плотноупакованные (КПУ) фрагменты четырех анионных ( $X = Se, Te$ ) слоев, составом  $\infty(Cu_6X_4)^{2-} = \infty(Cu_6Se_2Te_2)^{2-}$ . Идентичные блоки,

чередующиеся перпендикулярно оси  $c$ , соединяются в единый каркас, двухслойными блоками атомов меди  $\infty(2\text{Cu})^{2+}/1/$  (рис.1). Таким образом, причиной формирования нового структурного типа с нарушением КПУ укладки является всего лишь замещение половины анионов Se с атомами Te.

$\text{Cu}_2\text{Se}$  является термоэлектрическим материалом, который может использоваться в термоэлектрических устройствах в средней области температур 430-800K. Одним из главных задач термоэлектрического материаловедения является разработка термоэлектрических материалов с добротностью ZT, существенно превышающей единицу. Наилучшие результаты в этом направлении достигаются за счет уменьшения решеточной теплопроводности.



В работах [3,4] сообщаются о получении  $\text{Cu}_2\text{Se}$  с хорошей добротностью за счет низкого значения теплопроводности.  $\text{Cu}_2\text{Te}$  также относится к этой группе. Однако, атомы теллура тяжелее чем атомы селена и серы. Поэтому можно ожидать, что теплопроводность теллурида меди должна быть меньше, чем селенида меди. Это делает  $\text{Cu}_2\text{Te}$  потенциально хорошим термоэлектрическим материалом. С этой целью синтезирован состав  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ . Проведено исследование термоэлектрических свойств, таких как электропроводности и термоэдс в температурном интервале 80-320K. Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом.

Во втором рисунке приводится температурная зависимость электропроводности и термоэдс  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$ . Как видно, в широком температурном интервале электропроводность этого состава слегка уменьшается. Такая полуметаллическая температурная зависимость, прежде всего, обусловлена с высокой концентрацией носителей заряда. А это, в свою очередь, сказывается на значении и температурной зависимости термоэдс. Значение термоэдс в исследованном интервале с температурой растёт и соответству-

ет дырочному типу проводимости. Значение подвижности дырок при комнатной температуре по данным эффекта Холла равны  $20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

### Литература

1. I.R.Amiraslanov, K.K.Azizova, Y.R.Aliyeva. *Crystal structure of Ga4SeTe. Crystallography Reports*, 2017, vol.62, no.2, pp.215-218.
2. V. J. Fulari, V. P. Malekar, S.A. Gangawane, Progress In Electromagnetics Research C, **12**, 53–64 (2010).
3. Yu, B., Liu, W. S., Chen, S., Wang, H., Wang, H. Z., Chen, G. & Ren, Z. F. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy* **1**, 472–478 (2012).
4. Liu, H. L., Shi, X., Xu, F. F., Zhang, L. L., Zhang, W. Q., Chen, L. D., Li, Q., Uher, C., Day, T. & Snyder, G. J. Copper ion in liquid-like thermoelectrics. *Nat. Mater.* **11**, 422–425 (2012).

### CRYSTALLINE STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NEW CONNECTION OF $\text{Cu}_4\text{SeTe}$

Azizova K. K., Babaeva A. Ye., Alieva M. Kh., Amiraslanov I. R.

Institute of Physics NAS of Azerbaijan, Baku

\*Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku

*A new semiconductor compound  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  was synthesized and it was shown that it crystallizes in a trigonal system with lattice periods:  $a = 4.178$ ,  $c = 41.921 \text{ \AA}$ , s.g.  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 6$ . The electrical conductivity and thermoelectric power of a new semiconductor compound  $\text{Cu}_4\text{SeTe}$  have been studied in the temperature range 80-320 K. It is established that the thermoelectric power with a temperature increases and corresponds to a hole type of conductivity. According to the Hall effect, the hole mobility at room temperature is  $20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .*



# ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ БИДОМЕННЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ $\text{LiNbO}_3$

Турутин А.В.<sup>1</sup>, João V. Vidal<sup>2</sup>, Кубасов И.В.<sup>1</sup>, Малинкович М.Д.<sup>1</sup>,  
Пархоменко Ю.Н.<sup>1</sup>, Кобелева С.П.<sup>1</sup>, Холкин А.Л.<sup>3,4</sup>, Соболев Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Department of Physics and I3N, University of Aveiro, Aveiro

<sup>3</sup>Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials,  
University of Aveiro, Aveiro

<sup>4</sup>Институт естественных наук и математики,  
Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург

*Проведены исследования магнитоэлектрических (МЭ) свойств двух-  
слойных композитных структур на основе монокристаллических пьезоэ-  
лектриков  $127^\circ\text{Y}$ -срезы  $\text{LiNbO}_3$  (LNO), обладающих бидоменной структурой  
с противоположенными векторами поляризации, хвост-к-хвосту (Т-Т) и  
голова-к-голове (Н-Н). МЭ эффект был измерен в квазистатическом и ре-  
зонансном режиме. Измерена спектральная плотность магнитного шума  
для образцов. МЭ эффект, измеренный в резонансном режиме на порядок  
величины больше для бидоменных образцов в сравнение с однодоменными и  
биморфными образцами. МЭ коэффициент для композитной структуры  
 $\text{Metglas}/127^\circ\text{Y}$ -срезы LNO (Т-Т) составил  $578 \text{ В} \cdot (\text{см} \cdot \text{Э})^{-1}$  на резонансной час-  
тоте  $32,6 \text{ кГц}$  при комнатной температуре. Спектральная плотность  
магнитного шума в резонансном режиме составила  $8 \text{ пТл}/\sqrt{\text{Гц}}$ . Таким об-  
разом можно говорить о применении данных материалов в сверхчувстви-  
тельных, пассивных, стабильных, низкочастотных и высокотемператур-  
ных векторных датчиках магнитного поля.*

## 1. Введение

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект, в самом общем определении, описывает любой тип связи между электрической поляризацией материала и магнитным полем (прямой МЭ эффект) и, наоборот, между намагниченностью материала и электрическим полем (обратный МЭ эффект) [1]. Для достижения больших значений МЭ эффекта используют композитные материалы, которые состоят из магнитострикционной (MS) и пьезоэлектрической фазы (PE) [2, 3]. В настоящее время эти материалы очень близки к применению в датчиках постоянного и переменного магнитного поля, датчиках электрического тока, автономных источниках электрического питания, устройствах памяти [4-6]. Эффективность магнитных датчиков определяется не только их выходным сигналом, но и их эквивалентным маг-

нитным шумом, который имеет решающее значение для достижения высокой чувствительности сенсора. Было выявлено, что в биморфных структурах с противоположенными поляризованными слоями наблюдается усиление МЭ эффекта при изгибном резонансе [7]. Кроме того, такая структура должна обладать способностью частично исключать как внешние колебания, так и тепловые шумы [8]. Поэтому МЭ композитные материалы, состоящие из бидоменных пьезоэлектриков и магнитострикционных материалов, были выбраны в качестве потенциальных претендентов для сверхчувствительных сенсоров магнитного поля. Недавно мы показали, что большой МЭ эффект может быть получен в композитах, содержащих однодоменные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  [9, 10]. В настоящей работе предложено использовать монокристаллические бидоменные LNO, полученные методом SEN и DA [11], для применения в векторных датчиках магнитного поля. Такие биморфные МЭ могут работать при высоких температурах, низких частотах и показывать высокую чувствительность к магнитному полю.

## 2. Исследуемые материалы

В качестве исходных кристаллов для исследования использовались пластины толщиной  $0,5 \text{ мм}$   $y+127^\circ$ -срезы бидоменного ниобата лития [11]. Площадь кристаллических пластинок составляла  $(10 \times 10) \text{ мм}^2$ .

Для создания композитной структуры в работе использовали коммерческий аморфный сплав Metglas 2826MB (Hitachi Metals Europe GmbH) толщиной  $29 \text{ мкм}$ , его наносили на пьезоэлектрические образцы при помощи эпоксидного клея. После чего в течение 24 часов структуру выдерживали при комнатной температуре для отвердевания слоя эпоксидного клея.

На рисунке 1 представлены исследуемые структуры. Бидоменные образцы состоят из двух макродоменов с противоположными векторами спонтанной поляризации и узкой полидоменной областью в середине пластины.



Рисунок 1 – Различные типы исследуемых двух-  
слойных композитов

## 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 показаны результаты измерений МЭ эффекта, выполненные в зависимости от частоты модуляции магнитного поля в резонансном режиме для композитов Metglas/ $127^\circ\text{Y}$ -срезы LNO. Наибольший интерес представляют изгибные моды колебания образцов в силу их относительно низкой частоты. В однодоменном образце данные колебания гасятся, но в бидоменных образцах возникает изгибный момент, который способствует резонансу на данной частоте [12]. Было показано, что МЭ эффект был больше в бидоменных образцах, изготовленных по методике DA, по сравнению с образцами, полученными по методике SHE, что свидетель-



ствует о деградации пьезоэлектрических свойств бидоменной структуры из-за более толстой и более грубой непьезоэлектрической полидоменной области между бидоменами. Наибольший МЭ эффект  $463 \text{ В} \cdot (\text{см} \cdot \text{Э})^{-1}$  был получен в композитной структуре Metglas/127°Y-срез LNO (T-T) в режиме изгибного резонанса на частоте 31 кГц. Можно увидеть, что МЭ эффект усиливается в два раза по сравнению с биморфными структурами той же конфигурации доменов, созданные путём склейки двух однодоменных кристаллов 127°Y-срез LNO.

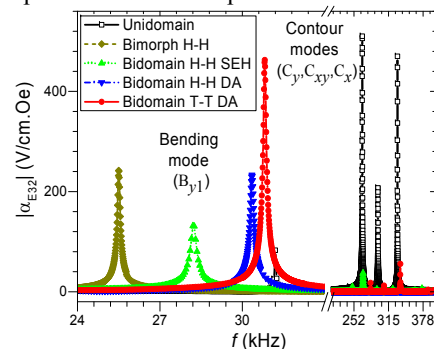


Рисунок 2 – Резонансный МЭ эффект ( $|\alpha_{E32}|$ ) в зависимости от частоты в различных композитных структурах в режиме изгибного и продольного резонанса

На рисунке 3 представлены результаты измерения МЭ коэффициента для бидоменных структур Metglas/127°Y-срез LiNbO<sub>3</sub> (T-T), полученных по технологии диффузионного отжига (DA), с разным числом слоев Metglas. Показано, что пик МЭ эффекта возрастает до 578 В/см·Э для образцов с 2–3 слоями Metglas, а затем уменьшается с увеличением числа слоёв. Это происходит потому, что МЭ эффект возрастает, как и ожидается, с увеличением магнитострикционной фазы, но и объём эпоксидной смолы, которая склеивает между собой слои Metglas и слой пьезоэлектрика, увеличивается, что приводит к потере эффективности.

Спектральная плотность шума, как показано на рисунке 5, непрерывно уменьшается с увеличением числа слоев Metglas, её можно рассчитать по формуле  $\delta H_{\min} / \sqrt{\Delta f} = v_n \cdot \sqrt{SNR} / |\alpha_{E32}| \cdot t_p$ , где  $v_n$  это регистрируемый сигнал от образца, SNR отношение сигнала к шуму,  $t_p$  это толщина образца. С увеличением объема магнитострикционной фазы генерируется большее поперечное напряжение в пьезоэлектрическом кристалле, которое препятствуя колебаниям структуры под действием внешних источников шума, кроме магнитного (т.е. теплового или вибрационного шума). Таким образом, для образца со структурой Metglas/127°Y-срез LiNbO<sub>3</sub> бидоменный кристалл (T-T) с тремя слоями Metglas минимальное регистрируемое переменное магнитное поле составило 8 пТл/√Гц (при SNR=1) на частоте 32,6 кГц.

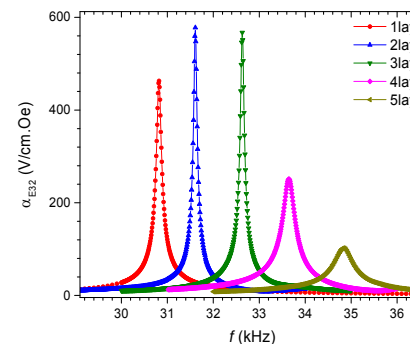


Рисунок 4 – Зависимость МЭ коэффициента от частоты для структуры Metglas/127°Y-срез LiNbO<sub>3</sub> (T-T) с разным числа слоёв Metglas

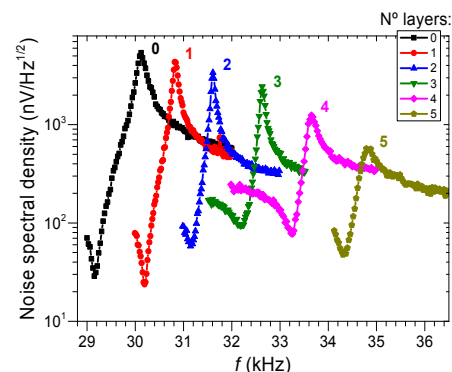


Рисунок 5 – Зависимость спектральной плотности шума от частоты при различном количестве слоёв Metglas для структуры Metglas/127°Y-срез LiNbO<sub>3</sub> бидоменный кристалл (T-T)

#### 4. Заключение

Было показано увеличение МЭ эффекта в образцах на основе бидоменных монокристаллов LNO по сравнению с однодоменными и биморфными образцами. По результатам исследования МЭ эффект был больше в бидоменных образцах, изготовленных по методике DA, по сравнению с образцами, полученными по методике SHE. Максимальный МЭ эффект 578 В/см·Э на резонансной частоте 32,6 кГц, наблюдался в структуре Metglas/127°Y-срез LiNbO<sub>3</sub> бидоменный кристалл (T-T) с тремя слоями Metglas. Измерения спектральной плотности шума показали, что минимальное детектируемое переменное магнитное поле для данной структуры составило 8 пТл/√Гц.

Было показано, что бессвинцовые бидоменные монокристаллы LNO могут использоваться для построения термостабильных МЭ датчиков переменного магнитного поля на низкой частоте, а также биосенсоров переменного магнитного поля. Наконец, отметим, что при дальнейшей оптимизации относительной толщины LNO к Metglas и улучшению механической

связи между ними, должно привести к повышению МЭ эффекта на порядок величины.

### Литература

1. M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 38, no. 8, pp. R123-R152, 2005.
2. M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 38, no. 8, pp. R123-R152, 2005.
3. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions," J. Appl. Phys., vol. 103, no. 3, pp. 031101-031135, 2008.
4. C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions," J. Appl. Phys., vol. 103, no. 3, pp. 031101-031135, 2008.
5. J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, and D. Viehland, "Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature," Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 6, pp. 062510-062512, 2006.
6. Y. J. Wang, J. Q. Gao, M. H. Li, Y. Shen, D. Hasanyan, J. F. Li, et al., "A review on equivalent magnetic noise of magnetoelectric laminate sensors," Phil. Trans. R. Soc. A, vol. 372, no. 2009, pp. 20120455-20120467, 2014.
7. P. Finkel, J. Bonini, E. Garrity, K. Bussman, J. Gao, J. F. Li, et al., "Enhanced resonant magnetoelectric coupling in frequency-tunable composite multiferroic bimorph structures," Appl. Phys. Lett., vol. 98, no. 9, pp. 092905-092907, 2011.
8. Z. Xing, J. Zhai, J. Li, and D. Viehland, "Investigation of external noise and its rejection in magnetoelectric sensor design," J. Appl. Phys., vol. 106, no. 2, pp. 024512-024519, 2009.
9. A. A. Timopheev, J. V. Vidal, A. L. Kholkin, and N. A. Sobolev, "Direct and converse magnetoelectric effects in Metglas/LiNbO<sub>3</sub>/Metglas trilayers," J. Appl. Phys., vol. 114, no. 4, pp. 044102-044108, 2013.
10. J. V. Vidal, A. A. Timopheev, A. L. Kholkin, and N. A. Sobolev, "Anisotropy of the magnetoelectric effect in tri-layered composites based on single-crystalline piezoelectrics," Vacuum, vol. 122, Part B, pp. 286-292, 2015.
11. A. S. Bykov, S. G. Grigoryan, R. N. Zhukov, D. A. Kiselev, S. V. Ksenich, I. V. Kubasov, et al., "Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method," Russ. Microelectron., vol. 43, no. 8, pp. 536-542, 2014.
12. Zengping Xing, Jiefang Li and D. Viehland. // Appl. Phys. Lett. –2008.–V. 93. –P. 23-31.

### MEASUREMENT OF THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE MATERIALS BASED ON BIDOMAIN PIEZOELECTRIC LiNbO<sub>3</sub>

Andrei V. Turutin<sup>1</sup>, João V. Vidal<sup>2</sup>, Ilya V. Kubasov<sup>1</sup>,  
Mikhail D. Malinkovich<sup>1</sup>, Yurii N. Parkhomenko<sup>1</sup>, Svetlana P.  
Kobeleva<sup>1</sup>, Andrei L. Kholkin<sup>3,4</sup>, and Nikolai A. Sobolev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Moscow

<sup>2</sup>Department of Physics and I3N, University of Aveiro, Aveiro

<sup>3</sup>Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials,  
University of Aveiro, Aveiro

<sup>4</sup>Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg

*The anisotropic direct magnetoelectric (ME) properties of bi-layered composites comprising magnetostrictive metglas foils and single-crystalline piezoelectric plates with a bidomain structures tail-to-tail (T-T) and head-to-head (H-H) of 127°Y-cut LiNbO<sub>3</sub> (LNO) have been studied. The bidomain structures were obtained in square-shaped plates by the stationary external heating (SEH) and diffusion annealing (DA) techniques. ME effect and equivalent magnetic noise density measurements have been performed under quasi-static and resonant conditions. Whereas the quasi-static ME effect was only two times stronger in the bidomain samples compared to their bonded bimorph and unidomain counterparts, in the bending resonance mode the effect was up to one order of magnitude stronger: ME coefficients of up to 578 V/(cm·Oe) were obtained at ca. 32,6 kHz under resonance. Equivalent magnetic noise density measurements yielded values down to 8 pT/Hz<sup>1/2</sup> at 32,6 kHz. Such systems may thus find use in simple and sensitive, passive and stable, low-frequency and high-temperature vector magnetic field sensors.*

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ

Колосов А.Ю.<sup>1</sup>, Мясниченко В.С.<sup>1,2</sup>, Соколов Д.Н.<sup>1</sup>, Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет, Барнаул  
nsdobnyakov@mail.ru

*Проведено моделирование методом Монте-Карло процесса коалесценции металлических наночастиц золота, серебра и меди при постепенном нагреве. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что форма наночастиц существенно влияет как на температуру плавления, так и на процесс коалесценции в целом. Установлены оптимальные параметры для образования металлических наноконтактов между дорожками наноразмерной шины. Проанализирована полученная устойчивая структура наноконтактов.*

Важным фактором, определяющим распределение наночастиц по размерам, который приводит к увеличению их среднего размера и росту минимального размера, является коалесценция. Кроме того, коалесценция является одним из базовых процессов в порошковой металлургии. Соответственно, можно ожидать, что спекание порошков, представленных наночастицами, будет характеризоваться рядом специфических закономерностей. Исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов, например, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, значительно усложняется именно из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Явление коалесценции наночастиц металлов является следствием поверхностной диффузии мгновенно переводящей материал частиц в «квазирасплавленное» состояние.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, относящимся к массивной фазе.

Для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [1], нами был применен метод Монте-Карло.

Для построения атомистической модели наночастиц металла диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм:

1) сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами  $90^\circ$ ;

2) далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей  $A$  атомов металла в случае использования потенциала Гупта [1] дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A \left( \sum_{j=1, j \neq i}^A \vartheta \exp\left(-P\left(\frac{r_{ij}}{D}-1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, j \neq i}^A \varsigma^2 \exp\left(-2 \cdot Q\left(\frac{r_{ij}}{D}-1\right)\right)} \right), \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между парой атомов с номерами  $i$  и  $j$ . Для атомов золота, серебра и меди параметры потенциала  $\vartheta, P, D, \varsigma, Q$  взяты из работы [2].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, построенная на основе алгоритма Метрополиса [3].

Целью настоящей работы является моделирование процесса коалесценции наночастиц различной формы с различной ориентацией кристаллических решеток для определения влияния этих параметров на процесс слияния.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что для исследуемых наночастиц самой энергетически выгодной системой является система сфера-сфера, которая имеет наименьшую потенциальную энергию на один атом, а наибольшей потенциальной энергией характеризуется система конус-плоскость. В связи с этим, в системе конус-плоскость, когда частицы не соприкасаются, процесс коалесценции протекает после плавления системы и прекращается, начиная уже с расстояния 0,6 нм, в то время как две наночастицы в форме сферы, в некоторых случаях, взаимодействуют и на расстоянии 0,9 нм.

Ориентация решетки также оказывает свое влияние на процесс коалесценции, однако в случае системы конус-плоскость, влияние пренебрежимо мало. В системе сфера-сфера при ориентации решетки (101) температура плавления системы уменьшается в среднем на 30 К, но увеличивается энергия при коалесценции. У некоторых систем, в частности с ориентацией решеток (001), (110) и (011) одной из наночастиц, наблюдается падение энергии, на расстояниях, когда коалесценция происходит до процесса плавления. Это связано с появлением поверхностных дефектов и как следствие с разрушением кристаллической решетки. Чаще всего этот процесс сопровождается вращением одной из наночастиц или системы в целом. В таких случаях образование манжеты происходит намного быстрее, при этом значительно увеличивается площадь контакта наночастиц и двугранный угол.

Особый практический интерес представляет моделирование систем наноконтактов, в котором процесс коалесценции использовался как способ нанопайки частиц. Рассматривалось несколько систем наноконтактов с различными параметрами кристаллической решетки и формой, изучалась возможность сохранения их после проведения моделирования. Системы представляют собой две подложки, играющие роль наноразмерных шин и наноконтакт между ними. При моделировании расстояния между наноконтактом и шинами варьировались от 0,2 нм до 0,3 нм, частицы нагревались

с 293 К до 773 К, а затем охлаждались, после чего проводился анализ структуры (см. рис. 1).

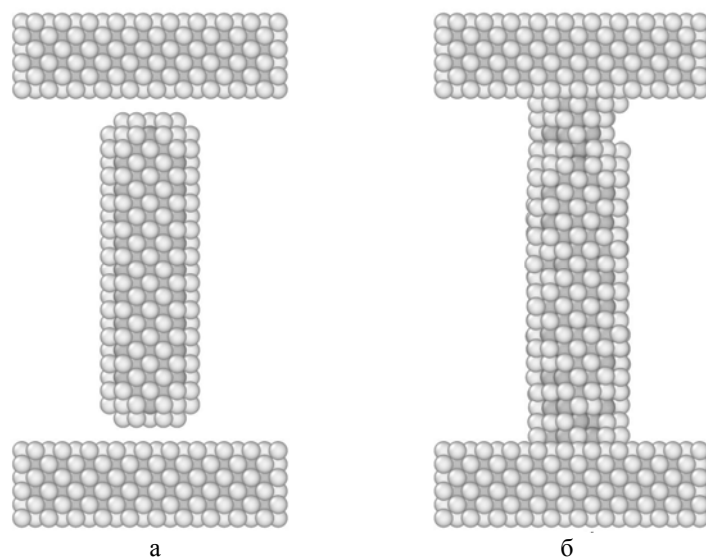


Рис. 1. Начальная (а), конечная (б) конфигурации системы наноконтакта  $Ag_{495}$  между шинами  $Au_{1200}$  при температуре 293 К, а также результат структурного анализа нанокластера. Темные атомы – ГЦК. Расстояние от наноконтакта до дорожек наноразмерной шины составляет 0,2 нм

Стоит также отметить, что в температурном интервале до плавления можно получить упорядоченные наноконтакты, причем ориентация кристаллических решеток нанокластеров должна быть одинакова, в противном случае же в областях «спайки» будет наблюдаться перестроение решетки, деформации и образование участков с беспорядочной структурой. Также важную роль играют деформационные свойства наноконтакта и его форма. При одинаковых размерах и форме наноконтакты золота образуют упорядоченные структуры гораздо реже, чем наноконтакты серебра. Максимальное начальное расстояние для золота составляет 0,2 нм между наноконтактом и шинами, тогда как серебряные наноконтакты взаимодействуют и при расстояниях 0,3 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00742-мол\_а).

## Литература

1. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
2. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
3. Metropolis N. Equation of state calculations by fast computing machines // *Journal Chemistry Physics* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087.

## THE FEATURES OF COALESCENCE PROCESS OF METALLIC NANOCCLUSERS OF DIFFERENT CONFIGURATIONS

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

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

<sup>2</sup>Altai State Technical University, Barnaul

*The Monte-Carlo simulation of the coalescence process of gold, silver and copper nanoparticles of different shapes was carried out. The interaction between nanoparticles was described by many-body Gupta potential. It was found that the shape of nanoparticles significantly affects the melting point and the coalescence process. The optimum parameters for creating metal nano-contacts between tracks of nanoscale buses have been determined. The final stable structure of nanoscale contacts has been analyzed.*

# ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ ЛАВЕСА В УЛЬТРАТОНКИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО НЕСООТВЕТСТВИЯ

Мясниченко В.С.<sup>1,2</sup>, Колосов А.Ю.<sup>1</sup>, Соколов Д.Н.<sup>1</sup>, Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет, Барнаул  
nsdobnyakov@mail.ru

*Структура ультратонкой трехслойной пленки М-Си-М (М = Pb, Au, Ag) исследована в рамках потенциала сильной связи с использованием метода молекулярной динамики. Получено оптимальное соотношение атомных радиусов, а также внешние условия (температура, сжатие-растяжение), необходимые для полного перехода поверхности ГПУ плёнки в топологически плотноупакованную фазу.*

В объемных сплавах, в которых разница атомных радиусов лежит в диапазоне от 15% до 30%, образуются особенно стабильные при некоторых стехиометрических составах структуры [1-2]. Фазы Лавеса состава  $AB_2$  представляют собой один из самых многочисленных классов интерметаллических соединений. В настоящее время установлено более 1400 бинарных и тройных фаз Лавеса [3-5]. Впервые их структура была установлена Дж. Фриофом, а затем Фриц Лавес [6-7] определил структуру соединения  $MgBi_2$ , и показал родственность трёх структурных типов: C14, C15 и C36. Прототипами их являются химические соединения:  $MnZn_2$ ,  $MgCu_2$  и  $MgNi_2$  соответственно. Эти структурные типы получили наименование фаз Лавеса и стали основой для многих конструкционных материалов. Также был найден четвертый, орторомбический, тип структуры в соединении  $CeCu_2$ .

Фазы Лавеса являются топологически (тетраэдрически) плотно упакованными и характеризуются высокой симметрией и большими координационными числами. Объемная плотность упаковки для трёх рассматриваемых структурных типов равняется 0,710. Геометрический анализ структуры фаз Лавеса показал, что максимальная плотность упаковки достигается при соотношении атомных радиусов  $\gamma = \sqrt{3}/2 \approx 1,225$  [8]. Существующие соединения, в которых обнаружены фазы Лавеса, как правило, имеют атомное соотношение между 1,05 и 1,67 [3].

Структура типа C15 ( $MgCu_2$ ) имеет кубическую симметрию. Атомы В-металла образуют каркас из тетраэдров, которые можно рассматривать как В-подрешетку. Они соединяются только вершинами. Атомы редкоземельного А-металла располагаются в структуре C15 как атомы углерода в структуре алмаза и также образуют А-подрешетку (рис. 1). Ближайшими соседями атома А-металла являются 12 атомов (ионов) сорта В и 4 атома А. Ближайшими соседями атома В-металла являются по 6 атомов каждого

сорта. Координационные числа равны соответственно 16 и 12. Структурные типы C14 и C15 представляют собой многослойные структуры и могут быть получены друг из друга путем различного чередования слоев.

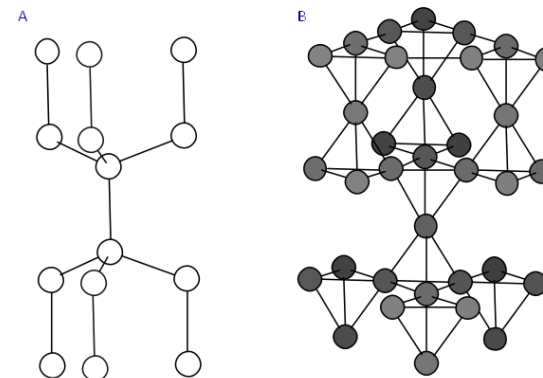


Рис. 1. Подрешетки А и В в структуре кубической фазы Лавеса C15

Структуру C14 можно описать следующим образом: в плоскостях, перпендикулярных оси z, располагаются сетки атомов В<sup>(2)</sup> в виде гексагональных колец, соединяющихся своими вершинами так, что между ними образуются правильные треугольники (рис. 2). Структурный тип C36 родственен двум другим структурным типам и занимает между ними промежуточное положение.

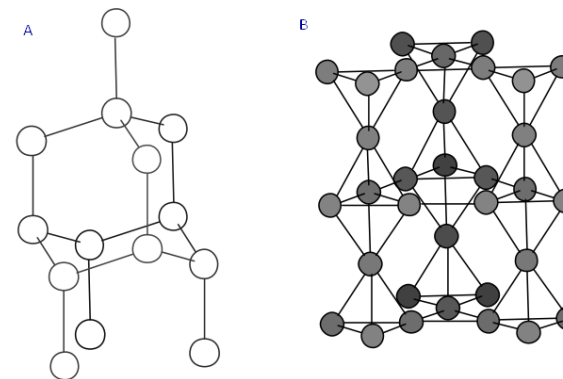


Рис. 2. Структура гексагональной фазы Лавеса C14

При получении фаз Лавеса под высоким давлением одна и та же система может иметь несколько различных кристалло-структурных типов, т.е. наблюдается «искусственный» полиморфизм [7]. Геометрический подход, применяемый в работах [1-2,7,9-10] и настоящем исследовании, позволяет наиболее просто и наглядно выявить и описать общие закономерности в строении и стабильности различных структур фаз Лавеса в объеме материала и при наличии свободной поверхности.

Структура ультратонкой трехслойной пленки М-Сu-М (М = Pb, Au, Ag) исследована в рамках потенциала сильной связи. При определенной температуре ГПУ конфигурация (рис. 3 а) нанопленки  $\text{CuAg}_2$  переходит в энергетически более выгодную, периодическую структуру 2D кристалла с осями симметрии шестого порядка (рис. 3 б) и признаками фазы Лавеса. Особенности формирования данной структуры на атомном уровне изучены с помощью метода молекулярной динамики.

Было получено оптимальное соотношение атомных радиусов, а также внешние условия (температура, степень сжатия), необходимые для полного перехода всей поверхности ГПУ плёнки в новую фазу.

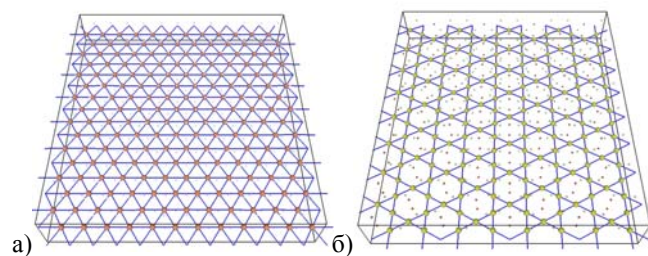


Рис. 3. Подрешетка Cu в биметаллической плёнке  $\text{CuAg}_2$  до и после структурно-фазового перехода

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00742-мол\_а).

#### Литература

- Клопотов А.А., Кулагина В.В., Потекаев А.И., и др. Фазы Лавеса со структурой C14 в сплавах на основе марганца. Кристаллогеометрические и кристаллохимические факторы // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 4/2. – С. 629-633.
- Клопотов А.А., Потекаев А.И., Перепелкин М.А., и др. Кристаллогеометрические факторы в фазах Лавеса The crystal-geometric factors in Laves phases // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 117-122.
- Теслюк М.Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. – М.: Наука, 1969. – 136 с.

- Интерметаллические соединения. Под ред. И.И. Корнилова. – М.: Мир, 1970. – 440 с.
- Villars P. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, 2nd ed. Materials Park. – Ohio: ASM; 1997. – 2886 p.
- Laves F. Advances in X-ray Analysis. – New-York, 1963. – V. 3. – P. 137.
- Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов // Теория фаз в сплавах. – М.: Metallurgia, 1961. – С. 111-199.
- Murray M.J., Sanders J. V. Close-packed structures of spheres of two different sizes II. The packing densities of likely arrangements // Philos. Mag. A. 1980. – V. 42. – № 6. – P. 721-740.
- Илюшин А.С., Умхаева З.С. Фазы высокого давления в квазибинарных системах редкоземельных интерметаллидов // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2011. – Т. 3, – № 1. – С. 25-33.
- Lishi M., Yonghua D., Runyue L. Structural, elastic and electronic properties of C14-type  $\text{Al}_2\text{M}$  (M=Mg, Ca, Sr and Ba) Laves phases // Physica B: Condensed Matter. 2017. – V. 507. – P. 147-155.

#### FORMATION OF LAVES PHASE IN ULTRATHIN BIMETALLIC FILMS: THE INFLUENCE OF LATTICE MISFIT Myasnicenko V.S.<sup>1,2</sup>, Kolosov A.Yu.<sup>1</sup>, Sokolov D.N.<sup>1</sup>, Sdobnyakov N.Yu.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Altai State Technical University, Barnaul

*The structure of the ultrathin three-layer film M-Cu-M (M = Pb, Au, Ag) has been studied within the framework of the tight-binding potential using the molecular dynamics method. The optimal ratio of atomic radii has been obtained, as well as the external conditions (temperature, compression-stretching) which are necessary for the complete transition of the surface of the hcp film to a topologically close-packed phase.*



КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК  
ЗОЛОТА: АТОМНО-СИЛОВАЯ И ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯАнтонов А.С., Самсонов В.М.,  
Сдобняков Н.Ю., Дьякова Е.В., Кузнецова Ю.В.Тверской государственный университет, Тверь  
nsdobnyakov@mail.ru, samsonoff@inbox.ru

*Проведено исследование поверхности тонких металлических пленок золота с фрактальной геометрией на диэлектрической подложке (слюде) методами атомно-силовой и туннельной микроскопии. Фрактальные характеристики (лакунарность и кластерная размерность), найденные с помощью атомно-силовой и туннельной микроскопии согласуются друг с другом.*

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Получать такие пленки можно различными способами. Главное условие - технологический процесс должен осуществляться в условиях, далеких от равновесия. Во-первых, для обеспечения неравновесных условий при получении пленок используется, специальная предварительная обработка подложек перед напылением, в том числе и с помощью облучения поверхности подложек потоком ускоренных ионов различных материалов и в разных технологических режимах [1]. Во-вторых, исследуется возможность влияния на структуру получаемых пленок с помощью различных температурных режимов на поверхности подложки. Оба подхода оказываются достаточно эффективными для получения наноразмерных пленок с фрактальной структурой. Необходимо отметить существующую зависимость между морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами.

Технология напыления основана на создании направленного потока частиц (атомов, молекул или кластеров) наносимого материала на поверхность образцов и их конденсации в условиях вакуума. Данный процесс включает несколько стадий: переход напыляемого вещества или материала из конденсированной фазы в газовую, перенос молекул газовой фазы к поверхности изделия, их конденсацию на поверхности, образование и рост зародышей, формирование пленки. Метод напыления в вакууме позволяет создать общую структурную модель проводящих покрытий, с помощью которой можно будет направленно создавать пленки с заданным комплек-

сом свойств, а также разрабатывать новые методы нанесения золота на различные поверхности. Напыление металлических слоев золота производилось с помощью установки ВУП-4 при давлении воздуха в вакуумной камере  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Образец в виде слоя слюды с характерным размером 2 см помещался на расстоянии 7 см от вольфрамовой спирали из девяти витков, внутри которой помещалась золотая или серебряная проволока диаметром 0,25 см и длиной 7 мм. Предварительный постепенный нагрев спирали и образца осуществлялся в течение 4–6 с, а процесс испарения – в течение 3 с. Максимальная сила тока, протекающего по спирали на основном этапе испарения напыляемых металлов, составляла 22 А.

Для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатных – самоподобия их внутренней структуры – можно воспользоваться кластерной размерностью  $D_c$ , определяемой из соотношения

$$N = (d/a)^{D_c}, \quad (1)$$

где  $N$  – число частиц в кластере (число мономеров),  $d$  – линейный размер, т.е. диаметр кластера (агрегата),  $a$  – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера).

Формула (1) отвечает частному случаю формулы [2]

$$N = \rho^* (d/a)^{D_c}, \quad (1')$$

определяющей кластерную размерность  $D_c$ . Здесь  $\rho^*$  – безразмерный параметр, играющий роль приведенной плотности и называемый лакунарностью (или префактор) [2-4]. Однако величина  $D_c$ , определяемая коэффициентом наклона зависимости  $\ln(N)$  от  $\ln(d/a)$  не зависит от  $\rho^*$  и выбора основания логарифмов. В данной работе, следуя [5-7] мы полагаем, что фрактальная размерность профиля поверхности  $D_L$  и фрактальная размерность самой поверхности  $D_f$ , найденные с помощью метода вложенных квадратов, будут соответствовать кластерной размерности двумерных и трехмерных агрегатов соответственно.

На рис. 1 приведены графики зависимости (в дважды логарифмической шкале) числа мономеров от размера кластера для отдельных участков и всей поверхности образца, полученные с помощью метода вложенных квадратов [3-5] на сканирующем туннельном микроскопе.

В [8] фрактальные свойства пленок золота на поверхности слюды изучались с помощью атомно-силовой микроскопии, причем рассматривались два случая: 1) относительно равномерное распределение кластеров на исследуемой поверхности; 2) формирование агрегата на некотором активном центре (дефекте). В данной работе мы ограничимся сравнением результатов, отвечающих случаю 1 (см. рис. 2 а) с результатами туннельной микроскопии. В [8] для повышения достоверности результатов число мономеров в кластерах, рассматриваемых как двумерные агрегаты различного структурного уровня, подсчитывались непосредственно по изображени-

ям, построенным с помощью АСМ. Полученные зависимости  $\lg(N)$  от  $\lg(d/a)$  представлены на рис. 2б. Линейная корреляция, показанная на рис. 2б, характеризуется более заметным разбросом экспериментальных точек. Однако они отвечают реально наблюдаемым агрегатам и мономерам различных масштабов, т.е. линейную корреляцию, показанную на рис. 2б, можно рассматривать как доказательство природы агрегатов кластеров золота на поверхности слюды (образцам отвечали значения  $a$  и  $d$  в интервалах от 0,08 до 0,20 мкм и от 0,42 до 1,1 мкм, соответственно).

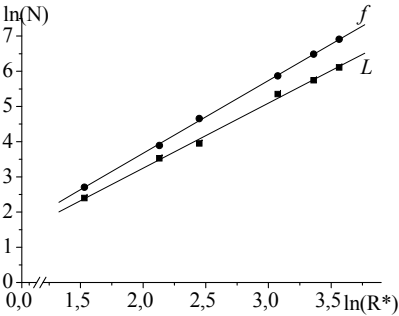


Рис. 1. Зависимость числа частиц от приведенного размера  $R^* = R/a$  кластера для всей поверхности образца «золото на слюде». Фрактальные размерности исследуемого образца: профиль —  $D_L = 1,85 \pm 0,05$ , поверхность —  $D_f = 2,07 \pm 0,02$

Из таблицы видно, что значения  $\rho^*$ , найденные с помощью туннельной и атомно-силовой микроскопии, согласуются друг с другом. Значения  $D_c = 1,57$ , приведенные в Таблице, отвечают кластерной размерности образца, приведенного на рис. 2а. В [8] мы также находим среднее значение кластерной размерности  $\bar{D}_c = D_c p_i$ , найденное с учетом вероятностей  $p_i$  отдельных значений  $D_c$ . Значение  $\bar{D}_c$ , найденное с помощью метода АСМ, удовлетворительно согласуется с величиной  $D_L$ , найденной с использованием результатов туннельной микроскопии и иного метода обработки изображений.

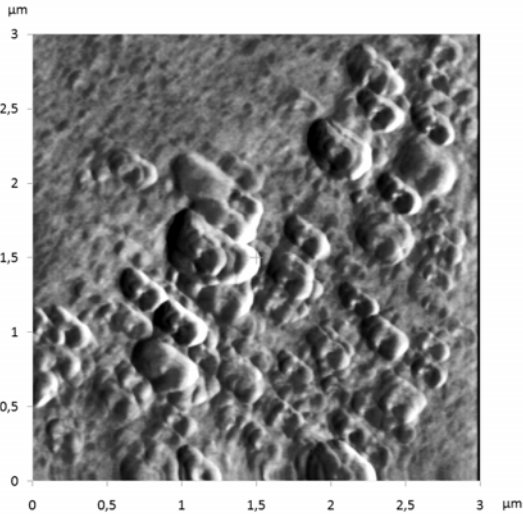


Рис. 2а. АСМ-изображение поверхности пленки золота на слюде

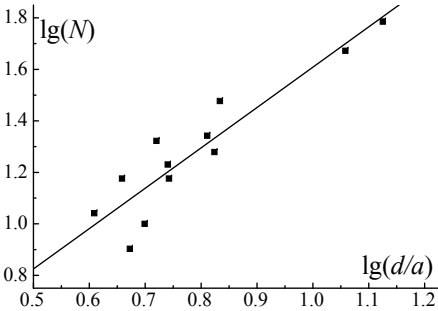


Рис. 2б. Зависимость  $\lg(N)$  от  $\lg(d/a)$  для образца на рис 2а

Таблица. Сравнение теоретических результатов данной работы и результатов работы [8] для пленок золота

|              |           |                 |                 |                 |
|--------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\rho^*$ [8] | $D_c$ [8] | $\bar{D}_c$ [8] | $\rho^{*1)}$    | $D_L$           |
| 1,1          | 1,57      | 1,6             | $1,22 \pm 0,11$ | $1,85 \pm 0,05$ |

1) значение префактора  $\rho^*$  определялось нами с использованием экспериментальных точек (см. рис. 1) и с учетом возможности сопоставления.

Примечательно, что интервал значений  $D_c = 1,6-1,85$ , границы которого отвечают  $D_c$  и  $D_L$ , включают интервал 1,66–1,71, который, согласно [9], предсказывает модель ассоциации по механизму броуновского движения «частица (мономер) – кластер (агрегат)».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-53-04010 Бел\_мол\_a).

### Литература

1. Серов И.Н. и др. Получение и исследование наноразмерных пленок меди с фрактальной структурой. // Микросистемная техника. – 2004. – № 1. – С. 31-38.
2. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 260 с.
3. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры дисперсных систем // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 931-959.
4. Ролдугин В.И. Свойства фрактальных дисперсных систем // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – Вып. 11. – С. 1027-1054.
5. Зыков Т.Ю. и др. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 309-313.
6. Сдобняков Н.Ю. и др. Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности золота на слюде // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2009. – Вып. 6. – С. 112-119.
7. Белко А.В. и др. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 5. – С. 11-15.
8. Самсонов В.М. и др. О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 2. – С. 71-77.
9. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. – 1986. – Т. 149. – Вып. 6. – С. 177-219.

### COMPLEX INVESTIGATION OF FRACTAL PROPERTIES OF GOLD FILMS: ATOMIC FORCE AND TUNNELLING MICROSCOPY

Antonov A.S., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu.,  
D'yakova E.V., Kuznetsova Yu.V.

Tver State University, Tver

*In this work the surface of thin gold films on the dielectric mica substrate was investigated using the probe microscope in STM and AFM regimes. It has been found that the cluster gold films have the fractal structure, and fractal properties, obtained using STM and AFM, agree with each other.*

УДК 538.911

### ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ИНТЕРКАЛЯТА РОМБИЧЕСКОГО $\text{GaInS}_3$ С МОЛЕКУЛАМИ ЭТИЛЕНДИАМИНА

Рагимли А.Б., Алиева Е.Р., Амирасланов И.Р.

Институт Физики им. Г.М. Абдуллаева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку

*Исследовано взаимодействие кристаллов ромбической фазы  $\text{GaInS}_3$  с органическими молекулами. В результате взаимодействия этих кристаллов с молекулами 4-аминопиридина (4-АП) было получено новое интеркалированное соединение составом  $\text{GaInS}_3 \cdot 0.5(4\text{-АП})$ . Попытались замещать молекулу 4-АП с молекулами фенилдиамин, пиазин, этилендиамин и т.д. Эксперименты, проведенные с целью замещения 4-АП с молекулами фенилдиамин и пиазин не увенчались успехом, однако замещения с молекулами этилендиамин (ЭДА) привело к сильным структурным изменениям.*

Слоистые материалы благодаря уникальным структурным особенностям и физико-химическим свойствам в последние несколько десятилетий изучаются широко. Этими материалами могут быть одноэлементные кристаллы, как графит, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, так и неорганические соединения, такие как халькогениды переходных металлов, многие оксиды, силикаты, гидроксиды и т.д. Слоистые материалы, как правило, обладают сильной ковалентной связью в плоскости и имеют слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия междуслоями. Они характеризуются широким диапазоном электронных зонных структур, начиная от диэлектриков, полупроводников, металлов, сверхпроводников до топологических изоляторов.

Интеркалирование представляет собой химический процесс, направленный на обратимую внедрению чужеродных видов в кристаллическую щель. В физике конденсированного состояния интеркалирование дихалькогенидов переходных металлов с ионами приводит к волнам зарядовой плотности, двумерной сверхпроводимости и интересным фазовым переходам. Наиболее известным электрохимическим, энергетическим устройством, использующим интеркаляцию, является литий-ионный аккумулятор, в котором ионы Li обратимо интеркалируются в ван-дер-ваальсовых зазорах, для зарядки и разрядки. Область интеркаляции в слоистых материалах резко возросла с появлением большого класса соединений интеркаляции графита. Интеркаляция в дихалькогенидов переходных металлов была успешно достигнута химической, транспортной реакцией, электрохимическим методом, ионнообменным и окислительно-восстановительным методом, в котором введенный в ван-дер-ваальсовские промежутки вещество может быть атомами, ионами или молекулами.

В настоящем докладе приводятся результаты интеркаляции ромбической фазы  $\text{GaInS}_3$  с органическими молекулами. Соединение  $\text{GaInS}_3$  в зависимости от условия выращивания, кристаллизуются в несколько слоистых гексагональных фаз. Все эти фазы относятся к ранее известным структурным типам. Помимо гексагональных фаз, данное соединение кристаллизуется еще в ромбической фазе. Это фаза также является слоистой и характеризуется впервые обнаруженной оригинальной структурой, где атомы галлия имеют тетраэдрическое, а атомы индия октаэдрическое окружение. Интересно, что в отличие большинства слоистых кристаллов, в этой структуре межслойный щель (пространство) не ровная, а имеет гофрированную форму. (рис 1) /1/. Нами было исследовано взаимодействие этих кристаллов с органическими молекулами. В частности, в результате взаимодействия этих кристаллов с молекулами 4-аминопиридина (4-АП) было получено новое интеркалированное соединение составом  $\text{GaInS}_3 \cdot 0.5(4\text{-АП})$ . Образование нового интеркалята при определенных условиях протекает естественно, без особых затруднений и с сохранением монокристалличности конечного продукта. Несмотря на это матричные кристаллы претерпевают очень больших изменений. Эти результаты были представлены в работе /2/. Кристаллографические характеристики исходных кристаллов и их интеркалятов с 4-АП приведены ниже (таблица 1):

Таблица 1. Кристаллографические характеристики исходных кристаллов и их интеркалятов с 4-АП

| состав                                                     | пр.гр. | a, Å  | b, Å  | c, Å  | $\beta^\circ$ |
|------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|---------------|
| $\text{GaInS}_3$                                           | Bm21b  | 3.811 | 6.194 | 19.06 |               |
| $\text{GaInS}_3 \cdot 0.5\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2$ | A121   | 3.764 | 6.135 | 31.12 | ~90           |

Однако наши попытки получить аналогичные соединения с более симметричными аналогами 4-АП, таких как фенилдиамином, пиразином, также и этилендиамином, оказались безуспешными. То есть, процесс интеркаляции является селективным. Мы также исследовали взаимодействия этих же молекул с вышеотмеченным интеркалированным с 4-АП соединением. То есть, попытались замещать молекул 4-АП с молекулами фенилдиамин, пиразин, этилендиамин и тгд. Эксперименты проведенные с целью замещения с молекулами фенилдиамин и пиразине не увенчались успехом, однако замещения с молекулами этилендиамина (ЭДА) привело к сильным изменениям, и ниже приводятся результаты рентгенографическое исследование полученного продукта.

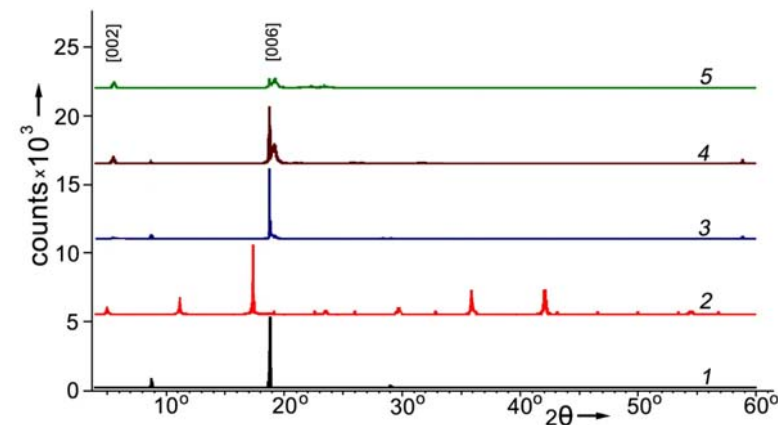


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов ромбической фазы  $\text{GaInS}_3$

На рис.1 показано пять дифрактограмм. Первая из них относится к кристаллам ромбической фазы  $\text{GaInS}_3$ . Вторая дифрактограмма относится к кристаллам  $\text{GaInS}_3$ , интеркалированным с 4-АП. Остальные три дифрактограммы сняты из различных образцов, полученных взаимодействием этилендиамина с предварительно интеркалированными с 4-АП кристаллами. Сравнения этих дифракционных картин наглядно показывает что, взаимодействие с ЭДА привело к сильным структурным изменениям. Можно сделать следующих выводов:

- в дифрактограммах 3-5 не остались следы 2-ой дифрактограммы. Это говорит о том, что происходит полное удаление молекул 4АП;
- обнаружение на дифрактограммах 3 и 4 линий кристаллов исходного  $\text{GaInS}_3$  показывает частичное восстановление матричного кристалла  $\text{GaInS}_3$ ;
- обнаружение совершенно новых пиков подтверждает замещения молекул 4-АП с молекулами ЭДА, то есть образуется интеркалят кристаллов  $\text{GaInS}_3$  с этилендиамином.
- слабое абсолютное значение и сравнительно большая ширина новых пиков дает повод подумать, что процесс сопровождается эксфолиацией.
- на дифрактограммах 3, 4 и 5 в углах  $2\theta \sim 6.4^\circ$  и  $\sim 19.1^\circ$  четко видны новообразованные пики. Параметр, определенный по положениям этих пиков имеет значение  $c=27.95\text{Å}$ . То есть, по сравнению с интеркалятом с 4-АП в интеркаляте с ЭДА параметр  $c$  уменьшился  $\sim 3.2\text{Å}$ . Подобное изменение вполне ожидаемый, поскольку размеры молекул ЭДА заметно меньше чем 4-АП.

### Литература

10. Амирасланов И.Р., Гусейнов Г.Г., Кулиев А.С., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура ромбического GaInS<sub>3</sub>. // Кристаллография, 1987, т. 32, №1, с. 243-244.
11. Imameddin Amiraslanov. Intercalation of the layer semiconductor InGaS<sub>3</sub> with 4-aminopyridine. International congress on advanced in applied physics and material science. 2011, Antalya, Turkey, conference proceedings, pp.492-496.

#### OBTAINING AND RADIOGRAPHIC INVESTIGATION OF A NEW INTERCALINE OF THE ROMBIC GAINS<sub>3</sub> WITH ETHYLENEDIAMINE MOLECULES

Ragimli A.B., Alieva E.R., Amiraslanov I.R.

Institute of Physics after G.M. Abdullaev  
National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku

*The interaction of crystals of the orthorhombic form of GaInS<sub>3</sub> with organic molecules is studied. As a result of the interaction of these crystals with 4-aminopyridine (4-AP) molecules, a new intercalated compound was obtained with the composition GaInS<sub>3</sub> 0.5(4-AP). Attempted to replace the molecules 4-AP with phenyldiamine, pyrazine, ethylenediamine and etc. Experiments to replace 4-AP with phenylenediamine and pyrazine failed, but substitution with ethylene diamine (EDA) molecules led to strong structural changes.*

УДК 532.61:546. 442

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ag – 0.5 ат. % Bi, Ag – 0.5 ат. % Pb МЕТОДОМ ЭОС

Этуев А.В., Гергов В.З., Шаоев З.М.,

Тхаголегов Р.М., Хамоков А.К., Дышекова Р.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*С помощью электронной оже-спектроскопии изучена температурная зависимость поверхностной сегрегации примеси в твердых растворах Ag – 0.5 ат.%Bi, Ag – 0.5 ат.%Pb в условиях сверхвысокого вакуума. С помощью сегрегации получают тонкие, нанометровой толщины, металлические слои (Pb, Bi) на поверхности твердых растворов. Дальнейшая физико-химическая обработка поверхности может привести, например, к синтезу наноразмерных слоев халькогенидов свинца, висмута [1].*

Образцы Ag – 0.5 ат.%Bi, Ag – 0.5 ат.%Pb были синтезированы методом сплавления компонент в вакуумированных кварцевых ампулах. Перед синтезом навески исходных материалов серебра марки Ср999,9 висмута (Ви000), свинца (С000) взвешивали с помощью аналитических весов ВЛР-200 с точностью 0,0002 г. С помощью цеолитового насоса достигался предварительный вакуум ( $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.) в кварцевых ампулах. Особое внимание уделялось химической обработке кварцевых ампул. Ампулы предварительно обрабатывали в растворах дихромата калия с серной кислотой, в чистой азотной кислоте. Между этими операциями и после них ампулы тщательно промывали дистиллированной водой и после такой обработки отжигали при температуре 1323-1473 К в вакуумной печи (при разрежении  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Па) в течение 90 мин. Затем откачка ампул производилась магниторазрядным насосом. Потом кварцевые ампулы запаивались и помещались в лабораторную трубчатую печь. Температура синтеза твердых растворов Ag – 0.5 ат.%Bi, Ag – 0.5 ат.%Pb составляла 1373 К. После синтеза, образцы отжигались в диффузионной печи в течение 200 часов при температуре 873 К. Деформированный слой, который появляется после шлифовки и полировки поверхности твердых растворов, удаляли в водном растворе азотной кислоты по методике, описанной в работе [2].

В дальнейшем образцы загружались в исследовательскую камеру электронного оже-спектрометра с помощью системы шлюзования. Исследования проводились на сверхвысоковакуумной установке УСУ-4 с полусферическим энергоанализатором. Спектры записывались в режиме  $\Delta E = \text{const}$ . Энергия пропускания энергоанализатора 100 эВ. Для генерации оже - электронов использовался электронный пучок диаметром 500 мкм, интенсивностью 1 мкА и энергии 2200 эВ. Угол падения первичного электронного пучка на образец составлял  $45^\circ$ . Установка обеспечивала рабочий вакуум  $1 \cdot 10^{-9}$  мм.рт.ст. При исследовании состава поверхности твердых

растворов на основе серебра использовали низкоэнергетические оже-переходы Ag – 356 эВ, Bi – 101 эВ, Pb –94 эВ. Спектры записывались в режиме регистрации первой производной энергетического распределения вторичной электронной эмиссии. Для получения атомарно-чистой поверхности образцы подвергались ионно-аргонной бомбардировке (энергия ионного пучка 500 эВ, ток пучка 2 мкА, вакуум  $3 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст.). Время ионно-аргонного травления зависит от предистории обработки поверхности при атмосферных условиях.

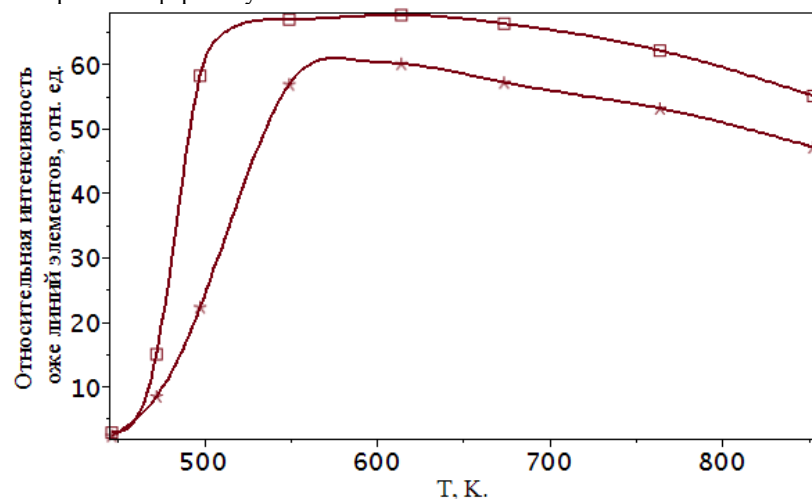


Рис. 1 Зависимость относительных интенсивностей оже-пиков висмута (\*) и свинца (□) от температуры твердого раствора

После получения атомарно-чистой поверхности фиксировалась зависимость относительной интенсивности оже-пиков (Pb, Bi) от времени отжига при заданной температуре. На основе полученных данных для твердых растворов Ag-0,5 ат.% Bi и Ag-0,5 ат.% Pb построены кривые зависимости интенсивности оже-сигналов висмута и свинца от температуры отжига. Температурные зависимости интенсивности оже-пиков висмута и свинца для твердых растворов Ag-0,5 ат.% Bi и Ag-0,5 ат.% Pb представлены на рис. 1. Для графика температурной зависимости интенсивности оже-пика свинца на поверхности твердого раствора Ag-0,5 ат.% Pb нет ярко выраженного максимума. В температурном интервале от 430 К до 550 К свинец быстрее выходит на насыщение, чем висмут. Исходя из справочных данных по давлению насыщенных паров свинца и висмута [3] можно предположить, что начиная с температуры 600 К идет процесс испарения примесей (Pb, Bi) с поверхности твердых растворов. Процессы испарения с поверхности твердых растворов Ag-0,5 ат.% Bi и Ag-0,5 ат.% Pb в темпе-

ратурном интервале от 600 К до 860 К приводят к уменьшению интенсивностей оже-сигналов свинца и висмута.

### Литература

1. Таллерчик Б.А., Бойко С.И., Штельмах С.В. Синтез халькогенидов свинца, мышьяка и висмута с жидкостным капсулированием. // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – Вып. 9. – С. 1290–1293.
2. Коваленко В. С. Металлографические реактивы. М.: Металлургия, 1981. -120с.
3. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мелехова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. -256 с.



# МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВОЙ СПАДА ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Анфимов И.М., Егоров Д.С., Кобелева С.П.,  
Пыльнев А.В., Щемеров И.В., Юрчук С.Ю.

НИТУ «МИСиС», Москва.

*Проведен анализ релаксационной кривой спада фотопроводимости неактивированных образцов монокристаллического кремния. Показано, что при измерении полупроводника с большим временем жизни (более 100 мкс) неэкспоненциальные искажения на начальных этапах релаксационной кривой в образцах большой толщины (более 5 мм) оказывают значительное влияние на результаты измерений. Введённое стандартом SEMI предположение, что нижняя граница выхода эффективного времени жизни на насыщение составляет 45% от максимума, в общем случае неверно. Границы этого эффекта были получены путём моделирования релаксационных кривых, для чего численными методами решалось уравнение непрерывности в одномерном виде.*

## Введение

В непрямоугольных полупроводниках, таких как кремний и германий, время жизни неравновесных носителей заряда ( $\tau$ ) является важнейшей электрофизической характеристикой, наряду с удельным электросопротивлением. Поэтому для измерения этого параметра существует множество методов [1, 2].

На форму релаксационной кривой оказывает значительное влияние скорость рекомбинации на поверхности образца ( $S$ ) [3]. В случае, если  $S$  достаточно мала, что означает высокую степень пассивации поверхности, кривая ФП спадает с характеристическим временем  $\tau$ . Поэтому стандарт SEMI [4] требует перед измерением времени жизни пассивировать поверхность образца. Однако часто требование об обязательной пассивации не может быть выполнено — допустим, при измерениях слитков. В таком случае на неактивированных образцах релаксационная кривая принимает вид суммы нескольких экспонент, где значительную роль играет поверхностная составляющая [5, 6]. Поверхностное время жизни ( $\tau_s$ ), а вместе с ним и мгновенное время жизни ( $\tau_d$ ), определяемое как  $(d\Delta n)/(dt)$ , меняются во времени, выходя на насыщение [7]. Стандарт SEMI для учёта этого фактора предлагает получать максимальное значение эффективного времени жизни ( $\tau_{eff}$ ) в нижней части релаксационной кривой, то есть, на участке от 45 до 5% от максимума. Важно отметить, что верхний предел 45% был выбран на основе приблизительных оценок [8], и не подтверждался соответствующими расчётами. В стандарте не обсуждается, на каком участке релаксационной кривой  $\tau_{eff}$  достигает своего максимума, в то время как на образцах большой

толщины максимальное  $\tau_{eff}$  может достигаться уже после того, как избыточная концентрация неравновесных носителей спадёт до уровня 5% и менее. Результаты численного моделирования показывают неприменимость данного приближения для неактивированных пластин, из-за чего результаты измерений ВЖ оказываются ниже ожидаемых [5, 7, 9].

В данной работе приведены оценки влияния толщины образца на измеряемые значения времени жизни. Рассчитаны величины поправок, которые необходимо учитывать при измерениях на образцах больших толщин по алгоритмам, предлагаемым стандартом SEMI [4].

## Теория

При анализе времени жизни в объёме непрямоугольных материалов достаточно учитывать рекомбинацию на глубоких центрах, так как характеристические времена излучательной и Оже-рекомбинации на несколько порядков превышают характеристическое время рекомбинации по механизму Шоккли-Рида-Холла. Для случая однородной засветки, который реализуется при освещении области образца, превышающей диффузионную длину носителей заряда, можно использовать одномерное приближение. Если полупроводник однороден, и отсутствует внутреннее поле, перенос носителей происходит за счёт диффузии. Таким образом, уравнение в условиях спада ФП имеет вид:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} + D_n \cdot \frac{d^2 \Delta n}{dx^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta n$  — избыточная концентрация носителей заряда,  $\Delta n/\tau$  — рекомбинационная составляющая,  $D_n$  — коэффициент диффузии подвижных носителей заряда.

Для решения уравнения непрерывности используются граничные условия, связанные с рекомбинацией на поверхности образца толщиной  $d$ :

$$D_n \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \Big|_{x=0,d} = \mp S \Delta n \Big|_{x=0,d}. \quad (2)$$

В [10] на основе графического решения уравнения непрерывности было показано, что решение представимо в виде бесконечной суммы экспонент, из которых гармоника с максимальным временем  $\tau_{eff \max}$  может быть оценена как:

$$\frac{1}{\tau_{eff \max}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_s}, \tau_s = \frac{d}{2S} + \frac{d^2}{\pi^2 D}. \quad (3)$$

## Моделирование спада фотопроводимости

Уравнение непрерывности решалось в одномерном виде методом конечных разностей. Моделирование проводилось для образцов монокристаллического кремния n- и p-типа. Использовался монохроматический свет с длиной волны 1,06 мкм (коэффициент поглощения  $12,4 \text{ см}^{-1}$ , т. е.

длина свободного пробега фотонов  $\approx 800$  мкм). На рис.1 приведены кривые изменения мгновенного времени жизни  $\tau_d$  для образцов n-типа с  $\tau = 700$  мкс (диффузионная длина  $L_d = \sqrt{D\tau} \approx 1$  мм). Поверхность непассивирована ( $S = 10\,000$  см/с), толщина менялась от 0,5 до 15  $L_d$ . Безразмерное время указано в единицах  $\tau_{eff}$ , определяемого по (3).

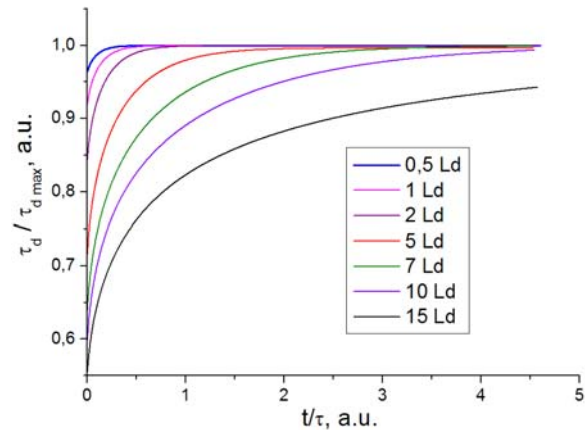


Рисунок 1. Изменение мгновенного времени жизни

Из рис.1 видно, что для малых толщин насыщение устанавливается практически мгновенно. Для непассивированных образцов с толщиной менее 1  $L_d$  влияние “быстрых” экспонент не будет превышать единиц процентов. В таких условиях можно использовать приближение (3). При толщине измеряемого образца менее 5 диффузионных длин логарифм кривой спада ФП становится моноэкспоненциальным начиная с уровня сигнала 45% от максимума. Результаты измерений по рекомендациям ASTM будут приводить к значительному (до 20%) занижению  $\tau$ . Возникает необходимость введения поправок.

### Результаты и обсуждение

Различие между результатами измерения постоянной спада ФП по рекомендациям стандарта SEMI и максимальной величиной  $\tau_{eff}$ , вычисленной по (3), зависит от нескольких факторов. Чем больше толщина образца и чем больше время жизни в объёме, тем большее влияние на результат моделирования оказывает неэкспоненциальность начального этапа кривой релаксации. Это важно отметить, так как из приведённых в стандарте SEMI соотношений должно следовать, что при увеличении толщины образца измеряемое эффективное время жизни будет стремиться к объёмному. Выше показано, что это не совсем так: измеряемое время жизни будет

стремиться к величине, несколько меньшей, чем  $\tau$ . То, насколько велико будет это различие, зависит от толщины образца и величины  $\tau$ , то есть, от того, насколько быстро мгновенное время жизни выходит на насыщение. В таблице 1 приведены значения избыточной концентрации  $\Delta n/\Delta n_{max}$ , при которой мгновенное время жизни выходит на насыщение, т.е. отличается от максимального менее чем на 5% для разных толщин образцов и разных временах жизни в объёме. Поверхность считается непассивированной ( $S = 10\,000$  см/с), толщина выражена в единицах диффузионной длины.

Таблица 1. Избыточная концентрация (в процентах)  $\Delta n/\Delta n_{max}$ , при которой мгновенное время жизни выходит на насыщение на разных толщинах

| d/Ld                                | 0,5  | 1  | 2  | 4  | 6  | 8  | 10 | 15  | 30  |
|-------------------------------------|------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| $\tau = 30$ мкс ( $L_d = 0,02$ см)  | 99,9 | 99 | 89 | 80 | 70 | 60 | 50 | 35  | 22  |
| $\tau = 100$ мкс ( $L_d = 0,03$ см) | 97   | 91 | 87 | 75 | 60 | 43 | 30 | 11  | 5   |
| $\tau = 300$ мкс ( $L_d = 0,06$ см) | 92   | 90 | 85 | 68 | 45 | 25 | 14 | 3   | 0,8 |
| $\tau = 1000$ мкс ( $L_d = 0,1$ см) | 92   | 88 | 80 | 55 | 30 | 14 | 6  | 1,1 | 0,3 |

### Выводы

На непассивированных образцах из-за высокой скорости поверхностной рекомбинации и вызванного ей значительного градиента концентрации вблизи поверхности образца, релаксационная кривая спада фотопроводимости перестаёт иметь моноэкспоненциальный вид. Искажения, связанные с рекомбинацией на поверхности, занимают тем больше времени, чем больше толщина образца и больше время жизни в объёме. Для непассивированных образцов со временами жизни более 100 мкс мгновенное время жизни выходит на насыщение до 45% от максимума сигнала ФП при толщинах не более 6 диффузионных длин. При толщине превышающей десятки диффузионных длин мгновенное время жизни не выходит на насыщение на всем интервале экспериментально детектируемой кривой ФП.

### Литература

- Schroder D. K. Semiconductor Material and Device Characterization. — New Jersey: IEEE PRESS, 2006.
- Кобелева С.П. Методы измерения электрофизических параметров монокристаллического кремния (обзор). «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» № 1. 2007. т. 73, с. 60-67.
- Klein D., Wuensch F., Kunst M.. «The determination of charge-carrier life-time in silicon phys». stat. sol. (b) 2008, 245, No. 09, 1865-1876
- SEMI MF 1535

5. Heinz F.D., Warta W., Schubert M.C., «Separation of the surface and bulk recombination in silicon by means of transient photoluminescence», Applied physics letters, v.110, (2017) art. 042105
6. Анфимов И.М., Кобелева С.П., Щемеров И.В. Прибор для измерения рекомбинационного времени жизни неравновесных носителей заряда в полупроводниках. Приборы и техника эксперимента, 2016, №3, с.1-5
7. Анфимов И.М., Кобелева С.П., Щемеров И.В. Измерение времени жизни неравновесных носителей заряда в монокристаллическом кремнии. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. (2014) №1. т. 80, с. 41–45.
8. J.S. Blakemore, "Semiconductor statistics", 1987
9. Giesecke J.A.; Glunz S.W.; Warta W. "Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime". Journal of applied physics 113 (2013), No.7, Art. 073706
10. Horanyi T. S., Pavelka T., and Tutto P., "In Situ Bulk Lifetime Measurement on Silicon with Chemically Passivated Surface," Applied Surface Science, 63, 306–311 (1993) 52.

#### MODELING OF PHOTOCONDUCTIVITY DECAY IN SINGLE-CRYSTAL SILICON

Anfimov I.M., Egorov D.S., Kobleleva S.P,  
Pylnev A.V., Schemerov I.V., Yurchuk S.Yu.

NUST "MISiS", Moscow

*Analysis of relaxation photoconductivity decay curves in single-crystal silicon was provided. Unexponential distortion on initial part of relaxation curve is strongly affects on results of recombination lifetime measurements in wide (thickness > 5 mm) samples with high lifetimes (more then 100 us). SEMI standards assumption that effective lifetime saturates before excess photoconductivity is decay lower than 45% of maximum, generally wrong. Limits of those effects was obtained using modeling of photoconductivity decay. Continuity equation was decided by numerical method of finite differences.*

УДК 541.123:546.21'831'832

#### ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В $p$ -CdSb:Mn Джамамедов Р.Г.<sup>1</sup>, Арсланов Т.Р.<sup>1</sup>, Кочура А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра  
Российской академии наук, Махачкала, rdzhamamedov@yahoo.com

<sup>2</sup>Юго-Западный государственный университет, Курск

*При высоком гидростатическом давлении  $P \leq 9$  ГПа в области комнатных температур в образцах  $p$ -Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb ( $x = 0,03$  и  $x = 0,06$ ) обнаружено и исследовано индуцированное давлением отрицательное магнетосопротивление, которое растет с увеличением процентного содержания марганца, напряженности магнитного поля и давления. Предварительно была проведено исследование структуры образцов, их состава и распределение элементов на поверхности.*

#### Введение

Отрицательное магнетосопротивление (ОМС) в полупроводниках было обнаружено впервые в Те [1]. ОМС индуцированное давлением было обнаружено и исследовано нами в  $p$ -InAs,  $p$ -CdGeAs<sub>2</sub> <Mn> и  $p$ -CdGeP<sub>2</sub> <Mn> при высоких гидростатических давлениях до  $P < 9$  ГПа в области комнатных температур [2-5]. Впервые наиболее приемлемое объяснение механизма возникновения ОМС было дано Тоядзавой [6]. Согласно Тоядзаве ОМС обусловлено уменьшением рассеивания носителей тока с переворотом спина на магнитных моментах локализованных электронов вследствие расщепления примесных уровней в магнитном поле. В работах [7,8] описан механизм возникновения ОМС для ферромагнитных полупроводников и гибридных наноструктурированных материалов полупроводник-ферромагнитный полуметалл, в том числе и при воздействии внешнего давления.

Если в системе отсутствуют факторы, упорядочивающие магнитные моменты, то спины ориентированы хаотично. При приложении магнитного поля их магнитные моменты выстраиваются вдоль магнитного поля, что приводит к заметному уменьшению магнетосопротивления и появлению ОМС. Величина магнетосопротивления пропорциональна величине магнитного поля, косинусу угла между магнитными моментами и количеству ферромагнитных кластеров. В нашем случае, уменьшение магнетосопротивления так же может быть вызвано уменьшением расстояния между магнитными моментами кластеров MnSb под давлением.

В качестве объекта исследования нами был выбран  $p$ -CdSb, легированный марганцем, который в зависимости от степени легирования может находиться в двух состояниях: до предела растворимости марганца (около 1 %) [9] - разбавленный магнитный полупроводник. Превышение

предела растворимости приводит к образованию микро и нанокластеров. В  $p\text{-CdSb:Mn}$  реализуются оба состояния. Нами исследованы образцы: композит  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  и разбавленный магнитный полупроводник  $p\text{-Cd}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Sb}$  соответственно, с целью выявления причин, механизма и оценки зависимости ОМС от степени легирования образцов, напряженности магнитного поля и величины прикладываемого внешнего давления.

#### Методика и техника эксперимента

Исходные кристаллы готовили направленной кристаллизацией по методу Бриджмена из поликристаллических слитков  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  ( $x=0.03$  и  $0.06$ ), которые были предварительно получены непосредственным сплавлением антимонидов кадмия и марганца. Для исследования образцы вырезались из центральной части кристалла, а затем подвергались химико-механической полировке с размером абразивных частиц в финальной стадии менее 20 нм. Для исследования структуры образцов, их состава и распределения элементов на поверхности использовались: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6610LV (Jeol) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X-MaxN (OxfordInstruments). Установка для измерений кинетических коэффициентов при гидростатических давлениях  $P \leq 9$  ГПа представляла собой аппарат высокого давления типа «тороид» [10], которая была нами усовершенствована так, чтобы проводить одновременные измерения нескольких кинетических коэффициентов [11]. В целях одновременного измерения удельного электросопротивления и эффекта Холла использовался многосвитковый соленоид [11], позволявший получать магнитное поле напряженностью  $H \leq 5$  кЭ. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула с объемом  $\approx 80 \text{ мм}^3$ , которая имела 12 электровыводов. Это позволяло измерять удельное электросопротивление, эффект Холла и контролировать давление при компрессии и декомпрессии. Манганиновый манометр был отградуирован по реперным точкам (Bi, Tl, и т.д.). Образцы для измерений изготавливались в виде параллелепипеда размерами  $2.8 \times 0.7 \times 0.5 \text{ мм}$ . В качестве среды, передающей давление была использована смесь метанола-этанола (4:1), гидростатичная до 10 ГПа. Для определения гидростатичности среды передающей давление два идентичных монокристаллических образца  $n\text{-Ge}$  с  $\rho=1.75 \text{ }\Omega\cdot\text{см}$  располагали в измерительной ячейке взаимно перпендикулярно. Проводили измерения величины  $\rho$  в зависимости от давления до 9 ГПа при 300 К. В обоих образцах при подъеме и спуске давления наблюдалось совпадение измеренных значений удельного электросопротивления при фиксированном давлении. Это свидетельствует об отсутствии осевых напряжений, наблюдавшихся ранее в диапазоне 4-5 ГПа при использовании в качестве среды, передающей давление,  $n$ -пентан-изоамилового спирта. Кроме того, полученные данные о зависимости  $R(P)$  в с уровнем подтверждают вывод об удовлетворительной степени гидро-

статичности давления и отсутствие сдвиговых напряжений в образце. Контакты для измерения электрических свойств изготавливали пайкой припоями на основе олова. Погрешность измерения электросопротивления, эффекта Холла и давления не превышало  $\pm 3\%$ ,  $3.5\%$  и  $3\%$ , соответственно.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждения

Экспериментальные результаты представлены на рис.2-5.

На рис.2(а) представлена барическая зависимость поперечного магнетосопротивления в  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  при фиксированных магнитных полях в области комнатных температур. При  $H = 1$  кЭ магнетосопротивление положительно, оно растет с увеличением давления и при  $P = 3$  ГПа достигает максимума, при  $P = 5,4$  ГПа становится отрицательным и достигает  $-0,02\%$  при  $P=7,3$  ГПа. При дальнейшем увеличении давления магнетосопротивление отрицательно и максимально при  $H = 5$  кЭ и  $P=6,3$  ГПа имеет значение  $\approx -3,1\%$ . Положение максимума магнетосопротивления на шкале высоких давлений при  $H=1$  кЭ удовлетворительно согласуется с началом фазового перехода на зависимости  $\rho(P)$  для образца  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  [12].

На рис. 2(б) представлены магнетопольевые зависимости поперечного магнетосопротивления  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  при фиксированных давлениях в области комнатных температур.

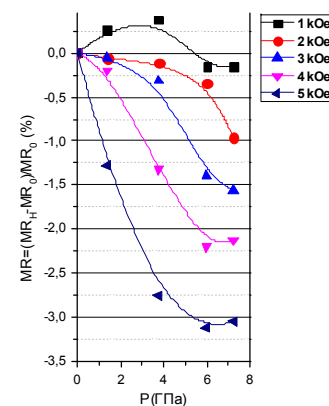


Рисунок 2(а). Зависимость поперечного магнетосопротивления  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  от внешнего давления при  $T = 300 \text{ К}$

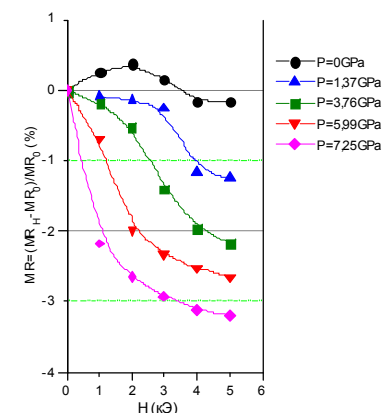


Рисунок 2(б). Зависимости магнетосопротивления  $p\text{-Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Sb}$  от магнитного поля при  $T = 300 \text{ К}$

При атмосферном давлении магнетосопротивление положительно и растет с увеличением магнитного поля. Достигает максимума при  $H = 2$  кЭ, затем падает и при  $H = 3,5$  кЭ становится отрицательным и достигает  $\approx -0,2\%$ . С ростом магнитного поля магнетосопротивление растет и при  $H = 5$  кЭ и

$P = 6,5$  ГПа ОМС в максимуме имеет значение  $-3,2\%$ , что хорошо согласуется с ОМС в максимуме на барической зависимости магнетосопротивления.

На рис. 3(а) представлены барические зависимости поперечного магнетосопротивления в  $p$ - $\text{Cd}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{Sb}$  при фиксированных магнитных полях. При  $H \approx 1$  кЭ магнетосопротивление положительно растет и при  $P = 3,3$  ГПа достигает максимума, затем падает и при  $P = 3,8$  ГПа становится отрицательным и достигает  $0,57\%$ . Максимум при  $P = 3,3$  ГПа удовлетворительно согласуется с началом фазового перехода на барической зависимости удельного электросопротивления в образце  $\text{Cd}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{Sb}$  [13].

При дальнейшем увеличении магнитного поля ОМС растет и достигает  $3,4\%$ . Максимум размывается и смещается в область низких давлений  $P \approx 2,8$  ГПа. При  $P = 4,3$  ГПа и  $H = 5$  кЭ ОМС  $\approx -4,1\%$ .

На рис. 3(б) представлены магнетополевые зависимости поперечного магнетосопротивления  $p$ - $\text{Cd}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{Sb}$  при фиксированных давлениях в области комнатных температур.

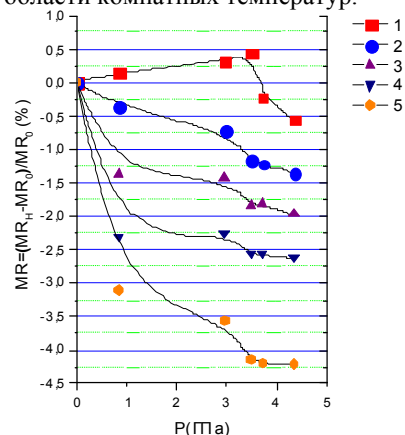


Рис. 3(а) Зависимости магнетосопротивления  $p$ - $\text{Cd}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{Sb}$  от внешнего давления

При атмосферном давлении магнетосопротивление положительно но с увеличением магнитного поля растет и при  $H \approx 2,7$  кЭ достигает максимума, затем падает и при  $H \approx 3,7$  кЭ становится отрицательным и достигает  $0,6\%$ .

При давлении  $P \approx 0,8$  ГПа и  $H = 5$  кЭ становится полностью отрицательным и при увеличении давления начинает расти и при  $P \approx 4,35$  ГПа достигает  $\approx -4,1\%$ .

Сравнительный анализ барических и магнетополевых зависимостей для образцов  $p$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  ( $x = 0,03$  и  $x = 0,06$ ), показывает, что действие

давления и магнитного поля на ОМС равнозначно. С увеличением давления и магнитного поля ОМС растет.

Так же видно, что насыщение ОМС наступает раньше и величина ОМС увеличивается с ростом процентного содержания марганца.

## Литература

1. А. Ченцов. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. С. 374.
2. А.Ю.Моллаев, И.К.Камилов, Р.К.Арсланов, У.З. Залибеков, Т.Р. Арсланов, В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин. //ФТВД. 2009.Т. 19. № 2. С. 99.
3. A.Yu.Mollaev, I.K.Kamilov, R.K.Arslanov, T.R.Arslanov. //Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 202403.
4. R.K.Arslanov, A.Yu.Mollaev, I.K.Kamilov, T.R.Arslanov, V.M. Novotortsev, S.F.Marenkin, I.Troyanchuk//Phys. Stat.Sol. (B). 2013. V. 250. P. 736.
5. А. Ю. Моллаев, И. К. Камилов, Р. К. Арсланов, В. М. Новоторцев, С. Ф. Маренкин, В. М. Трухан, Т. Р. Арсланов, У. З. Залибеков, И. В. Федорченко. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 990.
6. Y.Toaozawa. J.Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 986.
7. С.Ф.Маренкин, А.Д. Изотов, И.В.Федорченко, В.М. Новоторцев. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343.
8. G. Mihaly, M. Csontos, S. Bordacs, I. Kezsmarki, T. Wojtowicz, X. Liu, B. Janko, J.K. Furdyna. //Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 107201.
9. V.M. Novotortsev, A.V. Kochura, S.F. Marenkin. //Inorganic Materials. 2010. V. 46. P. 1421.
10. L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshagin, A.P. Novikov. //High Temp. High Pressure. 9, 637 (1977).
11. А. Ю. Моллаев, Л.А. Саипулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин // Inorg. Mater. 37, 327 (2001).
12. R.G. Dzhamamedov, A.Ju. Mollayev, A.V. Kochura, P.V. Abakumov, R.K. Arslanov, S.F. Marenkin, M.B. Dobromyslov// Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. V. 7. № 4, P. 04088.
13. Р.Г.Джамамедов, А.Ю.Моллаев, А.В.Кочура, С.Ф.Маренкин// Неорган. материалы. 2016.

R.G. Dzhamamedov<sup>1</sup>, T.R. Arslanov<sup>1</sup>, A.V. Kochura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala

<sup>2</sup>South-West State University, Regional centre of nanotechnology, Kursk

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Моллаев А.Ю.<sup>1</sup>, Сайпулаева Л.А.<sup>1</sup>, Алибеков А.Г.<sup>1</sup>,  
Маренкин С.Ф.<sup>2</sup>, Федорченко И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики, Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

*Исследованы электрические и магнитные свойства Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs (MnAs – 20 масс %) при высоком гидростатическом давлении. На барических зависимостях удельного электросопротивления и коэффициента Холла обнаружены фазовые переходы. На магнетопольных и барических зависимостях магнетосопротивления обнаружено отрицательное магнетосопротивление, индуцированное давлением.*

## Введение

В последнее время интенсивно исследуются дираковский полуметалл Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [1, 2] и ферромагнитные полупроводники на их основе [3-5].

Вопрос о зонной структуре полупроводника Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> исследуется достаточно давно и в ряде работ, наряду с бесщелевым состоянием, предполагается инверсия зон [6,7]. Эволюция зон в тройных и четверных твердых растворах на основе арсенида кадмия представляет интерес как отдельная задача, одновременно расширяет наше понимание свойств Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, как трехмерного дираковского полуметалла.

Из литературы известны и другие твердые растворы на основе Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> – трехмерного Дираковского полуметалла. Такими твердыми растворами являются разбавленные магнитные полупроводники (Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [5]. В соответствии с зонной структурой типа InSb, ширина запрещенной зоны при низких температурах подчиняется линейной зависимости  $E_0 = -0.095 + 1.45x$  (где  $x$  – концентрация Mn).

Цель исследования – получение новых результатов исследования особенностей магниторезистивных свойств ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при высоком давлении.

Задача фундаментального исследования – изучение электрических, магнитных свойств, природы фазового перехода ферромагнитных полупроводников на основе дираковского полуметалла Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>.

Для достижения поставленной цели и решения задачи использовались новые ферромагнитные полупроводники на основе дираковского полуметалла Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, синтезированные в ИОНХ РАН. Для проведения эксперимента использовалась камера типа «Тороид», позволяющая проводить измерения до 9 ГПа.

Нам представляется интересным проведение комплексных исследований Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs (MnAs – 20 масс %) с применением магнитных полей и высокого давления. Изучение зависимости от состава и давления позволит установить точки фазового перехода Дираковский полуметалл (ДПМ) – полупроводник (ПП), зависимости переноса заряда от температуры, магнитного поля и давления.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ферромагнитном полупроводнике Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs (MnAs – 20 масс %) были исследованы эффект Холла, электро- и магнетосопротивление при высоком гидростатическом давлении до 9 ГПа в области комнатных температур. Параметры исследованного образца:  $n = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu = 4935 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ,  $\rho = 7.7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{см}$ . Давление генерировалось прессустановкой усилием 530 тс. Измерения проводились в аппаратах высокого давления типа «Тороид», образцы имели форму параллелепипеда размерами 3×1×1 мм. Для измерения коэффициента Холла и магнетосопротивления аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью магнитного поля 400 кА/м. Более подробно методика описана в работе [8].

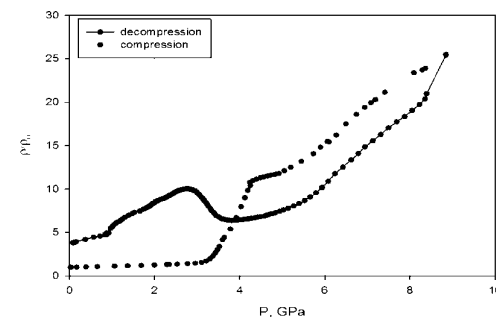


Рис.1. Барическая зависимость удельного электросопротивления (при подъеме и сбросе давления)

На рис.1, 2 представлены результаты измерения электросопротивления и коэффициента Холла в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+MnAs (MnAs–20 масс %) при подъеме и сбросе давления. С ростом давления удельное электросопротивление растет с различными барическими коэффициентами и при P≈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 с тем, что при P>8 ГПа, вероятно, имеет место второй фазовый переход.



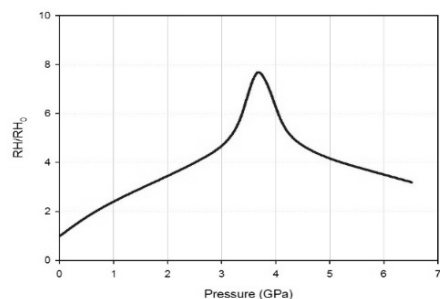


Рис. 2. Барическая зависимость коэффициента Холла

На рис.2 представлена барическая зависимость коэффициента Холла  $R_H(P)$ . Коэффициент Холла до давлений  $P \approx 3.65$  ГПа проходит через максимум. Максимум барической зависимости коэффициента Холла удовлетворительно коррелируется с барической зависимостью  $\rho(P)$ , для которой, также характерно наличие при  $P \approx 3.65$  ГПа четкого пика.

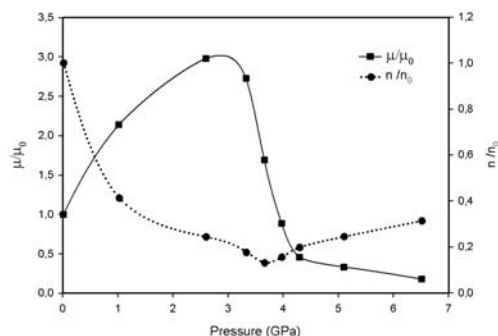


Рис. 3. Барическая зависимость подвижности и концентрации носителей

На рис.3 представлены барические зависимости расчетных значений подвижности и концентрации носителей для  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 20$  мол.% MnAs. Видно, что с ростом давления подвижность растет. Концентрация носителей до давлений  $P \approx 3.8$  ГПа падает, проходит через минимум и затем возрастает и достигает значения  $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

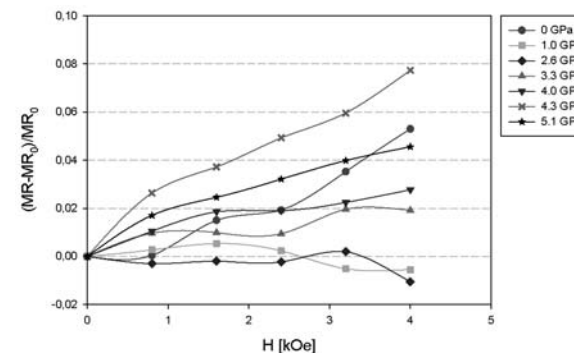


Рис. 4. Магнетополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях

На рис.4 представлены магнетополевые зависимости магнетосопротивления при фиксированных давлениях  $P \approx 0.8 \div 4.0$  ГПа для образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  (MnAs–20 масс %). При  $P \approx 0.8$  ГПа магнетосопротивление положительно и растет с различными барическими коэффициентами. С ростом давления положительная составляющая магнетосопротивления подавляется. Магнетосопротивление, начиная с  $P \approx 1$  ГПа и с  $P \approx 2.6$  ГПа падает и на кривой появляются максимумы, которые с ростом давления сдвигаются в сторону высоких магнитных полей.

На барических зависимостях магнетосопротивления при  $P \approx 4$  ГПа обнаружен фазовый переход, значение которого на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется со значениями фазового перехода на кривых  $\rho(P)/\rho_0(P)$  и  $R_H(P)/R_{H0}(P)$  (рис.1, 2). Величина пика фазового перехода на барической зависимости приведенного магнетосопротивления растет с увеличением напряженности магнитного поля.

### Закключение

На барических зависимостях удельного электросопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления обнаружены фазовые переходы, положение которых на шкале высоких давлений удовлетворительно согласуется со значениями фазового перехода на кривых  $\rho(P)/\rho_0(P)$  и  $R_H(P)/R_{H0}(P)$ . Поведение магнетополевых зависимостей магнетосопротивления при фиксированных давлениях объясняется наличием двух конкурирующих механизмов рассеяния: лоренцовского и спин-зависимого рассеяния.

В отсутствии давления приложение поля  $H \leq 5$  кЭ является недостаточным для полного выравнивания магнитных моментов MnAs кластеров в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . С последовательным увеличением давления, влияние магнитного поля на ориентацию магнитных моментов MnAs усиливается, о чем свидетельствует смена знака магнетосопротивления и появление ОМС.

## Литература

1. Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang. Three-dimensional Dirac semi-metal and quantum transport in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // Phys. Rev. B 88, (2013)125427.
2. S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Buchner, R.J. Cava. Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal // Phys. Rev. Lett. 113, (2014) 027603.
3. E. K. Arushanov, II-V Compounds and Alloys, Prog. Crystal Growth and Charact. 1992, Vol. 25, pp. 131-201.
4. Hong Lu, Xiao Zhang and Shuang Jia, Topological Phase Transition in Single Crystals of  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{As}_2$ , arXiv:1507.07169v1 [cond-mat.mtrl-sci] 26 Jul 2015, p.p.1-14.
5. J. Cisowski, Semimagnetic Semiconductors Based on II-V Compounds, Phys. Stat. Sol. (b) 200, 311 (1997).
6. M. J. Aubin, L. G. Caron, and J.-P. Jay-Gerin, Band structure of cadmium arsenide at room temperature, Phys. Rev B. 15, (1977) p.p.3872-3878.
7. R. J. Wagner, E. D. Palik, and E. M. Swiggard, in "Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors" // D.L. Carter and R.T. Bate, eds.), p.471. Pergamon, New York, 1971.
8. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Арсланов Р.К., Маренкин С.Ф. Влияние гидростатического сжатия на транспортные свойства монокристаллического диарсенида кадмия // Неорган. материалы. 2001. Т.37. № 4. С.405-408.

УДК 621.315.592

## СТРУКТУРНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИИ АМОРФНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК Баринов А.Д.<sup>1</sup>, Попов А.И.<sup>1</sup>, Пресняков М.Ю.<sup>2</sup>, Шупегин М.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

*Исследовано влияние технологического режима и введения металлов на электропроводность кремний-углеродных плёнок. Показано, что структурная модификация плёнок при изменении напряжения смещения подложкодержателя и давления аргона в вакуумной камере приводит к контролируемому изменению проводимости на 7 порядков величины от  $2 \cdot 10^{-13}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Химическая модификация плёнок такими металлами, как тантал, гафний и молибден (до 23 – 33 ат. %), позволяет варьировать электропроводность на 9 порядков величины от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .*

**Введение.** В начале 60-х годов прошлого века началась история плёнок аморфного углерода. В настоящий момент область их применения достаточно широка: оптоэлектроника, системы записи и хранения информации, микро- и наноэлектромеханические системы, авиа- и автомобилестроение, медицина и пр. Отдельно стоит выделить плёнки аморфного алмазоподобного углерода (англ. diamond-like carbon, или DLC), свойства которых близки к свойствам алмаза, что означает высокую твёрдость покрытия, низкий коэффициент трения, широкую запрещённую зону, высокий коэффициент пропускания оптического и инфракрасного излучения.

Однако, несмотря на столь замечательные свойства материала, он не лишён недостатков: высокое значение твёрдости и модуля упругости означает и высокие внутренние механические напряжения, что приводит к ухудшению адгезии плёнки к различным поверхностям, а также ограничивает максимальную толщину плёнки до 2 мкм. Вторым недостатком плёнок является явление графитизации, что означает рост  $\text{sp}^2$ -гибридизированных связей углерода при нагреве плёнок с последующим образованием наночастиц графита размером порядка 1 – 2 нм. Данный процесс начинает интенсивно развиваться при нагреве от 200 °С и приводит к ухудшению свойств покрытия. Третьим недостатком считается ограниченная возможность введения в плёнки алмазоподобного углерода металла, так как с увеличением содержания металла изначально аморфная углеродная матрица начинает кристаллизоваться и разрушается.

С целью уменьшения этих недостатков в плёнки аморфного углерода вводят различные металлы и неметаллы. В нашей работе используются аморфные кремний-углеродные плёнки, в которые входят углерод, кислород, водород и кремний. Благодаря наличию кремния и кислорода уменьшаются внутренние механические напряжения, что, конечно, приводит к

некоторому снижению твёрдости покрытия по сравнению с плёнками алмазоподобного углерода, однако, позволяет увеличить адгезию к различным поверхностям благодаря шарнирным связям кремния  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  и максимальную температуру, до которой плёнка остаётся стабильной, до 300 °С.

Известно, что управление свойствами аморфных материалов является нетривиальной задачей (в отличие от кристаллических полупроводников, свойства которых, в частности электропроводность, чувствительны к малому количеству вводимой примеси, так что достаточно сотых долей атомных процентов для обеспечения изменения свойств). Для некристаллических полупроводников используются методы модификации: структурной, при которой происходит изменение структурного или фазового состава материала без изменения химического состава; и химической, при которой происходит изменение химического состава материала.

В данном докладе обсуждаются результаты структурной модификации аморфных кремний-углеродных плёнок, которая проводилась путём изменения параметров процесса их синтеза (варьировалось напряжение смещения подложкодержателя, а также давление аргона в вакуумной камере); и химической модификации, которая осуществлялась введением в плёнку различных металлов (тантала, молибдена, гафния, вольфрама) с содержанием до 30 ат. %.

**Изготовление образцов и методика эксперимента.** Кремний-углеродные плёнки получали на ситалловых подложках методом плазмохимического разложения полифенилметилсилоксана (ПФМС), химическая формула которого  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Плёнки с металлом синтезируются при одновременном магнетронном распылении металла [1] (рисунок 1). Вакуумная часть установки для получения плёнок состоит из камеры, диффузионного и форвакуумного насосов. В качестве рабочей жидкости диффузионного насоса используется ПФМС. Эта особенность – совпадение состава паров диффузионного насоса с составом плазмообразующего вещества – позволяет не использовать азотные ловушки. Второй особенностью этой технологии является способ введения плазмообразующего вещества в камеру. ПФМС подаётся в камеру через механический игольчатый натекаль. Детально с процессом изготовления можно ознакомиться в работе [1] и в нашем прошлом докладе [2].

Образцы для исследования посредством просвечивающей электронной микроскопии представляли собой поперечные срезы (мембраны) толщиной от 10 до 20 нм, изготовленные путём травления с помощью фокусированного ионного пучка в растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 600i (FEI, США). Электронно-микроскопическое исследование структуры плёнок выполняли на аналитическом комплексе на базе просвечивающего электронного микроскопа Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, США). Химический состав плёнок проводили при помощи растрового электронного

микроскопа VEGA II SBU (Tescan, Чехия) с приставкой для проведения рентгеноспектрального анализа Inca x-Act (Oxford, Великобритания).

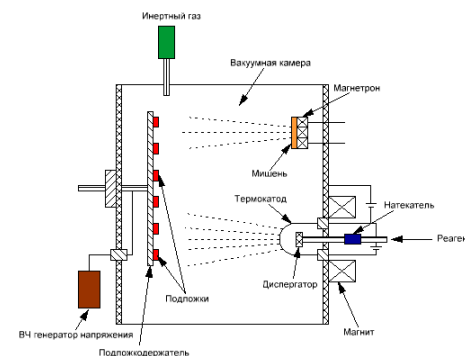


Рис. 1 – Установка для получения кремний-углеродных плёнок на базе УВН-75П-1

Исследование морфологии поверхности обеспечивалось при помощи атомно-силового микроскопа NteGRA Prima (ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Измерение механических свойств (нанотвёрдости и модуля упругости) осуществлялось при помощи нанотвердомера NHT2-TTX (CSM Instruments, Швейцария) с индентором Берковича.

Для исследования электрических свойств использовались планарная конструкция образцов с электродами из нержавеющей стали. Исследования проводились на многофункциональной автоматизированной системе для измерения электрофизических параметров полупроводников ASEC-03E (ИРЭ РАН, Россия). Измерение проводимости проводилось в диапазоне температур от 300 до 520 К.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение. Структурная модификация.** Немодифицированные плёнки, получаемые при напряжении смещения подложкодержателя минус 200 В, имеют очень гладкую поверхность, которая характеризуется величинами шероховатости порядка 0,6 нм и волнистости порядка 0,9 нм (рисунок 2). Для характеристики морфологии поверхности в данном докладе будет использоваться волнистость, так как термин «шероховатость» для нанодиапазона не имеет строгого определения. С точки зрения электрических свойств плёнки при комнатной температуре являются диэлектриками с удельной проводимостью порядка  $1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  с прыжковой проводимостью в хвостах зон, о чём свидетельствует частотная зависимость динамической проводимости, которая имеет степенную зависимость от частоты  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$  с показателем степени  $s = 0,88$  (рисунок 3), характерным именно для этого механизма [3]. Кремний-углеродные плёнки находятся в аморфном состоянии [4].

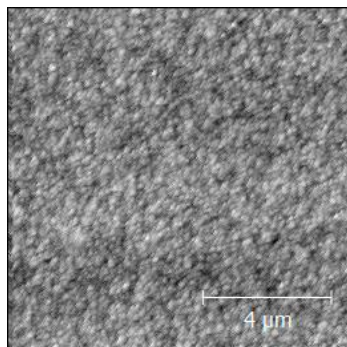


Рис. 2 – Типичное изображение морфологии поверхности кремний-углеродной плёнки

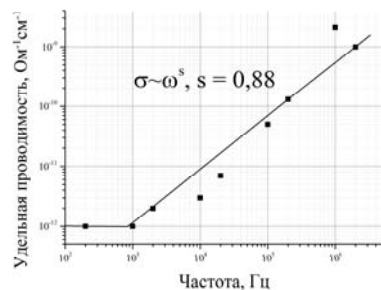


Рис. 3 – Динамическая проводимость

Величина напряжения смещения подложкодержателя определяет энергию осаждаемых частиц ПФМС. В связи с этим предполагается, что осаждение частиц с большей энергией приведёт к тому, что на подложке они будут обладать большей подвижностью, что позволит им занять более выгодные энергетические положения. Тем самым обеспечивается рост плёнки с более плотно упакованной структурой и меньшим числом локализованных состояний в запрещённой зоне. Подтверждением этого предположения служат исследования морфологии плёнок (рисунок 4) и температурной зависимости электропроводности в диапазоне температур от 300 до 520 K (рисунок 5). Так при увеличении напряжения смещения подложкодержателя от минус 100 до минус 1000 В происходит монотонное уменьшение волнистости плёнок от 0,9 до 0,3 нм. Также при увеличении напряжения смещения происходит возрастание нанотвёрдости плёнок и их модуля упругости. Так при напряжении минус 200 В эти параметры составляют 22 ГПа и 135 ГПа соответственно, а при напряжении минус 400 В происходит возрастание внутренних механических напряжений и нанотвёрдость и модуль упругости становятся равными 28 ГПа и 190 ГПа соответственно. Тем самым подтверждается предположение о росте плёнок с более плотной структурной упаковкой. При этом изменение напряжения смещения от минус 150 до минус 400 В приводит к уменьшению удельной проводимости плёнок на один порядок величины от  $3 \cdot 10^{-12}$  до  $2 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре и увеличению энергии активации проводимости в 1,5 раза от 0,54 до 0,84 эВ, что определяется изменением подсистемы дефектов.

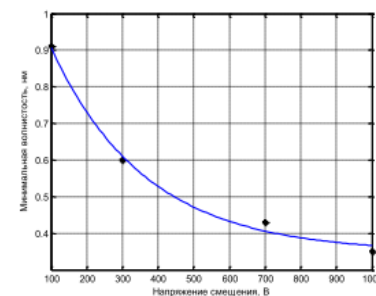


Рис. 4 – Зависимость волнистости кремний-углеродных плёнок от напряжения смещения

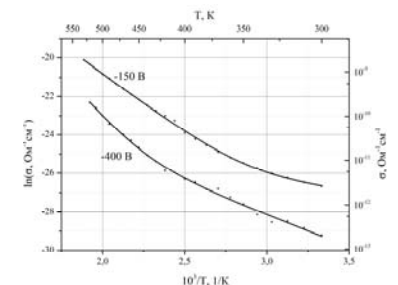


Рис. 5 – Температурная зависимость электропроводности кремний-углеродных плёнок при различных величинах напряжения смещения

Введение в камеру инертного газа (аргона) и варьирование величины его давления от 0 до  $7 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. при неизменном напряжении смещения подложкодержателя (минус 200 В) привело к обратным, по сравнению с изложенными выше, изменениям в свойствах плёнок. Наличие инертного газа в процессе напыления плёнок приводит к их бомбардировке ионами аргона, что вызывает синтез более «мягкой» структурной сетки. Волнистость при этом возрастает от 0,9 до 1,3 нм. Вместе с «мягкой» структурной сеткой бомбардировка приводит к образованию дополнительных локализованных состояний в кремний-углеродной плёнке, что сказывается на существенном росте электропроводности от  $3 \cdot 10^{-12}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре и уменьшении энергии активации проводимости в 2 раза от 0,54 до 0,24 эВ (рисунок 6).

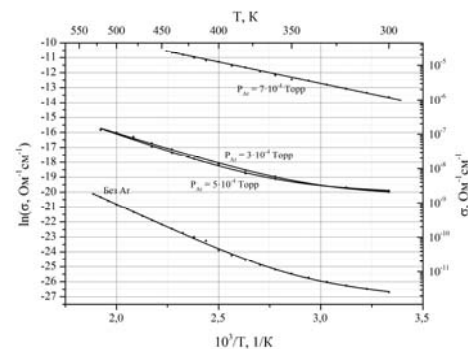


Рис. 6 – Температурная зависимость проводимости кремний-углеродных плёнок при различных давлениях аргона в вакуумной камере

Таким образом, установлено, что варьирование параметров техпроцесса приводит к контролируемому изменению электропроводности кремний-углеродных плёнок на 7 порядков величины от  $2 \cdot 10^{-13}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,

причём изменение давления аргона в камере более эффективно по сравнению с изменением напряжения смещения подложкодержателя.

**Химическая модификация.** Вводимые металлы (Ta, W, Mo, Hf) являются переходными карбидообразующими металлами. Введение в плёнку переходных металлов приводит к образованию нанокристаллической фазы различных размеров в зависимости от типа металла. Типичное изображение такой плёнки представлено на рисунке 7 на примере плёнок с молибденом и вольфрамом. Как видно из рисунка, размер нанокристаллической фазы для плёнки с молибденом составляет 2 – 2,5 нм, а для плёнок с вольфрамом эта величина мала и составляет порядка 1 нм.

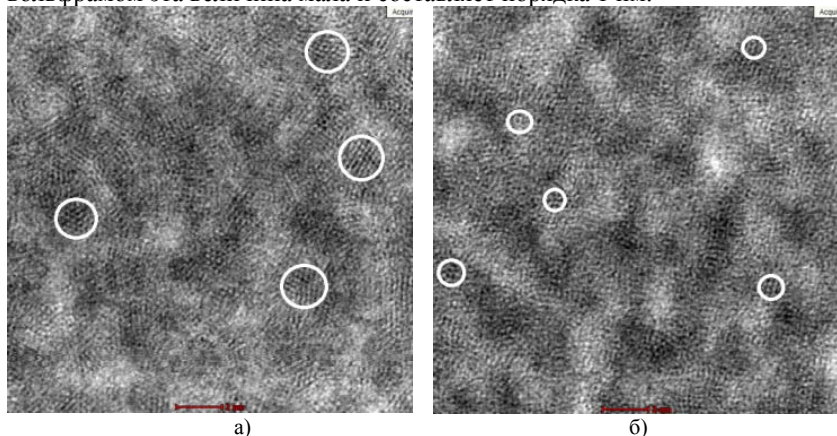


Рис. 7 – Электронно-микроскопическое изображение плёнки с металлом (содержание металла около 20 ат.%): а) с молибденом, б) с вольфрамом

В работе [5] проведен анализ концентрационных зависимостей механических свойств кремний-углеродных плёнок с молибденом и вольфрамом, на основе которого установлено, что образование карбидной фазы в пленках осуществляется путем изъятия углерода из кремний-углеродной матрицы.

Учитывая тот факт, что карбиды переходных металлов являются металлоподобными, то есть их проводимость не сильно отличается от проводимости соответствующих металлов, то получаемая структура плёнки является нанокомпозитом проводник—диэлектрик. Для таких систем характерны перколяционный характер проводимости, что и наблюдается на концентрационных зависимостях этой величины для плёнок, содержащих тантал, молибден, гафний и вольфрам (рисунок 8). Как видно из рисунка, изменение проводимости при введении металлов до 30 – 35 ат. % составляет 9 порядков величины от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Также стоит отметить, что кривая для плёнки с танталом резко отличается от кривых для плёнок с гафнием, молибденом и вольфрамом. Концентрационную зависимость для плёнок с танталом можно объяснить с позиции классической

теории перколяции: порог перколяции приходится на содержание металла 16 – 17 ат. %, что соответствует 32 – 34 ат. % проводящей фазы TaC. Пересчёт в объёмные проценты проводящей фазы даёт значение 33 – 35 об. %. Однако до порога перколяции происходит монотонное увеличение проводимости на 2 порядка. Связано это с тем, что при увеличении содержания металла в плёнке происходит увеличение количества наночастиц, что, с одной стороны, приводит к уменьшению расстояния между ними и возникновению туннельного тока, а с другой стороны, происходит обеднение углеродом матрицей, что увеличивает плотность локализованных состояний в ней и приводит к возрастанию прыжковой проводимости [2; 6].

Концентрационная зависимость проводимости для плёнок с молибденом и гафнием не может быть объяснена в рамках классической теории перколяции. На зависимостях присутствуют по два скачка проводимости: при 8 – 9 ат. % и 13 – 14 ат. % металла для плёнок с молибденом и 5 – 8 ат.% и 18 – 20 ат. % для плёнок с гафнием (рисунок 9).

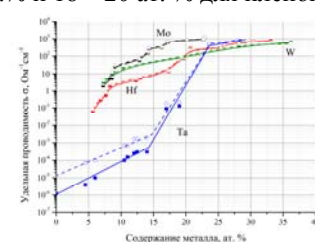


Рис. 8 – Концентрационная зависимость проводимости плёнок (сплошная кривая – при 300 К, штриховая – при 400 К)

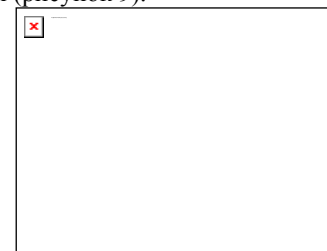


Рис. 9 – Концентрационная зависимость проводимости плёнок с молибденом и гафнием (стрелками отмечены скачки проводимости)

Такое поведение этих зависимостей может быть объяснено в рамках «лестничной» теории перколяции [7]. Согласно этой теории области после каждого скачка проводимости можно описать так же, как и в классической теории перколяции:

$$\sigma \propto (x - x_c)^t, \quad (1)$$

где  $x_c$  – значение порога перколяции в об. %,  $t$  – показатель степени, который для трёхмерной структуры равен 1,7, а для двумерной – 1,4. Однако в «лестничной» теории величина  $t$  может существенно отличаться от указанных [7].

Аппроксимация зависимостей на рисунке 9 согласно выражению (1) позволяет рассчитать пороги перколяции равные 15,8 и 26 об. % для плёнок с молибденом и 13,6 и 34 об. % для плёнок с гафнием (рисунок 10). Интересно отметить, что положение второго скачка у плёнки с гафнием (34 об. %) близко к теоретическому значению положения скачка для кубической решётки в задаче узлов равному 32 об. %, а величина порога протекания второго скачка для плёнок с молибденом (26 об. %) практически



совпадает с величиной порога протекания для порошка со сферическими частицами равного диаметра (27 об. %).

Расчёт расстояний  $z$  между проводящими наночастицами, а также учёт работы выхода электрона  $\phi$  для карбидов металлов показали, что разница в 5 порядков величины между электропроводностью плёнок с танталом до скачка перколяции и плёнок с вольфрамом, молибденом и гафнием связано с эффектом туннелирования между проводящими наночастицами и определяется влиянием этих обоих факторов, то есть выражением  $z \cdot \sqrt{\phi}$ .

Таким образом, введение в кремний-углеродную плёнку переходным металлом с содержанием металла до 30 – 35 ат.% позволило контролируемо менять электропроводность пленок на 9 порядков величины от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

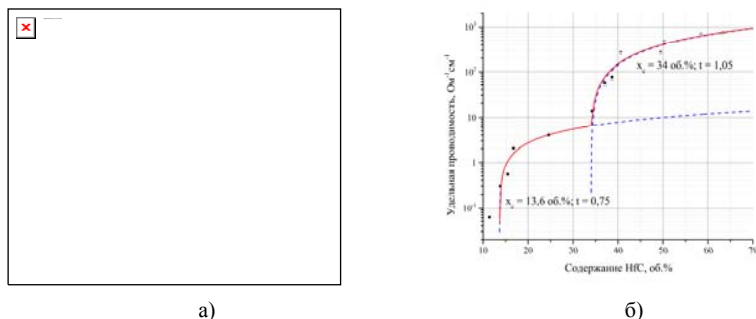


Рис. 10 – Концентрационная зависимость проводимости плёнки с молибденом (а) и гафнием (б) при 300 К: синие штриховые линии – разложение областей между скачками проводимости в рамках теории протекания, красная сплошная линия – суммарная кривая

**Закключение.** Таким образом, показана эффективность методов структурной и химической модификации для управления свойствами, аморфных амлазоподобных кремний-углеродных плёнок. Так, изменения параметров техпроцесса синтеза плёнок приводят к контролируемому изменению электропроводности на 7 порядков величины от  $2 \cdot 10^{-13}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Введением металла в кремний-углеродную плёнку можно добиться изменения электропроводности от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , т.е. на 9 порядков величины. Характер концентрационной зависимости похож на перколяционную кривую, но имеет более сложную форму, которая может быть описана в рамках теории «множественной лестничной» перколяции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-07-00147.

## Литература

1. Пархоменко, Ю.В. Технология получения, структура и свойства металлсодержащих нанокомпозитов с кремний-углеродной матрицей / Ю.В. Пархоменко [и др.] // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2005. – № 3. – С. 12-16.
2. Баринов, А.Д. Механизм токопереноса в металлсодержащих кремний-углеродных плёнках / А.Д. Баринов [и др.] // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции. – 2016. – С. 72-76.
3. Попов, А.И. Физика и технология неупорядоченных полупроводников : учеб. пособие для вузов / А.И. Попов. – М. : МЭИ, 2008. – 272 с., ил.
4. Попов, А.И. Влияние термообработок на структуру кремний-углеродных нанокомпозитов / А.И. Попов, М.Ю. Пресняков, М.Л. Шупегин // Вестн. Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2012. – Вып. 4. – Ч. 2. – С. 56-59.
5. Баринов, А.Д. Зависимость свойств металлсодержащих кремний-углеродных нанокомпозитов от концентрации металла / А.Д. Баринов, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 7.
6. Баринов, А.Д. Влияние нанокристаллической фазы на электропроводность аморфных танталсодержащих кремний-углеродных плёнок / А.Д. Баринов [и др.] // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 9. – С. 1016-1021.
7. Balberg, I. The percolation staircase model and its manifestation in composite materials / I. Balberg [et al.] // The European Physical Journal B. – 2013. – V. 86. – N. 10. – P. 1-17.

THE STRUCTURAL AND CHEMICAL MODIFICATIONS OF AMORPHOUS DIAMOND-LIKE SILICON-CARBON FILMS  
Barinov A.D.<sup>1</sup>, Popov A.I.<sup>1</sup>, Presniakov M.Yu.<sup>2</sup>, Shupegin M.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research University MPEI, Moscow

<sup>2</sup>National Research Center Kurchatov Institute, Moscow

*The influence of technological regimes and metal additions on the electrical conductivity of silicon-carbon films has been studied. It was shown that structure modification of films by varying of bias voltage on subtract holder and argon pressure in work chamber results in controlled changing of conductivity on 7 orders of magnitude from  $2 \cdot 10^{-13}$  to  $1 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ . The chemical modification of films by such metals as tantalum, hafnium, molybdenum and tungsten (up to 23.33 at.%) allow vary conductivity on 9 orders of magnitude from  $1 \cdot 10^{-6}$  to  $1 \cdot 10^3 \text{ S/sm}$ .*



РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ  
СТРУКТУРЫ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВМеликова С.З., Агаев Т.Н.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку

Оксидные и силикатные материалы широко применяются в качестве конструкционных материалов твердотельной микроэлектроники, электро-технического оборудования аэрокосмических, плазменных и ядерных установок. Воздействие радиации на эти материалы приводит к образованию структурных дефектов, являющихся центрами локализации неравновесных носителей зарядов и влияющих на электрофизические характеристики [1-3]. Наиболее интересным представляет собой исследование влияния малых доз  $\gamma$ -радиации на поверхностную структуру боросиликатов. В данной работе представлены результаты Фурье-ИК-спектроскопических и оптических исследований исходных и облученных боросиликатов.

Образцы боросиликатов синтезировались в кварцевых тиглях в твердофазным спеканием спрессованных таблеток смеси мелкодисперсных (~50 мкм) порошков борного ангидрида  $B_2O_3$  марки «осч», обогащенных изотопом  $^{11}B$  (99,3%), и кремнезема чистотой 99,99%. Содержание  $B_2O_3$  варьировалось от 0,5 до 10 масс.%. Фурье-ИК-спектры снимались в спектрометре Varian 640FT-IR в диапазоне 4000-400  $cm^{-1}$ . УФ-спектры получены на спектрофотометре Cary 50 Scan (Varian) в диапазоне длин волн  $\lambda=200-800$  нм. Образцы снимались в виде тонких пленок толщиной  $d=200-500$  нм. Образцы боросиликата облучали на изотопном источнике  $^{60}Co$ . Поглощенная доза  $D_\gamma$  составляла 10-600 кГр.

В работе исследованы ИК-спектры исходных и облученных боросиликатов в области 2000-650  $cm^{-1}$ . В экспериментах были использованы порошкообразные образцы с содержанием  $B_2O_3$  равным 0,5-10 масс.%, для сравнения наряду с облученными образцами были исследованы также образцы подвергнутые термообработке при 1200°C.

В спектрах боросиликатов наблюдается сильная широкая полоса при 1095  $cm^{-1}$ , относящаяся к антисимметричным колебаниям связи Si-O. Плечо на контуре этой полосы по многочисленным данным относят концевым атомам бора в силоксановой цепи. Полосу при 800  $cm^{-1}$  следует отнести к симметричным валентным колебаниям Si-O-Si. Имеется, сильная полоса при 1640  $cm^{-1}$ , связанная с деформационными колебаниями ОН-группы, молекулярносвязанной воды.

После облучения в спектре боросиликата наблюдаются следующие изменения: поглощение концевых атомов бора при 980  $cm^{-1}$  уменьшается, а оптические плотности при 800 и 1640  $cm^{-1}$  растут. Такое поведение полос

можно объяснить поверхностным смыканием концевых атомов бора в  $\gamma$ -облученных образцах с силоксановыми группировками.

В спектре образцов, подвергнутых термической обработке поглощение концевых атомов бора практически исчезает и наблюдается узкая интенсивная полоса силикатной цепи при 800  $cm^{-1}$ . Имеет место, также, сужение полоса SiO при 1095  $cm^{-1}$ , что можно объяснить увеличением доли кристаллической фазы в этих образцах.

Наблюдаемая модификация поверхности боросиликатных материалов может оказывать существенное влияние на приповерхностные электрофизические процессы.

Как показали УФ-исследования, облучение  $\gamma$ -квантами  $D_\gamma=10-50$  кГр боросиликатов не приводит к существенным изменениям в их спектрах поглощения. Основное слабое изменение в спектрах образцов боросиликата с концентрацией 1,5 мас.% наблюдается при значений поглощенной дозы  $10 \leq D_\gamma \leq 30$  кГр, так как происходит незначительное смещение края поглощения  $\Delta\lambda \approx 20$  нм. Обнаруженное смещение, по-видимому, связано с переизменением координации бора от тетрагонального на тригональное состояние. При сравнительно высоких значениях поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения  $D_\gamma=50-600$  кГр оптические спектры этих образцов не изменяются, что указывает на радиационную стойкость синтезированных нами боросиликатов. Полученные результаты оптических исследований хорошо согласуются с ИК- и РТЛ-данными.

## Литература

1. El-Batal H., Ashour Ahmed H. Effect of gamma irradiation on the electrical conductivity of ternary borate glasses // Mater.Chem.Phys., 2003, No.3, p. 677-686
2. Kowal T., Krajezyk I., Macalik Bet al. Some effects on  $\gamma$ -irradiation in sodalite silicate glasses // Nucl.Instrum.Meth.Phys.res., 2000, v.7, p.490-494
3. Melikova S.Z., Garibov A.A., Gadzhieva N.N., Nadzhafov A.I. Peculiarities of radiothermoluminescence of gamma-irradiated borosilicates // Surface engineering and applied electrochemistry, 2013, v.49, No.4, p.326-330.

RADIATION MODIFICATION OF THE SURFACE STRUCTURE OF  
BOROSILICATE MATERIALSMelikova S.Z., Agayev T.N.

Institute of Radiation Problems of NAS Azerbaijan, Baku city

*In this work we study the structure of initial and irradiated borosilicates by IR and optical spectroscopy. At 1,5 wt.% borosilicate low dose irradiation ( $D_\gamma=0,5-30$  kGy) leads to transition of boron atoms from tetrahedral position to trigonal ones.*

# РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СМЕСИ $n\text{-ZrO}_2\text{-}n\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+H}_2\text{O}$

Агаев Т.Н., Меликова С.З.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку  
agayevteymur@rambler.ru

Наноразмерные оксидные соединения алюминия и циркония, находят широкое применение в качестве активных компонентов и эффективного носителя катализаторов различных процессов, в том числе в радиационно-каталитических процессах получения водорода из воды.

С другой стороны, диоксиды циркония и алюминия являются технологически важными материалами в области изготовления керамики, искусственных драгоценных камней, твердых электролитов, детекторов излучений и материалов для космических и ядерных технологий. В последнее время установлено, что уменьшение размеров частиц до наномасштабов, приводит к значительному изменению физических свойств. Сведения о влиянии второго компонента на поверхностно физико-химические и радиационно-каталитические свойства бинарной системы  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  - ограничены. Поэтому с целью выявления, влияние взаимодействия между компонентами на радиационно-каталитические свойства, исследована кинетика процессов получения водорода при гетерогенном радиолизе воды в зависимости от соотношений компонентов в системе  $n\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}n\text{-ZrO}_2$ . Такое исследование актуально в плане создания научных основ, подбора катализаторов для процессов преобразования ядерной энергии с помощью универсального энергоносителя - водорода.

Кинетические кривые накопления молекулярного водорода в присутствии смесей  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  при различных соотношениях компонентов и чистого  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приведены на рис. 1 и 2.

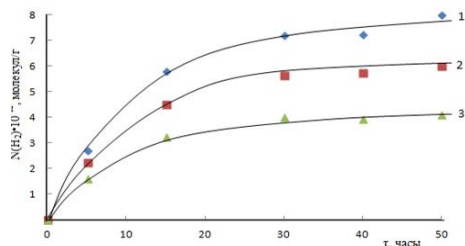


Рис. 1. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном разложении воды в присутствии смеси  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  при  $T=300\text{ K}$ ,  $D=0,22\text{ Гр/сек}$ : 1 - 85.3% $n\text{-ZrO}_2$ +14.7%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 71.33%  $n\text{-ZrO}_2$ +28.67%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - 45.25%  $n\text{-ZrO}_2$ +54.74%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$

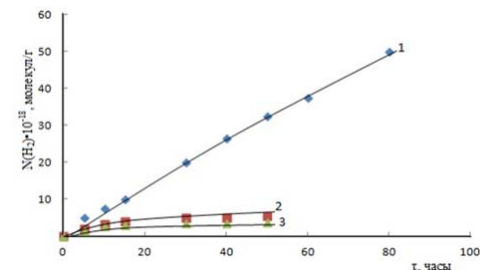


Рис. 2. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе жидкой воды в присутствии  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и смеси  $n\text{-ZrO}_2\text{-}n\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $T=300\text{ K}$ ,  $D=0.22\text{ Гр/сек}$ : 1 - чистый  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $D=0.30\text{ Гр/сек}$ ; 10.58%  $n\text{-ZrO}_2$ +89.42% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $D=0.20\text{ Гр/сек}$ ; 21.64%  $n\text{-ZrO}_2$ +78.36%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $D=0.20\text{ Гр/сек}$

На основе полученных результатов построены зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе жидкой воды в присутствии системы  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  от состава их смеси (рис.3, кр. 1).

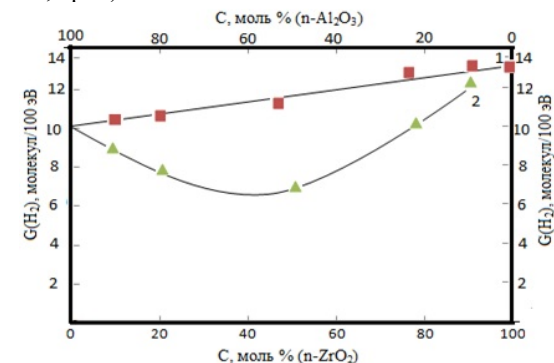


Рис. 3. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе жидкой воды в присутствии системы  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  при  $T=300\text{ K}$ ,  $m_{\text{кат}}=0.2\text{ г}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}=0.5\text{ г}$ : 1 - аддитивные суммарные выходы; 2 - экспериментально наблюдаемые выходы

Сравнения значений выхода молекулярного водорода в присутствии индивидуальных образцов  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $n\text{-ZrO}_2$  показывают, что  $n\text{-ZrO}_2$  обладает относительно высокой радиационно-каталитической активностью. Аддитивное суммирование значений радиационно-химического выхода водорода с учетом доли отдельных компонентов определяется по формуле:

$$\Sigma G_{\text{ад.}} = x_1 G_1 + x_2 G_2$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $G_1$  и  $G_2$  - доля каждого компонента в смеси (%) и значение радиационно-химического выхода (молекул/100 эВ) при радиолизе чистого компонента соответственно и таким образом получим линейную зависимость от содержания компонентов в смеси  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$  (рис. 3., кр. 1). Экспериментально наблюдаемая зависимость  $G(\text{H}_2)$  (рис.3.,кр.2) уменьшается от содержания компонентов и проходит через минимум при соотношении  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $n\text{-ZrO}_2=1:1$ .

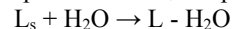
Как видно из рис. 3, кр. 2, при добавлении к  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$   $n\text{-ZrO}_2$ , происходит линейное снижение выхода молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в их присутствии. Уменьшение выхода с добавлением к  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$   $n\text{-ZrO}_2$  свидетельствует о том, что существуют взаимодействия между компонентами  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $n\text{-ZrO}_2$  в результате которого уменьшается радиационно-каталитическая активность систем  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $n\text{-ZrO}_2$ .

С другой стороны, взаимодействие между компонентами приводит к увеличению размеров частиц, что может обуславливать уменьшение количества носителей зарядов и возбуждений достигающие на поверхности систем.

Сравнения наблюдаемых выходов молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе воды в присутствии наноразмерных и объемных образцов оксидных соединений показывают, что переход от объемных образцов к наноструктурам вызывают увеличение выхода молекулярного водорода. Наблюдаемые относительно высокие выходы молекулярного водорода связаны с особенностями наноразмерных систем, их поверхностных состояний, процессов переноса энергии и поверхностно химических процессов.

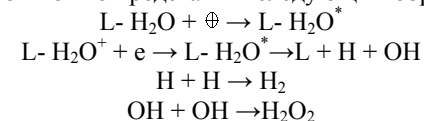
С учетом этих факторов, определены значения длины свободного пробега электронов в объемных формах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при энергии электронов  $E_r \leq 10$  эВ,  $L_{ev}=10^2$  нм, а при  $E=10^3$  эВ,  $L_{ev}=10$  нм. Поэтому при классических объемных формах образцов катализатора для радиационно-каталитических процессов, размеры пор обычно больше  $R \geq 10-100$  мкм. Поэтому основная часть носителей зарядов локализуются и рекомбинируются в объемных центрах и не достигают поверхности.

При подборе размеров частиц nano-оксидных систем для радиационно-каталитического разложения воды мы руководствовались принцип  $R \leq L_{ev}$ . В этих оксидных системах образованных под действием  $\gamma$ -излучений, неравновесные носители зарядов, могут выходить на поверхности и приповерхности объема nano-оксидов. Поверхности nano-оксидов характеризуются большими концентрациями дефектных состояний, особенно анионными вакансиями. Координационно-ненасыщенные катионы на поверхности создают акцепторные центры с различной силой, т.к концентрация акцепторных центров в nano-ZrO<sub>2</sub> больше, чем в nano- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Молекулы воды адсорбируются на поверхностно-акцепторных центрах:



где  $L_s$ - поверхностно акцепторные центры,  $(L - \text{H}_2\text{O})$  -поверхностно-адсорбированные комплексы. Передача энергии ионизирующих излучений по-

глощенных nano-оксидной фазой, происходит как в адсорбированном состоянии, так и в объеме между наночастицами. В первом случае, когда передача энергии происходит на поверхностно-адсорбированном состоянии, механизм процессов можно представить следующим образом:



Продукты разложения разделяются отдельными фрагментами поверхности, поэтому равноименные рекомбинации при радиационно-каталитических процессах затруднены. Если образования молекулярного водорода происходили бы по вышеуказанному уравнению, то соотношение между выходами молекулярного водорода и неравновесных носителей зарядов удовлетворяли бы соотношению:

$$G(\text{H}_2) = 1/2 G_0(\text{н.н})$$

где  $G(\text{H}_2)$ —радиационно-химический выход молекулярного водорода,  $G_0(\text{н.н})$  – начальный выход неравновесных носителей зарядов. Радиационно-химические выходы неравновесных носителей зарядов на 100 эВ поглощенной энергии, можно определить по значению  $E_n$  и  $W_r$ , соотношением:

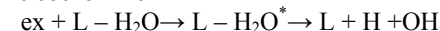
$$G_0(\text{н.н}) = W_r 10^2 / E_n$$

которые равны для  $n\text{-ZrO}_2$  и  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  9.22; 8.06 пары/100 эВ соответственно.

Для объяснения экспериментальных результатов надо учесть вклад возбужденных состояний nanoоксидных диэлектриков образовавшихся под действием  $\gamma$ -квантов:

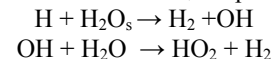


где  $ex$  - экситонные состояние



Экситонные состояния могут вступать непосредственно во взаимодействие с адсорбированными молекулами воды или же они могут распадаться на электронно– дырочные пары при дефектных состояниях.

Энергия неравновесных носителей зарядов и экситонов в оксидных диэлектриках с наноразмерами обычно преобладают с диссоциативной энергией воды и поэтому промежуточные продукты обладают достаточной энергией для введения нового этапа цепи разложения воды по:



В результате этих процессов выходы молекулярного водорода могут увеличиваться в 2-3 раза.

Кроме вышеуказанных процессов, при воздействии гаммы – квантов на nano – оксидные системы контактирующий объем между наночастицами может эмитировать большое количество вторично электронных излучений, которые ведут процесс радиолиза воды в наноразмерных объемах, где продукты разложения могут быть разделены контактирующими

поверхностными состояниями. Эти нано-объемы можно представить нано-плазменно-каталитическими реакторами.

Таким образом при радиационно-каталитических процессах разложения воды, благодаря эффективному преобразованию переноса энергии, наличия сильных акцепторных центров поверхности и межчастиц наноразмерных пространств для реализации радиационных процессов с участием вторичных электронных излучений от нанокатализаторов, могут достигать высоких выходов молекулярного водорода.

#### RADIATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF HYDROGEN PRODUCTION FROM SYSTEMS $N\text{-ZrO}_2 + N\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Agayev T. N., Melikova S.Z.

Institute of Radiation Problems of Azerbaijan NAS

*Influence of interaction between  $n\text{-ZrO}_2$  and  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  on their radiation and catalytic activities in the process of hydrogen production from water is investigated. It is established that as a result of interaction between  $n\text{-ZrO}_2$  and  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  the new phase  $n\text{-ZrO}_2\text{-}n\text{-Al}_2\text{O}_3$  is formed that leads to reduction of radiation and catalytic activity in comparison with separate components and the additive sum of their activities. Regularities of dependences of radiation and catalytic activity from the maintenance of components of the  $n\text{-ZrO}_2$  -  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  system are received in the process of hydrogen production. Mechanisms of processes of energy transfer and transmission in the studied nano dimensional systems are offered.*

УДК

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Курбонов Н.Б.<sup>1</sup>, Курбонов Ч.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Таджикский национальный университет, Душанбе

<sup>2</sup>Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

*Для регулирования физических свойств полимеров и металлов применяют наноалмазы, получаемые методом детонационного синтеза. Из продукта синтеза алмазной шихты с помощью соответствующей технологии переработки получают чистые бесцветные детонационные наноалмазы (НА) почти глобулярной формы с размером частиц в интервале 5-20 нм и более. Использование высокодисперсных порошков алмаза в качестве наполнителя открывает широкие возможности по налаживанию производства нового поколения композитных материалов с требуемыми свойствами.*

**Ключевые слова:** наноалмаз, полимер, металл, физические свойства, концентрация, структура, рентгенография.

В работе приведены результаты исследований по изучению влияния НА на эксплуатационные свойства полимеров. В качестве объектов исследования нами были выбраны мелкозернистые, высокодисперсные бесцветные порошки и взвеси (гели) НА фирмы Амандо (Япония) и полимеры ПЭНП, ПММА, ПС и ПВХ [1]. Наноалмазсодержащие пленочные образцы получали из смеси растворов полимеров и НА в бромбензоле (БрБ), а также из расплава механических смесей порошков полимеров с НА в следующем порядке. Сначала определенная навеска наноалмаза засыпалась в сосуд с БрБ, после чего сосуд с содержимым подвергался 10 минутной обработке ультразвуком с частотой 250кГц для получения гомогенной эмульсии. Затем заранее приготовленный раствор полимера в том же растворителе смешивали с готовой эмульсией и далее общую смесь выдерживали определенное время до получения конечной гомогенной смеси растворов с равномерным распределением частиц НА. Далее, согласно методике, описанной в [2], формовали наноалмазсодержащие пленки. Концентрацию НА в образцах меняли в интервале  $C = 0,1\text{-}10$  масс (%). Согласно [3] путем термобароспекания (из расплава) также получали полимерные пленки с НА. Деформационные свойства пленок изучали на разрывной машине РМ-1 со скоростью деформации  $0,01\text{ с}^{-1}$ , тепловые свойства исследовали на термоанализаторе фирмы Netzsch DSC F 204 при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин структуру образцов исследовали на дифрактометрах ДРОН-2 и КРМ-1 с применением медного излучения, фильтрованного никелем.

Вначале были изучены структуры мелкозернистых порошков, пудры и взвеси (геля) НА методами рентгенографии на больших (БР) и малых

(МР) углах рассеяния. Было установлено, что на БР всех образцов наблюдаются широкое аморфное гало с максимумом в угле  $2\theta = 18^\circ$  и характеристические рефлексы НА 111, 220, 222 на углах  $2\theta = 44,2^\circ, 75,4^\circ$  и  $92^\circ$ , соответственно, (рис. 1), средний размер кристаллитов составил  $4,5 \pm 5$  нм. На МР этих же образцов наблюдается сильное диффузное рассеяние. Обработка результатов МР по методике Гинье [4] (рис.2), позволила оценить размеры рассеивающих частиц и они составили 1,6 нм и  $4,0 \pm 0,5$  нм. Последний размер совпадает с данными БР. Следовательно, НА представляют собой конгломерат рассеивающих частиц, состоящих из кристаллических единичных блоков и их совокупностей.

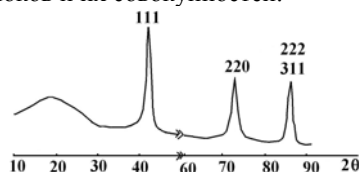


Рис. 1. Большеугловая рентгенограмма порошка наноалмаза

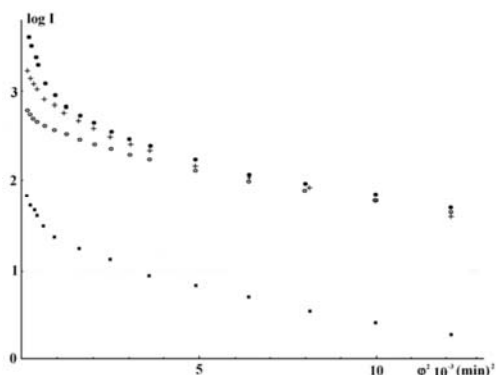


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы наноалмазов в координатах Гинье. • - гель; ○ - высушенный гель; + - зернистый наноалмаз; □ - наноалмазная пудра

Из рисунков видно, что кривые  $\sigma(\epsilon)$  для обоих типов образцов одинаковы. С ростом концентрации НА в интервале  $C = 0,1-3$  масс.% происходит улучшение и/или сохранение механических показателей прочности и деформируемости, а при концентрациях  $C > 3\%$  наблюдается некоторое снижение прочности, деформируемости и предела текучести образцов. Существенным моментом является то, что при использованных максимальных концентрациях НА образцы не теряют ресурс прочности и эластичности, как это наблюдалось в случае фуллеренсодержащих полимеров [5].

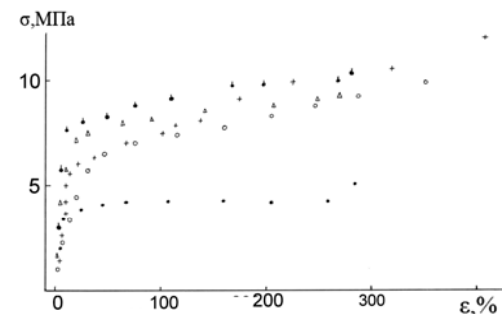


Рис. 3. Деформационные кривые ПЭНП+НА, полученные из расплава. + - исх.,  $C = 0$ ; ○ - 1; Δ - 3; + - 5; ● - 10% масс. НА

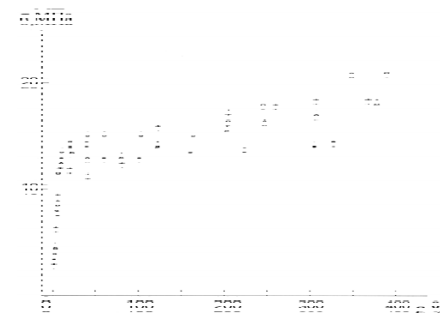


Рис. 4. Деформационные кривые ПЭНП+НА, полученные из раствора в БрБ. ● - исх.,  $C = 0$ ; ○ - 0,1; + - 0,5; Δ - 1% масс. НА

На рис.3 представлены деформационные кривые  $\sigma(\epsilon)$  системы ПЭНП+НА, полученных из расплава, а на рис.4 представлены те же кривые для ПЭНП+НА, полученных из раствора в БрБ.

Кроме того, наноалмазсодержащие полимеры оставались прозрачными, не изменялась температура плавления  $T_{пл} = 107^\circ\text{C}$  и кристаллизации  $T_{кр} = 92^\circ\text{C}$ . Исходный образец из ПЭНП характеризуется наличием сферолитной структуры с размером 15-20 мкм. На БР исходных и допированных НА образцов из ПЭНП наблюдаются характеристические рефлексы 010, 110 и 200, размеры кристаллитов составляют 5-6 нм и они не изменяются в композитах. На МР исходного образца наблюдается платообразное дискретное малоугловое рассеяние со средним значением большого периода 25 нм (рис. 5, кривая 1).

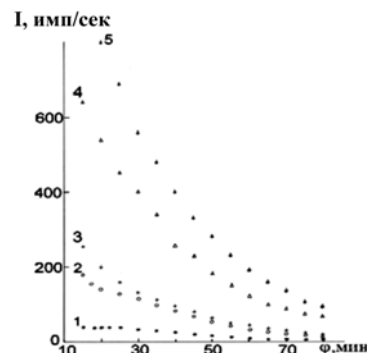


Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы ПЭНП+НА, полученные из расплава. 1 – исх., C = 0; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 10% масс. НА

С увеличением концентрации НА в интервале C=0,1-10 масс.% наблюдается постепенное возрастание интенсивности диффузного рассеяния, которая «поглощает» дискретное рассеяние (рис.5, кривые 2-5.) Подобное изменение интенсивности МР свидетельствует о том, что внедрение частиц НА в полимер сопровождается постепенным изменением и разрушением исходной структуры, возникновением большого количества микронеоднородностей типа пор, трещин и др. Рассеяние от них, в том числе и от самих частиц НА, обуславливает резкое возрастание интенсивности диффузного рассеяния на МР. Результаты оптических и рентгенографических наблюдений и их анализ показывают, что из-за соразмерности частиц НА и кристаллитов матрицы, малости размеров аморфных областей, повидимому, лишь незначительная часть НА может проникать в межлучевые области сферолитов, а большая их доля располагается в межсферолитных, сравнительно рыхлых и дефектных областях [6].

Частицы НА, играя роль инородных, слабо взаимодействующих со структурными элементами матрицы включений, позволяют им при растяжении легко деформироваться и перемещаться друг относительно друга. Аналогичная картина деформационных процессов с вкладом НА наблюдается не только в процессе перехода полимерного композита от неориентированного состояния в ориентированное, но и при доориентировании системы вплоть до ее разрыва. Поэтому величины разрывной деформации образцов, а следовательно, их эластичность остаются значительными. Забегая несколько вперед отметим, что интересными являются результаты исследований светостойкости и радиационной стойкости образцов ПЭНП+НА. Обнаружено, что с ростом концентрации НА эти технические показатели увеличиваются на 30-50% по сравнению с исходными образцами.

Практически аналогичная картина изменений в структуре, механических и тепловых свойствах аморфных полимеров ПММА и ПВС наблюдается с

ростом содержания НА в матрице. Как показали исследования, для аморфных полимеров, а также полимеров находящихся в аморфном состоянии, внедрение малых добавок НА сопровождается также либо сохранением механических свойств, либо повышением их свето- и радиационной стойкости.

### Литература

1. Зафари Умар, Номвар Курбон. Основы нанотехнологии. - Душанбе: Истеъдод, 2015. - 112 С.
2. Туйчиев Ш., Осава Е., Гинзбург Б.М., Мухамад А., Рашидов Д., Табаров С. Влияние детонационных наноалмазов на структуру и физические свойства полимеров // Материалы межд. конф. «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологических активных соединений». Душанбе, ТНУ, 2011. - С.12-16.
3. Туйчиев Ш., Гинзбург Б.М., Рашидов Д., Табаров С.Х., Мухамад А. Влияние малых добавок многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физические свойства полимеров // Докл. АН РТ, 2010. - Т. 53. - №8. - С.627-633.
4. Мухамад А., Акназарова Ш., Туйчиев Ш., Осава Е., Гинзбург Б.М., Рашидов Д., Табаров С. Влияние гамма-облучения на структуру и свойства фуллеренсодержащих полимеров // Материалы межд. конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологических активных соединений», посвященной 50-летию кафедры органической химии ТНУ. Душанбе, ТНУ, 2011. - С.16-23.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. - М.: ГИФМЛ, 1961. - 604 с.
6. Tuichiev Sh., Osawa E., Ginzburg B., Rashidov D., Tabarov S., Shariphov D., Aknazarova Sh. Investigation of the structure and physical properties of fullerenecontaining polymers // ACNS'2013, St. Petersburg, Russia. - PP.3-5.

### STUDY ON THE INFLUENCE NANODIAMONDS STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS

*For adjusting the physical properties of metals and polymers used nanodiamonds produced by detonation synthesis. Because the diamond-synthesis product via batch processing technologies are appropriate pure colorless detonation nanodiamonds (HA) almost globular form with a particle size in the range 5-20 nm and more. Using highly diamond powder as filler offers great opportunities to establish a new generation of production of composite materials with the required properties.*

**Key words:** nanodiamond, polymer, metal, physical properties, concentration, structure, radiography.



ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В  
ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЕ С  
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ПЕШЛЯ-ТЕЛЛЕРА

Бабаев М.М., Султанова Х.Б., Мустафаев Н.Б.

Институт физики НАН Азербайджана, Баку  
mirbababayev@yahoo.com

*Исследованы процессы релаксации электронов в полупроводниковой квантовой яме с модифицированным потенциалом Пешля-Теллера. С учетом экранирования потенциалов рассеяния носителями заряда рассчитаны частоты рассеяния электронов на ионах примеси, акустических и пьезоакустических фононах. Показано, что при рассеянии вырожденных электронов на акустических фононах зависимость частоты рассеяния от волнового числа  $v_{ak}(k)$  близка к линейной. Частота рассеяния вырожденных электронов на пьезоэлектрическом потенциале при сравнительно малых значениях  $k$  возрастает с ростом  $k$ , достигает максимума при  $k \approx 8 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ , а затем с ростом  $k$  слегка уменьшается. Частота рассеяния вырожденных электронов на ионах примеси не зависит от температуры, прямо пропорциональна поверхностной плотности электронов и уменьшается с ростом  $k$ . Экранирование влияет значительно на частоту рассеяния электронов и меняет вид ее зависимости от волнового числа.*

Вид ограничивающего потенциала играет важную роль в формировании свойств квантовой ямы. Точная форма ограничивающего потенциала неизвестна [1], и поэтому используются различные модели. Наиболее используемые – это прямоугольная [1] и параболическая [2] модели потенциала. Известно, что прямоугольная модель потенциала более соответствует узкой квантовой яме, а параболическая – сравнительно широкой квантовой яме. В настоящей работе в качестве ограничивающего потенциала используется модифицированный потенциал Пешля-Теллера [3,4], так как при правильном выборе параметров потенциал Пешля-Теллера может дать лучшее согласие с экспериментом. Нами рассчитаны частоты рассеяния электронов на ионах примеси, акустических и пьезоакустических фононах с учетом экранирования потенциалов рассеяния носителями заряда.

Если движение электронов ограничено в направлении оси  $z$ , то модифицированный потенциал Пешля-Теллера может быть записан в виде:

$$U(z) = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \lambda(\lambda+1) \tanh^2(\alpha z) \quad (1)$$

Здесь  $\lambda > 0$  и  $\alpha$  – параметры потенциала. В направлениях  $x$  и  $y$  движение электронов не ограничено, поэтому в квантовой яме, описываемой потенциалом (1), закон дисперсии электронов имеет вид:

$$\varepsilon(k_x, k_y) = E_{\lambda, N} + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m}, \quad (2)$$

$$E_{\lambda, N} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left[ \lambda(\lambda+1) - (\lambda - N)^2 \right]$$

где  $m$  – эффективная масса электронов,  $k_x$  и  $k_y$  – компоненты волнового вектора электронов в направлениях  $x$  и  $y$ , соответственно,  $N = 0, 1, 2, \dots$  – номер уровня ( $N \leq \lambda$ ).

Как показывает анализ экспериментов, проведенных на квантовых ямах, в большинстве случаев электроны заселяют только один квантовый уровень (наинизшее состояние с  $N = 0$ ) [5, 6]. Это означает, что в квантовой яме с потенциалом Пешля-Теллера средняя энергия электронов  $\bar{\varepsilon} < \frac{1}{2m} \hbar^2 \alpha^2$  (для вырожденного газа  $\bar{\varepsilon} \sim \zeta$ , для невырожденного газа  $\bar{\varepsilon} \sim k_0 T$ , где  $\zeta$  – химический потенциал электронного газа,  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура). При  $N = 0$  и  $\lambda = 1$  химический потенциал равен:

$$\zeta = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} + k_0 T \ln \left[ \exp \left( \frac{\pi \hbar^2 n}{m k_0 T} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Эффект экранирования потенциалов рассеяния можно учесть с помощью диэлектрической функции  $\epsilon(q)$ . В случае, когда  $N = 0$  и  $\lambda = 1$ ,

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{2me^2}{\hbar^2 \chi q} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{q}{\alpha} \right)^2 \Psi^{(1)} \left( -1 + \frac{q}{2\alpha} \right) - \frac{4 + \left( \frac{q}{\alpha} - 1 \right) \left( \frac{q}{\alpha} \right)^2}{\left( \frac{q}{\alpha} - 2 \right)^2} \right\} f_0 \left( \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right).$$

Здесь  $\Psi^{(1)}(z) = \frac{d}{dz} \ln \Gamma(z)$  – тригамма-функция, где  $\Gamma(z)$  – гамма-функция,  $f_0$  – равновесная функция распределения электронов,  $e$  – элементарный заряд,  $q = |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1|$  – модуль разности двумерных волновых векторов взаимодействующих электронов в плоскости  $xy$ .

При взаимодействии с длинноволновыми фононами ( $q < 2k$ ) для того, чтобы рассеяние было квазиупругим, энергия фононов ( $\hbar \omega_q = \hbar v_0 q$ , где  $v_0$  – скорость звука в кристалле) должна быть меньше средней энергии электронов ( $\hbar \omega_q \ll k_0 T$ ). В этом случае функция распределения фононов  $N_q \approx k_0 T / \hbar \omega_0$ . Частота релаксации электронов при рассеянии на деформационно-акустических фононах равна:

$$v_{\text{ак}} = \frac{4E_1^2 k_0 T \alpha m_1}{3\pi \rho \hbar^3 v_0^2} \int_0^1 \frac{t^2 dt}{\epsilon^2(k, t) \sqrt{1-t^2}}. \quad (4)$$

Здесь  $t = q/(2k)$  – безразмерная переменная интегрирования,  $E_1$  – константа деформационного потенциала,  $\rho$  – плотность кристалла.

Рассчитаем  $v_{\text{ак}}(k)$  для квантовой ямы AlGaAs/GaAs/AlGaAs, используя известные из литературы значения параметров:  $m = 0.067 m_0$ , где  $m_0$  – масса свободного электрона,  $\rho = 5.3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $v_0 = 5.14 \times 10^3 \text{ м/с}$ ,  $E_1 = 7.4 \text{ эВ}$  [7]. Положим, что  $L = 10^{-8} \text{ м}$  [5].

При  $z \rightarrow \infty$  значение модифицированного потенциала Пешля-Теллера приближается к постоянной величине. Полагая эту величину равной высоте квантовой ямы  $\Delta$ , можно оценить параметр потенциала  $\alpha$ :

$$\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \lambda(\lambda+1) \tanh^2(\infty) = \Delta$$

При  $\Delta = 0.1 \text{ эВ}$  и  $\lambda = 1$  получается, что  $\alpha = 3 \times 10^8 \text{ м}^{-1}$ . Это значение  $\alpha$  использовалось нами при численных расчетах. Зависимость  $v_{\text{ак}}(k)$  для вырожденного электронного газа, рассчитанная по формуле (4) при температуре  $T = 5 \text{ К}$ , показана на рис. 1 (кривая 1). Как видно, зависимость  $v_{\text{ак}}(k)$  близка по форме к линейной. Из (4) следует, что  $v_{\text{ак}} \sim T$ , поэтому форма зависимости  $v_{\text{ак}}(k)$  при всех температурах такая же, как на рис. 1.

В случае рассеяния на пьезо-акустических фоновых частотах релаксации электронов равна:

$$v_{\text{пз}} = \frac{2k_0 T m e^2 \beta^2}{\pi \alpha \rho \hbar^3 v_0^2} \int_0^1 \frac{t^2 dt}{\epsilon^2(k, t) \sqrt{1-t^2}} \int_0^\infty \frac{x^2}{x^2 + (\pi k t / \alpha)^2} \text{csch}^2 x dx. \quad (5)$$

Здесь  $\beta = (4\pi/\chi) \sqrt{0.8} e_{14}$ , где  $e_{14}$  – пьезомодуль кристалла,  $\chi$  – статическая диэлектрическая проницаемость. Когда экранирование не учитывается,  $v_{\text{пз}}$  монотонно уменьшается с ростом  $k$ . При учете экранирования  $v_{\text{пз}}$  сперва растет с  $k$  (при малых  $k$ ), достигает максимума при  $k \approx 8 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ , а затем с ростом  $k$  слегка уменьшается (кривая 2 на рис. 1). Как и  $v_{\text{ак}}$ , частота  $v_{\text{пз}}$  прямо пропорциональна температуре. Расчеты показывают, что  $v_{\text{пз}} > v_{\text{ак}}$  при  $k < 6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$  и  $v_{\text{пз}} < v_{\text{ак}}$  при  $k > 6 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$ . При расчете использовались значения  $\chi = 12,79$  и  $e_{14} = 0.16 \text{ Кл/м}^2$  [7].

При рассеянии на ионах примеси частота релаксации электронов равна:

$$v_i = \frac{4\pi Z^2 e^4 \alpha^2 m n_i}{\chi^2 \hbar^3 k^2} \int_0^1 \frac{dt}{\epsilon^2(k, t) \sqrt{1-t^2}} \left[ \int_0^\infty e^{-2kzt} (1 - \tanh^2 \alpha z) dz \right]^2, \quad (6)$$

где  $Ze$  и  $n_i$  – заряд и поверхностная плотность ионов, соответственно. Из выражения (6) следует, что для вырожденного электронного газа  $v_i$  не зависит от температуры, прямо пропорциональна поверхностной плотности ионов, и уменьшается с ростом  $k$  (кривая 3 на рис. 1). Отметим, что эта кривая соответствует сравнительно чистой квантовой яме, в которой плотность ионов примеси мала ( $n_i = 2 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$ ). В этом случае при  $T = 5 \text{ К}$  в области  $k \geq 9 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$  преобладает рассеяние электронов на фоновых. При высокой плотности ионов примеси ( $n_i \geq 3 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ ) в области низких температур ( $T < 20 \text{ К}$ ) рассеяние на ионах примеси преобладает при всех значениях  $k$ .

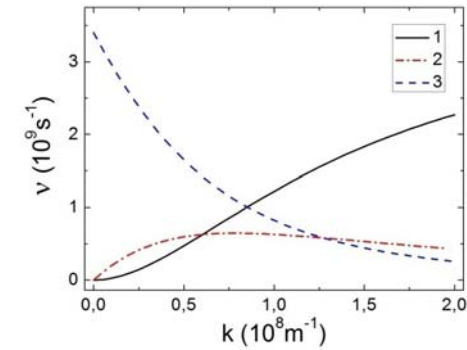


Рис. 1. Низкотемпературная ( $T < 20 \text{ К}$ ) зависимость частоты рассеяния  $v$  от волнового числа  $k$  вырожденных электронов в квантовой яме AlGaAs/GaAs/AlGaAs при рассеянии на акустических (кривая 1) и пьезоакустических (кривая 2) фоновых. Кривая 3 соответствует рассеянию на ионах примеси, поверхностная плотность которых равна  $n_i = 2 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$

## Литература

1. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985. – 415 с.
2. Hashimzade F.M., Hasanov Kh.A., Babayev M.M. Negative magnetoresistance of an electron gas in a quantum well with parabolic potential. // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 235349 (1–8).
3. Cruz y Cruz S., Kuru S., Negro J. Classical motion and coherent states for Pöschl–Teller potentials. // Phys. Lett. A. – 2008. – V. 372. – P. 1391–1405.

4. Костробій П.П., Рижа І.А. Про одну модель тонкої електронної плівки. // Вісник «Львівська Політехніка». Фізико-математичні науки. – 2011. – Т. 718. – С. 89–95.
5. Fletcher R., Maan J.C., Weimann G. Experimental results on the high-field thermopower of a two-dimensional electron gas in a GaAs–Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As heterojunction. // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32. – P. 8477–8479.
6. Chickering W.E., Eisenstein J.P., Reno J.L. Hot-electron thermocouple and the diffusion thermopower of two-dimensional electrons in GaAs. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103. – P. 046807 (1–4).
7. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984. – 351 с.

ELECTRON RELAXATION PROCESSES IN A SEMICONDUCTOR  
QUANTUM WELL WITH THE MODIFIED PÖSCHL-TELLER POTENTIAL  
Babayev M.M., Sultanova Kh.B., Mustafayev N.B.

Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku  
mirbababayev@yahoo.com

*Electron relaxation processes in a semiconductor quantum well with the modified Pöschl-Teller potential are studied. Scattering rates due to impurity ions, acoustic and piezoacoustic phonons are calculated taking into account the screening of scattering potentials by charge carriers. It is shown that when degenerate electrons are scattered by acoustic phonons, the dependence of scattering rate on electron wave number  $v_{ac}(k)$  is almost linear. At small values of  $k$ , the acoustic phonon piezoelectric scattering rate of degenerate electrons increases with  $k$ , reaches a maximum at  $k \approx 8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , and after that decreases slightly with increasing  $k$ . The ionized impurity scattering rate of degenerate electrons does not depend on temperature, is directly proportional to the electron density, and decreases with increasing  $k$ . The screening of scattering potentials changes significantly both the values of scattering rates and the dependencies of scattering rates on electron wave number.*

УДК 544.72, 621.383

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОЦЕССЫ ТОКОПЕРЕНОСА  
ПРИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДсорбЦИИ НАНОРАЗМЕРНОГО  
СЛОЯ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА НА ПОВЕРХНОСТЬ Si CO СЛОЕМ SiO<sub>2</sub>  
Козловский А.В., Маляр И.В., Стецюра С.В.

СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

*Исследованы изменения работы выхода электронов из Si n- и p-типов при освещении и после осаждения на его поверхность слоя полиэтиленимина (ПЭИ) методом фотостимулированной адсорбции (ФСА). Показано, что ФСА ПЭИ приводит к электрической пассивации поверхности Si, а ее эффективность коррелирует с величиной изменения работы выхода электронов при освещении.*

Развитие микро- и нанотехнологий в электронике и все больший интерес к органо-неорганическим гибридным материалам в фотоэлектронике делает актуальными исследования, направленные на изучение взаимного влияния неорганических и органических материалов, составляющих общую гибридную структуру. Дело в том, что комбинация характеристик твердотельных неорганических материалов с химическими или биосовместимыми характеристиками органических частей позволяют создавать устройства с уникальными параметрами. При этом до сих пор остаются не полностью исследованными механизмы взаимного влияния органического слоя на свойства полупроводниковой структуры и, в свою очередь, полупроводниковой подложки на формирование на ее поверхности органического покрытия.

Среди органических материалов особо значимы полимерные материалы, молекулы которых обладают в растворе эффективным зарядом, т.е. полиэлектролитные молекулы (ПЭМ), например, молекулы полиэтиленимина (ПЭИ), полистиролсульфата натрия (ПСС) и др. Наличие эффективного заряда у молекул в растворе позволяет создавать мультислойные покрытия путем чередования слоев молекул с разным знаком заряда (метод послойной адсорбции) [1].

Благодаря высокой точности получаемой толщины осаждаемого полиэлектролитного слоя, данный метод используется для создания просветляющих и гидрофобных покрытий, органических светодиодов, солнечных батарей и фотогальванических элементов, транзисторов, и устройств памяти. Также органические покрытия используются как буферные слои в биосенсорике для лучшей адсорбции и детектирования наночастиц (НЧ) и биообъектов (имеются работы по детекции ДНК [2, 3] и белков [4]). Органические монослои, осажденные на полупроводник, могут пассивировать ловушки на границах раздела [5], изменяя поверхностный потенциал, скорость поверхностной рекомбинации.

Несмотря на актуальность и увеличение различных применений подобных структур, проведено недостаточное количество исследований, направленных на изучение природы протекающих в них электронных процессов и способов качественного контроля свойств ультратонких органических слоев, полученных методом послойной адсорбции.

Ранее нами были опубликованы результаты [6–9], демонстрирующие влияние освещения на параметры полимерного покрытия ПЭИ, адсорбируемого из раствора на Si. Было показано, что если во время адсорбции из раствора освещать полупроводниковую подложку светом из области поглощения Si, то можно повысить однородность органического покрытия. При этом снижение толщины и шероховатости покрытия из ПЭИ наблюдалось при адсорбции как на *n*-Si, так и на *p*-Si. Предположили [6], что фотостимулированная адсорбция приводит к изменению конформации адсорбируемых молекул ПЭИ. В работе [8] было также показано, что фотостимулированная адсорбция увеличивает пассивацию поверхностных электронных состояний (ПЭС) для *p*-Si.

Таким образом, целью данной работы было описание процессов токопереноса при фотостимулированной адсорбции катионного полиэлектролита на *n*-Si и *p*-Si, объясняющее экспериментальные факты.

Для проведения эксперимента использовали монокристаллический Si после химико-механической полировки с электронным ( $\rho \sim 8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) и дырочным ( $\rho \sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ) типами проводимости. Si кипятили в перекисно-аммиачном растворе, в результате чего поверхность приобрела отрицательный заряд в воде при нейтральном pH за счет активации на ней OH-групп. В качестве полиэлектролита, как и в предыдущих наших экспериментах, использовали ПЭИ с молекулярной массой 25 kDa. Во время нанесения ПЭИ часть пластин освещали галогенной лампой.

Методом зонда Кельвина (МЗК) с использованием сетчатого золотого электрода измерялись работа выхода  $\Phi$  электронов (РВЭ) и ее изменение при освещении до и после адсорбции ПЭИ. РВЭ из образца рассчитывалась по формуле:

$$\Phi = \Phi_M + q\varphi_{\text{CPD}}, \quad (1)$$

где  $\Phi_M$  — РВЭ из зонда (для золота — 5,11 eV), а  $\varphi_{\text{CPD}}$  — контактная разность потенциалов (КРП, англ. - CPD). Максимальная интенсивность освещения составляла 3000 lx.

На рис. 1 приведены результаты измерения РВЭ до и после адсорбции ПЭИ на Si, а также при кратковременном периодическом включении и выключении освещения во время измерения. По Рис.1 видно, что изменение РВЭ для структур на основе Si с различным типом проводимости различается при освещении не только качественно, что ожидаемо, но и количественно, несмотря на примерно одинаковую степень легирования образцов.

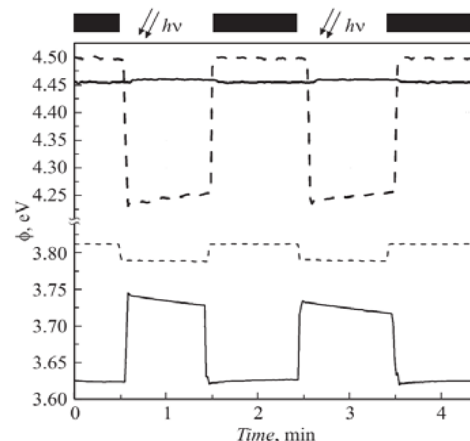


Рис. 1. Изменение РВЭ при освещении для *n*-Si (пунктирная линия) и *p*-Si (сплошная линия) после перекисно-аммиачной обработки (толстая линия) и после осаждения ПЭИ (тонкая линия)

После нанесения ПЭИ ситуация меняется — РВЭ из Si уменьшается вне зависимости от типа его проводимости, но большие по модулю изменения РВЭ при освещении наблюдаются у структур на основе *p*-Si. Полагаем, что эти различия связаны с перезарядкой ПЭС, различным пассивирующим воздействием ПЭИ на Si *n*- и *p*-типов и различной эффективностью процессов туннелирования электронов из Si в SiO<sub>2</sub> и на границу SiO<sub>2</sub>/ПЭИ, стимулированных освещением и полем, создаваемым зарядом ПЭИ.

На Рис. 2 с помощью зонных диаграмм пояснены изменения  $q\varphi_{\text{CPD}}$ , наблюдаемые в процессе измерения  $\varphi_{\text{CPD}}$  методом зонда Кельвина, на исходных образцах, обработанных в перекисно-аммиачном растворе, и на образцах со слоем ПЭИ при освещении. Мы полагаем, что во время адсорбции ПЭИ на *n*-Si происходит туннелирование электронов с отрицательно заряженных ПЭС через слой SiO<sub>2</sub> ( $d \approx 2 \text{ nm}$ ) к молекулам ПЭИ как в темноте, так и при освещении (Рис. 2), что приводит к увеличению электростатического взаимодействия между ними и подложкой. Без освещения заряд ПЭС в *n*-Si восполняется из объема Si, и ПЭС остаются электрически активными. Освещение во время адсорбции ПЭИ приводит к генерации в Si электронно-дырочных пар, которые разделяются полем ОПЗ, что приводит к захвату дырок на ПЭС на границе *n*-Si/SiO<sub>2</sub>, за счет чего и происходит пассивация. В случае *p*-Si пассивация положительно заряженных ПЭС на границе Si/SiO<sub>2</sub> при адсорбции ПЭИ происходит уже в темноте за счет положительного заряда ПЭИ, притягивающего электроны к поверхности. Однако эффект мал, так как электроны являются неосновными носителями заряда в *p*-Si. Освещение позволяет значительно увеличить количество электронов вблизи поверхности, что резко снижает количество заряженных ПЭС на границе *p*-Si/SiO<sub>2</sub>.

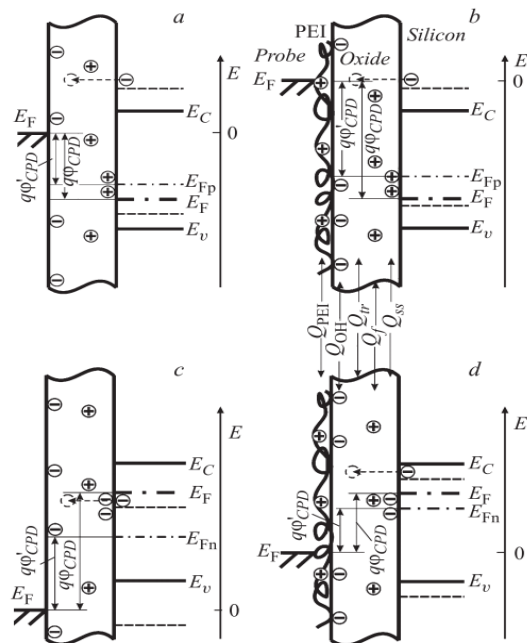


Рис. 2. Зонные диаграммы, иллюстрирующие изменения  $q\phi_{CPD}$  при измерении РВЭ методом зонда Кельвина, для  $p$ -Si и  $n$ -Si после перекисно-аммиачной обработки (а и с, соответственно) и после осаждения ПЭИ (b и d, соответственно). Пунктир — положения уровней  $E_C$ ,  $E_F$ , и  $E_V$  при освещении;  $\phi_{CPD}$  и  $\phi'_{CPD}$  — КРП между зондом и образцом в темноте и при освещении соответственно;  $Q_{PEI}$ ,  $Q_{OH}$ ,  $Q_{ss}$ ,  $Q_f$ ,  $Q_{tr}$  — заряды ПЭИ, OH-групп, ПЭС, фиксированный и захваченный при туннелировании электронов заряд в  $SiO_x$ , соответственно

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что большие по модулю изменения РВЭ при освещении у готовой структуры на основе  $p$ -Si связаны с недостаточной стабилизацией зарядов ПЭС и большей долей в общем количестве заряженных ПЭС после нанесения ПЭИ, по сравнению с  $n$ -Si. Фотостимулированная адсорбция катионного полимера позволяет снизить значения РВЭ у  $n$ -Si и  $p$ -Si с различной эффективностью. Это может использоваться при контроле с помощью освещения или чередования вдоль поверхности Si областей  $p$ - и  $n$ -типов плотности адсорбированных поверх слоя ПЭИ отрицательно заряженных нанобъектов (НЧ, ДНК, ферментов и т. п.), поскольку на этот процесс определяющее влияние оказывает эффективный заряд поверхности Si и соотношение РВЭ адсорбируемых объектов и подложки.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524\_a).

### Литература

1. Голосова А. Тонкие полимерные пленки на основе мультислойной сборки // Наноиндустрия. – 2007. – №4. – С. 34-36;
2. Uslu F. et al. Label-free fully electronic nucleic acid detection system based on a field-effect transistor device // Biosensors and Bioelectronics. – 2004. – Vol. 19. – P. 1723–1731;
3. Fritz J. et al. Electronic detection of DNA by its intrinsic molecular charge // PNAS. – 2002. – Vol. 99(22). – P. 14142–14146;
4. Bergveld P., Sibbald A. Analytical and Biomedical Applications of Ion-selective Field-effect Transistors. Elsevier. – 1988. – 188 p.;
5. Антонова И.В. и др. Электрическая пассивация поверхности кремния монослоями 1-октадецена // ФТП. – 2007. – Т.41(8). – С.1010-1016
6. Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. // Langmuir. – 2013. – V. 29(52). – P. 16058–16065;
7. Мальяр И.В., Сантер С., Стецюра С.В. // ПЖТФ. – 2013. – Т. 39(14). – С. 69–76;
8. Stetsyura S.V., Kozlowski A.V., Malyar I.V. // Techn. Phys. Lett. – 2015. – V. 41(2). – P. 168–171;
9. Стецюра С.В., Козловский А.В., Мальяр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов // ПЖТФ. – 2017. – Т. 43(8). – С. 26-33.

### PHOTOELECTRON PROCESSES AND CURRENT TRANSFER PROCESSES DURING PHOTOSTIMULATED ADSORPTION OF NANODIMENSIONAL POLYETHYLENEMINE LAYER ONTO THE SURFACE OF Si/SiO<sub>2</sub> STRUCTURES

Kozlowski A.V., Malyar I.V., Stetsyura S.V.

Saratov State University, Saratov

*Changes in the work function of silicon substrates of different conductivity types under illumination and after adsorption of polyethylenimine molecules by the method of photostimulated adsorption were examined. It is revealed that photostimulated adsorption of polyethylenimine results in electrical passivation of silicon which efficiency correlates with a value of the work function change under illumination.*

# НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕЖСЛОЕВЫЕ ПОВЕРХНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $Ti(Se_2,Te_2)$ И $Bi_2Te_3<Fe>$ Багиров С.Б., Кахраманов К.Ш., Мустафаева К.М.

Институт физики НАН Азербайджана, Баку  
sarhad@physics.ab.az

В статьях [1-6] рассмотрены некоторые особенности интеркалированных соединений, получаемые путем внедрения переходных элементов Fe в дихалькогениды титана. Они интересны тем, что позволяют получать структуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных атомов.

Показано, что в полном соответствии с выдвинутыми ранее теоретическими представлениями при распаде происходит выделение металлического железа, которое затем постепенно превращается в селенид железа вследствие взаимодействия с газообразным селеном. Определена иерархия диффузионных подвижностей разных дефектов в интеркалатном соединении  $Fe_xTiSe_2$ . Наибольшую подвижность в них имеют собственные дефекты решетки  $TiSe_2$  — вакансии в подрешетках Ti и Se. Как будет показано далее такие физико-химические процессы будут наблюдаться и в  $Bi_2Te_3<Fe>$ .

Распад однородных интеркалатных соединений на основе  $Fe_xTiSe_2$  приводит к выделению включений металлического железа в межслоевом пространстве решетки  $TiSe_2$  [7]. Экспериментальные методы фиксируют появление включений не элементарного железа, а его соединения с селеном с различной стехиометрией [8], что объясняется следствием взаимодействия выделившегося железа с селеном.

Целью работы является выявление морфологических особенностей монослоевого пространства слоистых кристаллов  $Ti(Se_2,Te_2)$  и  $Bi_2Te_3<Fe>$  интеркалированных железом.

## Обсуждение результатов доклада по $Fe_xTiSe_2$

### Часть первая

Интеркалированные атомы имеют более высокую диффузионную подвижность по сравнению с атомами решетки-хозяина. Это заключение основано на том факте, что энергия образования соединения-матрицы выше энергии интеркаляции, иначе материал не может считаться интеркалированным. Однако результаты, полученные в работе [6], показывают, что собственные дефекты решетки-хозяина могут быть более подвижными, чем интеркалированные металлы.

### Вторая часть ( $Bi_2Te_3<Fe>$ )

Во второй части доклада рассмотрим кристаллы на основе  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Se_3$  имеющий ряд общих свойств связанных с интеркаляцией

Fe. В таких сплавах как  $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ) с железом обнаружен переход в ферромагнитное состояние; наблюдается увеличение термоэдс ( $\alpha$ ), аномальный эффект Холла и скачок сопротивления. Часть результатов ранее была опубликована авторами [9].

В связи с экспериментальным фактом перехода системы  $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$  в ферромагнитное состояние и возможным внесением ферромагнетизма в этот переход наночастицами железа, находящимися в межслоевом пространстве, рассмотрены данные о включении железа в различные нанобъекты [10]. Магнитные свойства вещества также сильно меняются с уменьшением размеров частиц. Для нанокластеров наблюдается немонокотонная зависимость их свойств от величины кластера, т.е. от числа атомов в нем. Для кластеров железа наблюдалось увеличение магнитного момента по сравнению с его значением у тех же атомов в массивном образце [11].

В связи с этим представлял интерес изучение влияния железа, обладающего малым атомным радиусом на морфологию межслоевого пространства  $Te^{(I)} - Te^{(II)}$ , на свойства  $Bi_2Te_3$  и его твердого раствора ( $Bi_2Te_3$  96 моль%-  $Bi_2Se_3$  4 моль%) и  $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$ .

Из экспериментов можно сделать выводы: во первых, в основном межслоевые наноструктуры (МНС) имеют пирамидальную форму без заостренного конца, во-вторых МНС, имея различные размеры по высоте вырастают с поверхности (0001) и располагаются параллельно друг другу, в третьих, в процессе эволюции МНС, тесно сближаясь сохраняют свои формы; при этом формируются новые-более объемные структуры, имеющие сложную форму и строение.

Анализ показал что, формирование нанобъектов

$FeTe$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_2Se$  в нанореакторе между  $Te^{(I)} - Te^{(II)}$  при выращивании кристаллов происходит в результате взаимодействия атомов и их агрегации при пониженных температурах (ниже 900 K). Часть же элементов железа «оседает» между слоями  $Te^{(I)} - Te^{(II)}$   $Bi_2Te_3$  как в наноконтейнере не взаимодействуя со стехиометрическими компонентами, что видно из наличия пика при  $2\theta = 44^\circ$ . Вышеизложенное подтверждается дифрактограммой приведенной на рис. 1; характерные для  $Bi_2Te_3$  пики видны при углах  $2\theta = 17; 31,5; 45^\circ$ . Дополнительные дифракционные пики от сколотой поверхности (0001)  $Bi_2Te_3<Fe>$  при  $2\theta = 15^\circ$  и  $64,5^\circ$  свидетельствуют об образовании нанофрагментов от  $FeTe$  в нанореакторе  $Te^{(I)} - Te^{(II)}$   $Bi_2Te_3$ . Появление дифракционных пиков при значениях углов  $2\theta = 4^\circ, 18^\circ; 29^\circ; 31,5^\circ; 65^\circ$  и  $73^\circ$  помимо пиков  $Bi_2Te_3$  свидетельствуют об образовании структур элементов  $Bi_2Te_2Se$ ; при углах  $2\theta = 16^\circ, 32^\circ; 44,5^\circ; 52^\circ; 73^\circ$  зафиксированы пики от  $Bi_2Se_2$  (рис. 1).



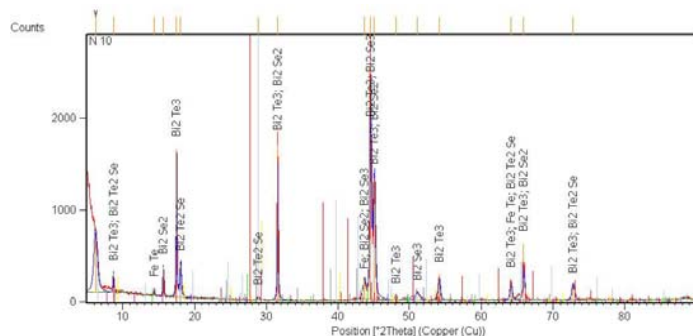


Рис. 1. Рентген-дифрактометрический снимок поверхности (0001) кристалла  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)\langle\text{Fe}\rangle$

Подводя итог исследованиям АСМ-изображениям и дифрактограммам  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  мы можем утверждать, что на базовой поверхности (0001) в процессе выращивания монокристаллов сформировались ряд МСЭ:  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Ван-дер-ваальсова «щель»  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  сыграла здесь роль не только нанореактора для наночастиц соединений  $\text{FeTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , но и роль наноконтейнера для  $\text{Fe}$ .

Изученные межслоевые нанобъекты в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  имеют сложный состав и строение. В них присутствует и МНС из  $\text{Fe}$  обладающего ферромагнетизмом.

Сформированные на поверхности (0001) нанослой взаимодействуют со сверхстехиометрическими  $\text{Bi}$ ,  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ , образуя  $\text{FeTe}$ , а также  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Часть невзаимодействующих атомов железа также оседают в межслоях  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  в свободном состоянии как в наноконтейнере.

При исследовании межслоевых металлических наночастиц встречается большое число связанных атомов железа, сохраняющие внутри данного нанобъекта свою индивидуальность. Термин нанофракталы можно распространить и на нанобъекты  $\text{FeTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  находящиеся внутри слоев  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$  рядом и состоящие из определенного числа связанных макроскопических частиц.

Увеличение концентрации примеси создает возможность нахождения в вакансиях висмута и в междоузлиях атомов железа, незавершенность  $d$ -оболочки которых приводит к локализации электронов на этих примесных центрах, чем и объясняется их акцепторное влияние.

Ввиду того, что дефекты  $\text{Fe}_{\text{Te}(2)}$  нейтральны, а позиции  $\text{Fe}_{\text{Bi}}$  ионизованы и локализуют на себе электроны, то вероятен сдвиг плотности электронов в сторону связи  $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi}$ ,  $\text{Te}^{(1)}\text{-Fe}_{\text{Bi}}$ . Соответствующий сдвиг электронной плотности и малое количество  $\text{Fe}$ , расположенных в межслоевом пространстве, способствуют понижению межслоевого энергетического барьера и усилению межслоевого взаимодействия за счет перекрытия волновых функций электронов соседних слоев и примеси, находящейся между слоями.

Формирование магнитных связей при кластерообразовании может проходить в соответствии со строением электронной оболочки, как в случае кластеров щелочных металлов [11]. Уменьшение размера МНС  $\text{Fe}$  в межслоевом пространстве  $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$   $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  может приводить не только к изменению его магнитного момента, увеличению термоэдс, но и переводу всего кристалла  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$  в ферромагнитное состояние, причем вполне возможно, что нанонити могут играть роль границ доменов при намагничивании.

Распад интеркалированных соединений на основе  $\text{FeTiSe}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  в межслоевом пространстве решетки приводит к выделению нанобъектов железа.

Решетки матрицы и в  $\text{FeTiSe}_2$  и в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Fe}\rangle$  подвергаются деформации. Интеркалированные атомы в обоих кристаллах в межслоевом пространстве имеют более высокую подвижность по сравнению с атомами решетки-хозяина.

## Литература

1. В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова. Структурные характеристики и физические свойства диселенида и дителлурида титана, интеркалированных кобальтом, ФТТ, 45 (2003) 409-412.
2. А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. Фазовые диаграммы интеркалированных материалов с полярным типом локализации носителей, ФТТ, 42 (2000) 425.
3. А.А. Титов, А.Н. Титов, О.В. Бушкова, В.А. Цурин. Сдвиг уровня Ферми при соинтеркаляции меди и железа в  $\text{TiSe}_2$ , ФТТ, 52 (2010) 1472-1478.
4. А.А. Тинов, А.Н. Титов, С.Г.Титов, С.В. Прячников, Д.С. Чезганов. Соинтеркаляция дихалькогенидов титана переходными металлами и медью, ФТТ, 59 (2017) 138-143.
5. А.А. Титов, А.Н. Титов, О.В.Бушкова, В.А.Цурин. Сдвиг уровня Ферми при соинтеркаляции меди и железа в  $\text{TiSe}_2$ , ФТТ, 52 (2010) 1472.
6. А.Н. Титов, Е.Г. Шкварина, Л.Н. Зеленина, Т.П. Чусова, М.Р. Шарафутдинов. Кинетика реакций в межслоевом пространстве диселенида титана, интеркалированного железом, ФТТ, 58 (2016) 714-720.
7. А.Н. Титов, Е.Г. Галиева (Е.Г. Шкварина), О.В. Антонова. Распад однородного состояния в  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , ФТТ, 52 (2010) 1172.
8. Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова. Фазовая диаграмма и термодинамическое равновесие в системе  $\text{Fe}_x\text{-TiSe}_2$ , ФТТ, 54 (2012) 585.
9. В.А.Кульбачинский, А.Ю.Каминский, К.Киндо, Е.Нарюми, К.Суга. Низкотемпературный ферромагнетизм в новом полумагнитном полупроводнике  $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ , Ж. Письма в ЖЭТФ, 73 (2001) 396-400.
10. А.Л. Бучаченко. Нанохимия прямой путь к высоким технологиям нового века, Ж. Успехи Химии РАН, 72 (2003) 419-437.

11. И.П. Суздалев, П.И. Суздалев. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства, Ж. Успехи химии РАН, 70 (2001) 203-240.

#### INTERCALATION OF Ti (Se<sub>2</sub>,Te<sub>2</sub>) AND Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><Fe> COMPOUNDS

Baghirov S.B., Kahramanov K.SH., Mustafayeva K.M.

*There has been studied the influence of Fe atoms intercalated in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> interlayer space. The presence of Van-der-Waals bonding increases the chemical bond of intercalated quintets. In this case it is possible nanostructure formation in interlayer space. The nanostructures are perpendicular to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><Fe> planes (0001). The influence of nanostructures on the substance transfer to the ferromagnetic state has been studied.*

УДК 532.61:546.442

#### КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТФС

МУЛЬТИФЕРРОИКОВ Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (M - La, Pr, Nd, Sm)  
Гаджиев Г.Г.<sup>1</sup>, Омаров З.М.<sup>1</sup>, Бакмаев А.Г.<sup>1</sup>, Амирова А.А.<sup>1</sup>,  
Абдуллаев Х.Х.<sup>1</sup>, Резниченко Л.А.<sup>2</sup>, Хазбулатов С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра  
Российской Академии наук, Махачкала, [Gadjiev@mail.ru](mailto:Gadjiev@mail.ru)

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики  
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

*Проведены комплексные исследования теплофизических свойств (температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность) твердых растворов Bi<sub>0,90</sub>M<sub>0,10</sub>FeO<sub>3</sub> (M – La, Pr, Nd, Sm) в интервале 70-700°С. Показано, что при добавлении к ферриту висмута редкоземельных элементов (РЗЭ) до 10% достигается оптимальное соотношение микрооткликов, сопровождающих влиянием разных модификаторов на ТФС. Обнаружены аномалии при 370-380°С, далее выше 480°С, связанные с изменениями доли сосуществования различных фаз.*

Твердые растворы на основе феррита висмута Bi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (M – РЗЭ: La, Pr, Nd, Sm) являются удобными объектами для создания магнито-электрических устройств благодаря высоким значениям температуры Кюри – 1023К и температуры Нееля – 640-645К, где наблюдается структурные фазовые переходы [1]. Наиболее перспективными оказались твердые растворы с x=0,05-0,10% [2-6].

Свойства твердых растворов Bi<sub>0,90</sub>M<sub>0,10</sub>FeO<sub>3</sub>:

##### 1. Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>

Фазовая диаграмма системы Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> в интервале 0≤x≤0,50 имеет следующий вид: ромбоэдрическая (P<sub>3</sub>) фаза расположена в интервале 0≤x≤0,30, ромбическая (P<sub>1</sub>) фаза существует при 0,05≤x≤0,50, две морфотропные области – P<sub>3</sub> + P<sub>1</sub> расположены в интервалах x=0,05-0,20, т.е. сосуществуют обе фазы. Соотношение размеров кристаллитов двух фаз сохраняются с ростом концентрации La при общем уменьшении размеров зерен и количества неосновной фазы. Плотность La (0,10) при спекании 930°С ρ=7,40 Г/см<sup>3</sup>, относительная плотность 89%.

##### 2. Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>

Анализ дифракционных отражений выявил 5 концентрационных областей, отличающихся фазовым составом: в интервале x=0,05-0,075 расположена область сосуществования P<sub>3</sub> и двух ромбических фаз – P<sub>1</sub> типа PbZrO<sub>3</sub> и P<sub>2</sub> – типа GdFeO<sub>3</sub>, содержание которых не превышает 10-15%. В интервале x=0,10-0,20 опять сосуществуют три фазы P<sub>3</sub>, P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> с явным преобладанием P<sub>3</sub> фазы. Плотность при спекании 930°С - ρ=7,28 Г/см<sup>3</sup>, от-

носительная плотность 88,4%.

### 3. $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$

Установлено, что Рэ фаза, характерная для  $\text{BiFeO}_3$  сохраняется до  $x=0.10$ , в интервале  $x=0.10-0.20$  происходит переход из  $P_3$  в ромбическую типа  $\text{PbZrO}_3$  ( $P_1$ ). Таким образом, при  $x=0.10$  имеет место два фазовых перехода:  $P_3 \rightarrow P_1$  и  $P_1 \rightarrow P_2$ . Плотность при спекании 930°C -  $\rho=7,32 \text{ Г/см}^3$ , относительная плотность 88,4%.

### 4. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

Беспримесные ТР при  $0,1 < x \leq 0,4$ . Фазовая диаграмма:  $P_3$  фаза существует в интервале  $0.1 \leq x \leq 0,15$ ; ромбическая  $P_1 - 0.05 \leq x \leq 0,20$ . Область сосуществования фаз находится в интервале:  $0.05 < x \leq 0,10 - P_3 + P_1$ . Микро-структура керамик является многофазной. Плотность при спекании 910°C -  $\rho=7,50 \text{ Г/см}^3$ , относительная плотность 90,6%.

В таблице представлены экспериментальные данные температурной зависимости твердых растворов мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  при введении 10% редкоземельных элементов La, Pr, Nd, Sm.

Таблица. Температурная зависимость теплопроводности ( $\lambda$ ), удельной теплоемкости ( $C_p$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) твердых растворов  $\text{Bi}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{FeO}_3$

| $t, ^\circ\text{C}$ | La (0,10) |       |           | Pr (0,10) |       |           | Nd (0,10) |       |           | Sm (0,10) |       |           |
|---------------------|-----------|-------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-------|-----------|
|                     | $a$       | $C_p$ | $\lambda$ | $a$       | $C_p$ | $\lambda$ | $a$       | $C_p$ | $\lambda$ | $a$       | $C_p$ | $\lambda$ |
| 70                  | 0,18      | 382   | 3,336     | 1,12      | 390   | 3,18      | 1,12      | 300   | 2,47      | 1,04      | 397   | 3,33      |
| 100                 | 0,972     | 398   | 2,863     | 0,93      | 415   | 2,80      | 0,848     | 323   | 2,00      | 0,98      | 411   | 3,02      |
| 150                 | 0,725     | 412   | 2,210     | 0,72      | 436   | 2,28      | 0,688     | 348   | 1,753     | 0,77      | 426   | 2,46      |
| 200                 | 0,61      | 424   | 1,914     | 0,614     | 450   | 2,01      | 0,588     | 362   | 1,558     | 0,62      | 437   | 2,163     |
| 250                 | 0,528     | 437   | 1,707     | 0,529     | 461   | 1,775     | 0,523     | 376   | 1,439     | 0,537     | 447   | 1,800     |
| 300                 | 0,478     | 450   | 1,592     | 0,472     | 473   | 1,625     | 0,47      | 386   | 1,33      | 0,478     | 462   | 1,656     |
| 325                 | 0,447     | 458   | 1,515     | 0,44      | 495   | 1,585     | 0,45      | 393   | 1,291     | 0,451     | 469   | 1,586     |
| 350                 | 0,424     | 464   | 1,456     | 0,426     | 495   | 1,535     | 0,424     | 401   | 1,246     | 0,42      | 478   | 1,506     |
| 360                 | 0,413     | 467   | 1,427     | 0,419     | 501   | 1,528     | 0,416     | 408   | 1,24      | 0,412     | 486   | 1,501     |
| 370                 | 0,404     | 473   | 1,414     | 0,409     | 509   | 1,515     | 0,408     | 412   | 1,23      | 0,404     | 490   | 1,485     |
| 375                 | 0,398     | 476   | 1,40      | 0,407     | 512   | 1,510     | 0,403     | 419   | 1,236     | 0,401     | 493   | 1,48      |
| 380                 | 0,403     | 467   | 1,393     | 0,409     | 510   | 1,518     | 0,40      | 417   | 1,221     | 0,398     | 486   | 1,454     |
| 400                 | 0,413     | 456   | 1,394     | 0,426     | 484   | 1,501     | 0,415     | 394   | 1,197     | 0,412     | 467   | 1,443     |
| 425                 | 0,414     | 451   | 1,382     | 0,425     | 480   | 1,485     | 0,418     | 392   | 1,20      | 0,413     | 464   | 1,437     |
| 450                 | 0,413     | 445   | 1,360     | 0,425     | 482   | 1,491     | 0,416     | 397   | 1,202     | 0,41      | 467   | 1,443     |
| 500                 | 0,411     | 438   | 1,33      | 0,419     | 514   | 1,567     | 0,404     | 417   | 1,233     | 0,414     | 464   | 1,456     |
| 550                 | 0,406     | 442   | 1,33      | 0,417     | 512   | 1,554     | 0,402     | 420   | 1,236     | 0,418     | 474   | 1,486     |
| 600                 | 0,403     | 445   | 1,327     | 0,415     | 515   | 1,556     | 0,414     | 422   | 1,280     | 0,426     | 478   | 1,527     |
| 650                 | 0,398     | 448   | 1,319     | 0,416     | 517   | 1,566     | 0,423     | 420   | 1,30      | 0,43      | 480   | 1,548     |
| 700                 | 0,385     | 452   | 1,29      | 0,42      | 518   | 1,584     | 0,429     | 422   | 1,325     | 0,432     | 484   | 1,570     |

$a - \text{м}^2/\text{с}; C_p - \text{Дж/кг}\cdot\text{с}; \lambda - \text{Вт/м}\cdot\text{К}$

На рисунке 1 представлена температурная зависимость  $\text{Bi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{FeO}_3$ , где четко выявляются области структурных фазовых переходов, как и в других ТР.

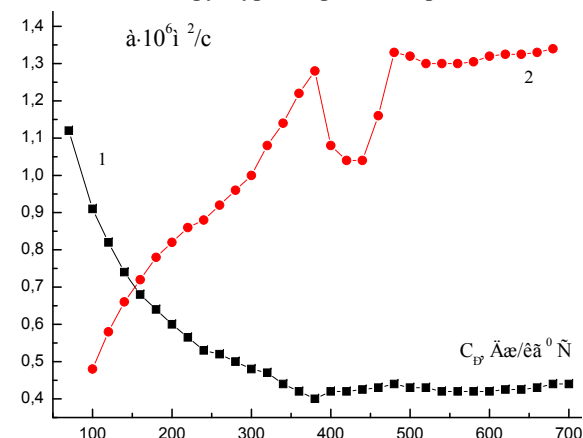


Рис.1 Температурная зависимость теплопроводности и теплоемкости  $\text{Bi}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{FeO}_3$ . 1.  $\lambda$ : теплопроводность; 2.  $C_p$ : теплоемкость

Теплопроводность и температуропроводность с температурой уменьшаются с минимумом при температуре Нееля (375°C), далее до 700°C  $\lambda$  с температурой для всех составов почти не изменяется и сравнимы между собой. Однако наблюдается уменьшение  $\lambda$  от La до Nd и отклонение  $\lambda(T)$ , т.е. с увеличением среднего атомного веса и ионного радиуса РЗЭ величина и температурная зависимость отклоняется от закона Эйкена  $\lambda \sim T^{-n}$ , где для идеальных полупроводников фононная (решеточная) для твердых растворов  $0,9 \leq n \leq 0,5$ .

Расчет температурной зависимости теплопроводности показал, что от La до Sm  $\lambda_p = cT^{-n}$  ( $n=0,97-0,92$ ).

Особо влияние модификаторов на температурную зависимость теплоемкости от 70°C до 350°C теплоемкость растет как  $C_p(T) = a + bT - cT^{-2}$  и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными.

Максимум  $C_p$  для всех составов при 375-380°C. В этой области наблюдался фазовый переход от ромбической-тетрагональной к псевдокубической структуре, где возникает «сжатие», т.е. коэффициент линейного расширения принимает отрицательное значение.

## Литература

1. Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Мультиферроики: взгляд технолога. // Труды международного симпозиума «Физика бесцинковых пьезоактивных материалов», Ростов-на-Дону. – 2013. – Т. 1. – С. 65–76.

2. Каллаев С.Н., Садыков С.А., Омаров З.М., Курбайтаев А.Я., Резниченко Л.А., Хасбулатов С.В. Диэлектрические свойства и теплоемкость мультиферроика  $\text{Bi}_{1-x}\text{SM}_x\text{FeO}_3$  // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 10. – С. 664–666.
3. Карпинский Д.В., Троянчук И.О. и др. // ФТТ. – 2016. – Т. 58, В. 8. – С. 1537.
4. Гаджиев Г.Г., Бакмаев А.Г., Амирова А.А. Температурная зависимость керамик  $\text{BiFeO}_3$ , модифицированных редкоземельными элементами. // Труды международного симпозиума «Физика бесвинцовых пьезоактивных материалов», Ростов-на-Дону. – 2013. – Т. 1. – С. 165–167.
5. Клындюк А., Хорт А.А. // ФТТ. – 2016. – Т. 58, В. 6. – С. 1243.
6. Гаджиев Г.Г., Магомедов М.-Р.М., Абдуллаев Х.Х., Амирова А.А., Резниченко Л.А., Хасбулатов С.В. Особенности коэффициента линейного расширения  $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$  // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Бал.ун-т. – 2014. – С.18-20.

# COMPLEX STUDIES OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES MULTIFFEROICS $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$ (M - LA, PR, ND, SM)

Gadjiev G.G.<sup>1</sup>, Omarov Z.M.<sup>1</sup>, Bakmaev A.G.<sup>1</sup>, Amirova A.A.<sup>1</sup>,  
Abdullaev Kh.Kh.<sup>1</sup>, Reznichenko L.A.<sup>2</sup>, Hasbulatov S.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical of the Daghestan Scientific Center, of the Russian  
Academy of Sciences, Makhachkala, [Gadjiev@mail.ru](mailto:Gadjiev@mail.ru)

<sup>2</sup>Physical research Institute Southern Federal University, Rostov-on-Don

*Complex investigations of thermophysical properties (thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity) of solid solutions  $\text{Bi}_{0.90}\text{M}_{0.10}\text{FeO}_3$  (M – La, Pr, Nd, Sm) in the range of 70-700°C were carried out. It is shown that when the rare-earth elements (REE) are added to ferrite of rare-earth elements (REE) up to 10%, we have an optimal ratio of micro-responses according to the influence of different modifiers on thermophysical properties. Anomalies were detected at 370-380°C, and then above 480°C, associated with changes of the co-existence proportion of different phases.*

УДК 541.128.7+538.958

# ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CdS}<\text{K}>$ Матиев А.Х.<sup>1</sup>, Хамидов М.М.<sup>2</sup>, Бокова З.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ингушский Государственный Университет, Магас

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

*Обнаружено, что в кристаллах сульфида кадмия, легированных калием, реализуются фотостимулированные преобразования в дефектно-примесной подсистеме. Показано, что наблюдаемые особенности спектров примесной фото- и термостимулированной проводимости связаны с образованием и разрушением ассоциатов типа донорно-акцепторных пар.*

В настоящем сообщении представлены результаты исследования ФХР в кристаллах  $\text{CdS}$ , легированных калием, которые являются экспериментальными подтверждениями низкотемпературных фотостимулированных преобразований примесно-дефектной подсистемы кристалла, играющих роль центров прилипания и рекомбинации (ЦП и ЦР).

Кристаллы  $\text{CdS}$ , выращенные из паровой фазы легировали примесью К активирующим отжигом ( $T = 920 \text{ K}$ ,  $t = 20-60 \text{ мин}$ ) в инертной среде азота образцов с предварительно нанесенным слоем металла. Отжиг приводил к переходу кристаллов в высокоомное  $G \sim 10^{-8}-10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ) и фоточувствительное ( $G_{\text{ф}}/G_{\text{т}} \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ ) состояние. Параметры ЦП электронов в кристаллах  $\text{CdS}<\text{K}>$  определялись методами примесной, индуцированной примесной фотопроводимости (ПФ, ИПФ) и термостимулированной проводимости (ТСП). Охлаждение образцов до температур ( $T = 90 \text{ K}$ ) осуществлялось в темноте (режим – I). С целью изменения дефектной структуры кристалла в процессе охлаждения они непрерывно или при определенной температуре в течение фиксированного времени облучались собственным светом (режим – II).

Как показали предварительные измерения, активированным таким путем кристаллам была свойственна сильная зависимость интенсивности ПФ и ИПФ (в спектральной области  $\lambda \sim 0,6-6 \text{ мкм}$ ) и кривых (ТСП) от режима их охлаждения в темноте или на собственном свете. Последняя особенность, свидетельствующая о реализации в кристаллах  $\text{CdS}<\text{K}>$  ФХР, и легла в основу предпринятых здесь усилий по экспериментальному обоснованию явления фотостимулированного образования и разрушения донорно-акцепторных комплексов.

Спектры ПФ, измеренные в кристаллах  $\text{CdS}<\text{K}>$  при комнатной температуре, состоят из двух полос. Оценка оптической энергии ионизации ЦП электронов, ответственных за данные полосы по красной границе спектра ПФ, приводит к значению  $E_0 \sim 1,0$  и  $1,2 \text{ эВ}$ . Согласно кинетики

ПФ, эти центры характеризуются сечением захвата электрона  $S_n \sim 10^{-15} \text{ см}^2$  и относятся к нейтральным ЦП. В кристаллах, охлажденных до 90 К в режиме 2, наблюдается дополнительная низкоэнергетическая полоса ИПФ с максимумом  $h\nu_m \sim 0,7 \text{ эВ}$  и красной границей  $h\nu_{кр} \sim 0,5 \text{ эВ}$  (рис. 1). В зависимости от уровня дополнительной подсветки собственным светом максимум и красная граница этой полосы ИПФ испытывают низкоэнергетический сдвиг. Сечение захвата этого центра, оцененное на основе анализа кинетики ИПФ, имеет значение  $S_n \sim 10^{14} \text{ см}^2$ . Такая величина характерна для притягивающих центров.

Примеси элементов I группы таблицы Менделеева в позициях замещения атомов катиона соединений  $A^2B^6$  – глубокие акцепторы [4, 6] и обуславливают ряд фотоэлектрических и люминесцентных свойств этих соединений. Естественно предположить, что эти электронные ЦП, наблюдаемые только в легированных примесями К кристаллах CdS, связаны с ассоциатами, в состав которых входит междоузельный донор  $K_i$ , который имеет неспаренный электрон в  $4s^1$  состоянии.

Фотовозбуждение кристаллов CdS<K> зонно-зонным светом в температурной области, где возможен только однократный захват электронов на ЦП  $K_i^0$  ( $T_{\text{exp}} < 250 \text{ К}$ ), не приводит к изменению спектров ПФ. Смещение температурного диапазона фотовозбуждения в область, в которой возможна многократная перезарядка этих ЦП ( $T_{\text{exp}} > 250 \text{ К}$ ), сопровождается уменьшением интенсивности  $K_i^0$  - полосы более чем на порядок и появлением в спектрах ИПФ новой полосы с максимумом  $h\nu_m \sim 0,95 \text{ эВ}$ . Максимум полосы ИПФ фотохимического происхождения в CdS<K>, снятой в зависимости от уровня фонового возбуждения зонно - зонным светом (рис. 2), испытывает высокоэнергетический сдвиг.

В исследованных кристаллах наблюдается и оптическое гашение собственной фотопроводимости (ОГФ). Как видно из рисунка 3 (кривая 1), спектр ОГФ в кристаллах, не подвергнутых ФХР, состоит из трех полос, за которые ответственны акцепторные уровни  $E_v + 0,6, 0,9$  и  $1,1 \text{ эВ}$  над валентной зоной. Перед снятием спектров ТСТ, как и в случае ИПФ, производилось фотовозбуждение образцов зонно - зонным светом, после чего они выдерживались в темноте в течение 10 мин. Типичные спектры ТСТ в дезактивированных и охлажденных в темноте кристаллах CdS<K> имели одну полосу с максимумом  $T = 250 \text{ К}$ . Изменение режима охлаждения кристалла (после дезактивации они охлаждались до 80 К при непрерывном фотовозбуждении зонно-зонным светом) приводит к значительному изменению структуры и росту интенсивности спектра ТСТ. Как и в случае ПФ и ИПФ, этот процесс носит обратимый характер, то есть дезактивация кристалла с последующим охлаждением в темноте способствует восстановлению спектров ТСТ до исходного состояния.

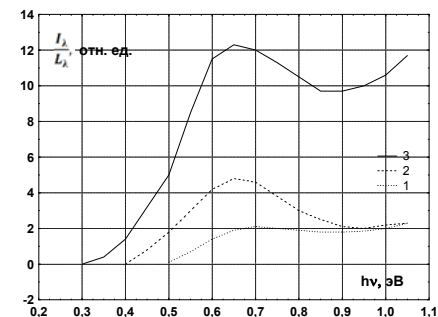


Рис.1. Спектры ИПФ в кристаллах CdS<K> ( $T=90 \text{ К}$ ) в зависимости от уровня собственного фототока (подсветки);  $1 \cdot 10^{-8}$ ,  $2 \cdot 10^{-8}$ ,  $3 \cdot 10^{-8} \text{ А}$

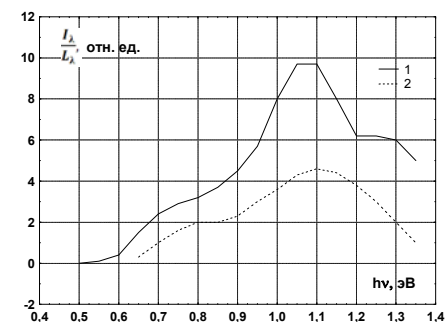


Рис. 2. Спектры ОГФ ( $T=90 \text{ К}$ ) в кристаллах CdS<K>: 1 - до, 2 - после протекания ФХР

Форма спектров ТСТ существенным образом зависит от величины энергетической глубины центра, ответственного за полосу ТСТ. Это позволяет решать обратную задачу – определения глубины залегания и сечения захвата ЦП по характеристическим участкам экспериментальных спектров [1] (табл.).

Анализ экспериментальных данных, представленных выше, приводит к установлению следующих особенностей в фотохимически активных кристаллах CdS<K>:

- В результате протекания ФХР интенсивность и спектральное положение полос ПФ, ИПФ и ОГФ, а также интенсивность ТСТ испытывают существенные изменения.
- С ростом уровня собственного фототока максимум и красная граница низкоэнергетической полосы ИПФ испытывают низкоэнергетический сдвиг, тогда как новая полоса, образованная вследствие ФХР, в тех же условиях сдвигается в сторону коротких длин волн.
- Сечения захвата центров, ответственных за полосы ТСТ, аномально низкие.



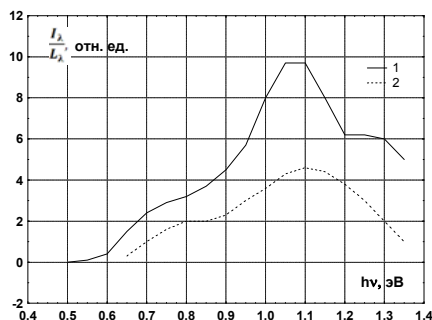


Рис. 3. Спектры ОГФ ( $T=90\text{K}$ ) в кристаллах  $\text{CdS}<\text{K}>$   
1-до, 2- после протекания ФХР.

|                    |                      |                      |                      |                    |                      |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| $T_m, \text{K}$    | 124                  | 263                  | 312                  | 330                | 357                  |
| $E_t, \text{эВ}$   | 0,08                 | 0,50                 | 0,60                 | 0,72               | 0,80                 |
| $S_t, \text{см}^2$ | $2,0 \cdot 10^{-22}$ | $1,6 \cdot 10^{-23}$ | $2,3 \cdot 10^{-23}$ | $4 \cdot 10^{-23}$ | $2,5 \cdot 10^{-23}$ |

Поскольку измерения собственного фототока до и после протекания ФХР не обнаруживают изменения времени жизни основных носителей заряда, то в качестве основной причины вариации интенсивности спектров ПФ, ИПФ, ОГФ, ТСТ и появления новой полосы ИПФ можно рассмотреть изменение концентрации электронных и дырочных ЦП и их комплексов.

Основной причиной низкоэнергетических спектральных сдвигов полос ИПФ является последовательное заполнение захватом неравновесных электронов донорных подуровней, распределенных по межатомным расстояниям донорно-акцепторных пар, с ростом уровня собственного фототока так же, как в [2].

Причиной изменения направления спектрального сдвига новой полосы ИПФ с ростом уровня собственной фотопроводимости после протекания ФХР является переключение канала захвата дырок с глубокого акцепторного центра вследствие его разрушения на мелкие с последующей потерей кулоновского взаимодействия между компонентами донорно-акцепторных пар (ДАП).

Несмотря на то, что фотостимулированное преобразование спектров ПФ, ИПФ, ОГФ и ТСТ наблюдается в одних и тех же кристаллах, они имеют различную природу или структуру.

Сечения  $S_t$  ЦП, ответственных за спектр ТСТ, измеренные в кристаллах после протекания в них ФХР, имеют величину порядка  $10^{-22}$ – $10^{-23} \text{ см}^2$ , что более чем на восемь порядков меньше сечения  $S_t$  электронных ЦП, участвующих в фотоактивационных процессах. Этот результат объясняется, скорее всего, тем, что электронные ЦП, наблюдаемые в кристаллах после протекания ФХР, подвергаются отжигу после термической эмиссии электронов. Согласно [3] можно показать, что в случае ЦП сложной структуры термическая ионизация их происходит, несмотря на боль-

шие сечения  $S_t$ , в условиях слабого повторного захвата электрона. Для этого достаточно, чтобы за время повторного захвата свободного носителя заряда новые центры распались настолько, чтобы обеспечилось соответствующее уменьшение параметров  $E_t$ ,  $S_t$ . Такая ситуация неустойчивых ЦП может реализоваться, поскольку на начальном этапе число пустых ЦП мало (они генерируются только в заполненном состоянии), а в последующем происходит их уменьшение вследствие разрушения.

### Литература

1. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термстимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: «Наука», 1979. 333 с.
2. Ризаханов М.А., Хамидов М.М. Экспериментальное доказательство существования двухэлектронного центра захвата в  $\text{ZnSe}$ . // ФТП, 1979. Т. 13. №8. С. 1517-1522.
3. М.К. Шейнкман. Увеличение фоточувствительности и интенсивности люминесценции при фототермической диссоциации донорно-акцепторных пар в  $\text{CdS}$ . // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. No 11. С. 673-676.

### PHOTO- AND THERMALLY STIMULATED CONDUCTIVITY IN CRYSTALS $\text{CdS}<\text{K}>$

<sup>1</sup>A. Kh. Matiyev, <sup>2</sup>M.M. Khamidov, <sup>1</sup>Bokova Z.G.

<sup>1</sup>Ingush State University, Magas

<sup>2</sup>Dagestan State University, Makhachkala, Makhachkala

*The authors of the article found that in the cadmium sulfide crystals of, alloyed with the potassium, the photo-stimulated transformations in the defective extrinsic subsystem are realized. They show that the observed spectra features of the extrinsic photo- and thermo-stimulated conductivity are connected with the formation and destruction of the associates of donor-acceptor pairs type.*



ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ  
ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe <Ag>Матиев А.Х.<sup>1</sup>, Хамидов М.М.<sup>2</sup>, Камурзоева Х.Р.<sup>1</sup><sup>1</sup>Ингушский Государственный Университет, Магас<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

Обнаружено, что в кристаллах сульфида кадмия, легированных серебром, реализуются фотостимулированные преобразования в дефектно-примесной подсистеме. Показано, что наблюдаемые особенности спектров примесной фото- и термостимулированной проводимости связаны с образованием и разрушением ассоциатов типа донорно-акцепторных пар.

## Характеристика исследованных образцов

В работе представлены результаты исследования ФХР в кристаллах ZnSe легированных серебром, которые являются экспериментальными подтверждениями низко- температурных фотостимулированных преобразований, под воздействием порогового излучения, примесно-дефектных ассоциатов, играющих роль ЦП и ЦР [1-3].

Кристаллы ZnSe выращенные из паровой фазы имели слабую фоточувствительность и большое темновое сопротивление ( $G_T \cong 10^{-9} - 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). В последующем они отжигались в расплаве металлического цинка. Темновая проводимость кристаллов в процессе отжига возрастала до значений  $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Легирование кристаллов примесью Ag производилась в процессе активирующего отжига на воздухе ( $T=920 \text{ K}$ ,  $t=20-60 \text{ мин}$ ) под слоем порошка ZnSe <Ag>. Порошок Ag в этом составе получен электролитическим осаждением из раствора  $\text{AgNO}_3$ . Отжиг приводил к обратному переходу кристаллов в высокоомное ( $G_T \cong 10^{-8} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и фоточувствительное ( $G_{\text{ф}} / G_T \cong 10^5 - 10^6$ ) состояние.

Параметры ЦП электронов в кристаллах ZnSe<Ag> определялись методами ПФ, ИПФ и ТСП охлаждение образцов до низких температур ( $T=90 \text{ K}$ ) осуществлялось в темноте (режим – I).

Спектры ИПФ измеренные в дезактивированных кристаллах ZnSe<Ag> весьма просты и состоят из одной дискретной полосы с  $h\nu_m \cong 0.31 \text{ эВ}$ . (рис. 1, кривая а). Оптическая энергия ионизации ЦП электронов ответственных за данную полосу оцененная по красной границе спектра ИПФ приводит к значению  $E_0 \cong 0.21 \text{ эВ}$ . По результатам анализа кинетики ИПФ, центры  $E_c - 0.21 \text{ эВ}$  имеют большое сечение захвата электрона  $S_n \cong 10^{-14} \text{ см}^2$ , характерное для быстрых ЦП. Экспериментальные результаты (рис. 2) по температурной зависимости (кр. а) и скорости уменьшения интенсивности ИПФ при фотоактивации (кр. б) показали, что тер-

мическая энергия ионизации и энергия активации разрушения этих центров близки к энергии их оптической ионизации  $E_0 \cong E_T$ .

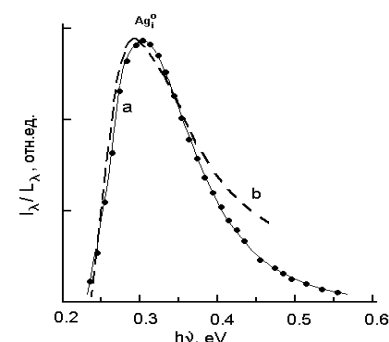


Рис. 1. Спектр ИПФ при 90 K в кристалле ZnSe<Ag>, пребывающем в дезактивированном (кривая а) состоянии (режим I)

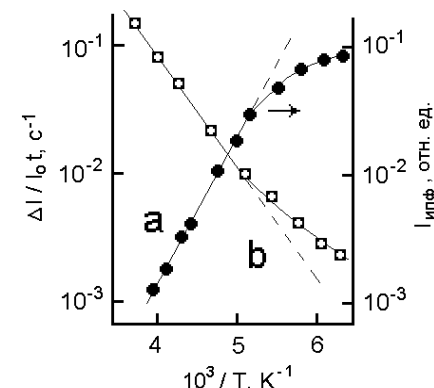


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности исходно наблюдаемой полосы  $h\nu_m=0.31 \text{ эВ}$  (кривая а). Кривая б - температурная зависимость скорости уменьшения интенсивности полосы  $h\nu_m=0.31 \text{ эВ}$  при фотоактивации

Фотовозбуждение кристаллов ZnSe<Ag> зонно-зонным светом в температурной области, где возможен только однократный захват электронов изменению спектров ИПФ. Смещение температурного области фотовозбуждения в сторону, где возможна многократная перезарядка этих ЦП ( $T_{\text{exp}} > 140 \text{ K}$ ), приводит к уменьшению интенсивности  $Ag_i^0$  и появлению в спектрах ИПФ группы новых полос. Спектры ИПФ фотохимического происхождения в ZnSe<Ag>, снятые в зависимости от уровня фонового возбуждения зонно-зонным светом, представлены на рис. 3 (кривые а-с).

Охлаждение кристалла от 350 K осуществлялось в режиме-II. Спектры измерены в зависимости от уровня зонно-зонного фотовозбуждения  $I_{\text{ф}}$ , А: а –  $2 \cdot 10^{-6}$ ; б –  $2 \cdot 10^{-7}$ ; с –  $2 \cdot 10^{-9}$ ; д – экспериментальные значения энергетического положения полос ИПФ и их относительная интенсивность; е – рассчитанные значения энергии ионизации донорных пар  $\text{Ag}_2$ . Спектры ТСТ дезактивированных и охлажденных в темноте кристаллов ZnSe<Ag> представлены на рис. 4 кривые а-б. Перед нагревом, как и в случае ИПФ, производилось фотовозбуждение образцов зонно-зонным светом, после чего они выдерживались в темноте в течение 10 мин. Как и в случае ПФ и ИПФ этот процесс носит обратимый характер, т.е. дезактивация кристалла с последующим охлаждением в темноте способствует восстановлению спектров ТСТ до исходного состояния. Эти факты позволяют сделать вы-

вод: под действием допорогового излучения в кристаллах  $\text{ZnSe}<\text{Ag}>$  наблюдаются фотостимулированные реакции.

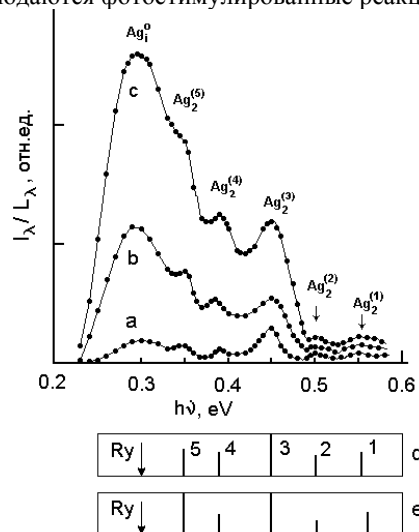


Рис. 3. Спектры ИПФ измеренные в кристалле  $\text{ZnSe}<\text{Ag}>$  при 100 К

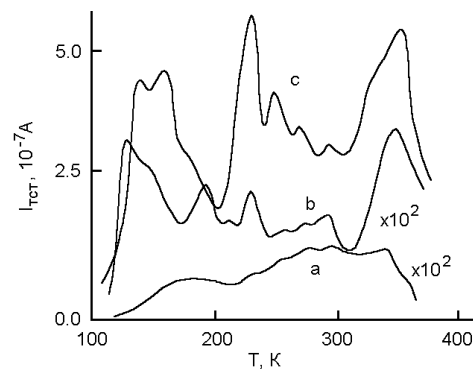


Рис. 4. Спектры ТСТ характерные для кристаллов  $\text{ZnSe}<\text{Ag}>$ . Спектры а – б наблюдаются в кристаллах охлажденных в темноте от 350 до 100 К. Спектры «с» наблюдаются в тех же кристаллах, но охлажденных при непрерывном и интенсивном собственном фотовозбуждении

Параметры электронных ЦП, ответственных за спектры ТСТ в виде зависимостей  $\lg S_t \approx f(E_t)$ ,  $E_t \approx f(T_m)$  представлены на рис. 5 и рис. 6.

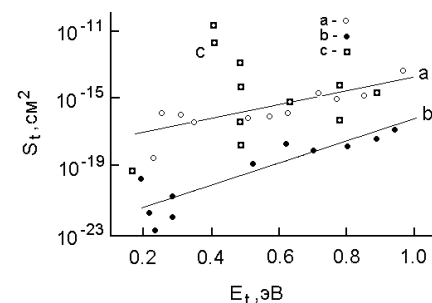


Рис. 5. Зависимость сечения  $S_t$  электронных ЦП, ответственных за спектры ТСТ от энергии их ионизации  $E_t$ . Измерения выполнены для трех различных фотохимически активных кристаллов  $\text{ZnSe}<\text{Ag}>$

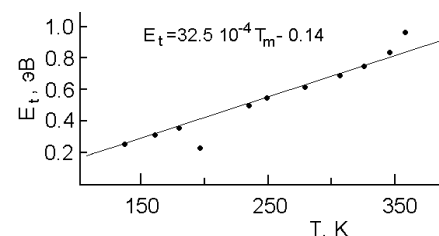


Рис. 6. Зависимость энергии ионизации электронных ЦП от температуры максимумов полос ТСТ в кристаллах  $\text{ZnSe}<\text{Ag}>$

#### Литература

1. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М.Д.М. Термостимулированные токи в фотохимически активных кристаллах селенида цинка, легированных серебром. // Межрег. Пагоушский симп. «Наука и высшая школа Чеченской Республики: перспективы развития межрегионального и международного сотрудничества». Тез. докл. Грозный: АН ЧР, 2010. С. 178-179.
2. Хамидов М.М. Фотостимулированные преобразования в кристаллах селенида цинка, легированных серебром // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Ест. науки. 2010. № 5 (159). С. 52-5.
3. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М.д.М., Шахбанов Г.М. Особенности фототермостимулированных явлений в кристаллах  $\text{CdS}<\text{K}>$  // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естеств. и точные науки, 2011. №3. С. 17-20.

FEATURES PHOTO- AND THERMALLY STIMULATED  
CONDUCTIVITY IN CRYSTALS OF ZnSe <Ag>

<sup>1</sup>A.Kh. Matiyev<sup>1</sup>, <sup>2</sup>M.M. Khamidov, <sup>1</sup>Kamurzoeva H.R.

<sup>1</sup>Ingush State University, Magas

<sup>2</sup>Dagestan State University, Makhachkala, Makhachkala

*The authors of the article found that in the zinc selenide crystals of, alloyed with the silver, the photo-stimulated transformations in the defective extrinsic subsystem are realized. They show that the observed spectra features of the extrinsic photo- and thermo-stimulated conductivity are connected with the formation and destruction of the associates of donor-acceptor pairs type.*

УДК 541.128.7+538.958

ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ  
ПРОВОДИМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ZnSe/Bi  
Матиев А.Х.<sup>1</sup>, Хамидов М.М.<sup>2</sup>, Кациев М.А.-В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ингушский Государственный Университет, Магас

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

*Установлено, что полосы ТСТ с  $T_m \approx 135$  К и ИПФ с  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ связаны с термической и оптической ионизацией одного и того же центра  $E_c - 0.22$  эВ. Предложен новый механизм, объясняющий вспыхивающий характер кинетики ИПФ, связанный с одновременной оптической ионизацией ИК-светом ( $h\nu \approx 0.44 - 0.7$  эВ) электронного  $E_c - 0.22$  эВ и дырочного  $E_v + 0.24$  эВ центров и рекомбинацией генерированных носителей заряда на быстрых s-центрах рекомбинации.*

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований проведенных на образцах ZnSe/Bi с удельным сопротивлением  $10^8-10^{10}$  Ом·см. измерениями ИПФ, ПФ и ТСП кристаллов ZnSe/Bi. Образцы для исследования помещались в азотный криостат, Нагревание производилось с помощью специальной печи, вставляемой в стакан. Скорость нагрева образца составляла величину 0,2 град/с.

Снятие спектральных характеристики ИПФ производилось следующим образом: кристалл ZnSe/Bi охлаждался до температуры  $-160^\circ\text{C}$ ; затем на некоторое время включалась подсветка; после выключения подсветки, по мере нагревания кристалла, появлялись пики ТСП соответствующих уровней. Измерения ПФ и ИПФ кристаллов ZnSe/Bi проводились в интервале температур 100÷400 К. Перед измерением выполнялась подсветка образца в течении 1-3 минуты.

Энергетический спектр электронных состояний в кристаллах соединений  $\text{A}^2\text{B}^6$  (и в селениде цинка в частности [2,3,4,5]) имеет сложную структуру, что является результат реализации в них большого количества центров прилипания и центров рекомбинации, природа и структура которых до конца не выяснена.

В кристаллах ZnSe типа I и типа II наблюдается одна полоса ИПФ с  $h\nu_m \approx 0.59$  эВ (рис. 1). Характер спектра ИПФ не изменяется ни при вариации интенсивности ( $W_{hv} \approx 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>) собственной подсветки, ни при вариации энергии ИК-света ( $h\nu=0.1 - 1.8$  эВ), ни при вариации температурного диапазона исследований ( $T=90 - 350$  К).

Энергия активации температурного гашения интенсивности данной полосы ИПФ (рис. 2) составляет  $E_A \approx 0.22$  эВ, что соответствует глубине электронного центра прилипания ответственного за полосу ТСТ с  $T_m \approx 135$  К, наблюдаемой в кристаллах ZnSe обоих типов. В температурном диапазоне

локализации этой полосы ТСТ, кристаллы «теряют» и состояние неравновесного фотоочувствления (рис. 3, кривая а). Если к тому же учесть корреляцию между интенсивностями полосы ТСТ  $T_m \cong 135$  К и ИПФ с  $h\nu_m \cong 0.59$  эВ в различных кристаллах, то можно утверждать, что, эти полосы обусловлены одними и теми же электронными ЦП с уровнем  $E_C - 0.22$  эВ

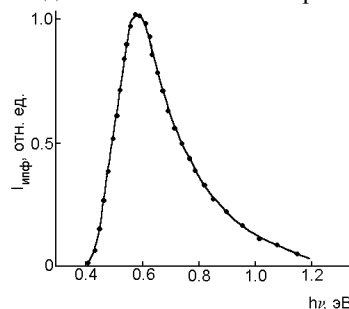


Рис. 1. Спектры ИПФ в неактивированных кристаллах ZnSe типа I и II. Температура измерений  $T=100$  К

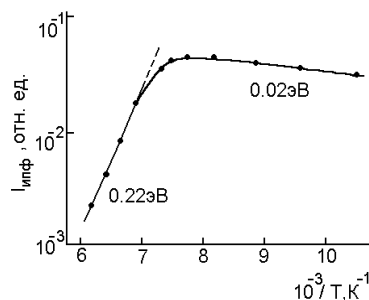


Рис. 2. Температурная зависимость ИПФ в кристаллах ZnSe

Таким образом, из всего множества электронных центров прилипания, существование которых в кристаллах ZnSe типа I демонстрируют спектры ТСТ, лишь один центр с уровнем  $E_C - 0.22$  эВ.

Кривая временной зависимости интенсивности ИПФ (рис. 3.4) в кристаллах ZnSe/Bi тождественна аналогичным зависимостям ИПФ, наблюдаемым ранее в халькогенидах кадмия [4,5]. Классическая схема электронно-дырочных переходов [1], на основе которой дано объяснение кинетики ИПФ вспышечного типа, включает процессы фотоионизации электронных центров прилипания с последующей рекомбинацией электронов, генерированных ИК-светом, с дырками на г-центрах рекомбинации (схема а на рис. 3.4, Б). В начальной стадии фотовозбуждения ИК-светом названные процессы протекают интенсивно, что приводит к «вспышке» тока и его последующего быстрого спада. По мере увеличения числа «пустых» электронных центров прилипания, кристалл переходит в квазистационарное состояние, в котором доминируют процессы повторного захвата электронов на центрах прилипания.

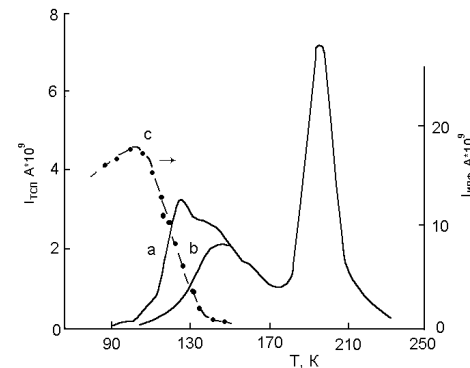


Рис. 3. Спектры ТСТ в кристаллах ZnSe типа I: кривая а – без дополнительного возбуждения ИК-светом; б – кристалл дополнительно возбуждался ИК-светом  $h\nu_m \cong 0.59$  эВ. Кривая с – температурная зависимость ИПФ  $h\nu_m \cong 0.59$  эВ

Кинетика данного типа может реализоваться в результате взаимосвязанных процессов термооптической ионизации центров сложной структуры, например, ассоциатов типа ДАП [111] (рис. 3.4 Б, схема б).

Сравнение энергий термической и оптической ионизации ( $E_T \cong 0.22$  эВ,  $E_O \cong 0.44$  эВ) для одного из центров рекомбинации с аналогичными параметрами оптически активных электронных центров прилипания обнаруживает близость их значений. Эти факты позволяют утверждать, что фотовозбуждение кристаллов ZnSe ИК-светом из области  $h\nu \geq 0.44$  эВ может привести к одновременной генерации как электронов, так и дырок, а их последующая рекомбинация на s-центрах придает кинетику ИПФ «вспышечный» вид.

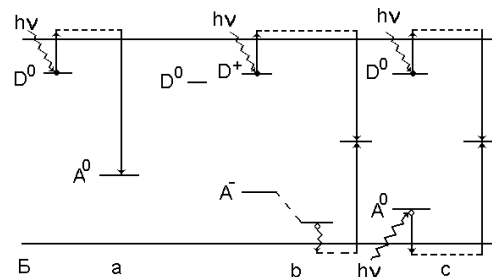
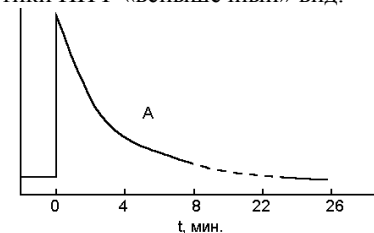


Рис. 4.А – кинетика ИПФ в отсутствие собственного фотовозбуждения ( $T=90$  К). Б – энергетическая схема полупроводника и возможные генерационно-рекомбинационные процессы, приводящие к «вспышечной» кинетике ИПФ: а – модель [1]; б – [35]; с – наша модель.

В условиях комбинированного фотовозбуждения собственным и ИК-светом, в кристаллах ZnSe одновременно с ИПФ наблюдается и ИК гашение собственной фотопроводимости (рис.4.). Кристаллам ZnSe выращенным из газовой фазы, свойственны две полосы ИК гашения. Низкоэнергетическая полоса с красной границей  $h\nu_{кр} \cong 0.44$  эВ присутствует на спектрах ОГФ только при низких температурах, тогда как полоса ОГФ с  $h\nu_{кр} \cong 0.6$  эВ наблюдается даже при комнатной температуре.

#### Литература

1. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках // М.: изд-во "Физматгиз".- 1962. - 494 С.
2. Shirakawa J., Kukimoto H. The electron traps associated with an anion vacancy in ZnSe and  $ZnS_xSe_{1-x}$  // Solid State Commun.-1980.- v.34.- N5.- P. 359.
3. Махний Е.В., Мельник В.В. Свойства кристаллов ZnSe, легированных фосфором // Неорган. материалы.- 1995.- т.31.- № 10.- С. 1294-1295.
4. 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.
5. Ризаханов М.А. Оптическое гашение фотопроводимости в CdS обусловленное донорно-акцепторными парами. // ФТП.- 1975.- т. 9.- №10.- С. 2002-2004.

#### PHOTO- AND THERMALLY STIMULATED CONDUCTIVITY IN CRYSTALS OF ZnSe / Bi

<sup>1</sup>Matiev A. Ah, <sup>2</sup>Hamidov M.M, <sup>1</sup>Katsiev M.A-V.

<sup>1</sup>Ingush State University, Magas

<sup>2</sup>Dagestan State University, Makhachkala

*It is found that with strip TCT  $T_m \cong 135$  K and with IAP  $h\nu_m \cong 0.59$  eV associated with the thermal and optical ionization same center EC - 0.22 eV. A new mechanism explaining flare nature of the kinetics of the IAP associated with simultaneous optical ionization of infrared light ( $h\nu \cong 0.44 - 0.7$  eV) electron EC - 0.22 eV and hole  $E_v + 0.24$  eV centers and the recombination of the generated charge carriers in the fast recombination s-centers.*

УДК 621.382.002

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, ЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОМ Голишников А.А., Костюков Д.А., Шевяков В.И.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

*В работе исследованы электрофизические и механические характеристики осажденной на кремний пленки вольфрама, легированной титаном. Показано, что металлизации на основе вольфрама, легированного титаном, обладает существенно более высокой электромиграционной стойкостью по сравнению с металлизацией на основе алюминия. Установлено, что структура W(Ti-15%)-Si характеризуется пониженным уровнем механических напряжений в латеральном направлении по сравнению со встроенными механическими напряжениями в структуре W-Si. Выявлено, что усилие на отрыв пленки вольфрама, легированного титаном, превышает усилие на отрыв пленки вольфрама приблизительно в два раза.*

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития электронной отрасли как за рубежом, так и у нас в стране является создание кремниевых полупроводниковых приборов с субмикронными топологическими нормами, способных функционировать при температуре 200 °C и выше [1, 2].

В связи с этим в последнее время проявляется интерес к использованию в качестве материала межсоединений вольфрама [3]. Несмотря на то, что ему присущ ряд недостатков, он обладает существенным преимуществом – это качественно более высокой электромиграционной стойкостью.

Известен «рениевый эффект», проявляющийся в том, что добавка в объем пленки вольфрама рения (5-10%) приводит к существенному улучшению его пластичности [4]. Но поскольку рений является одним из редчайших элементов земной коры и, соответственно, стоимость его высока, то его использование в качестве добавки является экономически нецелесообразным. В связи с этим, нами было сделано предположение, что добавка титана в вольфрам даст похожий эффект. Это связано с тем, что титан является одним из химически активным элементом.

В настоящей работе приведены результаты исследований электрофизических и механических характеристик осажденной на кремний пленки вольфрама, легированной титаном.

В качестве оборудования для осаждения тонких металлических пленок использовали установку магнетронного напыления SUGA 3000 (Япония), которая предназначена для напыления пленок толщиной от нескольких нанометров до десятка микрон на пластины диаметром 100 мм. Она оснащена тремя магнетронами, что позволяет распылять материалы с трех

мишеней одновременно или по отдельности. Управление параметрами осаждения осуществляется изменением операционных характеристик процесса (мощность, расход и состав рабочего газа, температура подложки).

Для измерения поверхностного сопротивления пленок использовали известный 4-х зондовый метод. Удельное сопротивление для W(Ti-15 %) составило 41 Ом·см. Эта величина несколько превышает известное значение для объемного материала, но это является характерной особенностью тонкопленочных слоев, полученных вакуумными методами осаждения.

Элементный состав сформированных пленок исследовали методом Оже-спектроскопии. Данные эксперимента подтвердили наличие равномерно распределенной примеси титана по толщине в пленках W(Ti) (см. рис.1).

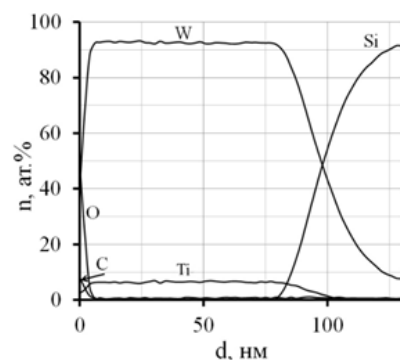


Рис. 1. Оже-спектры структуры пленки W(Ti-15 %)

Для исследования электромиграционной стойкости проводников применяли методику на основе ускоренных электромиграционных испытаний при постоянной температуре, в которых нагрев осуществлялся за счет теплового саморазогрева при протекании тока [5, 6]. Критерием нарушения целостности проводника является изменение его сопротивления на 20 % по отношению к исходной величине этого сопротивления в установившемся режиме токовой нагрузки. Выявлено что электромиграционная стойкость пленок W(Ti-15%) оказалась качественно более высокой в сравнение с пленками Al(Si,Cu) [5, 6]. На рисунке 2 приведена зависимость сопротивления проводников от времени при проведении испытаний при различных температурах.

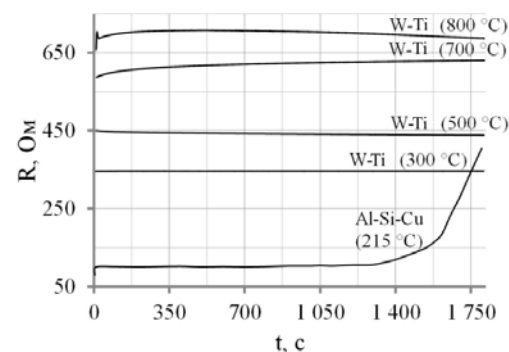


Рисунок 2 - Зависимость сопротивления проводников W(Ti-15 %) и Al(Si, Cu) от времени при проведении испытаний при различных температурах

Кроме того, был проведен сравнительный анализ механических напряжений в пленке W(Ti-15%). Для этого использовали неразрушающий метод оптического лазерного сканирования для измерения изменения кривизны в пластине кремния из-за нанесенной пленки. На рисунке 3 приведены результаты распределения механических напряжений в латеральном направлении в структуре W(Ti-15%)-Si, которые подтвердили их пониженный уровень по сравнению со встроенными механическими напряжениями в структуре W-Si [7].

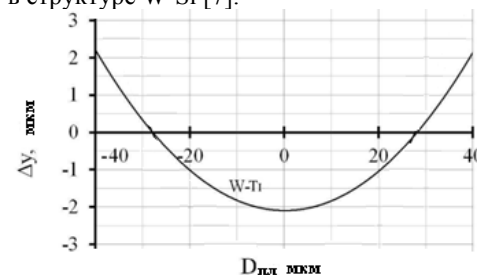


Рисунок 3 - Распределение механических напряжений в латеральном направлении в структуре W(Ti-15 %)-Si

На исследуемых пленках определяли их адгезионную прочность к кремнию и оксиду кремния. Для определения адгезии был выбран метод равномерного нормального отрыва пленки, который позволяет наиболее точно определить адгезионную прочность. Показано, что добавка титана в вольфрам повысила адгезионную способность. Усилие на отрыв пленки вольфрама, легированного титаном, составило 1500 Г/мм, что превышает усилие на отрыв пленки вольфрама (700 Г/мм<sup>2</sup>) [7] приблизительно в два раза.

### Выводы

Проведенные исследования электрофизических и механических характеристик осажденной на кремний пленки вольфрама, легированной титаном, и их анализ подтвердил перспективность применения пленок вольфрама, легированного титаном в качестве межсоединений в теплоустойчивых кремниевых ИС.



## Литература

1. Shoucair, F.S. Potential and problems of high temperature electronics and CMOS integrated circuits (25 – 250°C) / F.S. Shoucair // Microelectronics Journal. – 1991. – Vol. 22, № 2. – P. 39 – 54.
2. J. Watson and G. Castro. High-Temperature Electronics Pose Design and Reliability Challenges. Analog Dialogue 46-04, 2012.
3. Белоус А.И., Емельянов В.А. Основы технологии микромонтажа интегральных схем. – М.: ДМК Пресс, 2013. – 316 с.
4. Лахоткин Ю.В., Красовский А.И. Вольфрам-рениевые покрытия. – М.: Наука, 1989. – 158с.
5. Сафонов С.О., Беспалов В.П., Голишников А.А., Путря М.Г. Оценка надежности алюминиевой металлизации интегральных схем при проведении ускоренных электромагнитных испытаний при постоянной температуре. Известия ВУЗов. Электроника № 3(107) – 2014г.- С. 23-29.
6. Safonov, S.O., Bepalov, V.P., Golishnikov, A.A., Putrya, M.G. Estimating the reliability of aluminium metallization of integrated circuits by accelerated electromigration testing at constant temperature. Russian Microelectronics. – 2015.-Vol.44, № 7. – pp.453-459.
7. Belov, A.N., Chaplygin Y.A., Golishnikov, A.A., Safonov, S.O., Shevyakov, V.I. Tungsten alloyed with rhenium as an advanced material for heat-resistant silicon ICs interconnects. Proceedings of SPIE– The International Society for Optical Engineering. -2016. – 10224, 1022404.

### INVESTIGATION OF ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THIN FILMS TUNGSTEN ALLOYED WITH TITANIUM

A.A.Golishnikov, D.A. Kostyukov, V.I. Shevyakov

National Research University «MIET»

*The paper investigates the electrophysical and mechanical characteristics of a tungsten alloyed with titanium film deposited on silicon. It is shown that metallization based on tungsten alloyed with titanium provides significantly higher electromigration resistance in comparison with metallization based on aluminum. It was found that the structure W (Ti-15%)-Si is characterized by a lower level of mechanical stress in the lateral direction compared to the built-in mechanical stress in the structure W-Si. It was found that the pull force of tungsten film alloyed with titanium exceeds the pull force of tungsten film by approximately two times.*

УДК 54-162.2: 548.4: 535.372

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТЕ) ГАЛЛИЯ

Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

*Проведено исследование полиморфизма в высокочистом три-(8-оксихиноляте) галлия ( $Ga q_3$ ) при контролируемом давлении пара 8-оксихинолина ( $P_{8-Hq}$ ) ( $10^{-3}$ - $10^3$  Па) с использованием новой методики, основанной на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции (ФЛ). Обнаружено, что увеличение  $P_{8-Hq}$  при фиксированной температуре отжига образца приводит к изменению ФЛ характеристик  $Ga q_3$ . Предложен вид  $P_{8-Hq}$ -T проекции с учетом областей существования полиморфных фаз  $Ga q_3$ . Показано, что повышении  $P_{8-Hq}$  приводит к увеличению термической стабильности всех полиморфных модификаций за исключением  $\beta$ - $Ga q_3$ .*

Достоверная информация об условиях формирования и стабильности полиморфных фаз полупроводниковых металлоорганических координационных соединений (МКС) является крайне необходимой для получения эффективных эмиссионных слоев коммерческих органических светоизлучающих диодных (ОСИД) устройств, изготовленных на их основе [1].

Известно, что МКС 8-оксихинолина с металлами р-элементов ( $Meq_3$ ): алюминия, галлия и индия – кристаллизуются в виде четырех - пяти полиморфных модификаций [2–7], существенно отличающихся люминесцентными и электрофизическими свойствами.

Выводы о температурных закономерностях полиморфных превращений в  $Meq_3$  сделаны в основном без учета кинетики процесса на основе данных анализа спектральных и структурных характеристик «закаленных» препаратов [2-4]. В этом случае возникают следующие вопросы. Достигается ли за выбранное время отжига образца равновесное термодинамическое состояние, соответствующее температуре отжига? Насколько эффективна «закалка» существующего при температуре отжига соответствующего кристаллического состояния?

Кроме того нельзя исключать возможность формирования в кристаллических МКС примесных и собственных точечных дефектов, которые в практике классических неорганических полупроводников принято называть дефектами нестехиометрии [8, 9] и могут существенно влиять на термодинамические условия полиморфных превращений [10].

На основе результатов, полученных на «закаленных» образцах, была дана обобщенная картина полиморфных трансформаций для  $Meq_3$  [11], согласно которой последовательность переходов при повышении температуры от комнатной до температуры плавления имеет вид  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$  и описывается одной кривой в приведенных координатах (рис.1).

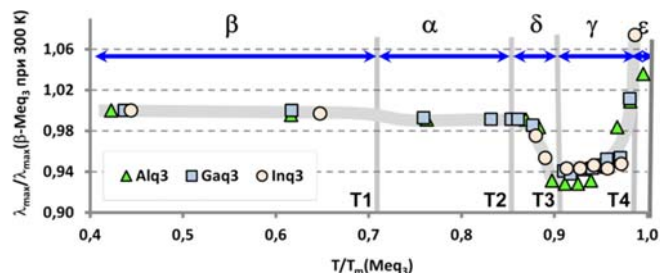


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности от относительной температуры для различных полиморфных модификаций Meq3

В настоящей работе для изучения полиморфных превращений в Meq3 нами была разработана новая методика, основанная на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции (ФЛ). Анализируемый препарат загружали в ампулу из кварцевого стекла, которую вакуумировали, заваривали и помещали в градиентную печь. Выходное окно ампулы-ячейки представляло собой кварцевый стержень-волоновод, свободный конец которого располагался вне печи. К нему коммутировали волоконно-оптический зонд спектрометра Ocean Optics QE65000, по которому осуществляли возбуждение (365 нм) и измерение фотолюминесценции МКС. Методика позволила проводить съемку ФЛ без извлечения препарата из ампулы и его «закалки».

Тестирование ячейки проводили посредством сравнения спектров ФЛ эталонного образца порошкового люминофора ZnS:Sn, измеренных на открытой поверхности порошка и в самой ячейке. Сопоставление полученных результатов показало, что кварцевый стержень-волоновод, длиной 13 см, приводил к уменьшению интенсивности считываемого светового сигнала  $[I_{\text{ФЛ}}^{\text{МКС}}(\text{ZnS:Sn} \cdot \text{к}) / I_{\text{ФЛ}}^{\text{МКС}}(\text{ZnS:Sn} \cdot \text{яч}) \approx 1]$ , однако максимум длины волны ФЛ ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{МКС}} = 461,6 \pm 0,4$  нм) и полная ширина на полувысоте (FWHM =  $79 \pm 0,4$  нм) спектрального пика при этом оставалась неизменной в пределах инструментальной погрешности. Поэтому оценку ФЛ характеристик для образцов Meq3 при отжиге проводили по  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{МКС}}$  и FWHM.

Исследование полиморфизма в высокочистом Gaq3 (99,9983 мас.%, МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) при контролируемом давлении 8-оксихинолина (8-Hq) проводили по следующей схеме (рис. 2). Исходные препараты помещали в графитизированную ячейку (рис. 2). Ячейку откачивали до  $2 \times 10^{-3}$  Па и герметично запаивали. Отжиг проводили в двухзонной печи с выдержкой при заданных условиях в течение 3-21 часов. При этом препарат Gaq3 располагался в «горячей» зоне в интервале температур от 393 К до температуры плавления препарата, а 8-Hq находился в «холодной» зоне, температура которой определяла парциальное давление

пара 8-оксихинолина ( $P_{8\text{-Hq}} = 10^{-3} \div 10^3$  Па), согласно уравнению [12]:

$$\lg P_{8\text{-Hq}} [\text{Па}] = 10.55 - 2963.5/T \quad (351 < T < 540 \text{ К})$$

Съемку спектров ФЛ проводили при фиксированных  $T_{\text{Gaq3}}$  и  $T_{8\text{-Hq}}$  через каждый час до установления постоянных значений  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{МКС}}$  и FWHM для заданных условий отжига (рис. 3).

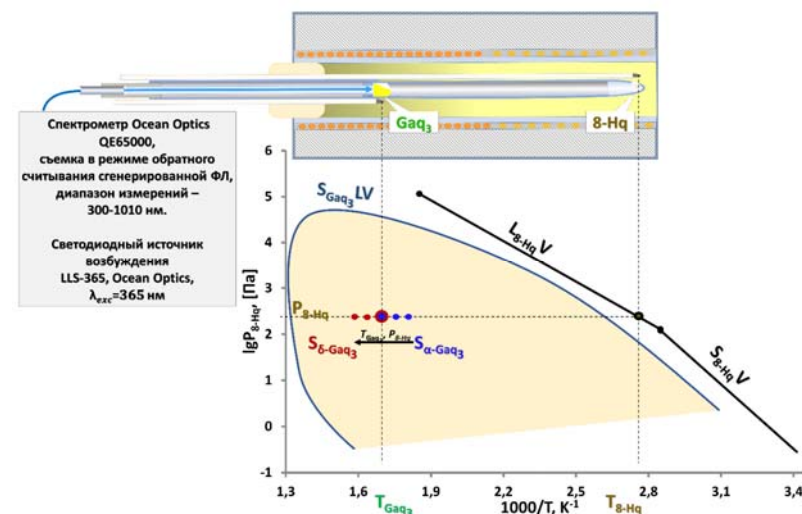


Рис. 2. Принципиальная схема методики измерений ФЛ кристаллического Gaq3 в условиях высокотемпературного равновесия  $S_{\text{Gaq3}}/V$  при фиксированном давлении пара 8-Hq

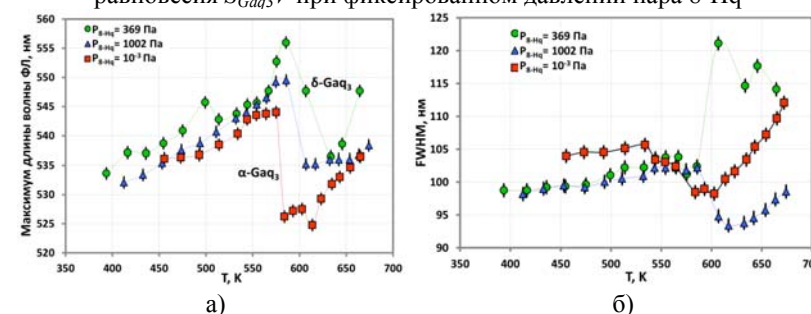


Рис. 3. Зависимость (а) и FWHM (б) спектрального пика порошкового образца Gaq3, отожженного при фиксированном  $P_{8\text{-Hq}}$ , от температуры отжига препарата

Сопоставление полученных данных с известной картиной полиморфных переходов для «закаленных» препаратов (рис.1) позволило предположить следующий вид  $P_{8\text{-Hq}}-T$  проекции с учетом областей существова-

ния полиморфных фаз Gaq<sub>3</sub> (Рис.4). Можно говорить о том, что повышение давления  $P_{8-Hq}$  приводит к увеличению термической стабильности всех полиморфных модификаций, за исключением  $\beta$ -Gaq<sub>3</sub>, и в первую очередь существенно увеличивается область стабильности фазы  $\alpha$ -Gaq<sub>3</sub>.

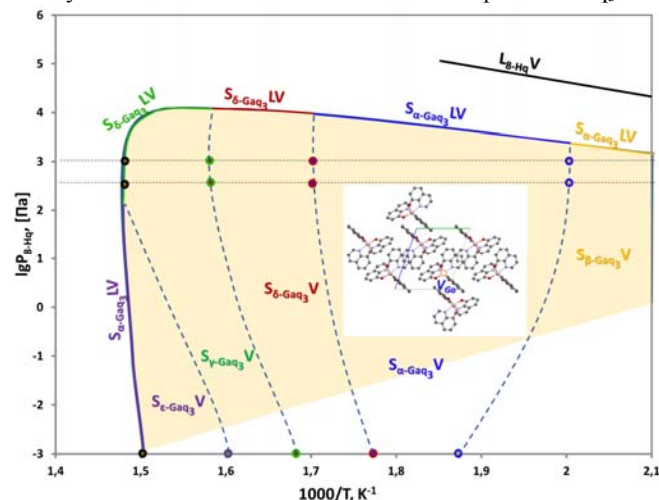


Рис. 4. Предполагаемый вид  $P_{8-Hq}$ - $T$  проекции квазибинарной системы Ga – 8-Hq и упаковка структуры  $\alpha$ -Gaq<sub>3</sub> с вакансией в подрешетке Ga ( $V_{Ga}$ )

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 16-32-60035 РФФИ.

### Литература

1. Tsujimura T. OLED display fundamentals and applications: Wiley Series in Display Technology. Book 25, 1st edition: Wiley – 2012. – 256 p.
2. Brinkmann M., Gadret Gr., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., and Sironi A. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122, № 21 – P. 5147-5157.
3. Muhammada F.F., Sulaimana K. Effects of thermal annealing on the optical, spectroscopic, and structural properties of tris (8-hydroxyquinolate) gallium films grown on quartz substrates // Materials Chemistry and Physics. -2011. - V. 129 - P. 1152-1158.
4. Sapochak L.S., Ranasinghe A., Kohlmann H., Ferris K.F., Burrows P.E. Structure and three-dimensional crystal packing preferences former-tris(8-quinolinolato)indium(III) vapor-phase-grown crystals. // Chem. Mater. – 2004. - V. 16, № 3 - P. 401-406.
5. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. Relationships between light-

emitting properties and different isomers in polymorphs of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) analyzed by solid-state <sup>27</sup>Al NMR and density functional theory (DFT) calculations // Japan. J. Applied Physics – 2005. - V. 44, № 6A - P. 3706–3711.

6. Rajeswaran M., Blanton T.N. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq<sub>3</sub>, tris (quinolin-8-olato) aluminum (III), an electroluminescent material in OLED technology // Polyhedron. – 2009. – V. 28, №. 4. – P. 835-843.
7. Fukushima T., Kaji H. Green-and blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)(Alq<sub>3</sub>) crystalline polymorphs: preparation and application to organic light-emitting diodes // Org. Electronics. – 2012. – V. 13, №. 12. – P. 2985-2990.
8. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. Школа – 1998. - 352 с.
9. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир.– 1969 - 654 с.
10. Kasap S., Capper P. (Ed.). Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. New York.: Springer Science+Business Media, Inc. - 2007. - 325-342 p.
11. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии Наук. - 2014. – Т. 454, № 2. – С.178–180.
12. Avetissov I.C., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V. and Saifutayarov R.R.. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. – 2016. – V. 18, №. 12. – P. 2182-2188.

### LUMINESCENCE IN NON-STEHEOMETRY OF TRIS(8-HYDROXYQUINOLINE) GALLIUM Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Avetisov R.I., Avetissov I.C.

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

*Polymorphism in high-purity tris(8-hydroxyquinoline) gallium (Gaq<sub>3</sub>) at a controlled vapor pressure of 8-hydroxyquinoline ( $P_{8-Hq}$ ) ( $10^3$ - $10^5$  Pa) has been investigated using a new technique based on high-temperature measurements of photoluminescence (PL) of powdered Gaq<sub>3</sub>. It has been demonstrated that  $P_{8-Hq}$  increase at a fixed annealing temperature has caused a change in Gaq<sub>3</sub> PL characteristics. A scratch of the  $P_{8-Hq}$ - $T$  projection has been proposed taking into account the stability regions of Gaq<sub>3</sub> polymorphs. We established that an increase in  $P_{8-Hq}$  led to an increase in the thermal stability of all polymorphic modifications besides  $\beta$ -Gaq<sub>3</sub>.*

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Березов А.В.<sup>1</sup>, Каркусова О.Д.<sup>2</sup>, Туриев А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Владикавказский институт управления, Владикавказ

<sup>2</sup>Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ

*В работе приведен сравнительный анализ спектральных зависимостей люминесценции и сигнала комбинационного рассеяния света в пленках фталоцианинов ( $H_2Pc$  и  $MPc$ ), осажденных из растворов различных органических растворителей. Показано, что выбор полиморфной модификации и условий экспериментов позволит достичь более высокой эффективности люминесценции в тонких пленках фталоцианинов.*

Пленки фталоцианинов металлов – органические полупроводники, широко исследуются в оптоэлектронике, органической нанофотонике, устройствах отображения информации и преобразования энергии [1]. Особое внимание привлекают органические пленки со стабильными параметрами, полученные высокотехнологическими методами синтеза. Одним из таких, но относительно простым является метод осаждение пленок из раствора. Тем более что, этот метод позволяет управлять активностью самоорганизации, посредством изменения параметров процесса осаждения.

Из литературы известно, что оптические и физические свойства пленок  $MPc$ , существенно зависят не только от структуры формирующих молекул, но и от характера упорядочения этих молекул в пленке [2, 3]. Интенсивность и положение полос фотолюминесценции зависит от полиморфной модификации определяемой природой центрального атома металла и структурами упаковки молекул в пленке.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) является одним из наиболее информативных методов исследования структуры тонких пленок на основе органических многоатомных молекул (в частности фталоцианинов металлов -  $MPc$ ) [3], так как позволяет наблюдать самые тонкие молекулярные эффекты, непосредственно соотнося изображение оптического или атомно-силового микроскопа с двумерной или трехмерной картой, построенной по линиям в спектре КРС.

В данной работе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследована фотолюминесценция (ФЛ) пленок  $MPc$ , осажденных на металлические ( $Ag$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ) и полупроводниковые ( $GaAs$ ) подложки из растворов различных растворителей. Использовались насыщенные растворы  $MPc$ , из которых предварительно удалялся осадок. Известно, что спектр излучения отдельных органических молекул существенно отличается от спектров растворов и конденсированного состояния на их основе [3]. Измерение ФЛ и спектров КРС производились с лате-

ральным разрешением 0.5 мкм на приборе ИНТЕГРА-Спектра фирмы НТ МДТ, оснащенного в качестве детектора охлаждаемой ПЗС – матрицей. Спектральное разрешение измерительной системы прибора  $1\text{ см}^{-1}$ . Для возбуждение ФЛ использовался пикосекундный лазер с длиной волны  $\lambda = 405\text{ нм}$ . а возбуждение спектров КРС осуществлялось излучением лазера непрерывного действия с длиной волны  $\lambda = 632.8\text{ нм}$ .

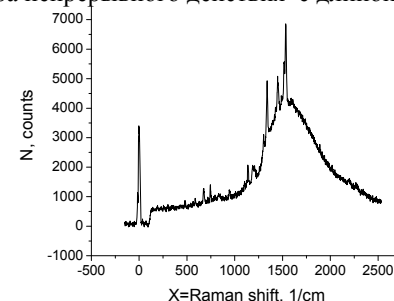


Рис. 1. Спектр КРС и люминесценции пленки  $MnPc$ , при облучении лазерным излучением с длиной волны 632.8 нм

Спектры КРС органических материалов в основном состоят из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей углерода с другими элементами, как правило, водородом, кислородом и азотом, а также характеристическим колебаниям различных функциональных групп (гидроксильной  $-OH$ , аминогруппы  $-NH_2$  и т.д.). Эти линии проявляются в диапазоне от  $600\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания одинарных  $C-C$  связей) до  $3600\text{ см}^{-1}$  (колебания гидроксильной  $-OH$  группы) [2]. В спектрах КРС содержится также информация и об ориентации заместителей в бензольном кольце и деформации макроцикла  $Pc$ , связанная с межмолекулярным взаимодействием.

При осаждении пленки вследствие межмолекулярного взаимодействия происходит деформация  $Pc$ -макроцикла, вызывающая сдвиг частот колебаний азомостиковых, пирольных и изоиндолных фрагментов.

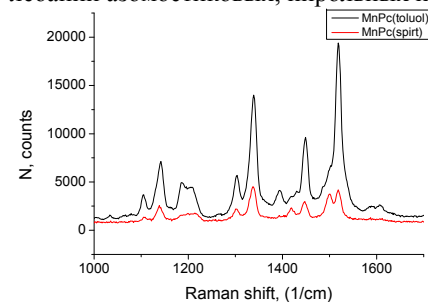


Рис. 2. Участок спектров КРС пленок фталоцианина марганца осажденных из раствора в этаноле (1), толуоле (2)

На рисунке показан участок спектра КРС, в состав которой входит полоса  $1318 - 1330\text{ см}^{-1}$  с достаточно интенсивными линиями, отвечающая валентным колебаниям пирольного остатка и самая интенсивная полоса



валентных колебаний мезоатомов азота  $1500 - 1520 \text{ см}^{-1}$ . Последняя полоса имеет сложную форму, состоящую из нескольких линий сравнимой интенсивности, интенсивность которых также связано с межмолекулярным взаимодействием в составе пленки. Как известно из литературы, комплексобразование изменяет строение молекулярных орбиталей МРс что отражается в спектрах КРС и люминесценции [4]. Положение и интенсивность линий КРС и полосы люминесценции зависит от природы центрального атома и от полиморфной модификации, реализованной в пленке при упаковке молекул.

Сопоставление спектров КРС пленок МпРс показало, что в образцах, осажденных из растворов различных органических растворителей имеются особенности не выявленные на термически полученных пленках. В частности, при использовании в качестве растворителя толуол, у линии  $1530 \text{ см}^{-1}$  появляется спутник справа (рис. 2, кривая 2), а в этаноле слева (рис. 2, кривая 1). Следует подчеркнуть, что интенсивность люминесценции термически напыленных пленок, была выше осажденных из растворов органических растворителей.

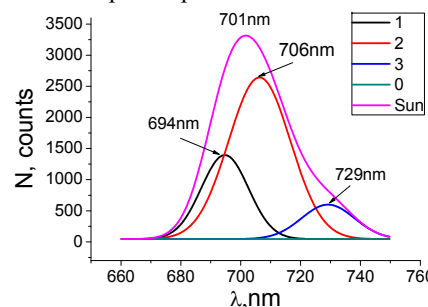


Рис. 3. Аппроксимация кривой люминесценции функциями Гауса

Аппроксимация проведена с помощью функций Гауса (рис. 3), которые показывают истинное соотношение пиков для различных полиморфных модификаций. В настоящее время известны две основные полиморфные формы фталоцианина марганца – метастабильная  $\alpha$ -фаза и более стабильная  $\beta$ -фаза. Х-фаза фталоцианинов металлов (Cu, Mn) имеет очень слабую люминесценцию и не вносит существенного вклада в общий спектр [6]. Фазы отличаются друг от друга углом между плоскостью молекулы и осью упаковки. Спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ - в видимой области имеют два максимума: 615 и 694 нм для  $\alpha$ -фазы и 645 и 712 нм  $\beta$ -фазы [7]. Возбуждение люминесценции с помощью лазерного излучения с длиной волны  $\lambda=632.8$  нм позволило разделить эти максимумы для  $\alpha$ -фазы, исследуя один из них, без влияния второго, что особенно важно при процедуре деконволюции спектральных кривых. Следует отметить, что в осажденных из растворов органических растворителей пленках, относительная интенсивность между фазами соблюдается, но наблюдается некоторый сдвиг максимума  $\beta$ -фазы

(Рис. 3, кривая 2). Максимумам кривых, соответствуют длины волн: 1-694 нм, 4 -706 нм и 3-729 нм. Следует отметить, что полученные спектры весьма сходны с приведенными ранее в работах [2, 3], а наблюдаемые отличия в положении максимумов для различных полиморфных модификаций можно объяснить разными условиями получения пленок.

Работа выполнена с использованием оборудования «Научно-Образовательного Центра Естественных Наук» СОГУ им. К.Л. Хетагурова и аналитического ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

### Литература

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. академика Ю.Д.Третьякова.- М, ФИЗМАТЛИТ, 2010, - 456 с.
2. Seoudi R., El-Bahi G.S., El-Sayed Z.A. //Ultraviolet and spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films, Optical Materials, 2006, V. 29, 304-312.
3. Пахомова Г.Л., Гапонова Д.М., Лукьянеов А.Ю., Леонов Е.С. Люминесценция в тонких пленках фталоцианина // Физика твердого тела, 2005, том 47, № 1, с.164-167.
4. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, - М.: Наука, 1969, - 576.
1. Михеев А.Ю., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. Электроно-колебательные спектры растворов и зольей фталоцианина меди. 2007, ЖФХ, Том 81, №4, с. 715-724.
2. Sakakibara Y, Bera R.N., Mizutani T., Ishida K., Tokimoto M., Tani T. J Phys. Chem. 2001, B 105, 1547.
3. Harrison S.E., Ludewig K.H. Conductivity and crystal phase change in phthalocyanines, // J. Chem. Phys., 1966, V. 45, 342-348.

### PHOTOLUMINESCENCE OF FILMS OF METAL PHTHALOCYANINES DEPOSITED FROM SOLUTIONS OF DIFFERENT SOLVENTS

Berezov, A. V.<sup>1</sup>, Karkusova O. D.<sup>2</sup>, Turiev A. M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vladikavkaz Institute of management, Vladikavkaz

<sup>2</sup>North Ossetian state University. K. L. Khetagurov, Vladikavkaz

*The paper presents a comparative analysis of spectral dependent functions of luminescence and Raman signal light captured key phthalocyanines (H2Pc and MPc), precipitated from solutions of various organic solvents. It is shown that the choice of polymorphs and the experimental conditions will allow to reach more high efficiency luminescence in thin films of phthalocyanines.*

# ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ТАНТАЛАТА СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ НИОБИЕМ

Голосов Д.А.<sup>1</sup>, Завадский С.М.<sup>1</sup>, Мельников С.Н.<sup>1</sup>,  
Колос В.В.<sup>2</sup>, Окоджи Д.Э.<sup>1</sup>, Тонконогов Б.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, Минск  
<sup>2</sup>ОАО “Интеграл”, Минск

<sup>3</sup>Международный государственный экологический институт  
им. А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск

В последние годы наметился резкий рост исследований, направленных на разработку сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом (*FeRAM*) [1]. Ключевым этапом в технологии *FeRAM* является получение сегнетоэлектрических конденсаторных структур. В настоящее время в качестве наиболее вероятного сегнетоэлектрического материала для *FeRAM* рассматривается танталат стронция-висмута (SBT) с формулой  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Отличительной особенностью SBT является хорошая выносливость против усталости (до  $10^{12}$  циклов переполяризации) и низкие токи утечки [2]. Однако сравнительно низкая остаточная поляризация и высокая температура формирования сегнетоэлектрической фазы SBT (более 750 °C) создает большие проблемы при изготовлении *FeRAM* [3]. Ранее проведенные исследования показали, что легирование ниобием SBT (SBTN) позволяет уменьшить температуру отжига, улучшить сегнетоэлектрические свойства и достигнуть более высоких значений остаточной поляризации и температуры Кюри по сравнению с SBT [4-5]. В ряде статей приводятся результаты исследований диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленок SBTN при определенной концентрации ниобия в мишени. При этом практически отсутствует информация о влиянии степени легирования ниобием на свойства пленок SBTN и оптимальному содержанию ниобия. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования влияния степени легирования ниобием на диэлектрические и поляризационные характеристики пленок SBTN.

Экспериментальная установка для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления была выполнена на базе вакуумного поста Leybold-Heraeus A550 VZK рис. 1. Камера вакуумной установки оборудована фланцевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов на основе ускорителя с анодным слоем, который использовался для предварительной очистки подложек. Для распыления сегнетоэлектрических мишеней использовалась ВЧ магнетронная распылительная система RIF.041 с мишенью Ø 41 мм. Для питания магнетрона использовался ВЧ источник питания (частота 13.56 МГц) с максимальной выходной мощностью 1300 Вт. В качестве мишеней использовались диски

из ниобата-танталата стронция-висмута (SBTN) Ø 41 мм и толщиной 4 мм. Состав распыляемых мишеней приведен в таблице 1.

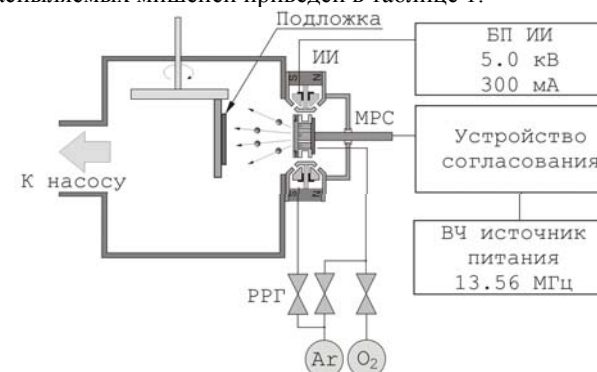


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения сегнетоэлектрических тонких пленок методом ВЧ магнетронного распыления: МРС – магнетронная распылительная система, ИИ – ионный источник, РРГ – автоматический регулятор расхода газа

Таблица 1 – Содержание оксидов в исходных мишенях SBTN

| Мишень | Формула                                                                      | Содержание оксидов в мишени, вес. % |                                |                                |                                |
|--------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|        |                                                                              | SrO                                 | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| SBTN0  | $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.05}\text{Ta}_2\text{O}_9$                       | 9.08                                | 48.52                          | 42.4                           | -                              |
| SBTN10 | $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$     | 7.74                                | 53.02                          | 36.74                          | 2.5                            |
| SBTN30 | $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_9$     | 6.96                                | 55.8                           | 29.42                          | 7.82                           |
| SBTN45 | $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9.8}$ | 9.36                                | 59.45                          | 20.86                          | 10.33                          |

В качестве подложек использовались структуры Pt(140нм)/TiO<sub>2</sub>(50 нм)/ БФСС/SiO<sub>2</sub>/Si (БФСС – борофосфосиликатное стекло). Подложки устанавливались на расстоянии 82 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $8 \times 10^{-4}$  Па. Предварительно производилась очистка подложки ионным пучком. После очистки подложки производилось нанесение слоев. Распыление сегнетоэлектрических мишеней осуществлялось в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Расход рабочих газов во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{\text{Ar}} = 35$  мл/мин,  $Q_{\text{O}_2} = 25$  мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.8 Па. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и составляла 65 Вт. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 120 мин. При этом толщина нанесенных пленок составляла порядка 300 нм. Для формирования сегнетоэлектрической фазы нанесенные пленки подвергались последующему отжигу в уста-



новке ИК нагрева “Изоприн”. Температура отжига изменялась от 660 до 800 °С. Время отжига составляло 10 мин.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Для измерения электрофизических характеристик пленок SBTN создавались конденсаторные структуры. Для этого на отожженную пленку SBTN методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частоте  $10^6$  Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры. Для измерения коэрцитивной силы, максимальной и остаточной поляризации сегнетоэлектрических использовался метод Сойера – Тауэра. Кривые гистерезиса регистрировались с помощью цифрового осциллографа С8-46 при напряженности поля 250 кВ/см на частоте 50 Гц.

Получены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и остаточной поляризации от температуры кристаллизационного отжига для пленок SBTN при различной степени легирования ниобием. Анализ диэлектрических характеристик нанесенных пленок SBTN показал, что в общем случае при увеличении температуры отжига в диапазоне 660 – 800 °С отмечалось увеличение диэлектрической проницаемости и незначительное увеличение тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2). При отсутствии ниобия (SBTN0) формирование сегнетоэлектрической фазы в пленках наблюдалось при температурах отжига более 740 °С. При более низких температурах диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) пленок SBT составляла 40 – 45 единиц. При температурах отжига более 740 °С диэлектрическая проницаемость пленок увеличивалась и достигала 125 единиц при температуре отжига 800 °С. При легировании ниобием пленок SBT (SBTN10) наблюдалось уменьшение температуры формирования сегнетоэлектрической фазы и увеличение диэлектрической проницаемости при низких температурах. Так при температуре 680 °С были получены пленки с  $\epsilon = 98$ . При увеличении степени легирования до 30 % (SBTN30) диэлектрическая проницаемость увеличивалась и достигала  $\epsilon = 120 - 170$ . Причем такие значения  $\epsilon$  наблюдались при температуре отжига 660 °С. При дальнейшем увеличении содержания ниобия (SBTN45) диэлектрическая проницаемость при низких температурах снижалась до 100 единиц. Однако при температуре отжига 800 °С были получены пленки с  $\epsilon = 180$ . Тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  для всех пленок был в пределах от 0.04 до 0.07. Увеличение  $tg\delta$  наблюдалось при увеличении температуры отжига. Остаточная поляризация пленок SBTN также имела сильную зависимость от степени легирования ниобием и температуры отжига рис. 3. Для пленок SBT (SBTN0) поляризация наблюдалась при температурах отжига более 740 °С. Для образцов отожженных при температу-

ре 800 °С при напряженности поля 250 кВ/см значения максимальной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно  $2P_{max} = 9.98$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2P_r = 3.02$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2E_c = 140$  кВ/см.

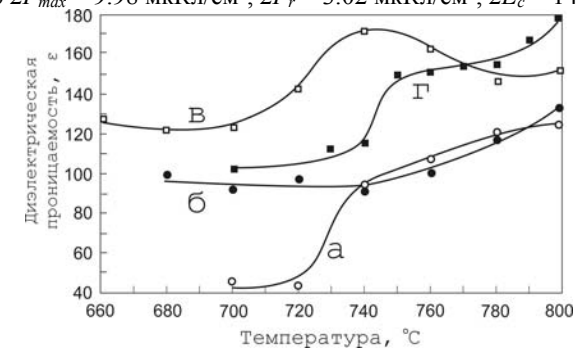


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок SBTN от температуры отжига при различной степени легирования ниобием: а – SBTN0, б – SBTN10, в – SBTN30, г – SBTN45 (время отжига 10 мин)

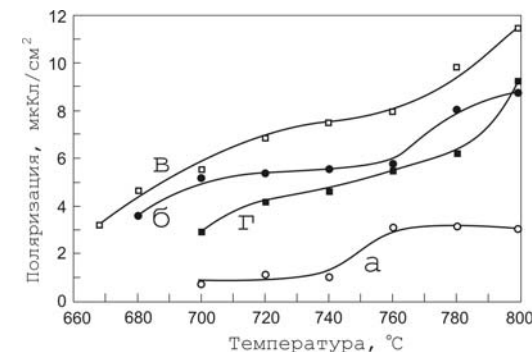


Рис. 3. Зависимость остаточной поляризации  $2P_r$  пленок SBTN от температуры отжига при различной степени легирования ниобием: а – SBTN0, б – SBTN10, в – SBTN30, г – SBTN45 (время отжига 10 мин)

При легировании ниобием поляризация пленок отмечалась при температурах отжига менее 700 °С (рис. 3 кривые б, в, г). С увеличением температуры отжига площадь гистерезиса увеличивалась как за счет увеличения остаточной поляризации, так и коэрцитивной силы. Максимальные значения остаточной поляризации были получены при концентрации ниобия 30 % (образец SBTN30). Для образцов отожженных при температуре 800 °С при напряженности поля 250 кВ/см значения максимальной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивной силы составили соответственно  $2P_{max} = 21.3$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2P_r = 11.4$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $2E_c = 143$  кВ/см.

Анализ зависимостей диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации от содержания ниобия в пленках SBTN показывает, что оптимальная концентрация ниобия составляет порядка 30 %. При данной концентрации пленки имеют максимальную диэлектрическую проницаемость и поляризацию. Кроме того легирование ниобием позволяет понизить температуру отжига как минимум до 700 °C.

#### Литература

1. Fujisaki Y. Current status of nonvolatile semiconductor memory technology // Jpn. J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 49. – p. 100001 – 100014.
2. Shrivastava V., Jha A.K., Mendiratta R.G., Structural distortion and phase transition studies of Aurivillius type  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ferroelectric ceramics // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 133. – p. 125–129.
3. Kweon S.Y., Choi S.K., Yang W.S., Yeom S.J., Roh J.S. Thermal Stability and Electrical Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9/\text{IrO}_x$  capacitors with Pt top electrode // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40. – p. 5275–5280.
4. Голосов Д.А., Завадский С.М., Колос В.В., Турцевич А.С., Окоджи Д.Э. Влияние температуры отжига на сегнетоэлектрические свойства пленок легированного ниобием танталата стронция-висмута // Микроэлектроника. – 2015. – Т. 44, № 6. – С. 1–8.
5. Голосов Д.А., Завадский С.М., Колос В.В., Турцевич А.С. Сегнетоэлектрические свойства пленок легированного ниобием танталата стронция-висмута // ФТТ. – 2016. – Том 58, № 1. – С. 51–55.

#### POLARIZATION OF STRONTIUM BISMUTH TANTALATE FILMS BY NIOBIUM DOPING

Golosov D.A.<sup>1</sup>, Zavadski S.M.<sup>1</sup>, Melnikov S.N.<sup>1</sup>,  
Kolos V.V.<sup>2</sup>, Okojie J.<sup>1</sup>, Tonkonogov B.A.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>JSC "INTEGRAL", Minsk, Belarus

<sup>3</sup>International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk

*The article presents the results of investigation of the influence of niobium doping on the dielectric and polarization properties of strontium bismuth tantalate films. It is determined that the optimal concentration of niobium in films is about 30%. At this concentration films have a maximum dielectric constant and remanent polarization.*

УДК 536.45

#### ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Каллаев С.Н.<sup>1,2</sup>, Омаров З.М.<sup>1</sup>, Палчаев Д.К.<sup>2</sup>, Мурлиева Ж.Х.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала  
[kallaev-s@rambler.ru](mailto:kallaev-s@rambler.ru)

*Исследована теплоемкость нанокристаллического мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в широком интервале температур 150–800 К. Обнаружено, что теплоемкость нанокристаллического феррита висмута в области температур 350–570 К заметно больше, чем у микрокристаллического образца. Показано, что температурная зависимость избыточной теплоемкости обусловлена проявлением эффекта Шоттки для трехуровневых состояний, возникающих вследствие структурных искажений. В области температур  $T \approx 720$ –750 К обнаружена характерная для фазового перехода аномалия теплоемкости, проявление которой зависит от размеров кристаллитов.*

В настоящей работе приведены результаты исследований теплоемкости нанокристаллического мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в широком интервале температур 150–800 К.

Синтез нанокристаллического порошка феррита висмута проводился методом химической технологии – сжиганием нитрат-органических прекурсоров. Этот метод позволяет в один этап получить почти 100%-ную нанокристаллическую фазу соединения  $\text{BiFeO}_3$ .

Дифракционный анализ и оценка дисперсности порошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2. В работе [1] было показано, что пики на дифрактограмме хорошо совпадают со значениями пиков для  $\text{BiFeO}_3$  из стандартной базы данных PAN-ICSD. Исследование морфологии проводилось на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450.

Нанокристаллические образцы  $\text{BiFeO}_3$  изготавливались из нанопорошка путем холодного прессования под давлением ~1 ГПа без термообработки (наличие аморфной фазы обеспечивало достаточную прочность брикета) и последующей его прокалики при 1000 К в течение одного часа в атмосфере воздуха.

Микрокристаллические образцы  $\text{BiFeO}_3$  были получены по обычной керамической технологии путем твердофазного синтеза при температуре спекания ~1120 К [2].

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix<sup>®</sup> фирмы NETZSCH. Образцы для измерения теплоемкости были изготовлены в виде пластин диаметром 4 мм и толщиной ~1 мм. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3 %.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости  $C_p$  нано- и микрокристаллического мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в области температур 140–800 К. На вставке – теплоемкость холоднопрессованного образца из исходного нанокристаллического порошка. Как видно из рисунка, на температурной зависимости теплоемкости у всех исследованных образцов наблюдаются аномалии при температуре антиферромагнитного фазового перехода  $T_N=643$  К. Теплоемкость нанокристаллического феррита висмута в области температур 350–570 К заметно больше, чем у микрокристаллического образца. На температурных зависимостях теплоемкости нанокристаллического феррита висмута (выше  $T_N$ ) наблюдаются также характерные для фазового перехода аномалии с максимумами в области температуры  $T \approx 750$  К для холоднопрессованного образца (вставка на рис. 1) и  $T \approx 725$  К после его прокаливания при  $T \approx 1000$  К. Причем максимум теплоемкости после термообработки образца существенно снижается и размывается, смещаясь в область низких температур.

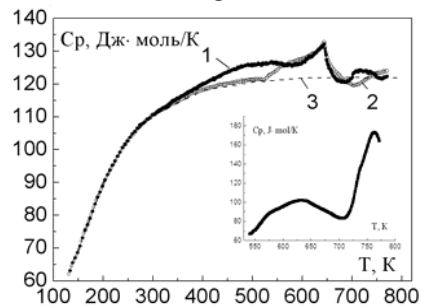


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ : 1-нанокристаллический, 2-микрокристаллический, 3-результат аппроксимации фононной теплоемкости функцией Дебая

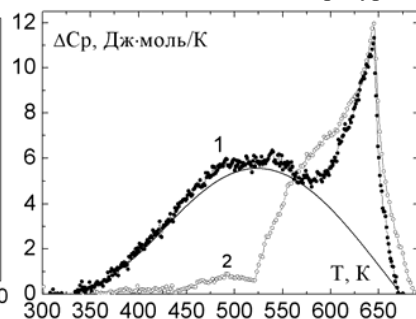


Рис.3. Температурная зависимость избыточной составляющей теплоемкости мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ : 1-нанокристаллический, 2-микрокристаллический; сплошные линии – результат аппроксимации (1)

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным сжимаемости  $K_T$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  ( $C_p - C_v = V\alpha^2 T / K_T$ , где  $V$  – молярный объем). Данные по сжимаемости  $\text{BiFeO}_3$  в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения, измеренные на этих же образцах в [3], и модуля объемной сжимаемости керамики  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  [4], близкого по структуре  $\text{BiFeO}_3$ . На основании указанных данных ангармонический

вклад в фононную теплоемкость  $\text{BiFeO}_3$  при 300 К составил примерно 1 Дж/моль К, т.е. менее одного процента от общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения  $\text{BiFeO}_3$ . Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между  $C_p$  и  $C_v$  можно не принимать во внимание.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость функцией Дебая  $C_p^0 \sim D(\Theta_D/T)$ , где  $\Theta_D$  – характеристическая дебаевская температура. Результаты анализа настоящих данных по теплоемкости  $\text{BiFeO}_3$  дают величину  $\Theta_D \approx 550$  К.

Результаты расчета фононной теплоемкости функцией Дебая показаны на рис.2. Для нанокристаллического состава  $\text{BiFeO}_3$  наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 1). Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононными теплоемкостями  $\Delta C = C_p - C_p^0$ . Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, разделенных энергетическими барьерами  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  от основного состояния. Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенные барьерами  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  и имеющие три структурно-эквивалентные позиции. Трехуровневая система в случае наноструктурированного образца может возникать вследствие искажения параметров решетки [5].

В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях  $\Delta C_p = (kT^3)^{-1} (\langle \Delta E_i^2 \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2)$  [6]. Выражение теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид

$$\Delta C_p = \frac{\nu R [D_1 (\Delta E_1 / kT)^2 \exp(-\Delta E_1 / kT) + D_2 (\Delta E_2 / kT)^2 \exp(-\Delta E_2 / kT)]}{[1 + D_1 \exp(-\Delta E_1 / kT) + D_2 \exp(-\Delta E_2 / kT)]^2}, \quad (1)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – отношения кратностей вырождения уровней;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\nu$  – число молей. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (1) и экспериментально выделенной избыточной теплоемкости  $\Delta C$ , получены модельные параметры  $D_1=0.451$ ,  $D_2=0.332$ ,  $\Delta E_1=0.125$  эВ и  $\Delta E_2=0.163$  эВ. Согласие экспериментально выделенной  $\Delta C(T)$  с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис. 2).

В области антиферромагнитного фазового перехода  $T_N$  (рис. 1 и 2) наблюдается характерная  $\lambda$ -аномалия теплоемкости  $C_p(T)$ , которая обусловлена возникновением магнитного упорядочения. Обнаруженные дополнительные аномалии  $C_p$  в наноструктурированных образцах выше антиферро-

магнитного фазового перехода  $T_N$  могут быть связаны с реализацией ферромагнитного фазового перехода в этих образцах. В пользу такого предположения свидетельствует следующее. Как отмечалось выше, холоднопрессованный образец содержит преимущественно нанокристаллы размером менее 62 нм с явными признаками ферромагнетизма, которые и могут возникать при температуре  $T \approx 750$  К (ярковыраженная аномалия  $C_p$  на вставке рис. 1). После прокалки при 1000 К в течение одного часа образец существенно теряет ферромагнитные свойства за счет высокой скорости рекристаллизации при этой температуре и приобретает свойства, близкие к свойствам микрокристаллического образца. Однако не исключена возможность сохранения при этом небольшой доли нанокристаллитов размером менее 62 нм. Различная дисперсность зерен и появление небольшого количества ферромагнитной фазы приводит к тому, что аномалия теплоемкости становится слабовыраженной и размытой с максимумом при  $T \approx 725$  К (рис. 1).

Таким образом, результаты исследований показывают, что теплоемкость нанокристаллического феррита висмута в области температур 350–570 К заметно больше, чем у микрокристаллического образца. Избыточную теплоемкость в области температур 350–570 К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. Обнаружены характерные для фазового перехода аномалии теплоемкости в области  $T \approx 720$ –750 К, проявление которых становится менее выраженным с увеличением размеров кристаллитов.

#### Литература

1. Палчаев Д.К., Фараджеева М.П., Садыков С.А., Рабаданов М.Х., Мурлиева Ж.Х., Каллаев С.Н., Табит А.Ф.А., Эмиров Р.М. Особенности диэлектрических свойств нанокристаллического феррита висмута // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 21. С. 54.
2. Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Резниченко Л.А. Термодиффузия и теплопроводность мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  в области высоких температур // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. С. 541.
3. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н., Омаров З.М., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$  // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1123.
4. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet1, J.L Sauvajol. Use of Resonance Raman Spectroscopy to study the phase diagram of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 214102.
5. Arnold D.C., Knight K.S., Morrison F.D. et al. Ferroelectric-Paraelectric Transition in  $\text{BiFeO}_3$ : Crystal Structure of the Orthorhombic  $\beta$  Phase // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. 027602.
6. Мутаров Р.Г. Влияние парамагнитных уровней ионов празеодима на тепловые свойства  $\text{Pr}_2\text{S}_4$ . // Теплофизика высоких температур. 2008. Т.46. №6. С.951.

УДК 538.971

#### ДЕСОРБЦИЯ ФРАГМЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Туриев А.М., Бутхузи Т.Г., Цидиева Н.И.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ

*Приводятся результаты масс-спектрометрических исследований лазерно-стимулированной десорбции с поверхности тонких пленок на основе органических молекул диангидрида тетракарбоксильной кислоты перилена (PTCDA) на подложках из арсенида индия и галлия. Показано, что под действием лазерного излучения происходит фото-стимулированная фрагментация пленок с последующей десорбцией молекулярных фрагментов.*

Масс-спектрометрия относится к прямым инструментальным методам идентификации и изучения органических веществ. Одно из лидирующих мест в нем занимает метод непосредственного взаимодействия лазерного излучения с исследуемым веществом – лазерно-десорбционная масс-спектрометрия [1]. Под действием лазерного излучения происходит фрагментация органических пленок и десорбция фрагментов с поверхности [2]. Масс-спектры десорбированных фрагментов содержат информацию о молекулярном составе исследуемых образцов [3]. Целью работы является изучение влияния лазерного излучения на морфологию тонких пленок PTCDA и исследование при этом возможную фрагментацию органических молекул.

Исследование десорбционных процессов проводилось в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-7}$  Па) при постоянном контроле состава остаточных газов. Измерение спектрального состава десорбируемых с поверхности пленок PTCDA фрагментов осуществлялось с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Десорбция возбуждалась излучением неодимового лазера  $\text{Nd}^{3+}\text{YAG}$  с использованием первой ( $\lambda=1064$  нм) и второй ( $\lambda=532$  нм) гармоники и с длительностью импульса 10 нс. Лазерный луч, сфокусирован в пятно размером  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>, так что частицы, покинувшие поверхность образца под действием одиночного лазерного импульса, движутся по нормали к поверхности в сторону времяпролетного масс-спектрометра, последовательно проходя два пространства дрейфа. Первое пространство дрейфа, от образца до ионного источника масс-спектрометра, частицы проходят в нейтральном состоянии и распределяются согласно начальным кинетическим энергиям. Ионизовавшиеся в ионном источнике частицы выталкиваются во второе пространство дрейфа, в котором собственно и происходит уже их разделение по массам ( $m/z$ ).

До начала лазерно-десорбционных исследований дополнительная очистка образцов не производилась, так что на поверхности присутствовало равновесное адсорбционное покрытие, состоящее из молекул остаточных газов. Молекулы остаточных газов удалялись с поверхности органиче-

ской пленки в результате воздействия нескольких лазерных импульсов при плотностях энергии в импульсе меньше порога десорбции материала пленки. Масс-спектр десорбции остаточных газов с очищенной поверхности пленки при возбуждении лазерным импульсом с плотностью энергии  $J = 0.8 \text{ мДж/см}^2$  представлен на рисунке 1 (кривая 1). Наблюдается десорбция с поверхности небольшого количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) и аргона ( $m/z = 40$ ).

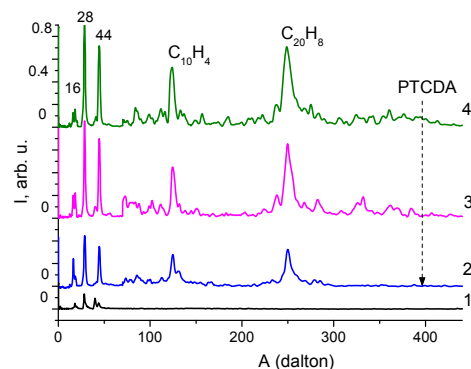


Рис. 1. Масс-спектры лазерной десорбции с поверхности пленки PTCDA: остаточных газов (1), фрагментов молекулы при  $J = 6 \text{ мДж/см}^2$  (2) и при  $J = 10 \text{ мДж/см}^2$  (3, 4)

При относительно низких энергиях в импульсе ( $3 < J < 6$ )  $\text{мДж/см}^2$  происходит резкое увеличение десорбционных сигналов, соответствующих массам  $m/z = 28$  и  $m/z = 44$ , масс-спектр десорбции представлен кривой 2 на рисунке (Рис. 1), при плотности энергии в импульсе  $J = 6 \text{ мДж/см}^2$ . Практически одинаковая интенсивность наблюдаемых сигналов свидетельствует о том, что происходят фотостимулированный отрыв и деградация карбонильных фрагментов молекулы PTCDA с последующей десорбцией в виде  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ). Увеличение интенсивности лазерного воздействия сопровождается дальнейшим увеличением интенсивности десорбционных сигналов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и появлением десорбции небольшого количества атомарного кислорода (кривая 3 на Рис. 1, измерена при  $J = 10 \text{ мДж/см}^2$ ). Заметим, что десорбционный сигнал  $\text{CO}$  превышает сигнал  $\text{CO}_2$ , что можно объяснить частичным распадом молекул  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$  и кислород в процессе декомпозиции карбонильных терминалов. Наряду с десорбцией карбонильных осколков наблюдается также десорбция более тяжелых молекулярных фрагментов ( $m/z = 124$  и  $m/z = 248$ ), появление которых можно связать с десорбцией периленового ядра молекулы  $\text{C}_{20}\text{H}_8$  ( $m/z = 248$ ) и

фрагмент ее половины  $\text{C}_{10}\text{H}_4$  ( $m/z = 124$ ). На рисунке (Рис. 1) кривые 2–3 представлены десорбционные спектры органической пленки, осажденной на поверхность InAs, а кривая 4 — спектр для пленки, осажденной на поверхность GaAs.

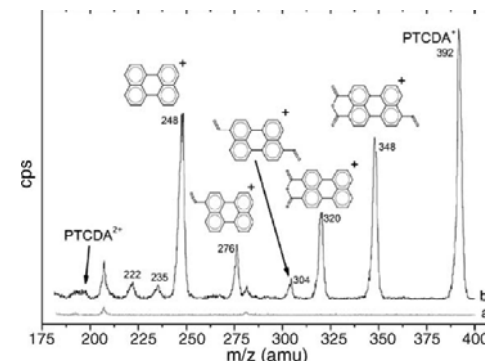


Рис. 2. Термическая фрагментация молекул PTCDA [4]

Десорбция молекул PTCDA ( $m/z = 392$ ) в неизменном виде в эксперименте не обнаружена, что не согласовывается с результатами термического испарения [4]. Тем более, что при термическом разложении в масс-спектрах содержатся другие фрагменты, в состав которых входят все, теоретически возможные конфигурации карбонильной части молекулы (рис. 2). Что касается массы  $m/z = 392$  (PTCDA), то это самый интенсивный пик, наблюдаемый при термической обработке пленки (рис. 2).

Отсутствие в лазерно-десорбционном масс-спектре молекул PTCDA в неизменном виде свидетельствует в пользу нетермических механизмов фрагментации и десорбции молекулярных фрагментов, поскольку известно, что термическая сублимация молекул PTCDA происходит при температурах (350–450)°C [5], при которых энергия термовозбуждения недостаточна для разрыва внутримолекулярных связей.

В молекуле PTCDA наименьшая энергия 3.6 eV соответствует одинарным C–C связям между периленовым ядром и карбонильными группами. Сравнимая по величине энергия характерна для одинарных C–O связей 3.75 eV. Периленовое ядро образовано двумя молекулами нафталина, соединенными двумя C–C связями. Энергия этих связей меньше, чем в ароматических кольцах 5.3 eV, и имеет значение порядка 4.2 eV. Наиболее вероятным представляется фотоэлектронный механизм молекулярной фрагментации и последующей десорбции молекулярных фрагментов. Область собственного оптического поглощения молекулярной пленки PTCDA расположена в энергетическом интервале (2.1–2.9) eV, так что

кванты используемого лазерного излучения (2.34 eV) эффективно поглощаются молекулами. Однофотонное возбуждение создает избыточную концентрацию фотоэлектронов в зоне проводимости и фотодырок в валентной зоне, также возможно образование экситонов. Рекомбинация фотовозбужденных носителей с передачей энергии атомной подсистеме с большей вероятностью происходит в местах локализации структурных дефектов и градиентов потенциала. В молекулах PTCDA наибольший градиент потенциала локализован в области карбонильных терминалов, что связано с переносом отрицательного заряда на атомы кислорода и образованием положительного заряда на промежуточных атомах углерода. Однако энергия, выделяющаяся при рекомбинации одного электронного возбуждения (2.1–2.4) eV, недостаточна для активации разрыва межатомных связей. Разрыв межатомных связей может произойти при одновременной рекомбинации на одном центре двух электронных возбуждений (двух пар электронов и дырок или двух экситонов). Альтернативными механизмами, объясняющими возможность формирования электронных возбуждений с энергией, достаточной для разрыва межатомных связей, являются ступенчатые и двухфотонные процессы [6]. При ступенчатом возбуждении световой квант поглощается фотовозбужденным электроном в зоне проводимости и он приобретает энергию, равную двум квантам (4.68 eV). Для лазерного излучения характерны процессы двухфотонного (многофотонного) возбуждения электронов до энергии, равной удвоенной (или кратной) энергии одного фотона. Энергия, передаваемая атомной подсистеме при релаксации кратных электронных возбуждений, будет достаточна для разрыва межатомных связей, фрагментации молекул и активации десорбции фрагментов. По мере увеличения интенсивности лазерного воздействия повышается вероятность двухфотонных процессов. В первую очередь будут разрушаться более слабые связи (C–C и C–O в карбонильных группах) и наблюдаться десорбция молекул CO и CO<sub>2</sub>. Энергии двухфотонного возбуждения (4.68 eV) достаточно и для разрыва углеродных связей между двумя частями периленового ядра и активации десорбции этих периленовых фрагментов.

#### Литература

1. Заикин В.Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М. : ВМСО, 2009. 332 с.
2. Комолов А.С., Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Туриев А.М., Влияние азот-содержащих заместителей на фрагментацию производных перилена при лазерном облучении. // Письма в ЖТФ, - 2012, - № 1 – С.3-8.
3. Туриев А.М., Рамонова А.Г., Бутхузи Т.Г., Магкоев Т.Т., Цидаева Н.И. Исследование молекулярного состава и структуры наноразмерных пленок органических материалов // Перспективные материалы. -2011. - вып. № 11. – С. 402-405.

4. Wusten J., Ertl Th., Lach S. and Ziegler Ch. Post deposition purification of PTCDA thin films. // *Appl. Surf. Sci.* 2005, Vol. 252, p. 104–107.
5. Th Wagner, H.Karacuban, A.Bannani et al. Thermal desorption of PTCDA on Cu(111) // *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, 100, p.052068.
6. Плотников В.Г., Смирнов В.А., Алфимов М.В. Двухквантовые процессы в молекулярных системах // *Химия высоких энергий*, 2009. Т 43. № 4., С. 291-307.

#### DESORPTION OF FRAGMENTS OF ORGANIC FILMS UNDER THE ACTION OF LASER RADIATION

Turiev A. M., Butkhuzi T. G., Tsidaeva N.

North Ossetian state University after K.L. Khetagurov, Vladikavkaz

*The results of mass spectrometric studies of laser-induced desorption from the surface of thin films based on organic molecules dianhydride tetracarboxylic acid of perylene (PTCDA) on substrates of arsenide of indium and gallium. It is shown that under the action of laser radiation is the photo-induced fragmentation of the films followed by desorption of molecular fragments.*



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Магазинская Е.В.

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк  
xmara23@mail.ru

С быстрым развитием электроники и интенсивным использованием возобновляемых источников энергии возникла проблема приготовления электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой плотностью энергии, большей гравиметрической/объемной емкостью и лучшими рабочими характеристиками. Для решения этой проблемы были широко изучены соединения на основе олова и сурьмы. На основании того, что в Периодической таблице элементов висмут и олово находятся рядом, возможно предположить использование висмута и его соединений в качестве анодного материала для ЛИА, хотя он и обладает относительно низкой гравиметрической емкостью ( $386 \text{ мА ч г}^{-1}$ ), однако его объемная емкость довольно высока около  $3765 \text{ мА ч см}^{-3}$ . Это может служить основой для применения их в ЛИА. В этом докладе сообщается о результатах по электрохимическому взаимодействию лития с наночастицами феррита висмута.

Синтез наночастиц феррита висмута проводили по методике, описанной в [1]. Аноды были изготовлены по стандартной намазной технологии. Активная масса содержала 75 % феррита висмута, 15 % сажи и 10 % полиакриловой кислоты с молекулярной массой 450 кДа, как связующее. В качестве подложки использовали медную фольгу толщиной 18 мкм. После нанесения электроды сушили при  $80^\circ\text{C}$  в вакууме. Электрохимические характеристики электродного материала были исследованы в двухэлектродных пуговичных ячейках типа CR2016. Вспомогательным электродом и электродом сравнения была литиевая фольга. В качестве сепаратора использовали Celgard 2325. В качестве электролита во всех опытах был использован 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната (ЭК), диэтилкарбоната (ДЭК) и диметилкарбоната (ДМК) (1:1:1) с 10%мас. добавкой фторэтиленкарбоната (ФЭК).

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования. Циклирование проводили токами 0,1 и 1 мА, что соответствовало плотности тока 50 и  $500 \text{ мА г}^{-1}$  в диапазоне напряжений 0,01 - 3 В.

На рис. 1(а) представлены зарядно-разрядные кривые электродов на основе феррита висмута. Емкости заряда и разряда первого цикла равны 1326 и  $1012 \text{ мА г}^{-1}$ , соответственно. Электрохимический процесс можно представить следующей реакцией :

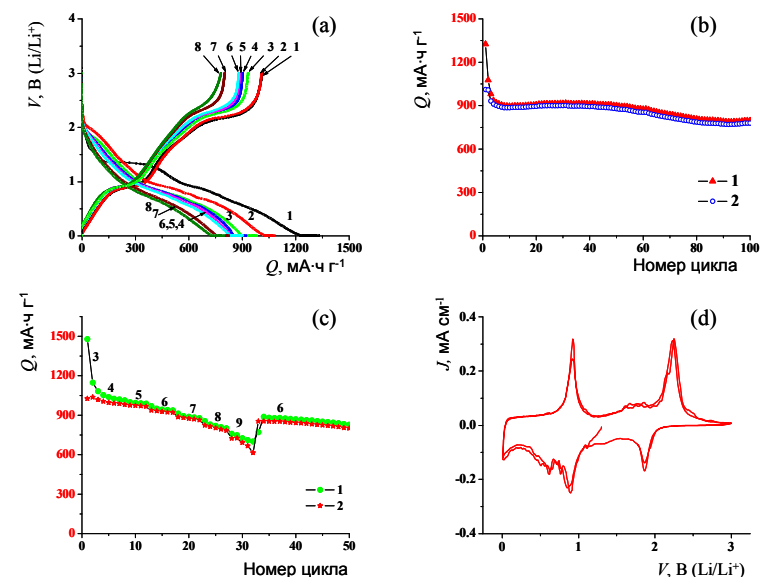
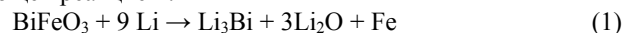


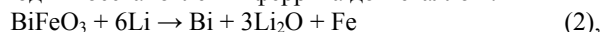
Рис.1. (а) – Зарядно-разрядные кривые  $\text{BiFeO}_3$ -электрода для : 1 – 1-го, 2 – 2-го, 3 – 3-го, 4 – 5-го, 5 – 10-го, 6 – 50-го, 7 – 75-го и 8 – 100-го циклов. Ток для первых двух циклов 0,1 мА, для остальных – 1 мА. Электролит 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК-ФЭК. (б) – Изменение зарядной (1) и разрядной (2) емкости  $\text{BiFeO}_3$ -электрода при циклировании. Ток для первых двух циклов 0,1 мА, для остальных циклов – 1 мА; (с) – изменение зарядной (1) и разрядной (2) емкости  $\text{BiFeO}_3$ -электрода при циклировании с различными значениями плотности тока ( $\text{мА г}^{-1}$ ): 3 – 50, 4 – 100, 5 – 200, 6 – 500, 7 – 1000, 8 – 2000 и 9 – 5000 ; (д) – циклическая вольтамперограмма  $\text{BiFeO}_3$ -электрода при скорости сканирования  $0,05 \text{ мВ с}^{-1}$

Исходя из этой схемы теоретическая емкость феррита висмута может быть рассчитана как  $771 \text{ мА ч г}^{-1}$ . Во втором цикле, зарядная емкость электрода равна  $1077 \text{ мА ч г}^{-1}$ , что составляет 76 % от начальной зарядной емкости. Уменьшение емкости связано с образованием на поверхности электрода слоя, состоящего из продуктов восстановления компонентов электролита. Этот слой обладает ионной проводимостью и называется «межфазным твердым электролитом». Его формирование проходит в течение первых циклов и значительно влияет на дальнейшую работу аккумулятора. Поэтому первые циклы часто проводят при пониженных значениях ток и называются «формовочными». В нашей работе первые два цикла были проведены со значением тока 0,1 мА, а остальные циклы – 1 мА. При по-

вышении значения тока разрядные емкости для 3-го, 10-го, 50-го и 100-го циклов были равны 932, 886, 880 и 780 мА ч г<sup>-1</sup>, что соответствует 92, 88, 87 и 77 % от начальной разрядной емкости материала. В результате длительного циклирования емкость разряда уменьшилась на 157 мА ч г<sup>-1</sup>, и деградация в среднем составила 0,17 % за цикл, как показано на рис. 1(b).

Рис. 1 (с) показывает изменение зарядной и разрядной емкости электрода на основе феррита висмута при циклировании с различными значениями плотности тока. При повышенных плотностях тока наблюдаются высокие значения разрядной емкости, а именно, 972, 930, 877 и 810 мА ч г<sup>-1</sup> при 200, 500, 1000 и 2000 мА г<sup>-1</sup>, соответственно. При увеличении в 40 раз плотности тока с 50 до 2000 мА г<sup>-1</sup> разрядная емкость уменьшилась лишь в 1,3 раза, с 1037 до ~807 мА ч г<sup>-1</sup>. Когда значение удельного тока затем уменьшили до 500 мА г<sup>-1</sup>, то емкость восстановилась до ~ 840 мА ч г<sup>-1</sup>, что составило 90 % от первоначального значения при данном значении плотности тока.

На рис. 1(d) приведены два цикла циклической вольтамперометрии электрода на основе феррита висмута в интервале потенциала 0,01 - 3 В (Li/Li<sup>+</sup>) при скорости сканирования 0,05 мВ с<sup>-1</sup>. Наличие двух пар пиков на цикловольтамперограмме указывает на ступенчатость процесса взаимодействия лития с ферритом висмута. При более высоких значениях потенциала (E ~ 2 В) происходит восстановления феррита до металлов :



а в интервале от 1 до 0,5 В наблюдаются пики, соответствующие образованию сплавов лития с висмутом :



Полученные результаты показывают, что электрод на основе феррита висмута проявляет высокую разрядную емкость 780 мА ч г<sup>-1</sup> после 100 циклов при плотности тока 500 мА г<sup>-1</sup> и может сохранять ее на уровне 800 мА ч г<sup>-1</sup> при повышении плотности тока до 2 А г<sup>-1</sup>. Эти данные позволяют предложить феррит висмута в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

### Литература

- Магазинская Е.В., Чайка Э.В. Сольвотермический синтез наночастиц феррита висмута. // Наноструктурные материалы – 2016 : Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2016), Минск, Беларусь, 22-25 ноября 2016 – С. 166-168.

УДК 538.975

### ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГАЗОВУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Колесникова Н.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

*В работе рассматриваются электрофизические и газочувствительные свойства пленок-композитов (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>, поверхностно модифицированных раствором PdCl<sub>2</sub>.*

Нанокристаллический диоксид олова среди полупроводниковых оксидов нашел наибольшее практическое применение. Уникальность диоксида олова как материала для газовых сенсоров вызвана рядом его фундаментальных физических и химических свойств. Во-первых, он является широкозонным полупроводником n-типа проводимости, вследствие чего электропроводность SnO<sub>2</sub> оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300 – 800 К, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых, поверхность диоксида олова обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода [1].

Проводилось исследование пленки-композита на основе оксида цинка с добавкой олова (zinc-tin oxide, в современной литературе ZTO) на подложке из стекла, изготовленные методом реактивного ионно-лучевого распыления на переменном токе в атмосфере аргона на установке, созданной на основе вакуумного напылительного поста УВН-2Н.

Цель данной работы - исследование газовой чувствительности пленок композитов (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>, 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 SnO<sub>2</sub> и ZnO, связующим компонентом для которого послужили полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт. Для изготовления образцов с различным содержанием ZnO и SnO<sub>2</sub> использовалась составная мишень длиной 28 см, она набиралась из 5 фрагментов SnO<sub>2</sub> и 19 фрагментов ZnO.

Для определения элементного состава образцы исследовались на микроанализаторе JEOL JXA-840. Содержание Zn изменяется вдоль мишени от 31 % ат. в образце № 1 до 41 % ат. в образце № 10. Содержание Sn

изменяется вдоль мишени от 12 % ат. в образце № 1 до 9 % ат. в образце № 10 (рис. 1).

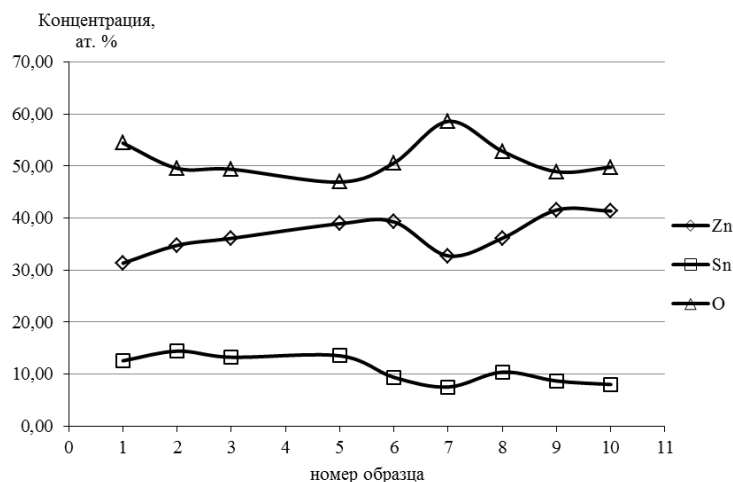


Рис. 1. Элементный состав пленки  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$

После ионно-лучевого напыления определены подвижность и концентрация носителей заряда. 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.

Газовая чувствительность  $S = R_B/R_T$  ( $R_B$  – сопротивление пленки на воздухе,  $R_T$  – сопротивление пленки при присутствии паров исследуемого газа в воздухе) исследовалась в интервале температур от 20 до  $430^\circ\text{C}$  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.

Температурная зависимость поверхностного сопротивления имеет характерный для полупроводников на основе оксидов металлов экспоненциальный вид до  $(260 - 310)^\circ\text{C}$  для разной концентрации  $\text{PdCl}_2$  на поверхности пленки-композита. Экспоненциальный характер указанной зависи-

мости может являться результатом освобождения электронов с уровней собственных доноров, а также следствием барьерного механизма проводимости. Присущее полупроводникам экспоненциальное уменьшение  $R$  с ростом температуры при  $T$  от  $(270 - 320)^\circ\text{C}$  до  $(310 - 380)^\circ\text{C}$  сменяется аномальным участком - ростом сопротивления. Наблюдаемое аномальное увеличение  $R$  с ростом  $T$  обусловлено, возможно, переходом от одной формы хемосорбированного кислорода к другой.

Снималась температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок в воздухе и в парах этанола. По полученным результатам строилась зависимость газовой чувствительности  $S_g$  от температуры и определялась максимальная температура газовой чувствительности (рис. 2).

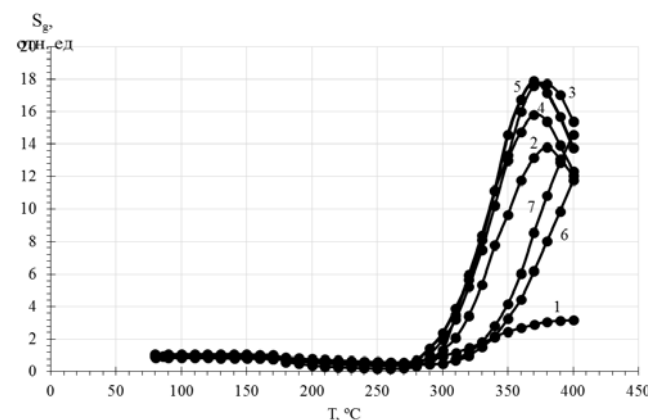


Рис. 2. Газовая чувствительность в интервале температур от 20 до  $430^\circ\text{C}$  при присутствии паров этилового спирта с концентрацией 3000 ppm в воздухе: 1 – без легирования; 2 – 2,0 вес. %  $\text{PdCl}_2$ ; 3 – 3,5 вес. %  $\text{PdCl}_2$ ; 4 – 4,0 вес. %  $\text{PdCl}_2$ ; 5 – 5,0 вес. %  $\text{PdCl}_2$ ; 6 – 6,0 вес. %  $\text{PdCl}_2$ ; 7 – 6,5 вес. %  $\text{PdCl}_2$

Результаты проведенного исследования можно представить в следующей таблице.

Таблица. Температура и величина максимальной газовой чувствительности пленки-композита ZTO с разной концентрацией PdCl<sub>2</sub>

| Вес. % PdCl <sub>2</sub> | T <sub>max</sub> , °C | S <sub>g</sub> , отн. ед. |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0                        | более 400             | более 3,6                 |
| 2,0                      | 380                   | 13,8                      |
| 3,5                      | 380                   | 17,7                      |
| 4,0                      | 370                   | 15,8                      |
| 5,0                      | 370                   | 17,88                     |
| 6,0                      | более 400             | более 12                  |
| 6,5                      | более 400             | более 14                  |

Поверхностное легирование пленки-композита ZTO примесью палладия приводит к увеличению величины максимальной газовой чувствительности (в 5 раз при 5,0 вес. % PdCl<sub>2</sub>) и сдвигу температуры максимальной газовой чувствительности на 10 °C при 2,0 и 3,5 вес % PdCl<sub>2</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.574.2014/К. на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части в сфере научной деятельности.

#### Литература

1. Рембеза С.И. Влияние поверхностной модификации катализаторов на газовую чувствительность пленок SnO<sub>2</sub> + 3 % SiO<sub>2</sub> / Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Н.Н. Кошелева, В.М.К. Аль Тамеми // Физика и техника полупроводников, 2015, т. 49, вып. 9, С. 1273 – 1277.

THE EFFECT OF CATALYSTS ON GAS  
SENSITIVITY OF METAL OXIDE FILMS  
Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Kolesnikova N.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

*The paper discusses the electrical and gas sensitive properties of the films-composites (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub>, surface-modified with a solution of PdCl<sub>2</sub>*

УДК 538.975

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУР МЕТАЛЛОКСИД-КРЕМНИЙ Рембеза С.И., Свистова Т.В., Мокроусов Н.С., Просветов Р.Е.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

*Работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств гетероструктур металлоксид-кремний. Для осаждения металлоксидных пленок использовалось ионно-лучевое распыление составных керамических мишеней. Исследовались вольт-амперные, вольт-фарадные и световые характеристики гетероструктур. Установлено, что гетероструктуры обладают токами короткого замыкания и напряжениями холостого хода, что позволяет рассматривать их как перспективные структуры для солнечной энергетики.*

Солнечная энергетика в настоящий момент является одним из перспективных направлений развития экологически чистых источников электроэнергии, поскольку солнечный свет является основным и общедоступным источником энергии на земле для живых организмов. Основная проблема состоит в том, что вся основная энергонесущая часть света поглощается земной атмосферой, пропуская лишь малую долю от всего излучения. Поэтому требуется улучшить показатель преобразования падающего солнечного света в электроэнергию, т.е. увеличить коэффициент полезного действия (кпд) солнечных элементов [1].

Гетеропереходные солнечные элементы на основе монокристаллических кремниевых подложек и прозрачного металлоксидного слоя привлекают интерес многих исследователей. Широкое разнообразие металлоксидных материалов с различными электрофизическими свойствами и значениями ширины запрещенной зоны, охватывающими весь диапазон солнечного спектра, дает возможность изготовить многослойные пленочные гетероструктуры для наиболее эффективного использования излучения солнца. Не менее важным, с точки зрения себестоимости, является относительная простота и низкая стоимость технологического процесса синтеза таких гетероструктур [2].

Целью работы является исследование фотоэлектрических свойств гетероструктур металлоксид-кремний, как перспективных структур для создания солнечных элементов и других изделий прозрачной электроники.

В качестве объектов исследования выбраны гетероструктуры *n*-MeO<sub>x</sub> / *p*-Si на основе пленок *n*-TZO: 61,26 % SnO<sub>2</sub> + 43 % ZnO, изготовленных методом ионно-лучевого распыления составных керамических мишеней. В качестве полупроводниковых подложек гетероструктур использовались пластины монокристаллического кремния КДБ - 10 (111). Формирова-

ние гетероструктур выполнялось путем нанесения металлического контакта круглой формы, площадью  $0,13 \text{ см}^2$ , на поверхность металлооксидных пленок.

Проведены измерения электрофизических характеристик гетероструктур, таких как: вольт-амперная характеристика (ВАХ), вольт-фарадная характеристика (ВФХ), вольт-амперная характеристика структуры в фотогальваническом режиме, световая характеристика. Измерение вольт-амперных характеристик проводилось при комнатной температуре стандартным методом по точкам с использованием зондовой установки, стабилизированного источника напряжения DC Power Supply HY3005, цифрового мультиметра MASTECH M3900 в режиме амперметра и вольтметра. Измерения вольт-фарадных характеристик производились с использованием лабораторного измерителя ВФХ, в котором есть источник регулируемого постоянного напряжения смещения и измерительный высокочастотный (500 кГц) сигнал обеих полярностей. При исследовании вольт-амперных характеристик структуры в фотогальваническом режиме используется магазин сопротивлений P33. Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики измерялись на установке, которая может имитировать солнечный свет. В качестве источника излучения использовалась вольфрамовая лампа накаливания мощностью 150 Вт. Измерение освещенности проводилось с помощью цифрового измерителя освещенности MASTECH LUXMETER MS6610.

На рис. 1 приведены вольт-амперные характеристики гетероструктуры  $n\text{-TZO} / p\text{-Si}$  при различной освещенности.

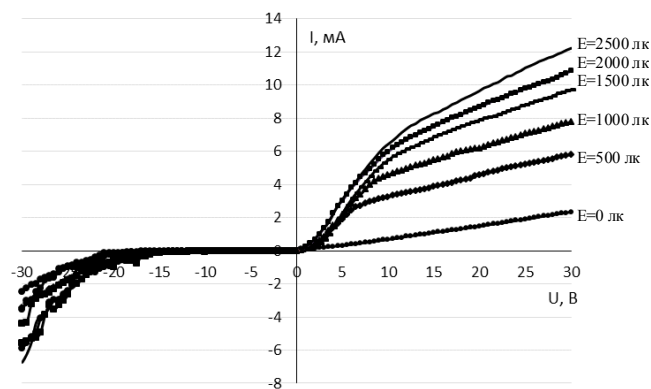


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$  при различной освещенности

Вольт-амперные характеристики измерялись в интервале напряжений от  $-30$  до  $+30$  В. При освещении форма обратной ветви ВАХ практически не изменяется, а на прямой ветви ВАХ наблюдаются два участка:

при напряжениях до 10 В и более 10 В, обусловленные, вероятно, различными механизмами протекания тока. Максимальный прямой ток темновой вольт-амперной характеристики - 2,35 мА, максимальный обратный ток - 2,45 мА. По виду вольт-амперных характеристик можно сделать вывод, что гетероструктуры обладают выпрямительными свойствами. При освещенности 2500 лк значение максимального прямого тока гетероструктуры увеличивается 5,2 раза, а максимального обратного в 2,7 раза.

Исследуемые гетероструктуры обладают максимальным током короткого замыкания 1,1 – 2,6 мА и напряжением холостого хода 77 – 100 мВ при освещенности в интервале 500 – 3000 лк (рис. 2).

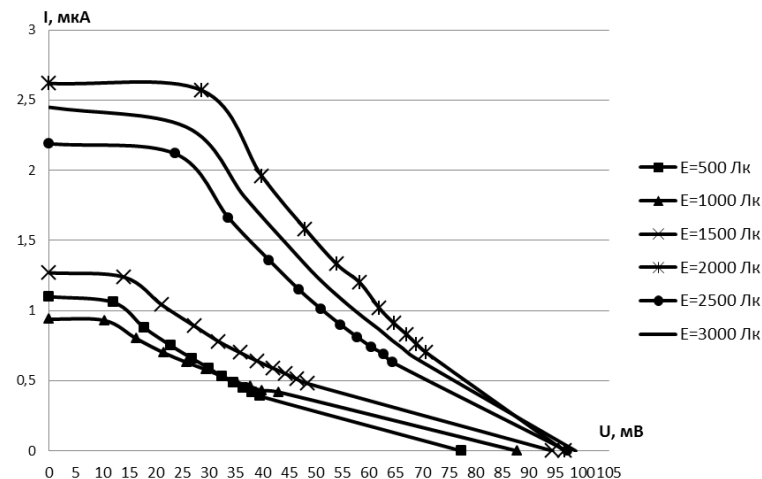


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$  в фотогальваническом режиме при различной освещенности

При исследовании световых характеристик гетероструктуры установлено, что с ростом освещенности до 2000 лк величина тока короткого замыкания увеличивается, а затем уменьшается (рис. 3), величина напряжения холостого хода до освещенности 2000 лк увеличивается, а затем остается неизменной (рис. 4). При слабых световых потоках и напряжения холостого хода, и ток короткого замыкания возрастают пропорционально световому потоку. Однако при дальнейшем возрастании светового потока пропорциональность нарушается. Это связано с уменьшением заряда фотоэлектронов в  $n$ -области и фотодырок в  $p$ -области. Значение напряжения холостого хода не может расти до сколь угодно больших значений, оно при любом освещении не может превысить значение контактной разности потенциалов и ширину запрещенной зоны полупроводника.

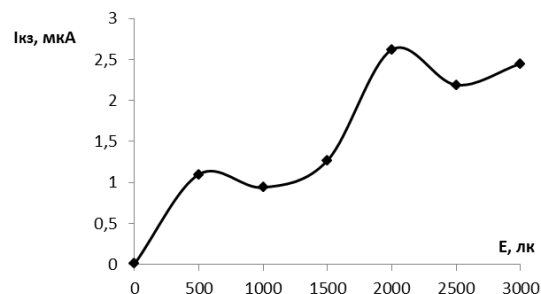


Рис. 3. Световая характеристика гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$ : зависимость тока короткого замыкания от освещенности

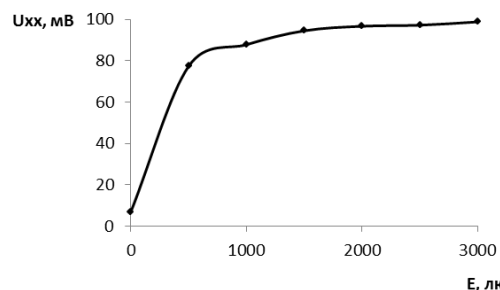


Рис. 4. Световая характеристика гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$ : зависимость напряжения холостого хода от освещенности

На рис. 5 приведены вольт-фарадные характеристики гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$  при различной освещенности. Максимум емкости приходится на область отрицательных напряжений, что соответствует  $p$ -типу проводимости кремния. С увеличением освещенности емкость гетероструктуры при отрицательных напряжениях увеличивается, при положительных напряжениях емкость гетероструктуры практически остается постоянной и минимальной.

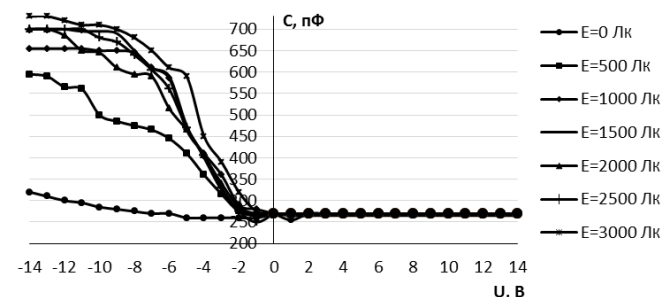


Рис. 5. Вольт-фарадные характеристики гетероструктуры  $n\text{-TZO}/p\text{-Si}$  при различной освещенности

Таким образом, исследуемые гетероструктуры можно использовать в солнечной энергетике и оптоэлектронике в качестве фотоприемников. Использование их в качестве солнечных элементов пока невозможно из-за небольших токов короткого замыкания и напряжений холостого хода.

#### Литература

1. Афанасьев В.П. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния / В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. – СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 168 с.
2. Алексанян А.Ю. Получение диодных гетероструктур  $p\text{-Si}/n\text{-ZnO}$  и исследование их вольт-амперных характеристик / А.Ю. Алексанян, В.А. Геворкян, М.А. Казарян // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 6 (128). – С. 23 – 27

STUDY OF PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF  
HETEROSTRUCTURES METALLIC OXIDE - SILICON  
Rembesa S.I., Svistova T.V., Mokrousov N.S., Prosvetov R.E.

Voronezh State Technical University, Voronezh

*The study is devoted to research of photoelectric properties of heterostructures metallic oxide - silicon. Ion-beam sputtering of ceramic compound targets was used for metallic oxide films deposition. Volt-ampere, capacity-voltage characteristics and light characteristics of the heterostructures were investigated. It was found that heterostructures have short-circuit currents and idle voltages, and therefore they can be considered as one of a promising structure for solar energy.*



ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ И НИКЕЛЯКушхов Х.Б., Маргушева М.М., Карданова Р.А., Борукаева И.А.Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
[margushevam@inbox.ru](mailto:margushevam@inbox.ru)

*Работа посвящена получению интерметаллических соединений на основе гольмия и никеля, а также исследованию полученных образцов методами РФА и СЭМ. Представлены результаты высокотемпературного электрохимического синтеза проводимого в гальваностатическом режиме при 973К. Подобран оптимальный состав электролизной ванны  $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ .*

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, интерметаллические соединения, интерметаллиды, гольмий, никель.

С каждым годом растёт интерес исследователей и спрос потребителей к гольмию и соединениям на его основе, что объясняется разнообразием уникальных свойств, открывающих им широкую дорогу в современную технику. Гольмий и его соединения используются в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, ядерной энергетике, химической и космической промышленности, металлургии. Они могут применяться в качестве конструкционного материала в ядерной технике, как термоэлектрические материалы в тепловых двигателях, атомных и ядерных реакторах, при изготовлении постоянных магнитов и полупроводниковых диодов, специального люминесцентного и поглощающего инфракрасное излучение стёкол, стартеров тлеющего разряда, цветных телевизоров и сотовых телефонов, тензочувствительных датчиков. Добавки РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики материалов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор новых электрофизических свойств [1-3]. Соединения РЗМ состава  $P3MnNi_5$  и  $P3MnNi_2$  широко используются в качестве катализаторов в химической и нефтехимической промышленности, а также в водородной энергетике для обратимого сорбирования больших количеств водорода [4].

**Цель работы:** электрохимический синтез нанопорошков интерметаллидов гольмия и никеля в хлоридных расплавах, а также исследование полученных образцов методами РФА и СЭМ.

Механизм электровосстановления ионов гольмия и его соединений на фоне галогенидных расплавов и их совместное электроосаждение на катоде исследованы с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: гальваностатический электролиз; рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов; сканирующая электронная микроскопия, дисперсионный анализ.

## Результаты исследования

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия и никеля в гальваностатическом режиме осуществлялся в расплаве  $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$  при температуре 973 К. Электролиз проводился в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа – аргона при температуре 973К в эвтектической расплавленной смеси  $KCl-NaCl$ . Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3 мм. Анодом – стеклоуглеродная пластинка. Контейнером для расплава являлся алундовый тигель.

При электролизе расплавленной смеси  $KCl-NaCl$  содержащем трихлорид гольмия ( $0,5 \div 2,5$  мол.%) и дихлорид никеля ( $0,1 \div 2,5$  мол.%) при плотности тока  $0,5 \div 2,0$  А/см<sup>2</sup> на вольфрамовом электроде образуется металло-солевая «груша» (рис.1).



Рисунок 1. Металло-солевая груша интерметаллидов гольмия и никеля на вольфрамовом электроде

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло определить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373-423К. Фазовый состав катодного осадка представлен на рисунке 2. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического никеля, интерметаллидов  $HoNi$ ,  $HoNi_5$ ,  $HoNi_3$ .

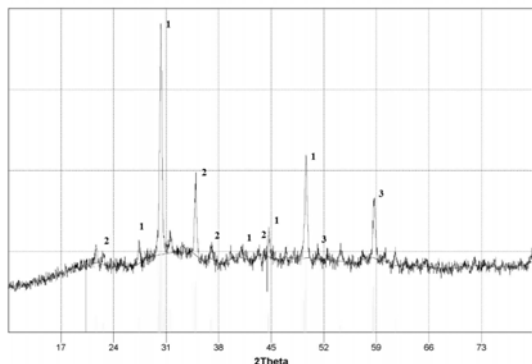


Рисунок 2. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученный из эквимольного расплава KCl-NaCl содержащего  $\text{HoCl}_3$  2,5 мол.% и  $\text{NiCl}_2$  0,5 мол.% на вольфрамовом электроде.  $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$ .  $T = 973 \text{ K}$ .  $S = 2,43 \text{ cm}^2$ . Стандартные линии: 1 –  $\text{HoNi}$ , 2 –  $\text{HoNi}_5$ , 3 –  $\text{HoNi}_3$

Диагностика интерметаллидов гольмия с никелем методом СЭМ представляет собой детектирование аналитического сигнала и расшифровку (визуализацию) информации, которую он несёт. Поэтому результаты исследований, проводимых на СЭМ, представляются в виде микрофотографических снимков (изображений) поверхности интерметаллидов гольмия с никелем. Наличие в СЭМ двух детекторов (BSE и SE) позволяет получить микрофотографии сразу посредством обоих.

Интерметаллиды гольмия и никеля идентифицируются на микрофотографиях в различных структурах. Так, в фазах  $\text{Ho-Ni}$  отмечаются продолговатые кристаллиты призматической формы (рисунки 3 и 4).

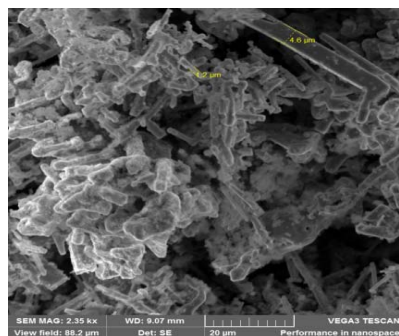


Рисунок 3. Микрофотография поверхности интерметаллических фаз гольмия и никеля

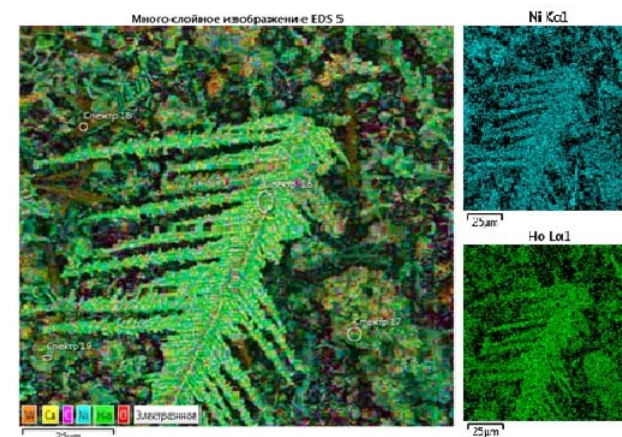


Рисунок 4. Карта образца полученный на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3. Фазовый состав:  $\text{HoNi}$ ,  $\text{HoNi}_5$ ,  $\text{HoNi}_3$

На рисунке 5 представлен результат дисперсионного анализа порошков интерметаллидов гольмия и никеля, полученных гальваностатическим электролизом расплава  $(\text{KCl-NaCl})_{\text{эвт.}}$ - $\text{HoCl}_3$ - $\text{NiCl}_2$  в соотношении 5:1 при плотности тока  $1,2 \text{ A/cm}^2$  и температуре  $973 \text{ K}$ .

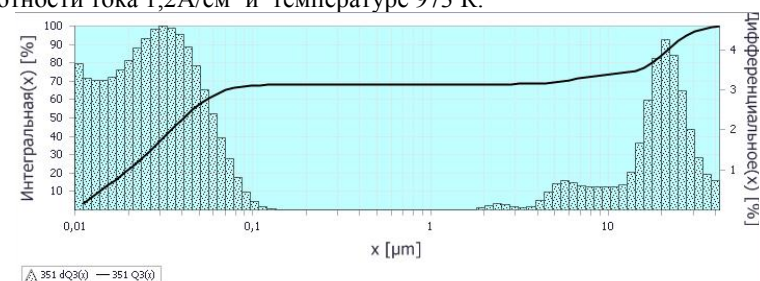


Рисунок 5. Гранулометрический состав полученных образцов гальваностатическим электролизом в системе  $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$  на вольфрамовом электроде.  $C(\text{HoCl}_3) = 2,5 \text{ мол. \%}$ ,  $C(\text{NiCl}_2) = 0,5 \text{ мол. \%}$ .  $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$ .  $T = 973 \text{ K}$ .  $S = 2,43 \text{ cm}^2$ . (диапазон измерений 0,01 - 2000 мкм)

## Выводы

1. Проведенные исследования показали принципиальную возможность синтеза интерметаллических соединений на основе гольмия и никеля электролизом из галогенидных расплавов;

2. Подобраны оптимальные условия синтеза соединений  $\text{Ho}_x\text{Ni}_y$  (состав электролизной ванны, плотность тока, продолжительность электролиза);

3. Полученные результаты по рентгенофазовому анализу и лазерному дифракционному анализу размера частиц синтезированных порошков показывают наличие различных фаз сплава гольмия с никелем ( $\text{HoNi}$ ,  $\text{HoNi}_5$ ,  $\text{HoNi}_3$ ) и подтверждают возможность получения их наноразмерных порошков (более 51% частиц до 100 нм).

#### Литература

1. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. Исследование влияния атомных факторов на величины энтальпий образования интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с галлием // Известия Алтайского государственного университета. 2011. № 3-1. С. 133-136.
2. Коллинз Д.Е., Коллинз В.П., Макгартти Д.А. Применение редкоземельных металлов: Свойства и применение редкоземельных металлов. Под ред. Е.М. Савицкого. М.: ИЛ, 1960. С. 76-94.
3. Савицкий Е.М. Перспективы исследования и применения редкоземельных металлов, сплавов и соединений: Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука, 1971. С. 5-17.
4. Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий и порошков-интерметаллидов диффузионным насыщением никеля и кобальта неодимом, диспрозием и эрбием в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киров: ФГБОУ ВПО ВятГУ, 2013.

RECEIVING AND STRUCTURAL ANALYSIS OF  
NANOPOWDERS INTERMETALLIC OF HOLMIUM AND NICKEL  
Kushkhov H.B., Margusheva M.M., Kardanova R.A., Borukayeva I.A.

Kabardino-Balkarian State university, Nalchik  
[margushevam@inbox.ru](mailto:margushevam@inbox.ru)

*Work is devoted to receiving intermetallic compounds on the basis of holmium and nickel, and also to a research of the received samples by the RFA and SEM methods. Results of the high-temperature electrochemical synthesis which is carried out in the galvanostatic mode at 973K are presented. The optimum structure of an electrolysis bathtub of  $\text{KCl-NaCl-HoCl}_3\text{-NiCl}_2$  is picked up.*

**Keywords:** electrochemical synthesis, intermetallic compounds, intermetallics, holmium, nickel.

УДК 541.135

#### ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ГОЛЬМИЯ И АЛЮМИНИЯ

Кушхов Х.Б., Карданова Р.А.,

Маргушева Х.М., Кяров А.А., Борукаева И.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
[h\\_margusheva93@mail.ru](mailto:h_margusheva93@mail.ru)

*Методом высокотемпературного электрохимического синтеза получены ультрадисперсные порошки интерметаллидов гольмия и алюминия с растворимым анодом. Подобран оптимальный состав электролизной ванны  $\text{KCl-NaCl-CsCl-HoCl}_3$  с растворимым алюминиевым анодом при 823K. Состав полученных порошков исследован методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, анодное растворение, электролиз, интерметаллические соединения.

В последние годы богатые алюминием интерметаллиды Al-РЗМ вызывают неизменный интерес у исследователей, во-первых, благодаря их уникальным электрическим и магнитным свойствам и, во-вторых, данные сплавы являются энергосодержащими материалами, т.е. выделяют при горении большое количество энергии. Эти и объекты интересны и в научном плане. При высоких температурах интерметаллиды Al-РЗМ исследованы слабо, что вызвано несколькими причинами, а именно сложностью проведения высокотемпературного эксперимента, большой химической активностью (взаимодействие с огнеупорами) и высокой окислительной способностью Al-РЗМ. Наименее всего изучена система AlHo. Гольмий - один из редчайших лантаноидов, находится в монацитовом песке и некоторых других минералах. Присутствует всегда с другими членами этого семейства, от которых с огромным трудом отделяется после буквально многотысячных перекристаллизаций. В чистом виде его почти не применяют из-за чрезвычайной трудности получения и связанной с этим исключительно высокой стоимости [1 - 2]. В связи с этим особый интерес представляет исследование характеристик расплавов на основе Al-Ho с помощью методов термодинамического моделирования с использованием данных о термохимических свойствах интерметаллидов данной системы [3]

Несмотря на высокую эффективность РЗМ в сплавах с алюминием в целом ряде направлений, расширение областей использования затруднено, поскольку до настоящего времени проблемы формирования материалов с высокими эксплуатационными характеристиками не решены. Это связано как с отсутствием надежных теоретических подходов, так и с недостатком экспериментальных результатов [4].

Для получения чистых интерметаллидов и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, используют электролиз расплавленных сред.

**Цель работы:** Получение порошков интерметаллидов гольмия и алюминия электролизом расплава  $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$  с растворимым алюминиевым анодом.

### Результаты исследования

Электрохимический высокотемпературный синтез интерметаллидов гольмия и алюминия в гальваностатическом режиме проводили в расплаве  $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$  с концентрациями хлорида гольмия 0,5-3,0 мол.%. при начальной плотности тока 2,0 А/см<sup>2</sup>. Анодом и одновременно источником алюминия являлась алюминиевая спираль. При гальваностатическом электролизе истинное значение плотности тока известно только в начальный период времени, т.к. в ходе электролиза существенно меняется площадь катода. Но однозначно можно сказать, что с увеличением плотности тока увеличивается дисперсность порошка. Продолжительность электролиза 60 мин, температура 823 К.

После остывания расплава целевой продукт извлекается из нее и идет на дальнейшую отмывку. Отмывку полученного порошка от солевой фазы расплава проводится методом многократной декантации дистиллированной водой. Отмытый порошок промывается небольшим количеством этилового спирта и в дальнейшем помещается в сушильный шкаф для осушки.

Полученные в чистом виде порошки интерметаллидов гольмия с алюминием подвергаются идентификации рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентными методами. Результаты полученные рентгенофазовым методом приведены в табл. 1. и на рис. 1.

Таблица 1. Результаты гальваностатического электролиза расплава  $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$ . Продолжительность электролиза 60 мин. Анод – Al – стержень. T = 823 К, A=2,0 А/см<sup>2</sup>, S=1,48 см<sup>2</sup>

| №№ | C(HoCl <sub>3</sub> )<br>мол. % | Фазовый состав                                                | Объемная доля<br>частиц до 100 нм |
|----|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1  | 0,5                             | Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HoAl <sub>3</sub>        | 31%                               |
| 2  | 1,0                             | HoAl <sub>3</sub> , HoAl <sub>2</sub>                         | 63%                               |
| 3  | 1,5                             | HoAl <sub>2</sub> , HoAl                                      | 68%                               |
| 4  | 2,0                             | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho, HoAl, Ho <sub>2</sub> Al | 27%                               |
| 5  | 2,5                             | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho, Al <sub>3</sub> Ho       | -                                 |
| 6  | 3,0                             | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho, Al <sub>3</sub> Ho       | -                                 |

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

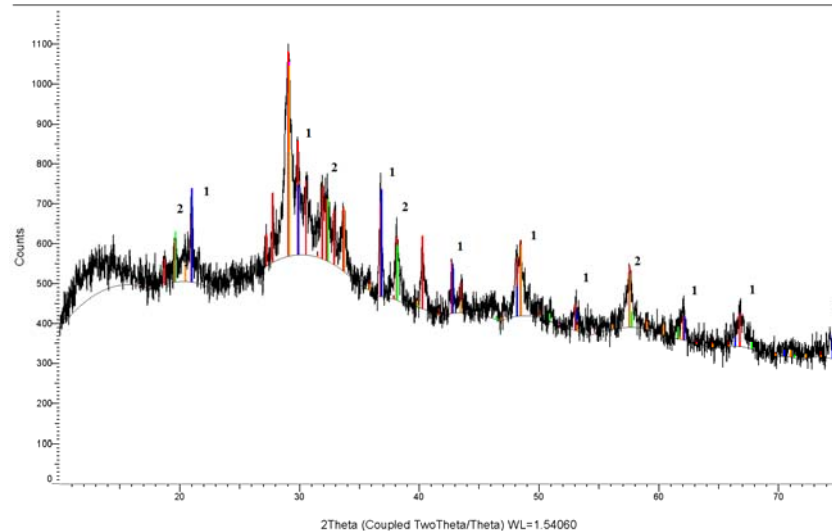


Рис. 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава  $KCl-NaCl-CsCl-HoCl_3$  на вольфрамовом электроде с растворимым алюминиевым анодом. C (HoCl<sub>3</sub>) = 1,0 мол.%.  $i_k = 2,0$  А/см<sup>2</sup>. T = 823 К. S = 1,48 см<sup>2</sup>. Стандартные линии: 1 – HoAl<sub>3</sub>; 2 – HoAl<sub>2</sub>

Гранулометрический состав синтезированных и идентифицированных порошков интерметаллидов гольмия с алюминием был изучен на лазерном дифракционном анализаторе FRITSCH Analysette-22 фирмы NanoТес. Полученные гистограммы распределения частиц по размерам показали, что 63% частиц в общем объеме до 100 нм.

Проведено изучение структуры, морфологии и элементного состава полученных образцов (количественный и качественный) на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3 LMN. Полученные снимки свидетельствуют о процессе совместного электровыделения гольмия и алюминия (рис. 2).



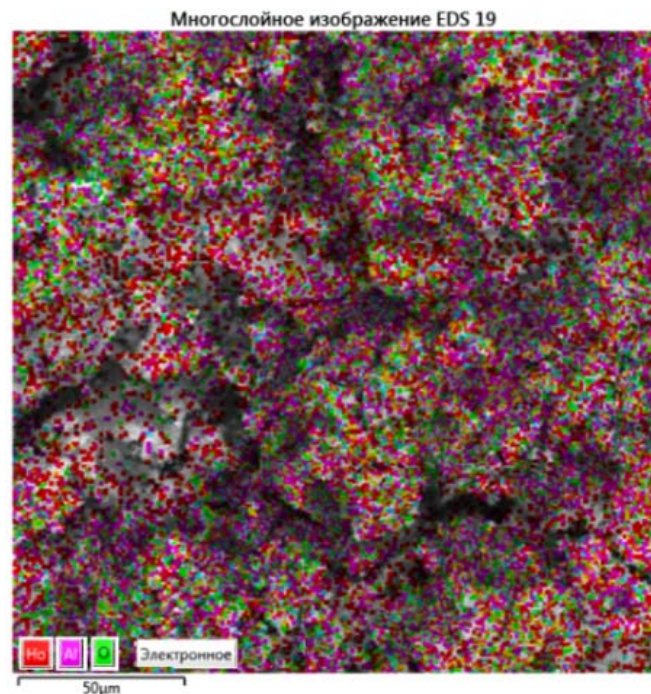


Рис. 2. Карта образца полученный на сканирующем растровом электронном микроскопе VEGA3

### Выводы

1. Методом высокотемпературного электрохимического синтеза в гальваностатическом режимах получены интерметаллические соединения гольмия с алюминием состава  $\text{HoAl}_3$ ,  $\text{HoAl}_2$  и  $\text{HoAl}$ .

2. Показано, что в системе  $\text{KCl-NaCl-CsCl-HoCl}_3$  при анодном растворении алюминия на вольфрамовом электроде происходит выделение порошков интерметаллидов гольмия и алюминия.

### Литература

1. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991.-431 с.
2. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямщиков – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. - 336с.

3. Куликова Т.В., Майорова А.В., Ильиных Н.И., Шуняев К.Ю., Быков В.А. Исследование термодинамических характеристик расплавов системы  $\text{Al-Ho}$ . Вестник казанского технологического университета. 2010. №2. С. 141-144.
4. Новоженев А.В., Стручева Н.Е., Новоженев В.А. Формирование наноструктурных и интерметаллидных фаз в сплавах редкоземельных металлов (РЗМ) с 3p-металлами. Известия Алтайского государственного университета. 2010. № 3-1. С. 173-177.

### INTERMETALLIC COMPOUNDS OF HOLMIUM AND ALUMINIUM

Kushkhov H.B., Kardanov R.A.,

Margusheva H.M., Kyarov A.A., Borukayeva I.A.

Kabardino-Balkarian state university of H.M. Berbekov, Nalchik

[h\\_margusheva93@mail.ru](mailto:h_margusheva93@mail.ru)

*The method of high-temperature electrochemical synthesis has received nano powders of intermetallic of holmium and aluminum with the soluble anode. The optimum structure of an electrolysis bathtub of  $\text{KCl-NaCl-CsCl-HoCl}_3$  with the soluble aluminum anode at 823K is picked up. The composition of the received powders is investigated by methods of the X-ray phase analysis and the scanning electronic microscopy.*

**Keywords:** *electrochemical synthesis, anode dissolution, electrolysis, intermetallic compound.*

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАГНИТНОМ КОМПОЗИТЕ  
 $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$  И  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$  ПРИ  
 ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 7 ГПа

Арсланов Р.К.<sup>1</sup>, Залибеков У.З.<sup>1</sup>, Федорченко И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова  
 Дагестанского научного центра РАН, Махачкала  
[arslanovr@gmail.com](mailto:arslanovr@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

*В ферромагнитном композите  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$  и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$  с температурой Кюри  $T_C = 310$  К измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , барические зависимости удельного сопротивления  $\rho(P)$  коэффициента Холла  $R_H(P)$ , и намагниченности  $M(P)$ . В  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$  и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$  при гидростатическом давлении  $P \sim 3.2$  ГПа обнаружен переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, а на зависимостях транспортных свойств идентифицирован структурный фазовый переход.*

### Введение

Ферромагнитные композиты имеют значительное преимущество по сравнению с хорошо известными Mn-легированной III-V, IV-VI и II-VI группой разбавленных магнитных полупроводников, которые интенсивно изучаются в настоящее время [1,2]. Эти системы, при комнатной температуре обладают ферромагнетизмом, и вызывают значительный интерес, так как они являются потенциальными материалами для спинтроники. Неоднородные композитные системы являются более перспективным с точки зрения их практического применения [3]. Полупроводниковые композитные халькопириты II-IV-V<sub>2</sub> соединений легированные ионами переходных металлов в последнее время интенсивно изучаются в [4,5]. Было показано, что магнитное взаимодействие малого радиуса действия, связанное с наличием магнитных кластеров, ответственно за высокотемпературный ферромагнетизм в этих соединениях [6-8]. Большая растворимость ионов Mn в  $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$  и  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ , выращенных при термодинамических условиях равновесия и довольно большие значения Mn-ионной проводимости магнитных констант обменного взаимодействия,  $J_{pd} \sim 0.75 \pm 0.08$  eV, указывают, что в этой группе полупроводников можно получить далекодействующий спонтанный ферромагнетизм. В настоящей работе мы рассматриваем проблему контроля магнитных и транспортных свойств ферромагнитного композита на основе халькопиритных II-IV-V<sub>2</sub> соединений, легированных ионами Mn.

### Образцы и методика эксперимента

Измерения проводились на поликристаллических образцах  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$  и  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$  в аппарате высокого давления типа «Тороид» при гидростатическом давлении до  $P \leq 7$  ГПа в области комнатных температур при подъеме и сбросе давления. Аппарат «Тороид» помещался в соленоид с напряженностью  $H \leq 5$  кОе. В качестве рабочей ячейки использовалась фторопластовая капсула полезным объемом  $\sim 80$  мм<sup>3</sup>, которая имела 8 электровыводов, что позволяло измерять одновременно под давлением удельное сопротивление ( $\rho$ ), коэффициент Холла ( $R_H$ ). Давление контролировалось по манганиновому манометру, отградуированному по нескольким реперным точкам  $V_i$  во всем диапазоне давлений. Более подробно методика и техника эксперимента описаны в работах [4, 5]. Синтез образцов и технологические режимы их выращивания в [6].

Образцы для измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ), коэффициента Холла ( $R_H$ ) имели форму параллелепипеда с размерами  $3 \times 1 \times 1$  мм, однородность образцов контролировалась по значениям удельного электросопротивления и коэффициента Холла четырехзондовым методом. Контакты были изготовлены пайкой с помощью свинцово-оловянного припоя. Их линейность контролировалась по вольт-амперным характеристикам (ВАХ). Образцы для измерения намагниченности имели цилиндрическую форму диаметром  $d = 1$  мм и высотой  $h = 3$  мм. Намагниченность  $M$  измерялась в переменном магнитном поле с частотой  $\omega = 700$  Hz ( $H = 100$  Ое) [7].

### Измерения намагниченности

Температурная зависимость намагниченности была измерена, в магнитном поле  $H = 100$  Ое в диапазоне температур  $270 \div 350$  К. Результаты измерений представлены на рис. 1. Зависимость кривой  $M(T)$  указывает на наличие магнитного фазового перехода при 310 К. Температура Кюри  $T_C$ , определялась по точке перегиба кривой  $M(T)$ , то есть, где выполняется условие  $\partial^2 M / \partial T^2 \rightarrow 0$ . Полученные значения  $T_C$  приведены, в таблице 1.

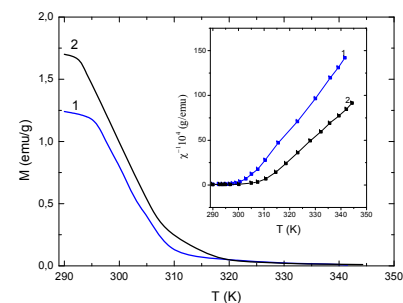


Рис.1. Расчетная зависимость намагниченности  $M(T)$  для образцов:  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 10wt.\%MnAs$  – кривая 1,  $Zn_{0.1}Cd_{0.9}GeAs_2 + 15wt.\%MnAs$  – кривая 2. На врезке экспериментальная зависимость обратной магнитной восприимчивости для этих составов, соответственно



Таблица I. Магнитные и транспортные параметры исследованных образцов

| № образцов | Образцы                                                           | $T_C$ , K | $C \cdot 10^{-4}$ (emu K/g) | $\theta$ , K | $R_{H1}$ (cm <sup>3</sup> /C) | $\rho$ ( $\Omega$ cm) |
|------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1.         | Zn <sub>0.1</sub> Cd <sub>0.9</sub> GeAs <sub>2</sub> +10wt.%MnAs | 310       | 3.5                         | 308          | 4.73                          | 2.98                  |
| 2.         | Zn <sub>0.1</sub> Cd <sub>0.9</sub> GeAs <sub>2</sub> +15wt.%MnAs | 312       | 7.0                         | 310          | 4.3                           | 1.2                   |

Значения  $T_C$  не изменяются значительно с количеством ионов Mn в материале. Тем не менее, для образцов с низким и высоким содержанием Mn, небольшое увеличение  $T_C$  может, наблюдаться из-за деформации кластеров MnAs. Скорее всего, основной причиной изменения  $T_C$  является изменение параметра решетки. В [16,17] было показано, что основной причиной является изменение магнитных свойств кластеров MnAs. Магнитная восприимчивость  $\chi = \partial M / \partial H|_{T=\text{const}}$  может быть рассчитана с использованием данных намагниченности выбранной при постоянной температуре. Зависимость от обратной магнитной восприимчивости показаны (на вставке рис.1) при температурах выше  $T_C$ , то есть в парамагнитной области должна подчиняться закону Кюри-Вейсса.

$$\chi = [C/(T - \theta)] + \chi_{\text{dia}} \quad (1)$$

где  $C = N_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B$ .

Здесь  $C$  - постоянная Кюри,  $\chi_{\text{dia}}$  - диамагнитный вклад магнитной восприимчивости решетки,  $N_0$  - число ионов на грамм,  $g$ -фактор магнитного иона (для Mn  $g=2$ ),  $S=5/2$  - спин-магнитный момент иона Mn,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $y_m$  - эффективное содержание магнетоактивного иона Mn. Экспериментальные данные, полученные в диапазоне температур 270÷350 К были рассчитаны по уравнению (1) предполагая, что диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость остается постоянным. Мы использовали значение  $\chi_{\text{dia}}$  для оценки ZnGeAs<sub>2</sub> равной  $\chi_{\text{dia}} = -2 \cdot 10^{-7}$  emu/g [12]. Из экспериментальной кривой определялись параметры: температура  $\theta$  Кюри-Вейсса и постоянная Кюри  $C$ .

Рассчитанные кривые представлены вместе с экспериментальными данными на рис. 1. Магнитная восприимчивость образцов хорошо описывается с помощью закона Кюри-Вейсса. Рассчитанные параметры, для всех образцов приведены в таблице I. Полученные значения  $C$  можно использовать для расчета суммы магнето-активных ионов Mn. Есть два возможных объяснения  $y_0 < y$ , наблюдаемых для образцов. Во-первых, закон Кюри-Вейсса применим для области  $T > T_C$ . Ионы не выровнены вдоль направления поля и их вклад в магнитную восприимчивость является частичным. Во-вторых, большая доля ионов Mn, присутствующих в материале либо магнето неактивна или имеет состояние заряда, отличное от Mn<sup>+2</sup> с высоким спиновым состоянием и полным магнитным моментом,  $J=S=5/2$ . Вторым параметр  $\theta$ , полученный из экспериментальной кривой является тем-

пературой Кюри-Вейсса. Близость значений  $\theta$  и  $T_C$  указывают на отсутствие сильных магнитных разупорядочений в образцах.

## Результаты и их обсуждение

Совокупность полученных результатов можно объяснить следующим образом. Характерной особенностью новых композитов является наличие хаотически распределенных ионов переходных металлов, магнитные моменты которых сильно взаимодействуют с магнитными моментами подсистемы дырок (в случае материалов  $p$ -типа). Большие значения констант магнитного обмена свойственные для новых магнитных полупроводников [8], обусловлены химической связью  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

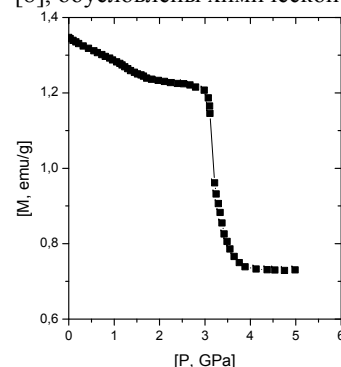


Рис. 2. Зависимость намагниченности от давления для Zn<sub>0.1</sub>Cd<sub>0.9</sub>GeAs<sub>2</sub>+10wt.%MnAs

Результат измерения намагниченности  $M(P)$  представлен на рис. 2. Как следует из (рис.2.) в области структурных изменений при давлении  $P > 3.2$  GPa наблюдается резкое уменьшение намагниченности, обусловленное магнитным фазовым переходом ферромагнетик-парамагнетик. На рис.3. показаны результаты измерения удельное сопротивление  $\rho(P)$  и коэффициента Холла

$R_H(P)$ . Удельное сопротивление возрастает и при  $P \approx 2$  GPa достигает максимума, затем резко падает при  $P > 3.2$  GPa больше чем на 1 порядок. Коэффициент Холла возрастает до  $P \approx 2$  GPa, затем резко падает при  $P > 3.2$  GPa почти на 1 порядок. В области насыщения при  $P > 4$  GPa  $\rho(P) \approx 0.5$  Om cm,  $n(P) \approx 2 \cdot 10^{17}$  C/cm<sup>3</sup> и  $\mu(P) \approx 2.6$  cm<sup>2</sup>Vs<sup>-1</sup> то есть при 3.2 GPa имеет место обратимый структурный фазовый переход полупроводник-металл.

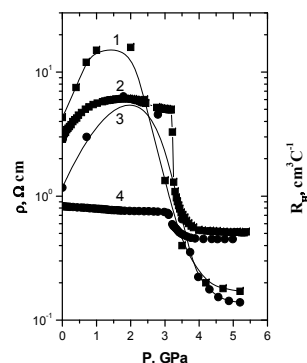


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления  $\rho(P)$  – кривые 1, 3 и коэффициента Холла  $R_H(P)$  – кривые 2, 4 соответственно для  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+10\text{wt.}\%\text{MnAs}$  и  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+15\text{wt.}\%\text{MnAs}$  от давления

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-02-00210) и проекта Президиума РАН 1.11 П «Теплофизика высоких плотностей энергии. Материя при высоких давлениях. Фундаментальные проблемы удержания и нагрева плазмы в магнитных ловушках».

#### Литература

1. J. Kossut and W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials (North-Holland, Amsterdam, 1993), pp. 231–305.
2. W. Dobrowolski, J. Kossut, and T. Story, Handbook of Magnetic Materials (Elsevier, Amsterdam, 2003), Chaps. II–VI, pp. 289–377.
3. T. Dietl, *Nature Mater.* **9**, 965 (2010).
4. S. C. Erwin and I. Zutic, *Nature Mater.* **3**, 410 (2004).
5. S. Picozzi, *Nature Mater.* **3**, 349 (2004).
6. L. Kilanski, M. Gorska, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varnavskii, and S. F. Marenkin, *Acta Phys. Pol.*, A **114**, 1151–1157 (2008).
7. L. Kilanski, A. Zubiaga, F. Tuomisto, W. Dobrowolski, V. Domukhovski, S. A. Varnavskiy, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **106**, 013524 (2009).
8. L. Kilanski, M. Gorska, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wojcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **108**, 073925 (2010).
9. L.G.Khvostantsev, L.P.Vereshagin, A.P.Novikov. Device of Toroid type for high pressure generation. *High Temp.-High Pressure*, **9**, 6, 637-639, (1977).
10. I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, L. Kilanski, V. Domukhovski, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A. D. Izotov, and F. Marenkin, *J. Alloys Compd.* **599**, 121 (2014).
11. Khosla B. P., Fischer J. B. *Phys. Rev.* **6**, 4073 (1972).

#### PHASE TRANSITION IN FERROMAGNETIC COMPOSITE $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+10\text{WT.}\%\text{MnAs}$ AND $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+15\text{WT.}\%\text{MnAs}$ UNDER HIGH PRESSURE UP TO 7 GPa

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, Makhachkala

<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

R.K. Arslanov<sup>1</sup>, U.Z. Zalibekov<sup>1</sup>, I.V. Fedorchenko<sup>2</sup>

*In ferromagnetic composite  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+10\text{wt.}\%\text{MnAs}$  and  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+15\text{wt.}\%\text{MnAs}$  with the Curie temperature  $T_c=310\text{K}$  measured temperature depending of the magnetic sensibility, baric dependences resistivity  $\rho(P)$ , Hall coefficient  $R_H(P)$  and the magnetization  $M(P)$ . In  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+10\text{wt.}\%\text{MnAs}$  and  $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{GeAs}_2+15\text{wt.}\%\text{MnAs}$  on the dependence of the magnetization  $M(P)$  transition detected from the ferromagnetic state to the paramagnetic state, and on the dependencies transport properties structural phase transition at  $P \sim 3.2 \text{ GPa}$ .*

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА НА АНИЗОТРОПИЮ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

Абакаров С.А.<sup>1</sup>, Абакарова Н.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

<sup>2</sup>Институт физики им. Амирханова Х.И., ДНЦ РАН, Махачкала

*В образцах теллура исследована анизотропия магнитосопротивления вдоль различных кристаллографических направлений в зависимости от температуры. Показано влияние деформации и отжига на механизмы рассеяния носителей тока в теллуре.*

Гальваномагнитные свойства чистого теллура, структура его валентной зоны, механизмы рассеяния носителей тока, а также влияние деформаций на электрические, термоэлектрические, термомагнитные свойства теллура ранее подробно исследованы [1-6]. Но литературные данные по изучению влияния одноосных деформаций на анизотропию магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  теллура крайне скудны.

В данной работе представлены результаты исследования анизотропии магнитосопротивления теллура, а также влияния пластических остаточных деформаций при различных напряжениях на магнитосопротивление теллура в температурном интервале 77-300 К.

Исследуемые образцы, изготовленные из монокристаллов теллура, имели размеры  $16 \times 2 \times 3$  мм<sup>3</sup>. Через образцы пропускали ток  $I=50$  мА. Измерения проводились в магнитном поле  $H=11750$  Э. Перед измерениями исходные образцы отжигались в потоке водорода при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение одного часа. На них при температуре  $T=77$  К измеряли характеристические параметры образцов – электропроводность  $\sigma$ , эффект Холла  $R$ , магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho$ , – и по ним определяли концентрацию  $n_0$  и подвижность  $\mu_p = \sigma R$  дырок. Деформация сжатия вдоль кристаллографического направления  $[10\bar{1}0]$  образцов проводилась на специальной машине. Время деформации составляло 10 минут, после чего образец помещался в герметически закрытую камеру криостата для повторного измерения всех электрических параметров. После повторных исследований при идентичных условиях образцы отжигались с целью выявления вклада точечных дефектов и дислокаций в электрические свойства исходных образцов. Исходные характеристические данные образцов приведены в таблице 1.

На рис. 1.а, б приведены графики температурной зависимости магнитосопротивления. На рис. 1.б видно, что в примесной области проводимости магнитосопротивление образцов имеет максимумы при температуре 140 К, которые можно объяснить наличием дислокаций.

Таблица 1

| N образцов | направление | концентрация $n$ , см <sup>-3</sup>          | $\mu_x$ , см <sup>2</sup> /В·с | $\mu_p$ , см <sup>2</sup> /В·с | направление тока | направление магнитного поля | магнитосопротивление |
|------------|-------------|----------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1<br>2     | [0001]      | $7.33 \cdot 10^{13}$<br>$2.72 \cdot 10^{14}$ | 4500<br>1750                   | 3000<br>3640                   | [0001]           | [1010]                      | $\rho_{2233}$        |
| 3<br>4     | [1010]      | $4.56 \cdot 10^{13}$<br>$1.18 \cdot 10^{14}$ | 2200<br>590                    | 1187<br>2760                   | [1010]           | [0001]                      | $\rho_{2233}$        |
| 5<br>6     | [1120]      | $9.4 \cdot 10^{13}$<br>$1.51 \cdot 10^{14}$  | 1790<br>573                    | 4080<br>2280                   | [1120]           | [101]                       | $\rho_{1122}$        |

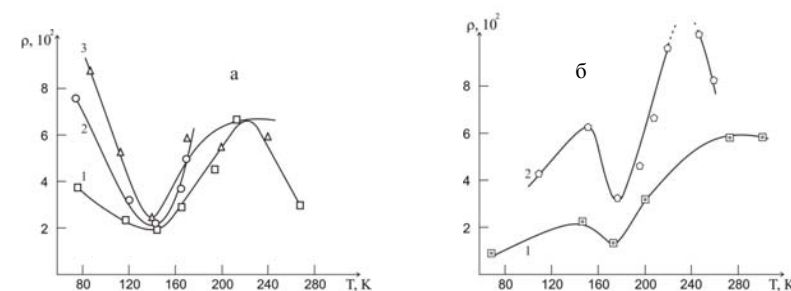


Рис.1. Температурная зависимость магнитосопротивления исходных образцов теллура: а) кривая 1 - образец 4,  $\rho_{2233}$ ; кривая 2 - образец 2,  $\rho_{3322}$ ; кривая 3 - образец 5,  $\rho_{1122}$ ; б) кривая 1 - образец 3,  $\rho_{2233}$ ; кривая 2 - образец 1,  $\rho_{3322}$

Смешанная область проводимости начинается при  $T \sim 170$  К и достигает максимума при  $T=240$  К для образца 1 и при  $T=280$  К для образца 2. Это связано с тем, что собственная область проводимости образца 3 выше, чем у образца 1. Магнитосопротивление  $\rho_{3322}$  образца 1 в примесной области проводимости приблизительно в три раза больше, чем  $\rho_{2233}$  образца 3. В области главного максимума  $\rho_{3322} > 5\rho_{2233}$ . Первый максимум при  $T=140$  К наблюдается только для образцов 1 и 3 с концентрацией дырок меньше  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> и более высокой холловской подвижностью дырок.

Изменение  $\rho_{3322}$ , концентрации дырок  $n$  и плотности дислокаций  $N_d$  в зависимости от напряжения деформации  $\epsilon$  для образца 1 при  $T=77$  К приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, увеличение напряжения деформации приводит к росту концентрации  $n$ , магнитосопротивления  $\rho_{3322}$  и плотности дислокаций  $N_d$ . Отжиг понижает концентрацию дырок и не ока-

зывает заметного влияния на  $N_d$ . Увеличение  $\rho_{3322}$  свидетельствует об аномальном увеличении подвижности дырок при увеличении их концентрации. На рис. 2 для образца 5 приведены графики зависимости  $\rho_{1122}$  от напряжения деформации  $\tau$ . Как видно, при увеличении напряжения деформации до  $\tau=10 \text{ кг/см}^2$   $\rho_{1122}$  уменьшается в два раза (кривая 1). При дальнейшем увеличении напряжения  $\tau$  величина  $\rho_{1122}$  меняется мало. После отжига значение  $\rho_{1122}=2 \cdot 10^{-2}$  остается постоянным (кривая 2). Сопоставление кривых для образцов 4 и 5 до и после отжига показывает (рис.3), что значение  $\rho_{1122}=2\rho_{2233}$ . Это означает, что подвижность дырок в направлении  $[10\bar{1}0]$  в два раза меньше, чем в направлении  $[11\bar{2}0]$ . По кривым на рис. 3 видно, что на тепловые колебания подвижностей дырок образцов 4 и 5 до и после отжига влияют различные дефекты. Поэтому, согласно  $\mu_p \sim T^{-\alpha}$ ,  $\alpha$  принимает различные значения до и после отжига: от  $\alpha \approx -1$  до  $\alpha = -2$ . Отсюда следует, что механизм рассеяния дырок в образцах теллура зависит от исходного состояния и внешних воздействий. Для структурно более совершенных образцов в температурном интервале выше 130 К основным механизмом рассеяния дырок является рассеяние на тепловых колебаниях решетки, что согласуется с данными работ [1, 2].

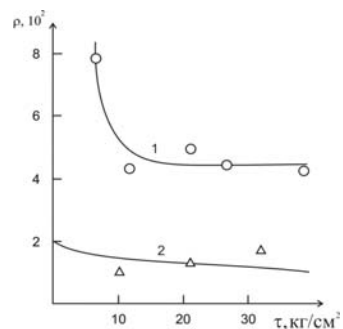


Рис. 2. Зависимость магнитосопротивления  $\rho$  от напряжения деформации  $\tau$ : 1) после деформации; 2) после отжига

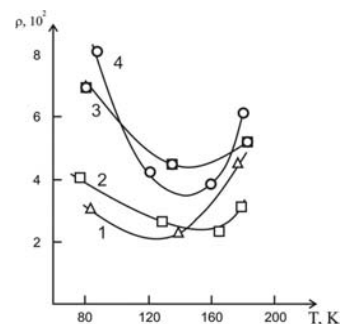


Рис.3. Температурная зависимость магнитосопротивления образцов теллура до и после отжига: кривые 1 и 2 - образец 4,  $\rho_{2233}$ ; кривые 3 и 4 - образец 5,  $\rho_{1122}$

Таблица 2

| $\tau, \text{кг/см}^2$ | $n \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-2}$ | $\rho_{3322}$ | $N_d \cdot 10^{-6}, \text{см}^{-2}$ |
|------------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| 0                      | 0.73                               | 0.046         | 3.3                                 |
| 40                     | 15.6                               | 0.0625        | 4.14                                |
| отжиг                  | 4                                  | 0.0513        | -                                   |
| 60                     | 11.7                               | 0.114         | 3.16                                |
| отжиг                  | 5.6                                | 0.04          | -                                   |

На рис. 4.а приведены графики зависимости подвижности дырок от температуры для образца 2, который был деформирован и отожжен. Как видно, для данного образца  $\mu_p \sim T^{-1}$ . Величина подвижностей дырок увеличивается с увеличением напряжения деформации  $\tau$ . Как видно из рис. 4.а, деформация образца 2 до  $60 \text{ кг/см}^2$  приводит к увеличению подвижности дырок. Подвижность дырок вдоль оси  $c$  возрастает за счет улучшения проводимости по дислокационным цилиндрам [6-8]. На рис.4.б приведены графики температурной зависимости подвижности для образца 1. Из кривой 1 видно, что подвижность с ростом температуры растет согласно  $\mu \sim T^{3/2}$  и достигает максимума при  $T=150 \text{ К}$ , что связано с рассеянием носителей тока на ионизированных примесях. Затем подвижность уменьшается согласно закону  $\mu \sim T^{-3/2}$ , описывающему рассеяние носителей на тепловых колебаниях решетки. При напряжении деформации равном  $20 \text{ кг/см}^2$  подвижность с температурой меняется незначительно. При дальнейшем увеличении напряжения деформации до  $40 \text{ кг/см}^2$  подвижность дырок вновь становится пропорциональной  $T^{-3/2}$ , начиная с более низких температур (кривая 3).

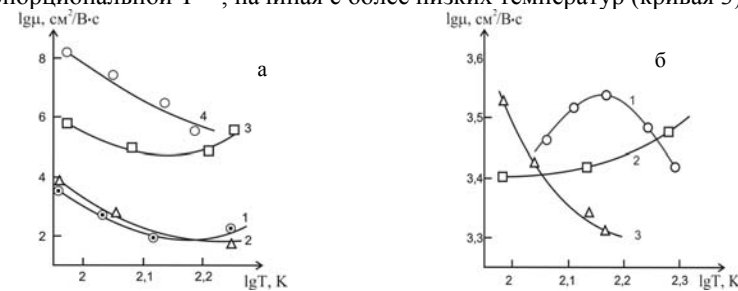


Рис.4: а) Температурная зависимость подвижности для образца 2: кривая 1 – исходный образец; кривая 2 – деформация образца при  $\tau=40 \text{ кг/см}^2$ ; кривая 3 – отжиг; кривая 4 – деформация образца при  $\tau=60 \text{ кг/см}^2$ ; б) Температурная зависимость подвижности для образца 1: кривая 1 – исходный образец; кривая 2 – деформация образца при  $\tau=20 \text{ кг/см}^2$ ; кривая 3 – деформация образца при  $\tau=40 \text{ кг/см}^2$

В результате исследований магнитосопротивления образцов теллура:

1) установлено, что  $\rho_{3322}=3\rho_{2233}$ ;  $\rho_{1122}\approx 2\rho_{2233}$ , что согласуется с литературными данными [3-6] по исследованию влияния деформации вдоль  $[10\bar{1}0]$  на электрические свойства теллура;

2) обнаружены максимумы в примесной области на графиках температурной зависимости магнитосопротивления  $\rho_{3322}$  и  $\rho_{2233}$  для образцов с концентрацией дырок меньше  $10^{14}\text{ см}^{-3}$  и относительно высокой подвижностью при  $T=140\text{ К}$ . Эти максимумы, видимо, обусловлены акцепторными уровнями, связанными с дислокациями, расположенными вдоль  $c$ -оси;

3) обнаружено резкое увеличение максимума на кривой температурной зависимости магнитосопротивления  $\rho_{3322}$  в смешанной области проводимости при  $240\text{ К}$ , что зависит от структурного совершенства образца;

4) установлено, что рассеяние дырок в исходных образцах происходит на тепловых колебаниях решетки, а в деформированных и отожженных образцах к этому механизму добавляется рассеяние на дислокациях и остаточных дефектах, что следует из температурной зависимости подвижности;

5) показано, что пластическая и остаточная деформации теллура вдоль кристаллографического направления  $[1010]$  оказывают сильное влияние на магнитосопротивление.

#### Литература

1. Р.В. Парфеньев, М.И. Фарбштейн, С.С. Шалый. ФТТ, т. 29, с.83, 1960.
2. С.С. Шалый, М.И. Фарбштейн, А.М. Погорский. ФТТ, т. 7, с.2385, 1965.
3. С.А. Абакаров, Р.А. Амирова, Г.Б. Багдугев, А.М. Магдиев. ФТТ, т. 16, 2817, 1974.
4. С.А. Абакаров, Р.А. Амирова, Г.Б. Багдугев. ФТТ, т. 18, 1429, 1976.
5. С.А. Абакаров, Р.А. Амирова. Известия ВУЗов. Физика, т. 1, 147, 1976.
6. С.А. Абакаров, Р.А. Амирова, Г.Б. Багдугев. ФТТ, №3, 649, 1978.
7. Д.А. Абакаров, Г.Б. Багдугев, Е.Ю. Банюлис, Г.А. Иванов, Н.Г. Полихрониди, В.И. Чернобай. ФТТ, т. 7, №3, 1973.
8. W.T. Read. Phyl. Mag. V.45, 775, 1119, 1954; V.46, 111, 1955.

#### INFLUENCE OF DEFORMATION AND ANNEALING ON THE ANISOTROPY OF MAGNETIC RESISTANCE OF TELLURIUM

S.A. Abakarov<sup>1</sup>, N.S. Abakarova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala

<sup>2</sup>Institute of Physics, Dagestan Scientific Centre of RAS PAN, Makhachkala

*The anisotropy of the magnetoresistance along different crystallographic directions as a function of temperature has been investigated in the tellurium samples. The influence of deformation and annealing on the mechanisms of carrier scattering in tellurium has been shown.*

УДК: 53.096

#### ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ CdSe НА ТЕРМО-ЭДС И УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ PbTe

Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Мамеев М.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
[kalmykov.rustam@yandex.ru](mailto:kalmykov.rustam@yandex.ru)

*В настоящей работе проведено исследование температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС и удельной электропроводности теллурида свинца, легированного микродисперсным порошком селенида кадмия различных молярных концентраций в диапазоне температур от 300 до 480 К до и после изотермического отжига.*

Теллурид свинца и твердые растворы на его основе – это эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей и приборов ИК – области. Их электрофизические свойства были исследованы достаточно многократно [1–3]. Это связано, в первую очередь, высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в области температур 400–850 К.

Однако особенности фазовой диаграммы теллурида свинца существенно затрудняют приготовление однородных кристаллов, близких по составу к стехиометрии [1]. При затвердевании теллурида свинца, у которого максимальная температура плавления смещена в сторону халькогена, изменения состава носят следующий характер: в первую очередь выпадают кристаллы  $p$ -типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца, и проводимость может изменить знак с дырочной на электронную. И только в одной точке системы, соответствующей максимальной температуре плавления, жидкая фаза при затвердевании сохраняет свой состав, и только для этого состава однородные слитки могут быть получены любым методом кристаллизации из расплава. Во всех остальных точках диаграммы состояния системы наблюдается различие составов расплава и твердой фазы.

В связи с этим в настоящей работе проводилось исследование влияния малых добавок CdSe до 3 мол% [4] в PbTe на температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС и удельной электропроводности в диапазоне температур от 300 до 480 К до и после изотермического отжига.

Для исследования были изготовлены образцы PbTe с добавками CdSe различных молярных концентраций (0 мол%, 0,5 мол%, 1 мол%, 3 мол%). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм. Процесс синтеза проводился под высокотемпературным флюсом в атмосферной среде при температуре 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался



постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град./мин до температуры 823 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов.

В целях стабилизации структуры, исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К. Полученные таким образом образцы исследовались и строились температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС в интервале температур от 300 до 480 К.

Исследованные образцы имели форму диска диаметром 14–17 мм и толщиной 3–4 мм, которые были тщательно отполированы алмазной пастой и протравлены в растворе  $\text{CrO}_3$  (3 г) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 мл) +  $\text{H}_2\text{O}$  (75 мл) в течение 3 минут.

Измерение удельной электропроводности образцов проводилось четырехзондовым методом.

Измерение температурной зависимости термо-ЭДС проводилось стандартным дифференциальным методом в вакууме, давление которого составляло  $1 \times 10^{-4}$  мм рт. ст. в диапазоне температур от 300 до 480 К.

Результаты температурной зависимости удельной электропроводности этих образцов до проведения изотермического отжига описаны в работе [5]. Показано, что в диапазоне температур от 300 до 350 К наибольшее значение удельной электропроводности имеет нелегированное соединение PbTe и составляет порядка  $\sigma \sim 250 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$ . Максимальное значение удельной электропроводности  $\sigma \sim 210 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  имеет сплав с содержанием 3 мол % CdSe при температуре образца 470 К.

На рис. 1 представлены результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности образцов после изотермического отжига при температуре 750 К в течение 10 часов.

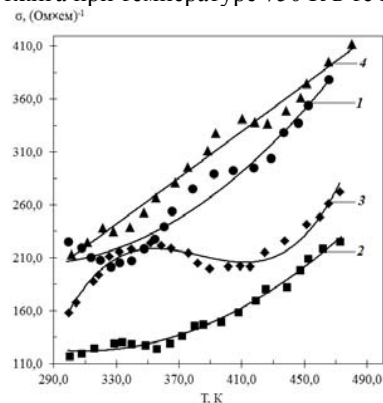


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 — 0 мол %; 2 — 0,5 мол %; 3 — 1 мол %; 4 — 3 мол %

После проведения изотермического отжига удельная электропроводность увеличивается для исходного нелегированного соединения PbTe и имеет максимальное значение  $\sigma \sim 378 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 460$  К (линия 1, рис. 1). Малые добавки CdSe после изотермического отжига снижают удельную электропроводность. Образец, содержащий 0,5 мол % CdSe (линия 2, рис. 1), имеет максимальное значение  $\sigma \sim 225 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 470$  К, а для образца, содержащего 1 мол % CdSe (линия 3, рис. 1), максимальное значение электропроводности составляет  $\sigma \sim 270 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$  при  $T = 470$  К. Наибольшее значение удельной электропроводности после изотермического отжига получено для образца, содержащего 3 мол % CdSe (линия 4, рис. 1) при  $T = 480$  К и составляет  $\sigma \sim 412 (\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$ .

Характер изменения температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС после изотермического отжига в интервале температур 300–480 К (рис. 2) существенно не отличается от результатов, полученных в работе [5].

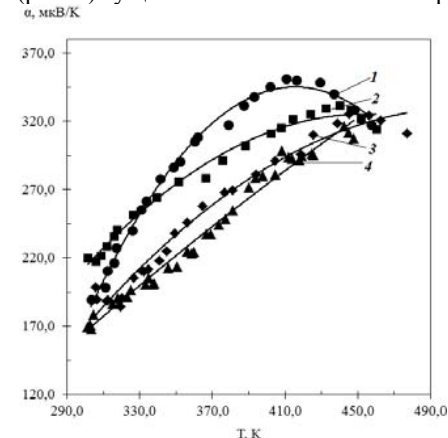


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС PbTe с примесями CdSe различных концентраций после изотермического отжига: 1 — 0 мол %; 2 — 0,5 мол %; 3 — 1 мол %; 4 — 3 мол %.

Однако следует отметить, что по сравнению с результатами работы [5] значение коэффициента термо-ЭДС для образцов, прошедших изотермический отжиг, с увеличением концентрации легирующих примесей CdSe уменьшается. Для образца, содержащего 3 мол % CdSe, максимальное значение при  $T = 445$  К соответствует  $\alpha = 310$  мкВ/К, а для исходного нелегированного соединения PbTe максимум соответствует  $\alpha = 350$  мкВ/К при  $T = 410$  К.

С учетом концентрационной зависимости удельной электропроводности, значение которой растет с увеличением концентрации примеси, можно отметить, что вклад в проводимость легирующей примеси CdSe является закономерным: увеличение содержания примеси приводит к росту концентрации носителей, возрастанию электропроводности и незначительному уменьшению коэффициента термо-ЭДС.

На основе полученных экспериментальных результатов температурных зависимостей удельной электропроводности и коэффициента термо-



ЭДС оценены термоэлектрические мощности исследованных материалов согласно формуле [6]:

$$P = \alpha^2 \times \sigma.$$

Результаты расчета термоэлектрической мощности представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчета термоэлектрической мощности образцов до ( $P_1$ , мкВт/(К<sup>2</sup>×см)) и после ( $P_2$ , мкВт/(К<sup>2</sup>×см)) изотермического отжига

| T, К | x=0 мол % |       | x=0,5 мол % |       | x=1 мол % |       | x=3 мол % |       |
|------|-----------|-------|-------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
|      | $P_1$     | $P_2$ | $P_1$       | $P_2$ | $P_1$     | $P_2$ | $P_1$     | $P_2$ |
| 300  | 8,3       | 8,1   | 2,1         | 5,7   | 2,8       | 6,2   | 3,4       | 3,9   |
| 340  | 14,4      | 16,1  | 3,6         | 9,1   | 4,8       | 10,4  | 4,3       | 6,3   |
| 380  | 11,8      | 27,7  | 5,6         | 13,1  | 4,8       | 14,9  | 6,7       | 13,6  |
| 420  | 9,1       | 36,3  | 6,2         | 18,1  | 4,9       | 20,7  | 10,5      | 19,7  |
| 450  | 6,8       | 38,1  | 5,8         | 21,7  | 5,6       | 25,3  | 14,2      | 20,6  |

Из табл. 1 следует, что отжиг существенно увеличивает термоэлектрическую мощность образцов. Значение мощности для исходного нелегированного соединения PbTe до изотермического отжига составляет  $P = 6,8$  мкВт/(К<sup>2</sup>×см) при температуре  $T = 450$  К, а для образца с максимальным содержанием примеси CdSe до 3 мол % значение мощности составляет  $P = 14,2$  мкВт/(К<sup>2</sup>×см) при этой же температуре. После отжига образцов значения термоэлектрической мощности, при температуре  $T = 450$  К, исходного нелегированного соединения составляет 38,1 мкВт/(К<sup>2</sup>×см), а образца, содержащего 3 мол %, составляет 20,6 мкВт/(К<sup>2</sup>×см).

### Литература

1. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968г., 382с.
2. Патли Е. В кн.: Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, 1968. С. 97.
3. Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Молоканов О.А., Усаев А.А., Калмыков Р.М. Эффективные термоэлектрические материалы // Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик, КБГУ, 2012. С. 45.
4. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. Диаграмма состояния системы PbTe – CdSe // Неорганические материалы. Т. 19, №6, 1983г. С. 889–892.

5. Karmokov A.M., Kalmykov R.M., Shomakhov Z.V. Electrophysical properties of PbTe doped with CdSe // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2017. 816. 012006.
6. Галушак М.А., Горичок И.В., Криницкий А.С., Фрейк Д.М. Термоэлектричество теллурида свинца, легированного Sb и Bi // Термоэлектричество. 2014. №2. С. 24.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Грант № 0017817.

### INFLUENCE OF THE CDSE IMPURITY ON THE THERMOELECTRIC POWER AND THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE PBTE COMPOUND

Kalmykov R.M., Karmokov A.M., Mameev M.V.

Kabardino–Balkarian State University, Nalchik

[kalmykov.rustam@yandex.ru](mailto:kalmykov.rustam@yandex.ru)

*In the present work, the temperature dependence of the thermoelectric power coefficient and the specific electrical conductivity of lead telluride doped with microdispersed cadmium selenide powder of various molar concentrations in the temperature range from 300 to 480 K before and after isothermal annealing was studied.*

# О ДИНАМИКЕ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ НАНОЧАСТИЦЫ В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ ПОВЕРХНОСТИ ТОЛСТОЙ ПЛАСТИНЫ

Елеев А.Р., Кумыков А.З., Фидаров В.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках флуктуационно-электромагнитной теории получены общие выражения для проекций момента сил, действующего на наночастицу, вращающуюся в ближнем поле диэлектрической пластины. Проанализирована вращательная динамика, и показано, что частица замедляется со временем, а вектор угловой скорости стремится ориентироваться перпендикулярно к поверхности независимо от начальной ориентации

Рассмотрение динамики вращающейся наночастицы вблизи поверхности другого тела представляет большой теоретический и практический интерес [1] для технологических применений в будущих поколениях наноэлектромеханических систем.

Следуя [1, 2], будем использовать нерелятивистское приближением  $c \rightarrow \infty$ , считая, что сферическая наночастица с радиусом  $R$  имеет температуру  $T_1$  и находится в зоне ближнего поля пластины с температурой  $T_2$  (рис. 1). Материальные свойства частицы и пластины определяются зависящими от частоты поляризуемостью  $\alpha(\omega)$  и диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\omega)$ . Декартовы системы координат  $\Sigma$  и  $\Sigma''$  выберем таким образом, что  $\Sigma$  соответствует покоящейся пластине (лабораторная система отсчета), а  $\Sigma''$  – собственной системе координат частицы, вращающейся вместе с ней с угловой скоростью  $\Omega$ . Единичный вектор  $\mathbf{n}$  направления угловой скорости выберем в плоскости  $(x', z')$  вспомогательной системы координат  $\Sigma'$  с проекциями  $(\cos \theta, 0, \sin \theta)$  на ее оси. Предполагаем также, что  $R \ll z$ , где  $z$  – расстояние центра частицы от пластины. В рассматриваемом нерелятивистском дипольном приближении момент сил  $\mathbf{M}$ , действующих на нее, определяется из выражения

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{d}^{\text{sp}} \times \mathbf{E}^{\text{ind}} \rangle + \langle \mathbf{d}^{\text{ind}} \times \mathbf{E}^{\text{sp}} \rangle, \quad (1)$$

где  $\mathbf{d}^{\text{sp}}$ ,  $\mathbf{d}^{\text{ind}}$  – спонтанные и индуцированные компоненты дипольного момента частицы (точки обозначают производные во времени),  $\mathbf{E}^{\text{sp}}$ ,  $\mathbf{E}^{\text{ind}}$  – спонтанные и индуцированные компоненты электрического поля, заданные в  $\Sigma'$ , а угловые скобки означают полное квантостатистическое усреднение. Поскольку Вектор  $\mathbf{M}$  не инвариантен относительно вращения вокруг нормали к поверхности, поэтому на первом этапе расчета его удобно находить его в системе координат  $\Sigma'$ , а затем преобразовывать в систему  $\Sigma$ . Это позволяет, при необходимости, учесть в дальнейшем поступательное движение частицы.

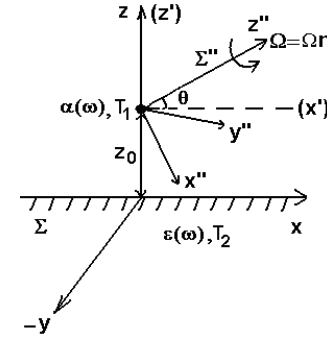


Рис. 1. Система координат  $\Sigma$ , связанная с покоящейся пластиной, и система координат  $\Sigma''$ , жестко связанная с вращающейся частицей. Оси  $x', z'$  соответствуют координатной системе  $\Sigma'$  на рис. 2

Вычисление величин, входящих в (1), проводится методами флуктуационной электродинамики [1]. В результате расчета получим

$$M_{x'} = -\frac{3\hbar \cos \theta}{16\pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) \left[ \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_2} \right) - \coth \left( \frac{\hbar \omega_+}{2k_B T_1} \right) \right], \quad (2)$$

$$M_{y'} = -\frac{\hbar \sin \theta \cos \theta}{16\pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ \Delta'(\omega) \left[ \alpha''(\omega) \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_1} \right) - \alpha''(\omega_+) \coth \left( \frac{\hbar \omega_+}{2k_B T_1} \right) \right] + \right. \\ \left. + \Delta''(\omega) \left[ \alpha'(\omega) \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_1} \right) - \alpha'(\omega_+) \coth \left( \frac{\hbar \omega_+}{2k_B T_1} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

$$M_{z'} = -\frac{2\hbar \sin \theta}{16\pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) \left[ \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_2} \right) - \coth \left( \frac{\hbar \omega_+}{2k_B T_1} \right) \right], \quad (4)$$

где  $\omega_+ = \omega + \Omega$ ,  $\Delta(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1}$ , а величины с одним и двумя штрихами обозначают вещественные и мнимые компоненты соответствующих функций.

Для анализа динамики вращательного движения частицы используем более общую геометрию (рис. 2), когда направление вектора  $\Omega \mathbf{n}$  определяется углом  $\theta$  и азимутальным углом  $\varphi$  поворота относительно оси  $z$  системы координат  $\Sigma$  пластины.

Соответственно, проекции вектора  $\Omega \mathbf{n}$  на оси  $(x, y, z)$  (рис. 2) равны

$$\omega_x = \Omega \cos \theta \cos \varphi, \quad \omega_y = \Omega \cos \theta \sin \varphi, \quad \omega_z = \Omega \sin \theta. \quad (5)$$

Для сферической частицы, с учетом соотношений  $I_{ik} = I \delta_{ik}$ ,  $I = (2/5)mR^2$ , где  $I$  и  $m$  – момент инерции и масса, уравнения вращательной динамики принимают вид

$$I d\omega_x / dt = M_{x'}, \quad I d\omega_y / dt = M_{y'}, \quad I d\omega_z / dt = M_{z'}. \quad (6)$$

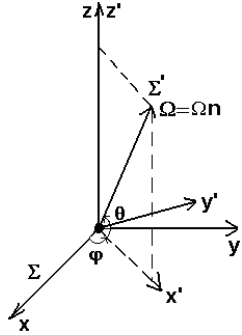


Рис. 2. Общий случай ориентации вектора  $\Omega \mathbf{n}$  относительно пластины

Проекции момента сил  $M_x, M_y, M_z$  в (6) связаны с проекциями момента (2)–(4) преобразованиями поворота на угол  $\varphi$ . С учетом этого уравнения (6) приводятся к виду

$$I d\Omega / dt = M_x \cos \theta + M_z \sin \theta, \quad (7)$$

$$I \Omega d\theta / dt = -M_x \sin \theta + M_z \cos \theta, \quad (8)$$

$$I \Omega \cos \theta d\varphi / dt = M_y. \quad (9)$$

Правые части (7) и (8) совпадают с проекциями момента  $M_x$  и  $M_y$  на направление  $\mathbf{n}$  и перпендикулярное ему в плоскости  $(x', z')$  (рис. 1). Обозначая их как  $M_n$  и  $M_\perp$ , с учетом (2) и (3) получим

$$M_n = -\frac{\hbar(2 + \cos^2 \theta)}{16\pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) \left[ \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_2}\right) - \coth\left(\frac{\hbar\omega_+}{2k_B T_1}\right) \right], \quad (10)$$

$$M_\perp = \frac{\hbar \sin \theta \cos \theta}{16\pi z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \Delta''(\omega) \alpha''(\omega_+) \left[ \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_2}\right) - \coth\left(\frac{\hbar\omega_+}{2k_B T_1}\right) \right]. \quad (11)$$

Учитывая (10) и (11) уравнения (7) и (8) можно переписать в виде

$$I d\Omega / dt = M_n, I \Omega d\theta / dt = M_\perp. \quad (12)$$

Момент  $M_y$  перпендикулярен к плоскости  $(x', z')$  и определяется формулой (4). Полученные уравнения позволяют выполнить более детальный анализ характера и устойчивости вращательного движения.

Заметим, что знаки моментов  $M_n$  и  $M_\perp$ , вообще говоря, могут быть различными в зависимости от знака идентичного частотного интеграла в правой части (10) и (11). Если  $M_n > 0$ , то угловая скорость может возрастать на начальной стадии движения. Однако большую часть времени до остановки реализуется режим непрерывного замедления, когда  $M_n < 0$ , а знак  $M_\perp$  зависит только от знака  $\theta$ , но не изменяется после установления квазиравновесной температуры частицы [1].

Далее, из (10)–(12) вытекает общее соотношение между  $\Omega$  и углом  $\theta$  в произвольный момент времени:

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{\sin \theta_0 \tan^2 \theta_0}{\sin \theta \tan^2 \theta}, \quad (13)$$

где  $\Omega_0$  и  $\theta_0$  – значения этих величин при  $t = 0$ . Из (13) легко видеть, что  $\theta \rightarrow \pm\pi/2$  на стадии замедления частицы, в зависимости от знака  $\theta_0$ . Таким образом, при любых начальных условиях ( $\theta_0 \neq 0$ ) вектор  $\Omega \mathbf{n}$  стремится ориентироваться перпендикулярно поверхности, но состояния  $\theta = \pm\pi/2$  достигаются только в момент полной остановки, являясь асимптотически устойчивыми. Состояние с осью вращения параллельной поверхности ( $\theta = 0$ ) является неустойчивым, и при любом малом отклонении от него модуль угла  $\theta$  будет возрастать.

Изменение азимутального угла  $\varphi$  не влияет на величину  $\Omega$  и  $\theta$ , вызывая прецессию вектора углового момента относительно оси  $z$  со скоростью  $d\varphi/dt$  в соответствии с формулами (4) и (9). В случае пластины без диэлектрических потерь ( $\varepsilon''(\omega) = 0$ ) скорость прецессии  $d\varphi/dt$  не зависит от времени,  $\theta = \theta_0 = \text{const}$  и  $\Omega = \Omega_0 = \text{const}$ . Такая ситуация, однако, характерна только для незапаздывающего взаимодействия с пластиной. При учете запаздывания вращающаяся частица вблизи прозрачной пластины будет тормозиться за счет излучения [3].

#### Литература

1. Дедков Г. В., Кясов А. А., УФН, 44(6), (2017) (в печати); DOI: 10.3367/UFNr.2016.12.038006.
2. Дедков Г. В., Кясов А. А. ЖТФ, 87(8), 1255 (2017) (в печати).
3. Dedkov G. V., Kyssov A. A. // arXiv: 160.02353.

#### ON THE DYNAMICS OF A ROTATING NANOPARTICLE IN THE NEAR FIELD OF A SURFACE OF A THICK PLATE Eleev A. R., Kумыkov A. Z., and Fidarov V. I.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*General expressions for the projections of torque acting on a nanoparticle rotating in the near field of the dielectric plate have been obtained within the framework of fluctuation-electromagnetic theory. A rotational dynamics is analyzed, and it is shown that the particle is decelerated with time, whereas the angular velocity vector tends to orient perpendicularly to the surface irrespectively of the initial orientation.*

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Кумыков А.З., Фидаров В.И., Елеев А.Р., Хутов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках нерелятивистской электродинамики получено выражение для силы торможения заряженной частицы при ее движении параллельно поверхности диэлектрической среды и проведены численные расчеты энергетических потерь на единицу длины пути заряженной частицы для модельной диэлектрической функции многослойного графена.

Информация о величине энергетических потерь электронного пучка (пучка заряженных частиц в общем случае) вблизи поверхности графена представляет значительный интерес для изучения и модификации его диэлектрических и физических характеристик.

Для общности, будем предполагать, что заряженная частица с зарядом  $Ze$  ( $e$  – заряд электрона), имеющая нерелятивистскую скорость  $V$ , движется в вакууме вдоль оси  $x$  декартовой системы координат параллельно гладкой поверхности диэлектрической среды с частотно-зависящей диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\omega)$ , находясь от нее на расстоянии  $z_0$  (рис. 1).

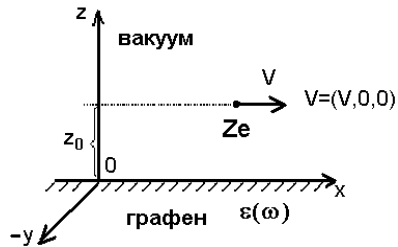


Рис. 1. Схема движения частицы и система координат

Электродинамическая задача сводится к решению уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho, \quad (1)$$

где  $\phi$  – электростатический потенциал,  $\rho$  – плотность заряда. Величину  $\rho$  зададим в виде

$$\rho(\mathbf{r}, z, t) = Ze\delta(x - Vt)\delta(y)\delta(z - z_0), \quad (2)$$

где  $\mathbf{r} = (x, y)$ ,  $\mathbf{V} = (V, 0, 0)$ . Уравнение (1) с правой частью (2) должно удовлетворять граничным условиям непрерывности потенциала и электрической индукции на границе  $z = 0$ .

$$\phi|_{x,y,0} = \phi|_{x,y,-0}, \quad d\phi/dz|_{x,y,0} = \varepsilon d\phi/dz|_{x,y,-0} \quad (3)$$

Ищем решение (1) методом интегрального преобразования Фурье [1], записывая функции  $\phi(x, y, z, t)$  и  $\rho(x, y, z, t)$  в виде

$$\phi(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \phi_{\omega \mathbf{k}}(z) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (4)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \rho_{\omega \mathbf{k}}(z) \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)], \quad (5)$$

где  $\phi_{\omega \mathbf{k}}(z)$  и  $\rho_{\omega \mathbf{k}}(z)$  – Фурье-образы исходных функций,  $\mathbf{k}$  – двумерный волновой вектор в плоскости  $(x, y)$ . Решение задачи (1)–(5) для Фурье-компоненты индуцированной части потенциала  $\phi^{ind}$  имеет вид (где  $\Delta(\omega) = (\varepsilon(\omega) - 1) / (\varepsilon(\omega) + 1)$ )

$$\phi^{ind}(\omega, \mathbf{k}, z) = -\frac{4\pi^2 Ze}{k} \Delta(\omega) \delta(\omega - k_x V) \exp[-k(z + z_0)]. \quad (6)$$

Потенциал  $\phi^{ind}(x, y, z, t)$  находится подстановкой (6) в (4), а сила, действующая на частицу, вычисляется из уравнения

$$\mathbf{F} = -Ze\phi^{ind} \Big|_{x=Vt, y=0, z=z_0}. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае отличны от нуля проекции сил  $F_x$  и  $F_z$ . В частности, для тангенциальной силы  $F_x$  получим [1]

$$F_x = -\frac{(Ze)^2}{2\pi} \iint d^2 k \frac{k_k}{k} \Delta''(k_x V) \exp(-2kz_0), \quad (8)$$

где  $\Delta''(k_x V)$  – мнимая часть функции  $\Delta(\omega)$ , а интегрирование по волновому вектору  $\mathbf{k}$  выполняется по всей плоскости  $(k_x, k_y)$ . Тормозная способность частицы (потеря энергии на единицу длины) определяется соотношением  $dE/dx = F_x$ . В случае нелокальной диэлектрической функции среды,  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ , где  $\mathbf{k}$  – трехмерный волновой вектор с компонентами  $(k_x, k_y, k_z)$ , в формуле (8) следует сделать замену [1]

$$\Delta \rightarrow \Delta(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi - qI}{\pi + qI}, \quad I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{(q^2 + k_z^2) \varepsilon(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (9)$$

В графене, однако, нелокальность носит двумерный характер [2], поэтому  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \rightarrow \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , где  $\mathbf{q}$  – двумерный волновой вектор в плоскости слоев. В этом случае, учитывая (9),  $\Delta \rightarrow (\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) - 1) / (\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) + 1)$ . В наших расчетах использовалась диэлектрическая функция, рассчитанная по данным численного расчета вещественной и комплексной компонент проводимости  $\sigma$  графена при температуре 300 К и величине химического потенциала 0.15 эВ [3].

Данные численного расчета  $\sigma$  в [3] охватывают частотный диапазон от  $10^{-3}$  до  $10^3$  ТГц.

Результаты расчета энергетических потерь в зависимости от расстояния и энергии электронного пучка показаны на рис. 2, 3. Кривые  $dE/dx$  для графита построены с использованием (8) и (10) при  $\sigma = 2.07 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ .

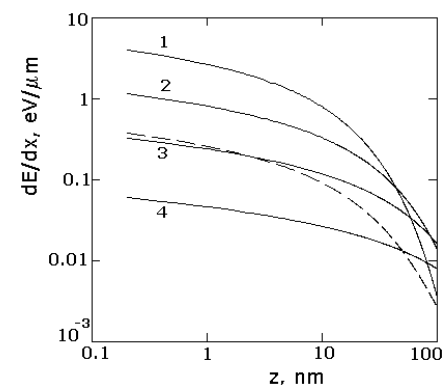


Рис. 2. Энергетические потери электронов над слоем графена при различных энергиях пучка. Кривые 1–4 соответствуют энергиям 0.03, 0.11, 0.44 и 2.8 кэВ, соответственно. Пунктирная кривая соответствует величине  $dE/dx$  над графитом (при энергии 0.44 кэВ), взятой с коэффициентом  $10^3$

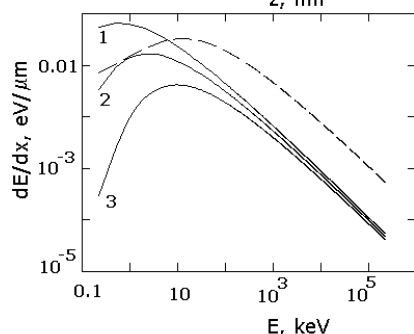


Рис. 3. Зависимость  $dE/dx$  от энергии электронного пучка. Кривые 1–3 соответствуют расстояниям от поверхности 0.5, 1 и 2 нм. Пунктирная кривая показывает результаты расчета  $dE/dx$  с коэффициентом  $10^4$  для графита при  $z = 1$  нм

Величина  $\varepsilon$  связана с  $\sigma$  соотношением

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\sigma i/\omega. \quad (10)$$

Как следует из результатов, величина торможения электронного пучка над графеном превосходит величину торможения над графитом на три – четыре порядка величины в диапазоне расстояний от поверхности до 10 нм.

Максимум на кривых  $dE/dx$  (рис. 2) с ростом энергии смещается в сторону больших энергий, причем при энергиях  $10^3$ – $10^5$  кэВ зависимость от расстояния уменьшается.

### Литература

1. Дедков Г. В., Кясов А. А., ФТТ, 44(10), 1729 (2002).
2. Wunsch B., Stauber T., Sols F., Guinea F., New J. Phys. 8, 318 (2006).
3. Голованов О. А., Макеева Г. С., Вареница В. В., Надежность и качество сложных систем № 4 (8), 26 (2014).

### ENERGY LOSSES OF ELECTRON BEAM MOVING NEAR GRAPHENE SURFACE Kumykov A.Z., Fidarov V. I., Eleev A. R., Khutov A.A. Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*An expression is derived for the deceleration force of a charged particle when it moves parallel to the surface of a dielectric medium within the framework of nonrelativistic electrodynamics. Numerical calculations of the energy losses per unit path length for the model dielectric function of multilayer graphene have been carried out and compared with the results for graphite.*

*Метрология кремниевых тестовых структур (прямоугольных ступенек) изучалась методами атомно-силовой микроскопии в топографическом режиме. Геометрические параметры ступеньки, рассчитанные с использованием числовых данных сканирования, сравнивались с данными, полученными с использованием стандартной программы для AFM NTEGRA. Показано, что это может привести к значительным ошибкам при определении высоты ступеньки (на 10 %) и соответствующего доверительно-го интервала (в 2.5 раза).*

Методы зондовой микроскопии и спектроскопии позволяют получать обширную информацию о морфологии, рельефе и физических характеристиках поверхностей различных материалов, используя стандартные процедуры обработки данных АСМ [1]. Представляет большой интерес проведение независимого анализа получаемых данных о рельефе, используя цифровую информацию, полученную при сканировании.

Целью работы является проведение независимого статистического анализа рельефа тестовых наноструктур, основанного на экспериментальных данных о рельефе поверхности, полученных на микроскопе NTEGRA компании НТ-МДТ (г. Зеленоград). На основе массива данных сканирования (высота в зависимости от координат в плоскости скана) проводилось сравнение рассчитанных геометрических параметров прямоугольной ступеньки кремния, сформированной на подложке диоксида титана (10–15 нм), с параметрами, полученными с помощью стандартной программы АСМ NTEGRA, входящей в пакет прикладных программ, поставляемых вместе с микроскопом. Исходное изображение тестовой структуры, полученное в топографическом режиме АСМ, показано на рис. 3.1.

Для проведения статистического анализа использовались данные сканирования показанного участка поверхности, заданные цифровыми массивами  $Z(X,Y)$ , где  $X,Y$  – координаты точки в кадре,  $Z$  – высота точки рельефа. Для расчета высоты эталонной ступеньки была составлена программа в математическом пакете MATHCAD. Программа основана на использовании метода наименьших квадратов для вычисления параметров плоскостей, моделирующих нижнюю и верхнюю грани ступеньки. Затем находился доверительный интервал для полученного результата, соответствующий вероятности 0.995.

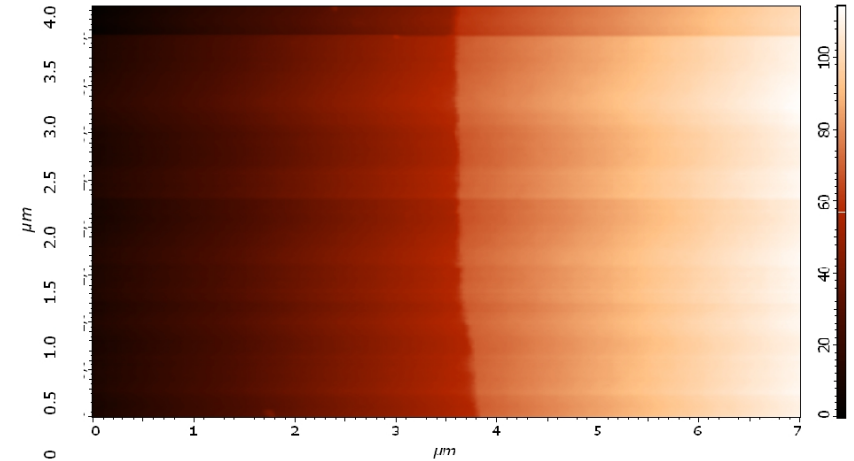


Рис. 1. Исходное изображение ступеньки  $Si$  на подложке  $TiO_2$  в контактной mode АСМ NTEGRA

Запишем исходный минимизирующий функционал для определения параметров уравнений плоскостей, аппроксимирующих верхнюю и нижнюю грани эталонной ступеньки

$$\sum_i (Z_i - k_1 \cdot X_i - k_2 \cdot Y_i - b)^2 + \sum_j (Z_j - k_1 \cdot X_j - k_2 \cdot Y_j - b - H)^2 = \min. \quad (1)$$

Параметр  $b$  соответствует координате  $Z$  основания ступеньки, параметр  $b + H$  – координате  $Z$  выступа,  $H$  – искомая высота ступеньки. Первая сумма берется по точкам основания ступеньки, вторая – по точкам верхней грани.

Минимизируя функционал по параметрам  $k_1, k_2, b, H$ , получаем

$$\frac{dS}{dk_1} = 0 \Rightarrow \sum_i (Z_i - k_1 \cdot X_i - k_2 \cdot Y_i - b) X_i + \sum_j (Z_j - k_1 \cdot X_j - k_2 \cdot Y_j - b - H) X_j = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dS}{dk_2} = 0 \Rightarrow \sum_i (Z_i - k_1 \cdot X_i - k_2 \cdot Y_i - b) Y_i + \sum_j (Z_j - k_1 \cdot X_j - k_2 \cdot Y_j - b - H) Y_j = 0, \quad (3)$$

$$\frac{dS}{db} = \sum_i (Z_i - k_1 \cdot X_i - k_2 \cdot Y_i - b) = 0, \quad (4)$$

$$\frac{dS}{dH} = \sum_j (Z_j - k_1 \cdot X_j - k_2 \cdot Y_j - b - H) = 0. \quad (5)$$

В расчетах матрицы коэффициентов уравнений (2)–(5) используются следующие параметры:  $N_1$  – число точек основания ступеньки,  $N_2$  – число точек выступа; в программе им соответствует  $(N_1 + 1)(M_1 + 1)$  в сумме по  $i$  и  $(N_1 + 1)(M_3 - M_2 + 1)$  в сумме по  $j$ , где  $M_1, M_2, M_3$  – номера точек конечной позиции (по оси  $X$ ) верхней грани, начальной позиции точки нижней грани (после прохождения ступеньки) и номер конечной позиции точки нижней



грани, соответственно. В матричном виде полученная система уравнений (2)–(5) и вектор-столбец решения имеют вид

$$\begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 & d_3 \\ a_4 & b_4 & c_4 & d_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ b \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ b \\ H \end{pmatrix}.$$

Таблица коэффициентов уравнений приведена ниже. В программе расчета коэффициентов все координаты  $X, Y$  дополнительно умножаются на масштаб  $HX$ , а все значения  $Z$  – на  $HZ$ . Суммы по  $i$  записываются в виде двойных сумм  $\sum_{k=0}^{N1} \sum_{j=0}^{M1} (...)$  для основания ступеньки и в виде сумм  $\sum_{k=0}^{N1} \sum_{j=M2}^{M3} (...)$  или  $\sum_{k=0}^{N1} \sum_{j=0}^{M3-M2} (...)$  для выступа. Последний вариант применяется в том случае, когда в сумме стоит элемент субматрицы  $(T_k)_{0,i}$ , поскольку нумерация ее элементов идет с номера 0, а соответствующий номер в строке начинается с  $M_2$ .

Статистический анализ оценок параметров  $k_1, k_2, b, H$  основан на гипотезе об их нормальном распределении, поскольку эти параметры линейно зависят от результатов измерений  $Z_i$ .

Таблица коэффициентов уравнений

| $a_{1-4}$                         | $b_{1-4}$                         | $c_{1-4}$                 | $d_{1-4}$    | $e_{1-4}$                         |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------|-----------------------------------|
| $\sum_i x_i^2 + \sum_j x_j^2$     | $\sum_i x_i y_i + \sum_j x_j y_j$ | $\sum_i x_i + \sum_j x_j$ | $\sum_j x_j$ | $\sum_i x_i z_i + \sum_j x_j z_j$ |
| $\sum_i x_i y_i + \sum_j x_j y_j$ | $\sum_i y_i^2 + \sum_j y_j^2$     | $\sum_i y_i + \sum_j y_j$ | $\sum_j y_j$ | $\sum_i y_i z_i + \sum_j y_j z_j$ |
| $\sum_i x_i + \sum_j x_j$         | $\sum_i y_i + \sum_j y_j$         | $N1 + N2$                 | $N2$         | $\sum_i z_i + \sum_j z_j$         |
| $\sum_j x_j$                      | $\sum_j y_j$                      | $N2$                      | $N2$         | $\sum_j z_j$                      |

Статистический анализ оценок параметров  $k_1, k_2, b, H$  основан на гипотезе об их нормальном распределении, поскольку эти параметры линейно зависят от результатов измерений  $Z_i$ . В этом случае границы доверительных интервалов параметров определяются по формуле [2]

$$\beta_k \pm \sigma \cdot \sqrt{K_{kk}} \cdot t_{1-\alpha/2}(N-p) = \beta_k \pm \Delta, \quad (6)$$

где  $N$  – число измерений (в нашем случае  $N = (N_1 + 1) \cdot (M_1 + M_3 - M_2 + 2)$ ),  $p = 4$  – число параметров модели ( $p = 4$ ),  $K_{kk}$  – диагональный элемент матрицы  $K^{-1}$ , обратной к матрице коэффициентов системы (2)–(5) ( $k$  – номер определяемого параметра). Обратная матрица вычисляется стандартной процедурой пакета MATHCAD.

В формуле (6) среднее квадратичное отклонение точек теоретической плоскости от экспериментальных значений высоты ступеньки по всему массиву экспериментальных данных равно

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i (Z_i - k_1 \cdot X_i - k_2 \cdot Y_i - b)^2 + \sum_j (Z_j - k_1 \cdot X_j - k_2 \cdot Y_j - b - H)^2}{(N_1 + 1) \cdot (M_1 + M_3 - M_2 + 2) - 4}, \quad (7)$$

$\alpha$  – уровень значимости,  $t_{1-\alpha/2}(N-p)$  – коэффициент Стьюдента. В нашем случае  $N - 4 \gg 1$ , поэтому можно взять  $t_{1-\alpha/2}(N-p) \approx t_{1-\alpha/2}(\infty) = 2.576$  при  $\alpha = 0.01$ , т. е. с вероятностью  $1 - \alpha/2 = 0.995$  [2]. В результате расчета были получены следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} H = \beta_4 &= 11.53, \quad K_{44} = 3.521 \cdot 10^{-3}, \\ \sigma &= 1.178 \\ t_{0.995}(N-4) &\cong 2.576 \end{aligned}$$

В итоге, учитывая (6), имеем

$$\Delta = 0.18 \text{ и } H \pm \Delta = 11.53 \pm 0.18. \quad (8)$$

В то же время оценка параметров  $H$  и  $\Delta$  средствами стандартного математического обеспечения ACM NTEGRA привела к следующим значениям:

$$\Delta = 0.40 \text{ и } H \pm \Delta = 12.93 \pm 0.40. \quad (9)$$

Как следует из (8) и (9), ошибка определения высоты  $H$  ступеньки составляет почти 10 %, а ширина доверительного интервала в 2.5 раза выше. Это означает, что измерения геометрических характеристик наноструктур, выполняемые стандартными методиками ACM, могут отягощаться значительными погрешностями, что недопустимо при выполнении прецизионных метрологических измерений рельефа и силовых взаимодействий зонда с образцами. Ошибки в определении рельефа повлекут за собой ошибки в определении других физических характеристик.

### Литературы

1. Миронов В.Л., Основы сканирующей зондовой микроскопии (М: Техносфера, 2004) С. 110.
2. Сборник задач по математике (специальные курсы), под ред. А.В. Ефимова (М: Наука, 1984, С. 314).

# AFM METROLOGY OF TEST SILICON WAFER RELIEF

Khutov A. A. and Kuntishev M. M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*Metrology of silicon test structures (rectangular steps) was studied using the methods of atomic force microscopy in topography mode. Geometrical parameters of the step calculated using numerical data of scanning were compared with the data obtained by standard software for AFM NTEGRA. It is shown that the use of the standard procedure may lead to significant errors when determining the height of the step (by 10 %) and the corresponding confidence interval (by 2.5 times).*

УДК 538.911

# КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В БОРАТНО-БАРИЕВОМ СТЕКЛЕ С78-5

Кармоков А.М., Молоканова О.О., Шوماхов З.В., Кармоков М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Представлены результаты исследования процессов, происходящих в ходе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С с пропусканием электрического тока через образец боратно-бариевого стекла С78-5, широко применяемого в электронной технике. Получены зависимости изменения электропроводности от температуры и от времени отжига при непрерывном однонаправленном токе через образец, а также при знакопеременном токе, исключающем электромассоперенос. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования существующих и создания новых технологических процессов производства изделий электронной техники, использующих свинцово-силикатные стекла.*

**Ключевые слова:** изотермический отжиг, кинетика электропроводности, свинцово-силикатное стекло, структурные превращения, удельная электропроводность, фазообразование, энергия активации электропроводности

Микроканальные пластины, широко применяемые как усилители пространственно-распределенных потоков заряженных частиц в вакууме, в настоящее время изготавливают из специальных стекол. Одним из основных является боратно-бариевое стекло С78-5, имеющее состав (массовое содержание, %): 2,2 SiO<sub>2</sub>; 57,8 В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,2 К<sub>2</sub>O; 19,0 ВаО; 3,5 СаО; 8,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,5 MgO. Исследования элементного и структурно-фазового анализа стекла показывают, что при температурах от 400 до 550 °С в стеклах образуются кристаллические фазы, размеры и скорости роста которых зависят от температуры и времени отжига образцов [1].

Ранее было показано, что в объеме боратно-бариевых стекол при отжиге образцов в вакууме образуются наноразмерные кристаллические фазы. С повышением температуры отжига размеры этих фаз монотонно возрастают со временем [2]. Эти фазовые изменения оказывают существенное влияние на электрофизические свойства стекла как в объеме, так и на поверхности и [3].

При пропускании электрического тока через образец на структуру и распределение элементов в объеме стекла существенное влияние оказывает величина прошедшего через единицу поперечного сечения образца удельного заряда (Кл/см<sup>2</sup>)  $q = Q/S$ , где  $Q$  – пропущенный заряд (Кл);  $S$  – площадь электродов (см<sup>2</sup>).

Для изучения электропроводности стекла использовались разработанные нами специальная измерительная ячейка [4] и методика, приведенная в [5].

Измерение электропроводности, как и в [5], проводили в двух режимах:

- 1) при однонаправленном пропускании измерительного тока через образец;
- 2) при знакопеременном измерительном токе с чередованием направления через каждые 2 мин. для исключения влияния эффекта электро-массопереноса на величину электропроводности.

На рис. 1 представлены зависимости логарифма удельной электропроводности  $\sigma$  исследуемого стекла в процессе нагрева от комнатной температуры до 450 °С и последующего охлаждения.

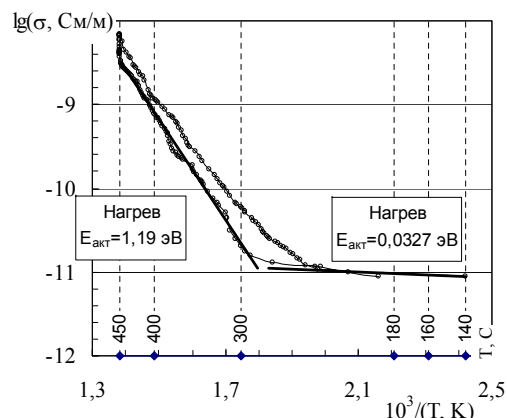


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности стекла C78-5 в процессе нагрева и охлаждения: 1 –нагрев; 2 – охлаждение

С повышением температуры, как и следовало ожидать, электропроводность возрастает, причем энергия активации электропроводности  $E_{акт}$  принимает два разных значения: 0,0327 и 1,19 эВ в низкотемпературной и высокотемпературной областях, соответственно. Излом наблюдается при температуре ~280 °С. Подобный излом зависимости наблюдается у многих стекол и объясняется тем, что при температурах ниже излома преобладает электронный механизм электропроводности, а при высоких – ионный [4, 5].

Температура точки излома характеристики, то есть перехода к доминированию ионного механизма электропроводности, зависит от величины пропущенного заряда.

На рис. 2 показана зависимость удельной электропроводности свинцово-силикатного стекла C78-5 от времени  $\tau$  в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С в течение 5 ч при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока через образец.

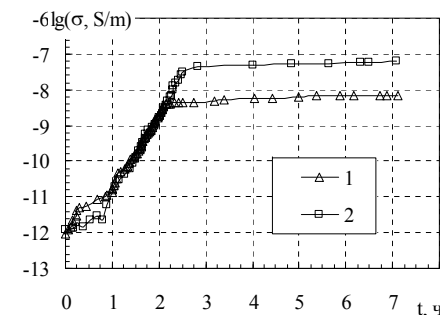


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  (См/м) свинцово-силикатного стекла C78-5 от времени  $\tau$  в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С в течение 5 часов: 1 – однополярный ток; 2 – знакопеременный ток

Первые приблизительно 15 минут от начала нагрева соответствуют малым значениям тока, проходящего через образец, при низкой температуре и преимущественной электронной проводимости. Дальнейший нагрев, проходящий со скоростью ~ 5 °С/мин., сопровождается увеличением электропроводности. Через 2-2,5 ч после начала нагрева достигается температура 450 °С, и электропроводность стекла при однонаправленном токе превышает электропроводность при знакопеременном токе на один порядок величины, то есть, так же, как и для свинцово-силикатного стекла C87-2 [6].

Изотермический отжиг образцов не приводит к изменению электропроводности стекла. При однонаправленном пропускании тока в процессе отжига наблюдаются небольшие изменения электропроводности, и после 3 ч отжига она больше не изменяется.

При знакопеременном токе после достижения температуры 450 °С электропроводность стабилизируется, причем значение электропроводности оказывается на один порядка величины выше, чем для однонаправленного тока. По-видимому, это связано с образованием и ростом наноразмерных кристаллических фаз [7, 8] и переносом заряженных частиц при однонаправленном токе. Последнее приводит к обеднению прианодной области стекла положительными ионами, участвующими в проводимости, и переносу их к границе стекло – катодный электрод.

В процессе измерения электропроводности при однонаправленном пропускании тока через образец прошел удельный электрический заряд ~ 0,38 Кл/см<sup>2</sup>, который обусловил массоперенос и стимулировал рост новых фаз, так как при высокой температуре в стеклах имеет место преобладание ионного механизма электропроводности.

Зависимость числа заряженных частиц  $n$  на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем баратно-бариевого стекла С78-5, от времени в процессе нагрева и изотермической выдержке при температуре 450 °С показана на рис. 3.

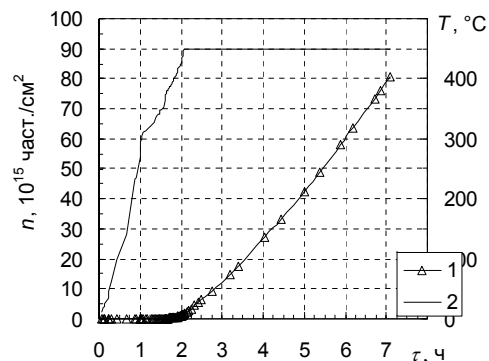


Рис. 3. Зависимость числа заряженных частиц  $n$  на единицу площади, принявших участие в массопереносе через объем стекла С78-5, и температуры образца от времени  $\tau$  в процессе нагрева и изотермической выдержки при 450 °С: 1 – число частиц; 2 – температура образца

Как видно из рисунка, с повышением температуры число частиц, участвовавших в переносе зарядов через образец, до температуры ~ 450 °С мало, затем непрерывно возрастает. При температуре ~ 450 °С наблюдается равномерное увеличение скорости накопления заряда, что соответствует изменению доминирующего механизма электропроводности, когда наибольший вклад в перенос зарядов вносят ионы щелочные катионы.

Соответствующее число атомов щелочных металлов под действием электрических сил уходит из прианодной области образца, и, соответственно этому, в прикатодной области их содержание повышается. Таким образом, под воздействием тока происходит изменение состава и, соответствующее этому, изменение структуры стекла, преимущественно в приэлектродных областях образца. Из-за оттока носителей зарядов из прикатодной области ее электропроводность уменьшается, что влечет уменьшение электропроводности образца в целом. В прикатодной области происходит накопление продуктов массопереноса с изменением химического состава, и, соответственно этому, становятся возможны химические реакции с материалом контактного электрода. Такие изменения происходят только за счет ионного механизма переноса зарядов, т.е. при температурах выше 450 °С.

Рост электропроводности при изотермическом отжиге и знакопеременном пропускании тока свидетельствует о структурных изменениях с

образованием наноразмерных фаз, что согласуется с результатами рентгеноструктурного и АСМ анализов образцов [6].

Различие электропроводности, полученной при однонаправленном и знакопеременном пропускании тока, обусловлено тем, что при однонаправленном токе помимо образования наноразмерных фаз в стекле происходит электроперенос в направлении от анода к катоду. Электропроводность при этом осуществляется преимущественно щелочным металлом К, массовое содержание которого в этом стекле составляет 8,2 %  $\text{K}_2\text{O}$ .

Таким образом, в отличие от знакопеременного электрического тока однонаправленное пропускание тока через образец оказывает существенное влияние на структуру, состав и электропроводность исследованных стекол. Очевидно, это связано с переносом ионов, участвующих в электропроводности, в одном направлении. Отжиг в течение 5 ч при температуре 450 °С приводит к равновесному состоянию и стабилизирует структуру стекла, что важно для стабильности работы приборов применения.

### Литература

1. 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.
2. Кармоков А. М., Молоканов О. А., Молоканова О. О., Шомахов З. В. Исследование электрофизических свойств свинцово-силикатного стекла С87-2 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. В. 6. С. 138 – 143.
3. Шомахов З. В., Молоканов О. А., Кулов С. К., Кармоков А. М. Температурная зависимость и кинетика электропроводности свинцово-силикатного стекла // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2010. № 1. С. 102 – 108.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.
5. Ершов Е. С., Панус В. Р., Шульц М. М. Соотношение параметров электропроводности стекла и природа носителей заряда // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 9. С. 1681 – 1685.
6. Кармоков А. М., Молоканов О. А., Шомахов З. В. Массоперенос в свинцово-силикатном стекле С87-2 под воздействием электрического тока // Стекло и керамика. 2016, №10, с.29-31.
7. Кулов С. К., Кармоков А. М., Молоканов О. А. Наноразмерные неоднородности на поверхности свинцово-силикатного стекла для МКП // Известия РАН. Сер. физическая. 2009. Т. 73. № 11. С. 1649 – 1651.
8. Huang Y., Gu Z., Zhang Y., Liu H., Li G. Nano-scale Morphology on Micro-channel Plate Lead Silicate Glass Surface // Journal of the Chinese Ceramic Society. 2012. V. 40. N 7. P. 994 – 999.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕКОЛ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканова О.О., Кармоков М.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Важнейший класс неорганических стекол составляют силикатные стекла, по распространенности в быту и технике (в частности, в микроканальных пластинах) с которыми не могут сравниться никакие другие классы стекол. Исследование электрофизических свойств силикатных стекол является актуальной задачей для решения проблем, связанных с разработкой структурной модели неорганических стекол, а также для целенаправленного синтеза некристаллических силикатных материалов с заданными свойствами. Целью данной работы являлось изучение релаксационных процессов в свинцово-силикатных и боратно-бариевых стеклах в переменном электрическом поле.

Среди экспериментальных методов исследования электрических свойств стекол новые перспективы открывает спектроскопия адмиттанса (полной проводимости) или импеданса (полного сопротивления), которая представляет собой мощное средство изучения электрических свойств. Иммитанс – термин, объединяющий понятия комплексного сопротивления (импеданса) и комплексной проводимости (адмиттанса). С помощью этого метода можно получить информацию о плотности адсорбционных центров, сечении захвата носителей ловушками и времени релаксации.

Исследования проводились с помощью измерителя иммитанса Е7-20, предназначенного для измерения при синусоидальном напряжении в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц параметров объектов, которые, как правило, заменяются параллельной и последовательной двухэлементной схемой замещения.

В камере устанавливается требуемое значение температуры, и измеряются частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне от 10 кГц до 1 МГц. Контактные площадки создавались с помощью контактола 3g SILBERLEITLACK (Art.-№ 530042). Частотные зависимости параметров строили в виде диаграмм Коула – Коула (зависимостей реальных и мнимых частей комплексной диэлектрической проницаемости).

Следует отметить, что на частотных зависимостях представлены уже только полезные сигналы, а экспериментальные точки на кривых в относительно низкочастотном диапазоне не приводились вследствие большой флуктуации данных.

На рис. 1 и 2 приведены типичные экспериментальные диаграммы Коула – Коула (зависимостей действительных  $\epsilon'$  и мнимых  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической проницаемости) при температуре детектирования 375 °С для образцов С87-2 и С78-5 соответственно.

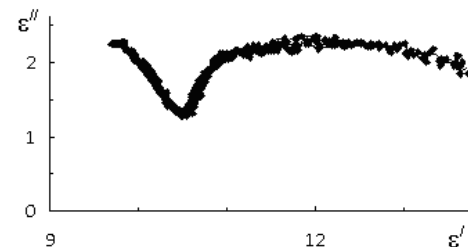


Рис. 1. Экспериментальные диаграммы Коула – Коула при температуре детектирования 375 °С для образца С87-2

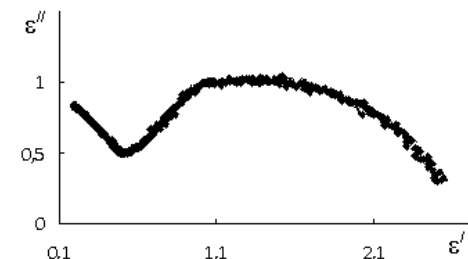


Рис. 2. Экспериментальные диаграммы Коула – Коула при температуре детектирования 375 °С для образца С78-5

Используя полученные зависимости, были определены эффективные значения статической  $\epsilon_0$  и высокочастотной  $\epsilon_\infty$  диэлектрической проницаемости. Для свинцово-силикатного стекла  $\epsilon_0$  равняется 10,  $\epsilon_\infty$  – 13, а для боратно-бариевого стекла 0,5 и 2,7, соответственно. По этим данным были рассчитаны время релаксации и энергия активации проводимости для исследуемых стекол.

Время релаксации  $\tau$  можно в первом приближении связать с энергией активации:

$$\ln \tau = \frac{\phi}{kT} + const,$$

где  $\phi$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Под временем релаксации в данном случае понимается время, необходимое носителя заряда для преодоления потенциального барьера. Для свинцово-силикатного стекла  $\tau$  равняется  $10^{-6}$  с,  $\phi$  – 0,31 эВ, а для боратно-бариевого стекла  $10^{-8}$  и 0,52 эВ, соответственно.

THE STUDY OF DIELECTRIC THE PERMEABILITY OF THE GLASSES OF ELECTRONIC EQUIPMENT IN AN ALTERNATING ELECTRIC FIELD  
Shomakhov Z.V., Karmokov A.M., Molokanova O.O., Karmokov M.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*Among the experimental methods of research of electric properties of glasses opens up new perspectives for spectroscopy of the full conductance (admittance spectroscopy (conductivity) or impedance (resistance)), which is a powerful means of studying the electrical properties. Using this method, you can obtain information about the density of the adsorption centers, the capture cross section of carriers by traps and relaxation time.*

СЕКЦИЯ 2  
**ТЕХНОЛОГИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ**



# МНОГОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гордеев Г.О., Кодзасова Т.Л.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*В работе приведены исследования технологии изготовления многослойных структур для одномерных фотонных кристаллов и их свойств. Показана возможность получения мультислоев методом электрохимического анодирования алюминия в кислых растворах. Подтверждено появление фотонной запрещенной зоны в МФС.*

**Ключевые слова:** оксид алюминия, пористый оксид алюминия, электролит, фотонный кристалл, многослойный фотонный кристалл, спектры отражения.

Многослойные периодические структуры (МФС), которые в настоящее время называют оптическими фильтрами, по сути являются одномерными фотонными кристаллами.

Такие структуры имеют периодическое изменение коэффициента преломления и размеры, сравнимые с длиной волны. Изготовление фотонных кристаллов особенно для видимого диапазона длин волн является весьма сложной задачей, поскольку период такого кристалла должен быть сравним с длиной волны этого диапазона, а геометрические размеры основной ячейки фотонного кристалла будут еще меньше. Однако в настоящее время изготовление фотонных кристаллов активно осваивается нанотехнологией. В основном, многослойные структуры изготавливают термовакuumным осаждением из паровой фазы. Другим способом формирования мультислоев является использование золь-гель процесса, который позволяет осаждать разнообразные материалы (оксиды, полупроводники, пьезоэлектрические материалы, и т.д.) в виде тонких пленок на различные керамические, полимерные, стеклянные или металлические подложки [1].

В последнее время привлекают внимание материалы с контролируемой мезопористостью, например, пористые кремниевые многослойные структуры, полученные электрохимическим растворением. К наиболее привлекательным мезопористым материалам можно отнести пленки пористого анодного оксида алюминия, состоящие из гексагонально упакованных самоорганизованных ячеек с вертикально расположенными посередине ячеек мезопорами [2]. Пористый оксид алюминия является одним из перспективных материалов для получения МФС [3-5]. Электрохимическое анодирование алюминия в растворах щавелевой, серной или фосфорной кислот позволяет получать оксидные пленки с контролируемыми порами диаметром 20-300 нм.

Нами использован этот метод для изготовления многослойных фотонных структур. Для создания слоев с изменяющимися показателями преломления использовали гальваностатический или потенциостатический метод анодирования алюминиевой фольги толщиной 100 мкм с циклическим изменением тока или напряжения. При этом максимальный ток (напряжение) должен превышать минимальный не менее, чем в 6 раз, а время анодирования при максимальном токе (напряжении) – не менее чем в 10 раз.

Количество циклов варьировали от 3 до 50. В качестве электролита использовали серную и фосфорную кислоты, анодирование проводили при 5-7 °С, алюминиевую фольгу предварительно обезжиривали и полировали.

Изготовленные МФС исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Phenom и спектрофотометра Specord 250 plus.

На рис. 1 и 2 представлен вид сверху наноструктурированного оксида алюминия, полученного в растворах фосфорной и серной кислот, а на рис. 3 и 4 – скол МФС на основе наноструктурированного оксида алюминия.

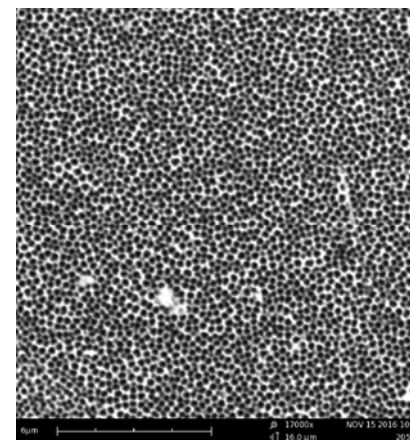


Рис. 1. Фото пористого оксида алюминия, изготовленного электрохимическим анодированием в растворе фосфорной кислоты

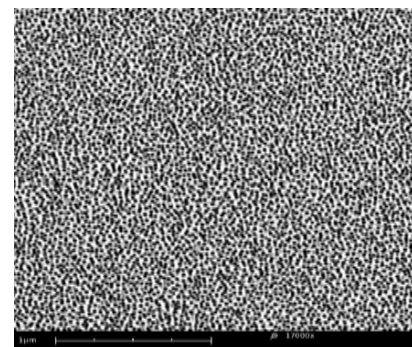


Рис. 2. Фото пористого оксида алюминия, изготовленного электрохимическим анодированием в растворе серной кислоты

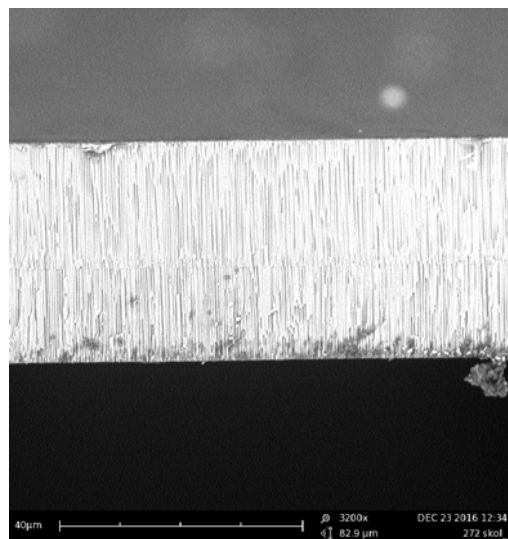


Рис. 3. Фото скола МФС

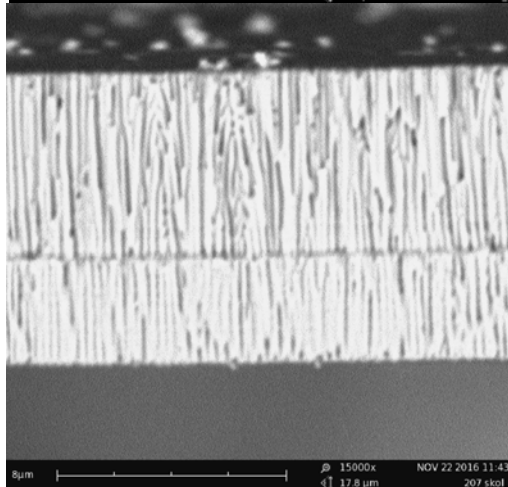


Рис. 4. Фото скола МФС

Как видно из приведенных результатов вую часть спектра. Максиспытаний, получены многослойные фотон-мумы отражения, характерные системы. В спектрах отражения видны 2ризующие фотонную зазоны отражения от МФС при падении светапрещенную зону, находят-под углом. При увеличении угла падения мак-ся в УФ и видимой части симум отражения сдвигается в коротковолно-спектра.

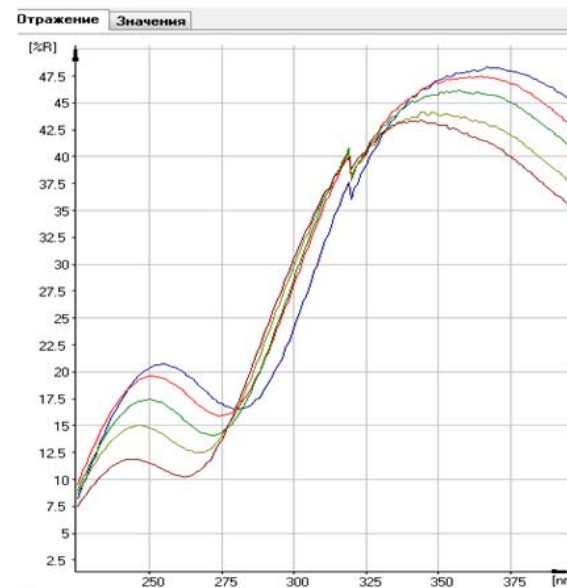


Рис. 5. Спектры отражения МФС полученные при угле падения света: 1 - 40°; 2 - 45°; 3 - 50°; 4 - 55°; 5 - 60°

Проведенные исследования [6] показали возможность получения набора мультислоев из оксида алюминия, имеющих разную пористость, и изготавливать структуры с заданным показателем преломления, которые можно использовать в качестве интерференционных фильтров или брегговских отражателей.

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

### Литература

1. Patent US 5580825 1996 Process for making multilevel interconnections of electronic components. Vladimir A. Labunov, Vitaly A. Sokol, Vladimir M.
2. Патент RU 2 454 688 2012 Многослойная структура, образованная слоями наночастиц, со свойствами одномерного фотонного кристалла, способ ее изготовления и ее применение. Колодrero Перес, Окaнья Хурадо, Мигес Гарсия.
3. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. - М. : Машиностроение, 1988. - 224 с.
4. Денисов А.И. Структурно-морфологические особенности пористых оксидов алюминия различной функциональности. Дисс. канд. физ-мат. наук 01.04.07/Денисов Артем Игоревич; Петрозаводск, 2004, 151с.

5. Козырев Е.Н., Гончаров И.Н. Аскеров Р.О. и др. Отчет о НИР по теме «Разработка научных основ электрохимической технологии наноструктурированных микроканальных структур (МКС) на основе анодного оксида алюминия и исследование их физико-химических свойств, определяющих получение микроканальной структуры с повышенной степенью упорядоченности». Этап 3 (промежуточный). Владикавказ, 2011.
6. Козырев Е.Н., Гончаров И.Н. Аскеров Р.О. и др. Отчет о НИР по теме «Разработка многослойных фотоннокристаллических структур на основе наноструктурированного пористого оксида алюминия». Этап 2. Владикавказ 2016 г.

MULTILAYER STRUCTURES FOR ONE-DIMENSIONAL PHOTONIC CRYSTALS ON THE BASE OF NANOSTRUCTURED ALUMINIUM OXIDE

Kozyrev E.N., Filonenko V.I., Belyaeva T.N., Gordeev G.O., Kodzasova T.L.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

*The technology of fabricating multilayer structures for one-dimensional photonic crystals as well as their properties were studied. The multilayers were manufactured by electrochemical anodizing of aluminium in the acidic solutions. The photonic band gap was determined in the multilayer structures obtained.*

УДК 544.653.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Гордеев Г.О., Аскеров Р.О.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет) г. Владикавказ

*Настоящая работа посвящена изучению функциональных зависимостей влияния температуры электролита в процессе анодного окисления алюминия на параметры структуры пористого оксида алюминия, включая диаметр поры и толщину пористого слоя.*

В связи с перспективностью использования пористого оксида алюминия для создания целого ряда электронных приборов, исследованиям процесса формирования и свойств пленок оксида алюминия посвящено большое количество публикаций [1-3].

При этом особый интерес представляют как теоретические, так и экспериментальные исследования влияния режимов анодирования, в частности, температуры электролита, на параметры полученных пористых структур.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния температуры процесса анодного окисления алюминия на параметры наноструктур пористого оксида алюминия (ПОА). Пленки ПОА формировали на алюминиевых подложках толщиной 100 мкм из фольги, изготовленной из алюминия высокой чистоты марки А99. Образцы предварительно обезжиривали и подвергали электрохимическому полированию. Для получения более регулярной структуры ПОА, применяли двухстадийное анодирование. Первую стадию анодирования алюминия проводили в 5 % растворе фосфорной кислоты при температуре 10°C и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 1-3 мин., с последующим снятием образовавшегося оксидного, так называемого барьерного слоя, в 5% растворе ортофосфорной кислоты при температуре 75-78 °C.

Исследования структуры полученных образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Phenom и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver NEXT (NT-MDT). Полученные фото экспериментальных образцов были обработаны и с учетом масштаба и программы Компас-3D V16 рассчитаны основные параметры ПОА, в частности, их толщина и диаметр поры.

Исследования процесса формирования ПОА в 5 % растворе ортофосфорной кислоты при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 ч, показали плавное возрастание величин диаметра пор, толщины пористого слоя с повышением температуры процесса анодирования (рис. 1, 2).

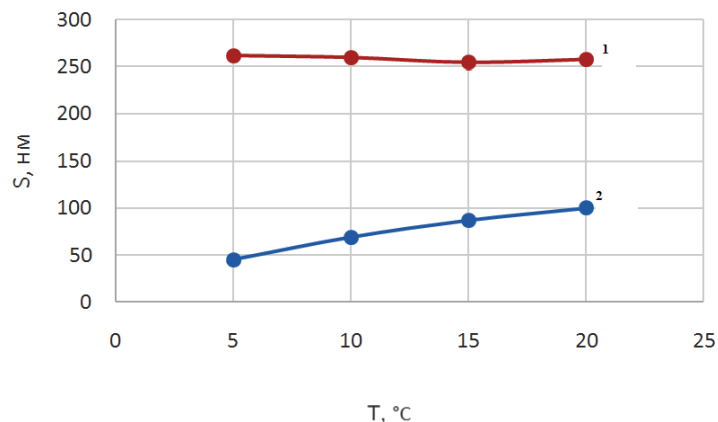


Рисунок 1. Зависимость величин минимального диаметра пор (1) и периода структуры (2) от температуры для пленок ПОА, сформированных в 5 % растворе ортофосфорной кислоты (плотность тока 10 мА/см<sup>2</sup>, 1 ч)

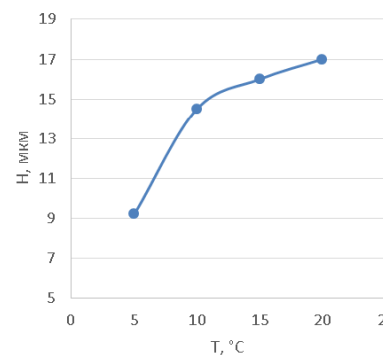


Рисунок 2. Зависимость толщины пористого слоя от температуры для пленок ПОА, сформированных в 5 % растворе ортофосфорной кислоты (плотность тока 10 мА/см<sup>2</sup>, 1 ч)

Рассчитанные значения периода структуры (среднего расстояния между центрами соседних пор) практически не изменялись в выбранном интервале температур, что, вероятно, можно объяснить уменьшением толщины стенки поры с повышением температуры вследствие ее растравливания.

Исследована также зависимость величин диаметра пор и толщины пористого слоя ПОА от времени анодирования в растворе 10% ортофосфорной кислоты при различных температурах (плотность тока составляла 10 мА/см<sup>2</sup>). Повышение температуры процесса приводит к увеличению скорости роста пор с большим диаметром. При температурах процесса порядка 7-8 °С наблюдалось плавное увеличение толщины ПОА с ростом величины плотности тока анодирования. При повышенных температурах (порядка 20 °С) получали пленки ограниченной толщины, что можно свя-

зать с увеличением скорости растворения пленок оксида алюминия на поверхности образца.

На основании полученных данных определены оптимальные температурные режимы процесса формирования ПОА при различных плотностях тока, разработан лабораторный технологический регламент.

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

### Литература

1. И.А. Аверин, И.А. Губич. Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия / Изв. Выш.уч.завед. Поволжский регион. Сер.Технич.науки. Машиностр-е и машиновед-е. № 2 (26), 2013, с. 91-100.
2. А.В. Вихарев. А.А. Вихарев. Сравнительный анализ анодных оксидов алюминия / Ползуновский вестник, № 3, 2009, с. 244-247.
3. М.В. Жуков, В.В. Левичев. Получение наноструктурированных пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом электрохимического анодирования / Научно-технический вестник информационных технологий. Механики и оптики, 2013, № 3 (85), с. 143-146.

### INVESTIGATION INTO THE ELECTROLYTE TEMPERATURE EFFECT ON THE ANODIC POROUS ALUMINIUM OXIDE CHARACTERISTICS

Filonenko V.I., Askerov R.O., Vaneeva D.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

*The researchers studied functional dependences of the influence of formation temperature by anodization on the parameters of porous aluminium oxide morphostructure, including the diameter of pores and oxide layer height.*

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(Государственный технологический университет), Владикавказ

Представленная эмпирическая модель описывает зависимость диаметра пор от напряжения анодирования и зависимость толщины анодного слоя от температуры электролита в зоне реакции. Модель позволяет выбрать необходимый режим анодирования для получения образцов оксида алюминия с заданным диаметром пор и толщиной оксидного слоя.

Из геометрических особенностей упорядоченной пористой структуры оксида алюминия следует, что пористость структуры, определяемая как отношение объема одной поры к объему одной ячейки, равна

$$P = \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \cdot \frac{D_p^2}{L^2},$$

где  $D_p$  - диаметр поры,  $L$  - расстояние между центрами соседних пор.

В работе [1] показано, что независимо от диаметра пор в образцах, полученных в ходе ряда экспериментов, диаметр пор пропорционален расстоянию между центрами пор  $D_p \sim L$ .

Было установлено, что расстояние между центрами пор линейно зависит от напряжения анодирования

$$L = kU,$$

где  $k=3,4$  нм/В.

Величина пористости зависит от pH раствора и может быть определена для различных растворов экспериментально.

При анодировании образцов в растворе 0,1 М  $H_3PO_4$  пористость составляет  $P \approx 0,99$ .

В этом случае

$$D_p = \lambda U,$$

где

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\sqrt{3} \cdot P}{\pi}} \cdot k \approx 1,071 \text{ нм/В}.$$

На рисунке 1 представлен график зависимости диаметра пор от напряжения анодирования и данные экспериментов.

В результате точечной аппроксимации результатов опытов (рисунок 2), проведенных при постоянном времени анодирования 60 мин, была получена эмпирическая формула, описывающая зависимость толщины пористого оксидного слоя от температуры электролита

$$h = 1,33517 \cdot 10^{-7} \cdot e^{0,0659298 \cdot T}$$

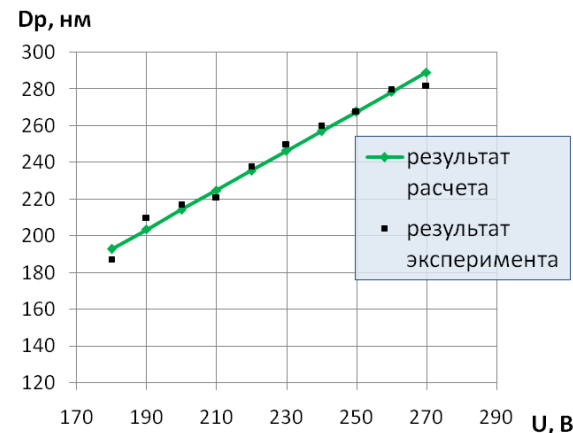


Рисунок 1 - График расчетной зависимости  $D_p(U)$  и результаты экспериментов

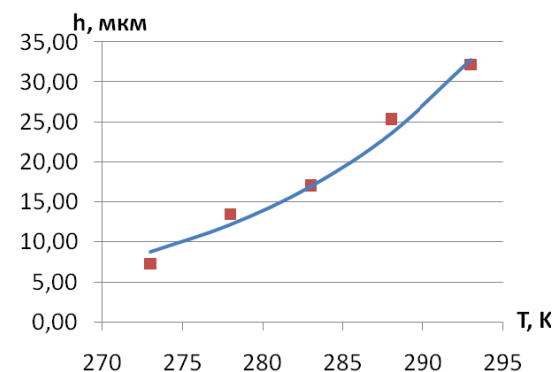


Рисунок 2 - Зависимость толщины пористого слоя от температуры

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

### Литература

1. Напольский К.С. Синтез пространственно-упорядоченных металл-оксидных нанокмозитов на основе пористого оксида алюминия. Описание задач спецпрактикума «Методы получения и анализа неорганических материалов. М.: МГУ, 2011. 31 с.
2. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Applied Physics Letters. 1998. V. 72. P. 1173–1175.

# MATHEMATICAL MODEL OF SYNTHESIS OF POROUS OXIDE OF ALUMINUM

Aslanov M.A., Nanieva D.V., Naniev F.V.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy  
(State Technological University), Vladikavkaz

*The presented empirical model describes the dependence of the pore diameter on the anodization voltage and the dependence of the thickness of the anode layer on the temperature of the electrolyte in the reaction zone. The model allows to choose the necessary anodizing mode for obtaining samples of aluminum oxide with a given pore diameter and thickness of the oxide layer.*

УДК 514.8:535.016

# О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ И КОЭФФИЦИЕНТОМ ПРОПУСКАЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ

Самсонов В.М., Каплунов И.А., Талызин И.В., Дьякова Е.В.,  
Кузнецова Ю.В.

Тверской государственный университет, Тверь

*Получена и проанализирована взаимосвязь между размерностью подобия и обычно используемой фрактальной размерностью профиля рельефа. На примере оптической поверхности монокристаллического германия выявлена корреляция между размерностью подобия профиля рельефа и коэффициентом пропускания в ИК-диапазоне.*

Как было показано в нашей работе [1], обычно используемые фрактальные размерности профиля рельефа  $D^{(1)}$  и поверхности  $D^{(2)}$  мало пригодны для характеристики полированных, в том числе оптических поверхностей. Действительно, характерный размер деталей рельефа в направлении оси  $z$  равен  $1\text{nm}$ , а в тангенциальном направлении –  $1\mu\text{m}$ . Соответственно, фрактальная размерность профиля рельефа оптической поверхности не превышает 1,05, что соответствует практически гладкой линии. Таким образом, обычно используемая фрактальная размерность  $D^{(1)}$  нечувствительна к наличию рельефа у полированной поверхности.

Учитывая это, для характеристики и сравнения шероховатых поверхностей предложен новый подход, основывающийся на оригинальном использовании понятия размерности подобия [2]. Согласно [2], понятие размерности подобия относится к ограниченному множеству, например к отрезку прямой. Если изменить длину в  $r$  раз ( $r < 1$ ), то при надлежащем выборе  $r$  можно многократно покрыть исходный отрезок непересекающимися отрезками. В общем случае для нефрактальных объектов коэффициент подобия (масштабный множитель)  $r$  можно записать в виде

$$r(N) = (1/N)^{1/d},$$

где  $d$  – размерность подобия, совпадающая в данном случае с топологической размерностью, которая может принимать значения 1, 2 и 3. Размерность подобия  $D_s$  определяется выражением [2]

$$D_s = -\log N / \log r(N), \quad (1)$$

где  $N$  – любое целое число.

Для оценки фрактальных размерностей  $D_s^{(1)}$ ,  $D^{(1)}$  и  $D^{(2)}$  нами была разработана специальная компьютерная программа. Эта программа позволяет использовать оцифрованные данные по профилю рельефа, полученные с использованием зондовой микроскопии. В [1] предложенный метод



изучения фрактальных свойств твердой поверхности был апробирован на примере оптических поверхностей монокристаллического германия (грань (111)). Профили рельефа изучались с помощью зондовых микроскопов SOLVER и SOLVERNEXT в режиме атомно-силовой микроскопии. В качестве образцов использовались плоскопараллельные пластины, вырезанные из монокристалла германия, выращенного из расплава методом Чохральского. Соответственно, образцы были достаточно однородными как по концентрации примесей, так и по удельному электрическому сопротивлению ( $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ). В соответствии с ГОСТом 2789-73, шлифовка двух типов образцов осуществлялась порошком М10, а полировка – алмазным порошком АМ0.5/0, т.е. размер частиц абразива составлял не более  $0.5 \mu\text{m}$ . Каждая сторона пластины образцов типа 1 полировалась на смоле 4 часа. Образцы типа 2 подвергались дополнительной полировке в течение полутора часов. Профили рельефа и отвечающие им зависимости  $\ln N_L$  от  $-\ln r$ , по которым находились размерности подобия  $D_s^{(1)}$ , представлены на рисунках 1 и 2, а найденные геометрические характеристики профилей рельефа – в таблице 1.

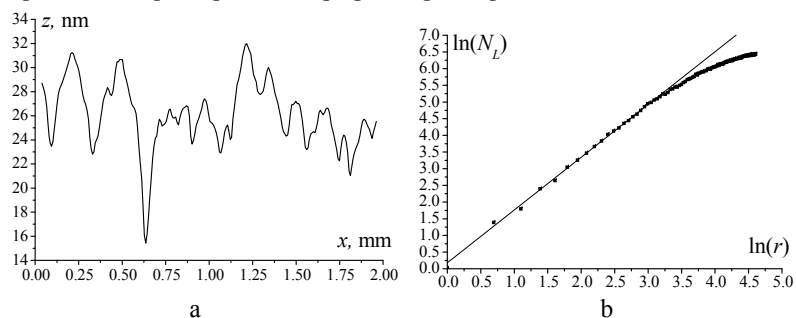


Рис. 1. Нахождение размерности подобия профиля рельефа образцов типа 1: а – пример профиля рельефа, б – зависимость  $\ln N_L$  от  $-\ln r$

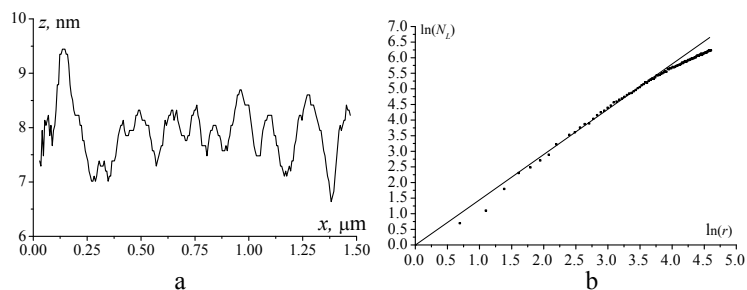


Рис. 2. Нахождение фрактальной размерности подобия профиля рельефа образцов типа 2: а – пример профиля рельефа, б – зависимость  $\ln N_L$  от  $-\ln r$

Таблица 1. Геометрические характеристики рельефа оптических поверхностей германия

| Тип образцов | $L_0$ , $\mu\text{m}$ | $L_z$ , nm | $D_s^{(1)}$ | $D^{(1)}$ | $D_s^{(2)} = D_s^{(1)} + 1$ | $D^{(2)} = D^{(1)} + 1$ |
|--------------|-----------------------|------------|-------------|-----------|-----------------------------|-------------------------|
| 1            | 2.0                   | 16         | 1.58        | 1.09      | 2.58                        | 2.09                    |
| 2            | 1.5                   | 2.5        | 1.42        | 1.03      | 2.42                        | 2.03                    |

Близость к единице значений  $D^{(1)}$ , т.е. отвечающих обычному определению фрактальной размерности линии, не вызывает удивления, поскольку, как уже отмечалось выше, полированная поверхность характеризуется большим несоответствием базовой длины  $L_0 = L_x$  и характерного размера  $L_z$  деталей рельефа в нормальном к поверхности направлении.

Как известно [3], коэффициент пропускания  $T$  выражается через коэффициент ослабления  $\alpha$ , коэффициент отражения  $R$  при нормальном падении и толщину образца  $h$ :

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(\alpha h)}{\exp(2\alpha h) - R^2}. \quad (2)$$

Согласно (2), величина коэффициента пропускания определяется, прежде всего, оптическими свойствами объемной фазы и толщиной образца. Однако состояние поверхности, определяющее коэффициент отражения  $R$ , также играет существенную роль. Как видно из формулы (2), в предельном случае  $R = 1$  коэффициент пропускания становится равным нулю. В свою очередь, как уже отмечалось во введении, коэффициент отражения  $R$  зависит от степени шероховатости поверхности. Очевидно, для реальных оптических элементов взаимосвязь между коэффициентом пропускания и степенью шероховатости поверхности является гораздо более сложной, чем это предсказывают существующие модельные теории. Наши исследования показали, что шлифованные поверхности германия, еще не подвергнутые полировке, вообще не пропускают ИК-излучение.

На рис. 3 показаны спектры пропускания, т.е. зависимости коэффициента пропускания  $T$  от длины волны  $\lambda$  для образцов типов 1 и 2, полученные с помощью спектрофотометра ИКС-29 по методике отодвигания образца от входного окна прибора на варьируемом расстоянии  $H$  (такая методика использовалась для определения доли рассеянного излучения). Как видно из рисунков, повышение качества обработки, сопровождающееся уменьшением размерности подобия профиля поверхности  $D_s^{(1)}$ , приводит к относительно небольшому, но вполне заметному росту коэффициента пропускания. Так для длины волны  $10.6 \mu\text{m}$  коэффициент пропускания увеличивается на 3%. Этому росту пропускания отвечает уменьшение фрактальной размерности подобия профиля поверхности примерно на 10%.

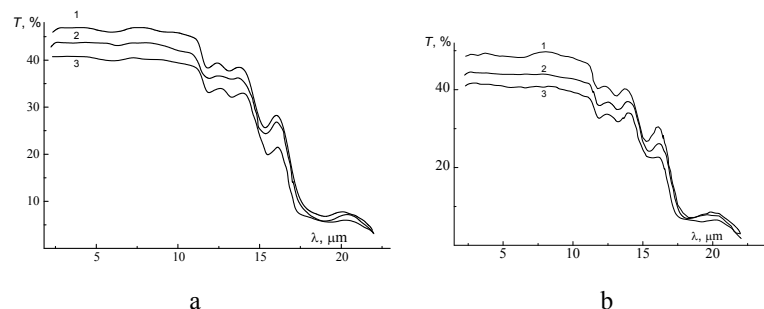


Рис.3. Спектры пропускания образцов типов 1 и 2: а – образец типа 1, б – образец типа 2. Кривые 1 отвечает  $H=0\text{mm}$ , кривые 2 –  $35\text{mm}$ , кривые 3 –  $H=70\text{mm}$

Таким образом, обобщение понятия фрактальной размерности линии, в том числе профиля рельефа твердой поверхности, а также метода Кантора, позволило выявить фрактальную природу профилей полированной поверхности германия, а, следовательно, и самой поверхности, тогда как оценка обычно используемых фрактальных характеристик  $D^{(1)}$  и  $D^{(2)}$  для полированных поверхностей, т.е. для случая  $L_z \ll L_x = L_0$  приводит к значениям  $D^{(1)} \approx 1$ ,  $D^{(2)} \approx 2$ , что эквивалентно заключению не только о нефрактальном характере такой поверхности, но даже об отсутствии какого-либо рельефа.

Нахождение и анализ размерности подобия  $D_s^{(1)}$  можно рекомендовать для характеристики и сравнения твердых поверхностей, в том числе поверхностей с малой степенью шероховатости. На практике целесообразно оценивать как  $D_s^{(1)}$ , так и  $D^{(1)}$ . Значение  $D^{(1)}$ , близкое к единице, позволяет сделать очевидное заключение о том, что в общепринятом смысле такая поверхность является гладкой (зеркальной). Однако более детальная информация о рельефе такой поверхности, в частности, о том, является ли она фрактальной, можно получить, анализируя размерность подобия  $D_s^{(1)}$ .

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 17-43-690186).

## Литература

1. Самсонов В.М., Каплунов И.А., Талызин И.В., Дьякова Е.В., Кузнецова Ю.В. Размерность подобия как характеристика рельефа твердой поверхности. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2017. – № 3 – С. 73–80.
2. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. – 254 с.
3. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. – 366 с.
4. Мандельброт Б.. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.

## ON CORRELATION BETWEEN DIMENSION OF SIMILARITY AND TRANSMISSION FACTOR OF OPTICAL SURFACES OF SINGLE GERMANIUM CRYSTAL IN INFRARED REGION

Samsonov V.M., Kaplunov I.A., Talyzin I.V., Dyakova E.V., Kuznetsova Yu.V.

Tver State University

*Interrelation has been obtained and analyzed between the dimension of similarity and usually used fractal dimension of the relief profile. For optical surface of the single germanium crystal a correlation has been revealed between the dimension of similarity of the relief profile and the transmission factor in the infrared region.*

# НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ БАРЬЕРА ШОТТКИ И РАСЧЕТ ВАХ В СОСТАВНОЙ МОДЕЛИ ТОКОПЕРЕНОСА ДИОДОВ НА ОСНОВЕ SiC И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Алтухов В.И.<sup>1</sup>, Санкин А.В.<sup>1</sup>, Сигов А.С.<sup>2</sup>,  
Сысоев Д.К.<sup>1</sup>, Филиппова С.В.<sup>1</sup>, Янукян Э.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

<sup>2</sup>Московский институт радиоэлектроники и автоматики, Москва

В работе для гетероструктур твердых растворов Al/SiC–AlN предложена нелинейная по концентрации поверхностных состояний модель барьера Шоттки с резонансным квазиуровнем Ферми, рассчитанная высота барьера Шоттки использована для вычисления ВАХ диодов типа M/n-(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>. Результаты расчетов сопоставляются с данными экспериментов.

**Ключевые слова:** высота потенциальных барьеров, гетеропереходы на основе SiC, границы гетеропереходов, вольт-амперные характеристики.

**1. Введение.** Вопрос формирования и вычисления высоты потенциального барьера в гетеропереходах  $\Phi_g$  и барьера Шоттки на контакте металл-полупроводник  $\Phi_B$ , несмотря на долгую историю, является актуальной задачей теории полупроводников [1-4]. Высота потенциального барьера на контакте зависит от приложенного напряжения  $U$ , температуры  $T$ , состава  $x$  и определяет важнейшие характеристики (частота, быстродействие, напряжение пробоя, ВАХ) полупроводниковых приборов: диодов, полевых транзисторов, элементов силовой электроники, логических интегральных схем. Одним из важнейших вопросов до сих пор остается проблема построения обобщенной модели токоперевода (с целью анализа экспериментальных результатов) через гетеропереход (ГП) типа n-SiC/p-(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> или через контакт металл-полупроводник с барьером Шоттки (БШ- M/SiC<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>).

В настоящей работе приведен расчет высоты потенциального барьера в области гетероперехода и ВАХ с резонансным квазиуровнем Ферми; и реализована попытка с единых позиций объяснить особенности и сходство поведения ВАХ диодов типа M/SiC<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> и n-SiC/p-(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>.

**2. Модифицированная модель барьера Шоттки.** Рассмотрим модель барьера Шоттки с локализованными в области контакта состояниями дефектов (БШ см.[8,9]), но в более высоком (нелинейном) по концентрации дефектов приближении ( $N_f = c \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ;  $c=0-30$ , где  $c$  – удобный параметр – «концентрация» в единицах  $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ). В этом подходе, наряду с концентрацией дефектов  $N_f$ , вводятся числа заполнения поверхностных состояний  $n_x(c)$ , определяемые видом гамильтониана системы. Такой подход дает более высокие значения барьера Шоттки и при малых  $N_f$

( $N_f < 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$  ведет к лучшему, чем классическая формула Бардина, Шоттки-Мотта, согласно с данными опытов.[8,9]. При этом для высоты потенциального барьера Шоттки  $\Phi_B^x$  и  $n_x(c)$  по (2) и (1) получаем [10]:

$$\Gamma \delta_x(c) = p - (1 - \xi_i) E_g^x + k \eta c (1 - c \nu), \quad (1)$$

$$n_x(c) = (1/\pi) \cdot \arccot \delta_x(c), \quad \Phi_B^x(c) = p + k \eta c 2 n_x(c). \quad (2)$$

Здесь  $k=0.272 \text{ эВ}$ ,  $p = \Phi_m - \chi$ ; энергия поверхностных состояний  $E_i = E_g \xi_i$ ,  $\xi_i = 0.3 (0.5; 0.7)$ ; ширина барьера  $l=3\eta \text{ \AA}$ ,  $\eta=0.5-2.0$ ; в приближении  $c^2$  при  $2n_{x0} \approx 1 - c\nu$ , получаем (1) и (2), где  $\nu$  – коэффициент разложения, принимающий значения от 0 до 0.033.

Результаты расчетов по (1) и (2) высоты барьера Шоттки как функции параметров нелинейной модели  $\xi_i$ ,  $x$  и  $c$  [10] представлены на рисунках 1. При  $\nu=0$  формулы (1), (2) дают результаты, близкие по значениям к линейной относительно  $c$  модели БШ [9], а при  $c(1-c\nu)=0$  в (2) модель БШ совпадает с моделью БШ [9]. На рисунке 1 представлены результаты анализа зависимости значений барьера Шоттки  $\Phi_B^x$  и  $n_x$  от концентрации дефектов  $c$ , для значения  $E_i \approx 0.5 E_g^x$  [9], при составах  $x=0.2; 0.5; 0.7$ .

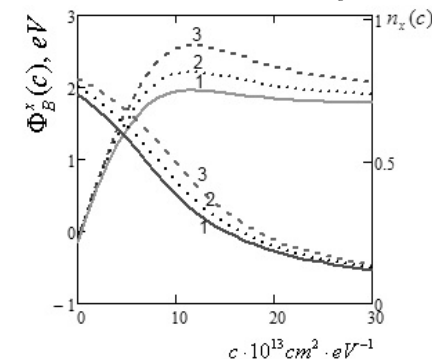


Рисунок 1 - Барьер Шоттки и числа заполнения как функции концентрации дефектов для модельной системы n-Al/p-(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>

Значения энергии дефектов  $E_i \approx 0.5 E_g^x$ , при  $x=0.2; 0.5; 0.7$  для кривых 1, 2 и 3 соответственно. При концентрациях  $c=6.0$  для потенциального барьера получаем  $\Phi_g^x \approx \Phi_B^x = 1.7 \text{ эВ}$ .

**3. ВАХ диодов на основе карбида кремния.** Во введении обоснована возможность в структурах на основе SiC и, в частности, в гетеропереходах типа n-SiC/p-(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> формирования на границе перехода областей с высокой плотностью состояний носителей заряда, приводящих к появлению в локальной области на границе перехода квазиуровня  $E_F$ . При этом носители тока проникают в p-SiC эффективно как в металл и токопрохождение через  $\Phi_g^x$  (как и на контакте металл-полупроводник с барьером Шоттки  $\Phi_B^x \approx \Phi_g^x$ ) будет носить характер термоэлектронной ( $i_e$ ), поле-

вой ( $p$ ) или термополевой ( $tp$ ) эмиссии. Этим, как было отмечено, объясняется качественное сходство ВАХ диодов с барьером Шоттки и обычных  $p$ - $n$  переходов [3]. В таком случае для описания ВАХ диодов на основе SiC в широкой области напряжений ( $0 < U < 5 \div 15$  В) можно предложить составную полуэмпирическую модель следующего вида.

В области низких напряжений ( $0 < U < 0.5$  В) составляющая тока термоэлектронной эмиссии будет иметь вид [3]:

$$I_{te}(U, x) = I_{ss}^x \left[ \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right) - 1 \right], \quad I_{ss}^x = sA^*T_i^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b^x(c)}{mkT}\right), \quad (3)$$

где  $I_{ss}^x$  - ток насыщения,  $s$  - площадь контакта (порядка  $2 \div 5$  мм<sup>2</sup>),  $x$  - состав,  $A^*$  - постоянная Ричардсона, равная  $120(m_e^*/m_e) A/cm^2 \cdot K^2$ ;  $q$  - электронный заряд,  $n$  и  $m$  - факторы идеальности.

Результаты расчетов по формуле (3) представлены на рисунке 2, где приведены и значения соответствующих параметров.

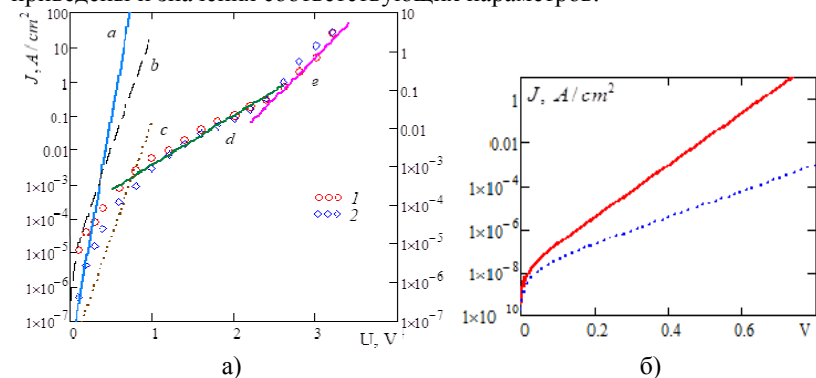


Рисунок 2 – Расчет по (3) прямых ветвей ВАХ ГП  $n$ -SiC/ $p$ -(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> в полулогарифмическом масштабе: а) Прямые ветви ВАХ структур Al/ $n$ -(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> при  $T = 293$  К: по формуле (7) при  $x=0.10$  ( $n=1$  для кривой а и  $n=2$  для б); при  $x=0.15$  ( $n=2$  для в); прямая  $d$  при  $J_p^x = 1.3 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ ,  $n_2=5$ ,  $m_2=3$ ; прямая  $e$  при  $J_p^x = 3 \cdot 10^{-7} A/cm^2$ ,  $n=3$ ,  $m=3$ ; точки 1 и 2 – экспериментальные данные [5-7]; б) ВАХ в интервале напряжений от 0 до 0,8 В: сплошная -  $n_1=1$ , точки -  $n_1=2$

**Заключение.** Расчетные значения напряжений перехода от полевой к термополевой эмиссии  $U_T = 2.10; 2.35; 2.60; 2.78$  хорошо согласуются с данными опытов [5]  $U_3 = 2.1; 2.4; 2.6; 2.8$ . Согласно с данными опытов определена также зависимость  $T_i^2$  в (8) и (9). Это следует из сравнения результатов расчетов с данными опытов [5]. На рисунке 2 прямая  $d$  имеет меньший угловой коэффициент, чем прямая  $e$ , что указывает на возможность пере-

мены очередности полевого и термополевого механизмов токопереноса. Такое изменение очередности механизмов токопереноса в различных системах отмечается в [3]. На рисунке 2 видно, что вольт-амперные характеристики прямых токов диодов на основе SiC, рассчитанные в предложенной модели, хорошо согласуются с данными экспериментов.

### Литература

1. W. Monch. Rep. Progr. Phys., 53, 221 (1990).
2. В.И. Стриха. Теоретические основы работы контакта металл – полупроводник. // Научная думка, 1974. - 263 с.
3. А.И.Лебедев. Физика полупроводниковых приборов. - М.: Физматлит, 2008. - 488 с.
4. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Мир: М. 1984. Т. 1. 455 с.
5. ИИсмаилова Н.П., Н.В. Офицерова, Г.К Сафаралиев. Моделирование электрофизических свойств гетероструктур  $n$ -SiC/ $p$ -(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> // Мониторинг. Наука и Технологии. // №1, 2009. - с.117-124.
6. Билалов Б.А. Процессы формирования и электрофизические свойства гетероструктур карбида кремния твердые растворы на основе карбида кремния. Докт. дисс. - Махачкала, 2001, - 300 с.
7. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния. - М.: Физматлит, 2011. - 296 с.
8. Сафаралиев Г.К., Билалов Б.А., Курбанов М.К., Алтухов В.И., Касьяненко И.С., Санкин А.В. Расчет высоты барьера Шоттки на контакте металла с полупроводниковым твердым раствором (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>. // Микроэлектроника. - 2015 т. 44, № 6. - С.453–458.
9. Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Тихонов С.К. О барьере Шоттки на контакте металла с карбидом кремния // 1997. ФТП. Т. 31. Вып. 5. С. 597–899.
10. Алтухов В.И., Санкин А.В., Дядюк М.Н., Касьяненко К.С., Митюгова О.А., Филиппова С.В. Расчет высоты барьера Шоттки на контакте металл–твердый раствор карбида кремния в структурах типа Al/ $n$ -SiC:AlN // Обозрение прикладной и промышленной математики 2012. Т. 19. Вып. 3. С. 423–424.

NONLINEAR MODEL OF SCHOTTKY BARRIER AND CALCULATION OF CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN COMPOSITE MODEL TOKOPERENOSA DIODES BASED ON SiC AND ITS SOLID SOLUTIONS

V.I. Altukhov<sup>1</sup>, A.V. Sankin<sup>1</sup>, A.S. Sigov<sup>2</sup>,  
D.K. Sysoev<sup>1</sup>, S.V. Filipova<sup>1</sup>, E. G. Janukjan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>North-Caucasian Federal University, Stavropol

<sup>2</sup>Moscow Institute of Radio Electronics and Automatics, Moscow

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ФОТОПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР С ОРГАНИЧЕСКИМ МОНОСЛОЙНЫМ ПОКРЫТИЕМ, СОДЕРЖАЩИМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ, НА ПРИМЕРЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И АРАХИНАТА СВИНЦА  
Стецюра С.В., Харитонов П.Г.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

*Предложены методы формирования на поверхности фоточувствительных полупроводников (на примере CdS) наноразмерных свинецсодержащих пленок для увеличения радиационной стойкости и сохранения высокой фоточувствительности CdS. Предложены варианты технологических режимов для разных толщин и особенностей полупроводниковых пленочных фотоэлементов, предусматривающие наличие или отсутствие органической составляющей в пленочном покрытии и высокотемпературного отжига структуры в целом. Показана конкурентоспособность разработанных технологий для различных применений полупроводникового фотопреобразователя.*

Поликристаллические фоточувствительные пленки микронной толщины на основе полупроводников A2B6 широко используются для создания солнечных батарей, фоторезистивных структур, а также перспективны для создания потенциометрических светоадресуемых биосенсоров. Расширение области применения таких материалов сдерживает типичный для широкозонных полупроводников недостаток – при воздействии излучения оптического диапазона повышенной интенсивности, а также при облучении электронами или  $\gamma$ -квантами может наблюдаться быстрая фотоутомляемость и деградация полупроводникового материала и, следовательно, неконтролируемый «уход» параметров электронной структуры.

Как было показано нами ранее [1-3], уменьшить проявление этого недостатка можно, создавая геттерные стоки радиационных дефектов. Рассмотрим эту возможность на конкретном материале, в качестве которого возьмем сульфид кадмия, наиболее изученный в этом аспекте. Ранее проведенные исследования показали, что стоками технологических и радиационных дефектов в CdS могут быть узкозонные включения PbS [1, 2].

Наиболее ярко радиационная стойкость гетерофазных полупроводников проявлялась при облучении их ускоренными электронами средних энергий. В результате облучения электронами с энергией 20 кэВ (доза  $10^9$  рад) фоточувствительность CdS без добавления PbS уменьшалась на несколько порядков, а у образцов CdS-PbS изменялась лишь на 7-12%. [3].

Как известно, электронное облучение вызывает протекание множества процессов в полупроводниковой структуре, в частности, приводит к

образованию точечных дефектов. Одной из причин повышения радиационной стойкости материала CdS-PbS является образование потенциального рельефа, способствующего «стоку» точечных дефектов в узкозонные включения, и наличие значительно различающихся коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии (КРДФ) у CdS и PbS. Так для узкозонной фазы PbS этот коэффициент составляет  $10^{-29}$  м<sup>2</sup>/с, а для CdS –  $10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с [4]. Из-за значительного различия в значениях КРДФ происходит геттерирование и «удержание» радиационных и технологических дефектов областями с меньшим КРДФ.

При облучении электронами поверхность CdS заряжается отрицательно, благодаря чему возникает дополнительное электрическое поле, которое также способствует движению положительных ионов из объема образца к поверхности. Дрейф заряженных дефектов, в частности Cd<sup>+</sup>, также способствует росту радиационной стойкости при условии наличия на поверхности геттеров точечных дефектов. Таким образом, при облучении электронами эффективное геттерирование дефектов будет происходить, как в результате РДФ, так и под действием наведенного электрического поля, способствующего движению заряженных дефектов к стокам.

У материала CdS-PbS наряду с радиационной стойкостью возникает другое полезное свойство – повышенная фоточувствительность. Образцы CdS-PbS также обладают малым коэффициентом фотоутомляемости (КФУ= 0,85 – 1,05) [3]. КФУ представляет собой отношение фототока после длительной засветки к фототоку до засветки, то есть существование КФУ больше единицы означает повышение фоточувствительности при длительном облучении («отрицательную» фотоутомляемость). Этот эффект можно объяснить тем же потенциальным рельефом, который возникает в структурах CdS при создании в них микро- и нано-областей PbS.

Для создания радиационно-стойких структур CdS с узкозонными включениями PbS ранее применяли метод термического испарения в вакууме исходной шихты, состоящей из порошков CdS, PbS и сенсибилизирующих добавок. Метод подразумевает обязательный высокотемпературный отжиг [1, 2]. Оптимальное соотношение фоточувствительности и радиационной стойкости зависило от соотношения компонент CdS и PbS в шихте, что соответствовало содержанию узкозонной компоненты PbS примерно 10 весовых % от исходной смеси, что значительно превышает предел растворимости PbS в CdS. При использовании такой технологии PbS распределялся по всему объему образца и образовывал фазы размером более 1 мкм, что значительно разупорядочивало структуру полупроводникового преобразователя и приводило к уменьшению его фоточувствительности.

Исследования, проведенные методом вторично-ионной масс-спектрометрии, показали [5], что обязательный в описанном способе отжиг пленок CdS-PbS приводит к диффузии Pb к поверхности и образованию крупных включений PbS в приповерхностном слое, а концентрация Pb у

тыльной стороны подложки становится весьма незначительной (рис.1).

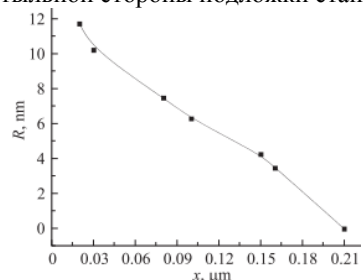


Рисунок 1. Зависимость среднего радиуса  $R$  узкозонных свинецсодержащих включений от глубины их залегания  $x$

Поэтому мы предположили, что для повышения радиационной стойкости и сохранения фоточувствительности CdS достаточно свинцом модифицировать только приповерхностный слой CdS, в котором происходит интенсивное дефектообразование при поглощении излучения. В [6] было показано, что при нанесении наноразмерной пленки арахината свинца на CdS, можно получить гетерофазный материал CdS-PbS с повышенной радиационной стойкостью после проведения термической обработки полученной гибридной структуры. Термический отжиг приводил к испарению органических фрагментов молекул с поверхности CdS и диффузии Pb вглубь образца с образованием включений PbS. Для структурной организации Pb в пленке, его равномерного распределения в этом методе используются поверхностно - активные вещества и метод Ленгмюра – Блоджетт.

В [7] был предложен способ изготовления радиационно-стойких структур без отжига после нанесения органического покрытия, что исключает неконтролируемое изменение структуры CdS по всему объему и, следовательно, не приводит к снижению фоточувствительности пленки в отличие от предыдущего метода. Перенос одного свинецсодержащего монослоя жирной кислоты на поверхность фоточувствительной пленки CdS осуществляют по методу Ленгмюра-Шеффера уже после процедуры термической сенсibilизации CdS. Здесь важно получить металлосодержащие преципитаты на поверхности CdS с такой плотностью, чтобы они, с одной стороны, повышали радиационную стойкость, а с другой стороны, минимально ослабляли поток поглощенного оптического излучения. Для этого необходимо знать оптимальный размер свинецсодержащих включений, что было определено с помощью метода динамического рассеяния света для различных растворов. Содержание солей и водорастворимых полимеров в растворе существенно меняет растворимость многих неорганических солей. Изменение растворимости приводит к коагуляции ионов и молекул в субфазе и, следовательно, к существенному изменению химического состава и морфологии пленочных покрытий. Установлено, что оптимальные результаты получались при формировании свинецсодержащего монослоя жирной кислоты на поверхности раствора при  $pH = 8,0 \pm 0,4$ . Установлено,

что при этих условиях формируются свинецсодержащие кластеры субмикронных размеров, встроенные в монослой, которые равномерно распределены и занимают 40-50 % площади органического покрытия (рис. 2).

Последний метод повышения радиационной стойкости оптимален для пленочных (до 500 нм) полупроводников, причем толщина и состав покрытия помогают контролируемо изменять электрические свойства гибридных структур [9].

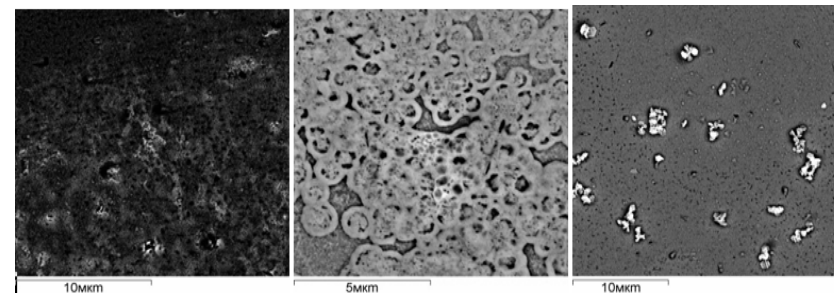


Рисунок 2. Морфология поверхностей полупроводниковых подложек после переноса на них монослоев арахината свинца, полученных при концентрации нитрата свинца в водной субфазе  $C = 0,001$  моль/л и различных pH: а) 4,05; б) 7,8; в) 10,25. [8]

Существенным недостатком этого способа является загрязнение поверхности органическими соединениями, не несущими функциональной нагрузки в структуре. Последние исследования позволили нам установить факт образования свинецсодержащей пленки без ПАВ при определенных pH субфазы и концентрации соли в ней. Предлагаемые методы снижения последствий интенсивного облучения можно использовать и для других материалов, на оптические и электрофизические параметры которых также существенно влияет интенсивное облучение. В этом случае области узкозонных включений будут создаваться на основе других химических соединений при соблюдении вышеуказанных технологических принципов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524-а).

### Литература

1. Rokakh A.G., Stetsyura S.V., Trofimova N.B., Elagina N.V. Stabilizing effect of doping with pbs on properties of  $CdS_xSe_{1-x}$  wide-gap photoconductors // Inorganic Materials. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 452-454;
2. Роках А.Г., Стецюра С.В. Влияние неоднородностей на фотоэлектрические характеристики гетерофазных пленок системы  $CdS_xSe_{1-x}-PbS$  // Неорганические материалы. – 1997. Т. – 33. – Вып. 2. – С. 198;



3. Роках А.Г., Стецюра С.В., Сердобинцев А.А. Гетерофазные полупроводники под действием излучений // Известия Саратовского университета, – 2005. – Т.5. – Сер. Физика. – Вып. 1. – С.92-102;
4. Бухаров В.Э., Роках А.Г., Стецюра С.В. Диффузионная модель деградационной стойкости гетерогенной фотопроводящей системы // ЖТФ, – 2003. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 93-98;
5. Роках А.Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при освещении белым светом // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. № 2. – С. 23-29;
6. Маляр И.В., Стецюра С.В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS-PbS // ФТП. – 2011. – Т.45, Вып.7. – С.916-922;
7. Стецюра С.В., Маляр И.В., Сердобинцев А.А., Климова С.А. Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторично-ионного фотоэффекта в гетерофазных фотопроводниках // ФТП. – 2009. – Т.43. – Вып.8. – С.1102-1108;
8. Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Козловский А.В., Маляр И.В. Создание ультратонкого источника примеси для снижения радиационных потерь фоточувствительных пленок CdS // ЖТФ. – 2015. – Т.85. – Вып.5. – С. 116-122;
9. Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V., Santer S. Effect of nanodimensional polyethylenimine layer on current voltage characteristics of hybrid structures based on silicon single crystal // Journal of Electronic Materials. 2012. – P. 3427-3435.

TECHNOLOGICAL APPROACHES OF FABRICATION OF RADIATION-HARD PHOTOCONDUCTING STRUCTURES WITH AN ORGANIC MONOLAYER COATING CONTAINING METAL NANOPARTICLES SUCH AS CADMIUM SULFIDE AND LEAD ARACHINATE

Stetsyura S.V., Kharitonova P.G.

Saratov State University, Saratov

*We suggest formation methods of nanodimensional lead-containing films on the surface of photosensitive semiconductors (such as CdS) to increase the radiation hardness and to preserve the high photosensitivity of CdS. We suggest variations of technological modes for different thickness and features of semiconductor film photocells such as an organic component in the film coating and high-temperature annealing of the overall structure. The competitive ability of the developed technologies for various applications of a semiconductor photo-converter was demonstrated.*

УДК 544.72; 621.383

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ГИБРИДНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ РЕЖИМА ФОТОАДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКОГО ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

Козловский А.В., Маляр И.В., Стецюра С.В.

СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

*Показано, что освещение монохроматическим излучением пластины Si при адсорбции полиэтиленimina приводит к уменьшению шероховатости и поверхностного потенциала итогового органического покрытия. Наибольшее уменьшение этих параметров наблюдается при  $\lambda = 532$  нм. Полученные результаты объясняются тем, что ширина области пространственного заряда для Si с данным уровнем легирования и глубина поглощения, на которой интенсивность освещения уменьшается в  $e$  раз, при  $\lambda = 532$  нм сопоставимы.*

Сочетание полупроводниковых и органических материалов в единую гибридную структуру позволяет контролируемо изменять её электрические и оптические свойства. При этом полупроводник, например Si, может быть использован в качестве датчика [1] или фотопреобразователя [2], а органическое покрытие может использоваться как в качестве активного элемента биодатчика [3], так и в качестве покрытия для пассивации электронных ловушек на поверхности кремниевой структуры [4, 5].

Послойная адсорбция полиэлектролитных молекул из раствора является наиболее перспективным методом для создания органических покрытий на поверхности монокристаллического Si, так как при данном методе взаимодействие поверхности полупроводника с органическими молекулами осуществляется в течение всего технологического процесса и может достаточно легко регулироваться. Поскольку такой вид адсорбции обусловлен электростатическим взаимодействием между полиэлектролитными молекулами и зарядами поверхности подложки, то сила взаимодействия будет влиять на конформацию адсорбируемых молекул и на параметры органического покрытия в целом, что в свою очередь влечет изменение электрических [6], морфологических и оптических характеристик всей гибридной структуры. Однако влияние изменения поверхностной плотности заряда полупроводника под действием внешних воздействий (температура, электрическое поле, освещение) на адсорбцию полиэлектролитных молекул имеет множество проявлений и изучено явно недостаточно.

Ранее нами было показано [7], что управлять силой электростатического взаимодействия между молекулами высокомолекулярного полиэлектролита (полиэтиленимин - ПЭИ) и подложкой Si можно при помощи освещения монокристалла Si в процессе адсорбции полиэлектролитных мо-

лекул светом с длинами волн из области поглощения Si. При этом наблюдалось уменьшение шероховатости, интегральной толщины, а также плотности молекул итогового органического покрытия. Причем данный эффект не зависел от типа проводимости Si. Однако не была определена зависимость от длины волны и интенсивности облучения эффекта фотостимулированной адсорбции. Также следует отметить, что адсорбция на поверхность структуры Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ последующего функционального слоя анионного полиэлектролита (белки, ДНК и т.д.) при создании биосенсора, зависит от параметров слоя ПЭИ. В связи с этим, целью работы являлось определение длины волны из области поглощения Si, при которой наблюдается максимальное «сглаживание» шероховатости и поверхностного потенциала создаваемых гибридных структур.

В эксперименте использовались пластины монокристаллического Si (100) *n*-типа с нанесенным по методу послойной адсорбции из раствора наноразмерным слоем катионного полиэлектролита ПЭИ. Перед адсорбцией пластины Si кипятились в перекисно-аммиачном растворе (соотношение NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=1/1/4 vol.) в течение 10 минут при температуре 74<sup>0</sup>С. При такой обработке происходит «обновление» слоя SiO<sub>2</sub>, а сама поверхность становится отрицательно заряженной в воде при нейтральном рН за счет активации на ней ОН-групп. Далее подложки промывались в деионизированной воде и сушились в потоке сухого воздуха. Для управления адсорбцией использовалось освещение Si монохроматическим светом с длинами волн λ=405 нм, 532 нм и 650 нм, что соответствует различным глубинам генерации неравновесных носителей заряда в Si. При этом во время адсорбции ПЭИ обеспечивался изотермический режим освещения на различных λ, т.е. в плоскости подложки поддерживалась постоянная мощность облучения ~2 мВт.

Полученные образцы, представляющие собой гибридную структуру *n*-Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ, исследовались методами атомно-силовой (АСМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) при помощи зондовой станции NTEGRA-Spectra (НТ-МДТ Спектрум Инструменте). Использовались кантилеверы HA\_NC/Pt с платиновым покрытием. В полуконтактном режиме сканировались участки одинаковой площади. По полученным сканам определялись средняя шероховатость и потенциал при помощи программы Gwyddion 2.45. Полученные АСМ-изображения показаны на рис. 1. Определенные по АСМ- и КЗСМ-изображениям значения шероховатости и поверхностного потенциала структур представлены в таблице 1.

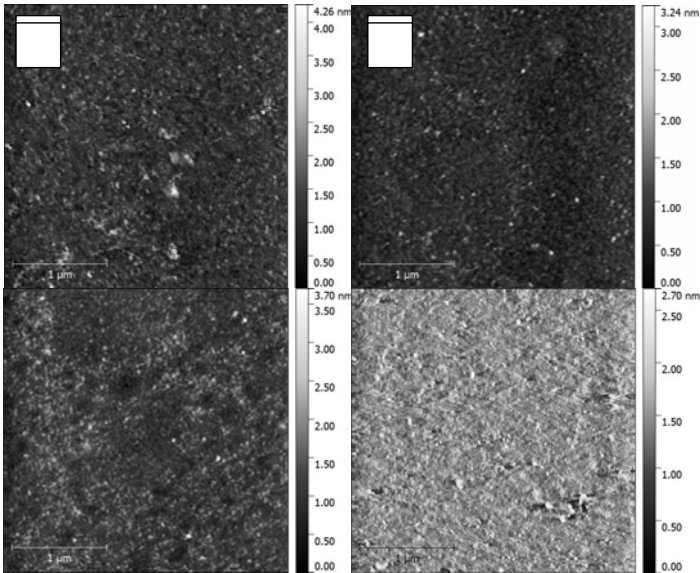


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности *n*-Si после нанесения слоя ПЭИ в темноте (а), а также после нанесения слоя ПЭИ при освещении лазерами с λ = 405 нм (b), λ = 532 нм (с) и λ = 650 нм (d)

Таблица 1. Определенные по АСМ- и КЗСМ-изображениям значения шероховатости и поверхностного потенциала структур *n*-Si/SiO<sub>2</sub>/ПЭИ для каждого типа образца

| Измеренный параметр \ Режим нанесения ПЭИ | В темноте | При освещении пластины Si в процессе адсорбции молекул ПЭИ монохроматическим излучением |          |          |
|-------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|
|                                           |           | λ=405 нм                                                                                | λ=532 нм | λ=650 нм |
| Шероховатость Sa, нм                      | 0,27      | 0,183                                                                                   | 0,13     | 0,196    |
| Поверхностный потенциал, В                | 1,1       | 0,933                                                                                   | 0,878    | 0,928    |

Таким образом, по сравнению с “темновой” адсорбцией ПЭИ, наибольшее уменьшение шероховатости и поверхностного потенциала наблюдается при λ = 532 нм. Это можно объяснить тем, что ширина области пространственного заряда (ОПЗ) для Si с данным уровнем легирования (W≈800 нм) и глубина поглощения, на которой интенсивность освещения уменьшается в *e* раз, при λ = 532 нм, сопоставимы (Рис. 2). Это приводит к эффективному разделению неравновесных носителей заряда полем ОПЗ и, следовательно, к максимальному его изменению, перезарядке поверхност-

ных электронных состояний (ПЭС) и, в свою очередь, к большому изменению поверхностного потенциала. Уменьшение поверхностного потенциала при фотостимулированной адсорбции может быть вызвано сглаживанием слоя ПЭИ, что может привести к изменению суммарного потенциала за счет изменения расстояния от “центра тяжести” зарядов слоев ПЭИ и  $\text{SiO}_2$ , а также ПЭС в измеряемой точке.

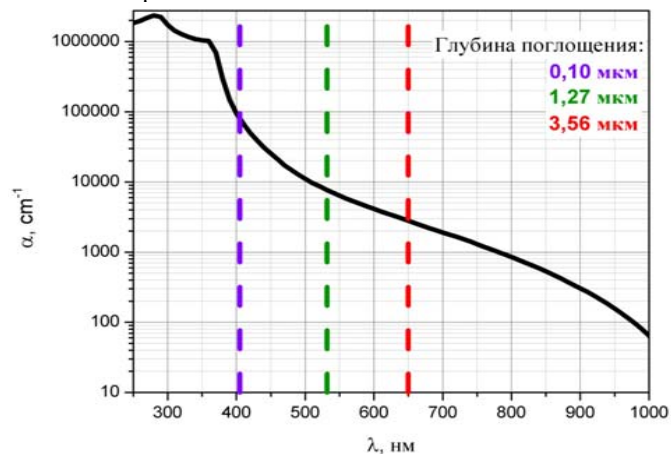


Рис. 2. Спектр поглощения монокристаллического кремния [8] с указанием длин волн используемых лазерных структур и глубин, на которых интенсивность освещения уменьшается в  $e$  раз

Таким образом, фотостимулированная адсорбция при  $\lambda = 532$  нм приводит к большему распрямлению примерно одинакового количества адсорбированных полиэлектролитных молекул на подложке. В результате этого заряд большинства положительно заряженных аминокрупп, входящих в состав ПЭИ, становится скомпенсированным за счет электростатического взаимодействия с подложкой, приводя к лучшей электрической пассивации ловушек в  $\text{SiO}_2$  и ПЭС на границе  $n\text{-Si/SiO}_2$ . Нескомпенсированный заряд ПЭИ становится минимальным, и вносит наименьший вклад в изменение поверхностного потенциала при нанесении следующего слоя анионного полиэлектролита. Полученные результаты позволяют утверждать, что при адсорбции на поверхность структуры  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{ПЭИ}$  следующего слоя анионного полиэлектролита, для увеличения числа адсорбированных молекул полианиона слой ПЭИ должен осаждаться в темноте, а для создания более однородного по толщине покрытия – при освещении лазером с  $\lambda = 532$  нм.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00524\_а).

## Литература

1. Garyfallou G.Z. et al. The effect of the type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption // *Sensors and Actuators B*. – 2012. – V. 168. – P. 207–213;
2. Castillo M.L. et al. Organic passivation of silicon through multifunctional polymeric interfaces // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2017. – V. 160 – P. 470–475;
3. Abouzar M. H., Poghossian A., Siqueira J. R. et al. Capacitive electrolyte–insulator– semiconductor structures functionalised with a polyelectrolyte/enzyme multilayer: New strategy for enhanced field-effect biosensing // *Phys. Status Solidi A*. – 2010. – V. 207. – №. 4. – P. 884-890;
4. С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектролитным покрытием // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41. – Вып. 4. – С. 24-32;
5. Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В. Влияние типа проводимости кремниевой подложки на эффективность метода фотостимулированной адсорбции полиэлектролитов // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43. – Вып. 8, С. 26-33
6. Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V., Santer S. Effect of a nanodimensional polyethylenimine layer on current-voltage characteristics of hybrid structures based on single-crystal silicon // *Journal of Electronic Materials*, 2012, V. 41, №12, p. 3427-3435
7. Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. Photocontrolled Adsorption of Polyelectrolyte Molecules on a Silicon Substrate // *Langmuir*. – 2013 – V. 29. – № 52. – P. 16058;
8. Green, M.A., Keevers M.J. Short communication: Optical properties of intrinsic silicon at 300 K // *Progress in photovoltaics: research and appl.* – 1995. – V. 3. – P. 189–192.

## ELECTRICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF HYBRID STRUCTURE BASED ON SILICON DEPENDING ON PHOTOADSORPTION MODE OF MOLECULES OF ORGANIC PASSIVATING COATING Kozłowski A.V., Malyar I.V., Stetsyura S.V.

Saratov State University, Saratov

*We demonstrate that illumination of Si substrate by means of monochromatic light during polyethylenimine adsorption leads to a decrease in the roughness and surface potential of the resulting organic coating. The maximal decrease in the roughness and the surface potential is observed for  $\lambda = 532$  nm. These results were explained by the proximity of space charge width in the doped silicon and absorption depth, where illumination decreases by  $e$  times, under  $\lambda = 532$  nm.*

# ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Эсенов Р.С.<sup>1</sup>, Рамонова А.Г.<sup>2</sup>, Туриев А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Владикавказский ордена Дружбы народов политехнический техникум  
(ГМТ), Владикавказ

<sup>2</sup>Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ

*Методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности тонких пленок фталоцианина марганца, обработанная импульсным лазерным излучением. Показано, что под действием лазерного излучения происходит изменение морфологии облученной части пленок, приводящее к выравниванию профиля поверхности.*

Интерес к лазерной обработке органических полупроводниковых пленок связан с поиском новых композиционных материалов для использования их в приборах опто -, микро - и наноэлектроники [1]. Под действием лазерного излучения происходит фрагментация органических пленок и десорбция фрагментов с поверхности [2, 3]. В результате фрагментации органических молекул, в пленке происходят структурные изменения, изменяющие физико-химические и оптические свойства пленок, изучение которых представляется актуальной задачей наноэлектроники.

Основополагающее значение для фотоэлектрических параметров пленок на основе металофталоцианинов (МРс) имеет структурное совершенство используемых пленок, следовательно, ориентация молекул в наноструктурах составляющих пленку в целом и участвующих в формировании морфологии поверхности. В связи, с чем в предлагаемой работе ставилась задача исследования геометрии и ориентации наноструктур, сформированные на поверхности пленки в результате действия на пленки МпРс многократного импульсного лазерного излучения.

В данной работе методами АСМ исследовались пленки фталоцианина марганца, вакуумно-осажденных на поверхность подложек и МРс из растворов органических растворителей методом центрифугирования. Пленки МпРс наносились на поверхность GaAs (100) с использованием ячейки Кнудсена в вакууме 10-5 Па. В качестве исходного материала использовался порошок “Manganese(II) phthalocyanine” производство компании “Aldrich Chem. Co.” Скорость осаждения слоя составляла 0.1-5 нм/с. Толщина пленок контролировалась во время напыления в вакууме резонансным методом с помощью кварцевого резонатора 1 МГц и измерением глубины риски при сканировании этого участка методами АСМ (рис. 1). Отжиг пленок осуществлялся при температуре 150°C в течении 15 мин. Качество пленок оценивалась сравнением спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и полученных пленок и исходного порошка. В качестве

источника возбуждения люминесценции и КРС использовался одномодовый лазер с длиной волны 632.8 нм а для модификации поверхности неодимовый лазер с энергией кванта 2.34 эВ и 1.17 эВ.



Рис. 1. Профиль пленки и глубина краевой линии, проведенной до поверхности подложки

Исследование структуры пленок и морфологии поверхности проводилось в условиях форвакуума ( $10^{-1}$  Па) с использованием атомно-силового микроскопа NTEGRA-AURA компании NT-MDT. С целью уменьшения воздействия зонда на исследуемую поверхность был использован метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии, когда сканирование производится кантилевером, колеблющемся с частотой около 150 кГц, контактирующим с поверхностью образца только в нижней части своей траектории. Наиболее удачные результаты были получены с использованием кремниевых кантилеверов NSG01\_DCL с радиусом кривизны острия 10 нм в полуконтактном режиме сканирования и приведены на рисунке (рис. 2). Размеры области сканирования в обоих случаях составляют квадрат со стороной 2500 нм.

При осаждении пленок из раствора органических растворителей, на поверхности подложки остаются открытые места, в которых наблюдается островковый характер роста (Рис. 2, слева). Показано, что подбор растворителей и режимов нанесения для различных типов подложек позволяет получать пленки заданной толщины. Причем, наиболее ровную топографию имели пленки толщиной от 25 до 80 нм. Измерение топографического профиля поверхности полученных пленок проводилась в полуконтактном режиме в условиях вакуума  $1 \times 10^{-3}$  торр, на отечественном атомно-силовом

микроскопе NTGRA-AURA фирмы NT MDT. В работе приводятся иллюстрации полученных результатов в 2D и 3D формате.

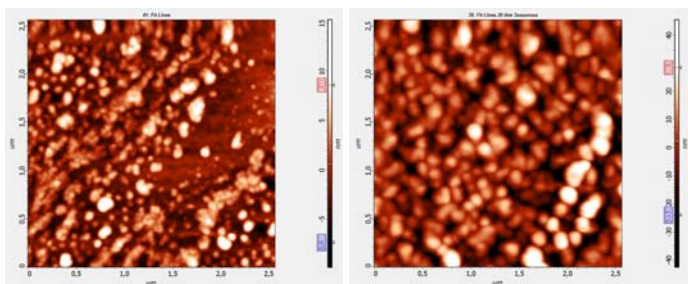


Рис. 2. АСМ картины поверхности пленок MnPc: а) осажденная на поверхность подложки методом spin-coating (25 нм), б) термическим напылением из ячейки Кнудсена (80 нм)

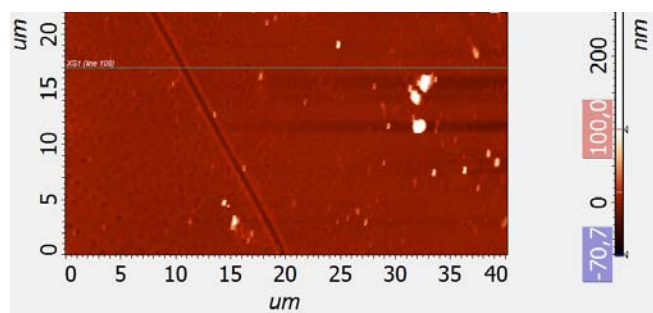


Рис. 3. Топография поверхности пленки MnPc после облучения лазерным излучением с энергией кванта  $E = 2.34$  эВ

Сравнительный анализ топографических измерений, участков поверхности пленок до и после воздействия излучением с длиной волны 532 нм показал, что, начиная с некоторого порогового значения плотности мощности, происходит десорбция фрагментов пленки [4]. Действие лазерного излучения приводит к уплотнению поверхностного слоя пленок. Рельеф поверхности после облучения стал более ровный с колебаниями менее 7 нм (рис. 4). Как видно из рисунков (рис. 1 и рис. 2, справа), до облучения на некоторых участках провалы между стопками достигали размера 24 нм (при толщине пленки 80 нм). Что касается области провала с глубиной 52 нм на облученных участках, то их природа пока неясна, хотя есть предположение,

что уплотнение распространилось на более глубокие слои, чем на остальной поверхности. Данное предположение авторы планируют проверить в последующих экспериментах и на других органических материалах.

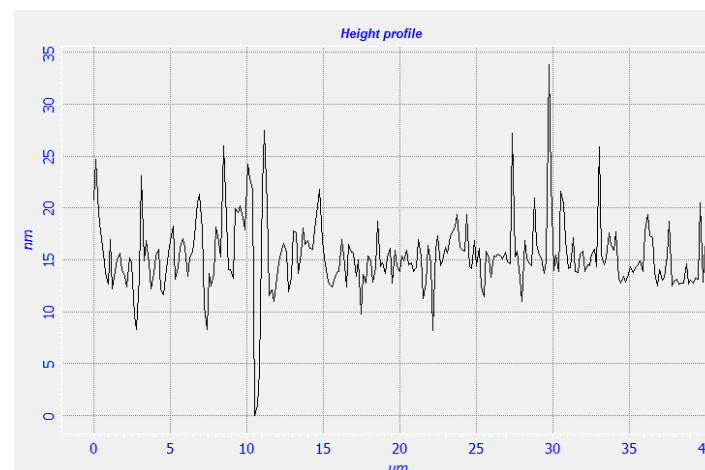


Рис. 4. Одиночный скан (line 108 на рис. 3), на котором отражен профиль пленки после облучения

В результате проведенных исследований обнаружено, что действие лазерного излучения приводит к необратимому изменению топографии поверхности. Если длина волны падающего излучения попадает в область собственного поглощения, то происходит перестройка поверхности наблюдаемое как выравнивание поверхности в АСМ картинах, которые приводятся в работе. Облучение в области прозрачности ( $\lambda = 1,06$  мкм) приводит к нагреву поверхности подложки, что способствует формированию интерфейса между органической пленкой и подложкой. Вместе с тем происходит лазерный отжиг пленки со стороны подложки. Однако как показали ранее проведенные исследования топографии пленки [5], в этом случае происходит увеличение неровностей поверхности.

Работа выполнена с использованием оборудования «Научно – Образовательного Центра Естественных Наук» СОГУ им К.Л.Хетагурова и аналитического ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники" Научного парка Санкт- Петербургского государственного университета.



## Литература

1. Yu Chen, Xiaodong Zhuang, Weian Zhang, Ying Liu, Ying Lin, Aixia Yan, Yasuyuki Araki, Osamu Ito Chem. Mater. 2007, 19, 5256-5261p.
2. Туриев А.М., Рамонова А.Г., Бутхузи Т.Г., Магкоев Т.Т., Цидаева Н.И. Исследование молекулярного состава и структуры наноразмерных пленок органических материалов. // Перспективные материалы. 2011, № 11, С. 402-405.
3. Образцов А.Н., Волков А.П., Михеев Г.М., Шаховской А.Г., Роддатис В.В., Гаршев А.В. Влияние лазерного излучения на морфологию и эмиссионные свойства нанополупроводниковых пленок.// ЖТФ, 2005, Т. 75, №6, С. 136-139.
4. Туриев А.М., Рамонова А.Г., Бутхузи Т.Г., Магкоев Т.Т., Цидаева Н.И., Зиминов А.В., Буков В.А., Юрре Т.А., Рамш С.М. Особенности формирования микро- и наноструктур фталоцианина марганца из микрокапель // Известия СПбГТИ(ТУ). –вып. 12.- С. 29-32.
5. Валиева Д.О., Терехова М.В., Туриев А.М. Изменение морфологии поверхности органических пленок при лазерном облучении. //В сборнике: [Актуальные проблемы химии, биологии и биотехнологии](#), материалы X всероссийской научной конференции. 2016. С. 173-174

### THE CHANGE OF SURFACE MORPHOLOGY OF FILMS OF MANGANESE PHTHALOCYANINE BY LASER RADIATION

Esenov, R. S.<sup>1</sup>, Ramonova A. G.<sup>2</sup>, Turiev A. M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Of the order of peoples ' Friendship Polytechnic College of Vladikavkaz (HMT), Vladikavkaz

<sup>2</sup>North Ossetian state University after the name of K.L. Khetagurov, Vladikavkaz

*By atomic force, microscopy investigated the surface morphology of thin films of phthalocyanine manganese, the treated-pulse laser radiation. It is shown that under the action of laser radiation, the change in morphology of the irradiated parts of the films, leading to the alignment of the surface profile.*

УДК 539.1

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Al – Si

Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В электронике широко используется контакты полупроводника с металлом для формирования внешних выводов полупроводниковых приборов (невыпрямляющие контакты) и создание барьеров Шоттки (выпрямляющие контакты), которые лежат в основе быстродействующих диодов и транзисторов. Тип контакта металл-полупроводник и высота барьера зависит от соотношения работ выхода электрона из металла и полупроводника, типа проводимости полупроводника и концентрации примесей в нем.

В процессе изготовления и эксплуатации полупроводниковые приборы и ИМС подвергаются действию излучений различного типа: рентгеновского, гамма-излучения, потоков протонов, электронов, нейтронов,  $\alpha$ -частиц, ионов. Источниками интенсивной радиации являются радиоактивные материалы, ядерные реакторы, протоны и электроны в радиационных полях Земли, солнечное и галактическое космическое излучение.

Повышения устойчивости полупроводниковых приборов к дестабилизирующему воздействию радиации - одна из актуальных проблем современной микро- и нанoeлектроники. Явление деградации могут интенсивно протекать при воздействии на полупроводниковые структуры излучения как с надпороговыми, так и с допороговыми значениями энергии. Но влияние допороговых энергии меньше исследован, чем случай, связанный с влиянием надпороговых энергий [1].

Влияние высокоэнергетических электромагнитных излучений на свойства полупроводниковых материалов и приборов изучается с целью выяснения причин отказов полупроводниковых приборов, работающих в зоне радиации [2-5]. В результате таких исследований изучены основные закономерности деградаций полупроводниковых приборов, обусловленной радиационными повреждениями кристаллической решетки, накопление которых приводит к усилению рекомбинации и рассеяния носителей заряда.

В работах [1, 6-8] показано, что облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением существенно изменяет механические и электрофизические свойства кристаллов кремния.

В работе [9] установлено влияния низкоэнергетического рентгеновского излучения на оптические и электрические свойства ионно-имплантированного слоя кремния, а в [10] изменение профиля распределения ионно-имплантированных атомов фосфора в кремнии.



Исходя из результатов этих работ можно предположить, что облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением существенно влияет на характеристики приборных структур.

Работ, посвященных исследованию влияния облучения низкоэнергетическим рентгеновским излучением ( $< 10 \text{ эВ}$ ) на электрофизические свойства приборных структур нам неизвестно. Поэтому исследования в данной области являются актуальными.

В качестве объекта исследования нами выбран контакт алюминия с кремнием, который часто используется для получения омического контакта и барьера Шоттки [11].

Образцы для исследования получали напылением пленки Al диаметром 6 мм и толщиной около 1 мкм методом термического испарения на кремниевые пластинки типа КЭФ-5 размерами  $8 \times 8 \times 0,38 \text{ мм}^3$ .

Кремниевые пластинки перед непосредственным помещением в вакуумную камеру очищались от механических загрязнений, протирая мягкой щеткой в дистиллированной воде, а для обезжиривания промывались в медицинском спирте. Затем для удаления естественного окисла пластинки погружались на 10 с. в 10% - водном растворе плавиковой кислоты, после чего окончательно отмывались в бидистиллированной воде.

После прекращения процесса напыления образцы выдерживались в вакууме еще 30 мин для их остывания.

Образцы облучались на рентгеновской установке Спектроскан Макс GV в режиме рентгенофлуоресцентного анализа по алюминию при токе электронного луча в рентгеновской трубке равном 4 мА. Время облучения образцов составляли: 1 – 11 мин чистого времени (суммарное время облучения), 2 – 22 мин. В принципе здесь можно говорить о дозе облучения вместо времени облучения.

Длине волны излучения  $\lambda = 1,5405 \text{ Å}$  рентгеновской трубки установки соответствует энергия кванта 8 кэВ.

Графики вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов до и после облучения представлены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1 и 2 ВАХ контактов кремния с алюминием до и после облучения имеют одинаковую форму. При малых напряжениях (примерно до 1,4 В) ток с увеличением прямого напряжения растет по экспоненциальному закону, а при больших - по линейному. Это свидетельствует о наличии в контактах образцов Al - Si барьера Шоттки.

Как следует из экспериментальных данных, низкоэнергетическое рентгеновское облучение заметно влияет на ход ВАХ контакта Al - Si в пропускном направлении. При изменении направления поля ВАХ образцов до и после облучения имеют линейный вид и практически совпадают.

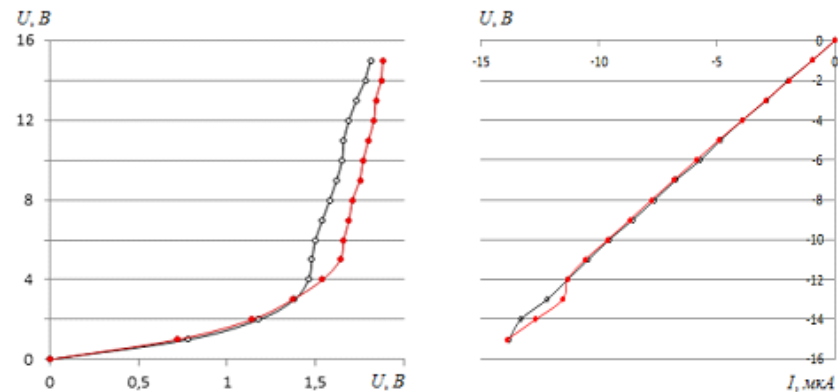


Рис. 1. Вольтамперная характеристика контакта Al - Si: ○ - до облучения; ● - после облучения рентгеновским излучением в течение 11 мин. Параметры РФА:  $E_e = 40 \text{ кэВ}$ ,  $I_e = 4 \text{ мА}$

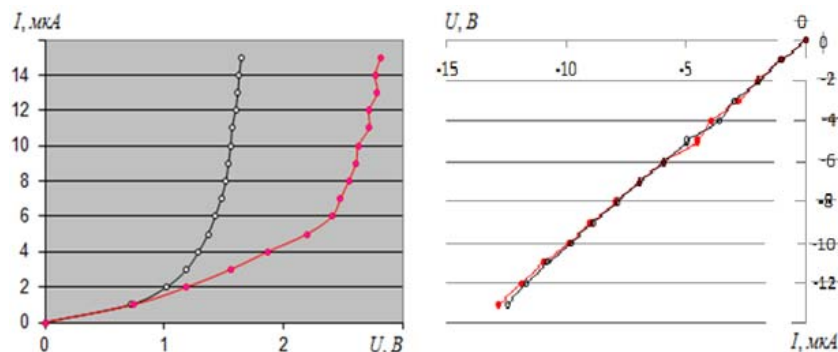


Рис. 2. Вольтамперная характеристика контакта Al - Si: ○ - до облучения; ● - после облучения рентгеновским излучением в течение 22 мин.

На участке действия потенциального барьера ВАХ образцов после облучения смещается вправо по оси напряжения, т.е. облучение приводит к увеличению контактной разности потенциалов (КРП), а, следовательно, к заметному изменению структуры области пространственного заряда полупроводника.

На линейных участках прямой ВАХ, обусловленной базой диода Шоттки, влияние дозы облучения более существенно. Наблюдается смещение этого участка ВАХ вправо на 0,15 В после облучения в течение 11 мин. Дифференциальные сопротивления базы образцов до и после облучения в течение 11 мин мало отличаются друг от друга и составляют примерно 30 кОм. А при облучении в течение 22 мин оно возрастает до 40 кОм. Увеличение времени облучения приводит к заметному смещению

прямолинейного участка ВАХ вправо, (примерно на 1,07 В). Таким образом, облучение рентгеновским излучением образца вызывает увеличение сопротивления базы.

Сдвиг ВАХ вправо по оси напряжения означает увеличения толщины барьерной области, т.е. области пространственного заряда контакта Al - Si. Таким образом, облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением большой дозой вызывает увеличение сопротивления базы и КРП контакта Al - Si.

Известно, что низкоэнергетическое рентгеновское излучение генерирует точечные дефекты в материалах по допороговому механизму [1,6,7]. По-видимому, наблюдаемое увеличение сопротивления и КРП при рентгеновском облучении, можно объяснить образованием дефектов в барьерных и базовых областях системы Al-Si. Дефекты представляют собой центры рассеяния, увеличивающие сопротивление образца и изменяющие зарядовое состояние барьерной области.

Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) образцов до и после облучения тоже показали заметное влияние рентгеновского излучения на эту характеристику.

### Выводы

1. Рентгеновское облучение оказывает существенное влияние на ход ВАХ и ВФХ системы Al - Si, которое обусловлено образованием дефектов в приконтактной области полупроводника.

2. Влияния рентгеновского излучения на электрофизические свойства контакта Al - Si тем больше, чем больше доза облучения.

### Литература

1. Стебленко Л. П., Науменко С. Н., Курилюк А. Н. и др. // Особенности стимулированного низкоэнергетическим рентгеновским излучением изменения микротвердости кристаллов кремния. Поверхность. 2015. № 9. С. 100 - 104.;
2. Вавилов В.С., Кекиледзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники.- М, Наука, 1988. 190с.
3. Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л., Конакова Р.В., Литовченко В.Г., Тхорик Ю.А., Шаховцов В.И. Эффекты радиационного упорядочения в слоистых структурах на основе соединений АЗВ5. Препринт №6 Института физики АН УССР, Киев, 1986. -68с.
4. Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. Радиационные методы в твердотельной электронике М. Радио и связь, 1990. 180 с.
5. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязов О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов полупроводниках. М. Наука, 1981. 368 с. ]
6. Зайковская М. А., Тахиров К. Р., Юнусов М. С. // Радиационные эффекты в кремнии при рентгеновском облучении. ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 1. С. 37–40.;

7. Мирончук Г.Л., Давидюк Г.Е., Божко В.В., Кажукаускас В. // Особенности подпорогового дефектообразования в монокристаллах CdS и CdS:Cu при рентгеновском облучении. ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 5. с. 694 - 698.;
8. Стебленко Л. П., Подолян А.А., Надточий А.В., Курилюк А. Н. и др. // Влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения на электрофизические свойства кристаллов кремния n- и p-типов проводимости. Поверхность. 2016. № 6. с. 108 - 112.
9. Исследование влияния рентгеновского излучения на оптические и электрические свойства ионно-имплантированного слоя кремния. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х. В кн. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. — 442 с.
10. Калмыков Ш.А. // Исследование распределения примеси в ионно-имплантированном слое полупроводника методами рентгенофлуоресцентного анализа и эллипсометрии. Поверхность, 2017, №3, с. 95 - 99.
11. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984). [Пер. с англ.: S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (N. Y., Wiley, 1981)].

# ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИН СО СФОРМИРОВАННЫМИ СВЧ МИС НА ОСНОВЕ GaN

Иванова Н.Е., Трофимов А.А., Щаврук Н.В.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники  
Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), Москва

*В данной работе рассмотрены вопросы межоперационного контроля на стадии шлифования и резки пластин сапфира и карбида кремния со сформированными СВЧ МИС на основе нитридных гетероструктур.*

Одной из особенностей современного этапа развития сверхвысоко-частотной (СВЧ) электроники является широкое применение монокристаллических интегральных схем (МИС). Основное преимущество технологии МИС состоит в том, что помимо улучшения основных технических параметров радиоэлектронных средств, она позволяет повысить их надежность, сократить массогабаритные характеристики, уменьшить стоимость при серийном производстве [1-2].

В настоящее время широкое распространение получили МИС СВЧ диапазона на нитридных наногетероструктурах, подложками для которых выступают твердые и хрупкие материалы, такие как сапфир и карбид кремния [3-8].

Однако свойства нитридов принципиально отличаются от свойств других полупроводников. Так, плотность дислокаций в нитридах на пять порядков величины выше, чем, скажем, в арсениде галлия [9]. Упругие напряжения в выращенном на подложке слое GaN, неизбежно возникающие из-за рассогласования постоянных кристаллических решеток, возрастают обратно пропорционально толщине подложки, что затрудняет работу с пластиной на этапах утонения и резки и способно привести к ее разрушению.

Наличие на приборной пластине большого количества СВЧ МИС вынуждает учитывать данный факт при разделении пластины на отдельные кристаллы известными на сегодняшний день методами резки. Данное обстоятельство связано с малым распространением технологии обработки таких пластин в совокупности с готовыми СВЧ МИС на них ввиду относительной новизны задачи.

Операция резки приборных пластин на отдельные кристаллы как отдельная стадия жизненного цикла готовой продукции в общем маршруте обработки пластин проводится на последнем этапе, непосредственно перед процессом сборки и корпусирования готовых полупроводниковых изделий, что определяет важность данной операции во всем технологическом цикле производства. Поэтому важное значение для повышения выхода годных образцов имеет межоперационный контроль.

## Межоперационный контроль как средство оценки показателей надежности приборов электронной техники

В России и за рубежом достаточно хорошо изучены методы разделения приборных пластин на отдельные кристаллы применительно к кремниевым (Si) и арсенидгаллиевым (GaAs) материалам [10-12]. Однако технология обработки Si и GaAs отличается от технологии обработки сапфира и карбида кремния вследствие химической инертности и механической стойкости последних.

Разделение приборных пластин сапфира и карбида кремния на кристаллы СВЧ МИС осуществлялось по разработанным в ИСВЧПЭ РАН технологическим маршрутам, включающим в себя комплекс операций по защите СВЧ МИС, приклеиванию приборных пластин на диск-носитель, утонению приборных пластин до оптимальной толщины при помощи одностороннего шлифования и полирования свободным абразивом, а также непосредственно разделение пластины на кристаллы [13-15]. Схематично разработанные технологические маршруты разделения приборных пластин сапфира и карбида кремния на кристаллы СВЧ МИС представлены на рис. 1.



Рисунок 1. Блок-схема основных операций разработанного технологического маршрута разделения приборных пластин сапфира и карбида кремния на СВЧ МИС

Для оценки показателей надежности СВЧ МИС в технологическом маршруте были также разработаны мероприятия межоперационного контроля, включающие:

- контроль формы поверхности;
- контроль внешнего вида;
- контроль СВЧ-характеристик МИС.

Контроль формы поверхности включает в себя:

- диагностику толщины нанесения полимерного защитного покрытия для защиты СВЧ МИС в течение операций шлифования, полирования и резки;
- измерение величин, характеризующих геометрическое совершенство формы приборных пластин в течение операций шлифования и полирования;

- измерение шероховатости поверхности обработанной обратной стороны приборных пластин.

Контроль формы поверхности в части диагностики толщины нанесения полимерного защитного покрытия для защиты СВЧ МИС применяется для измерения толщины и плоскостности нанесенного полимерного защитного покрытия. От нанесения необходимой толщины полимерного защитного покрытия зависит надежность защиты СВЧ МИС, а отсутствие плоскостности нанесенного покрытия вносит погрешность при дальнейших операциях шлифования и полирования. Измерение параметров достигается применением растрового электронного микроскопа и контактного измерителя толщины CG-10 компании Logitech Ltd (Великобритания).

Контроль формы поверхности в части измерения величин, характеризующих геометрическое совершенство формы приборных пластин, применяется для измерения разброса по толщине приборной пластины в течение операций шлифования и полирования. Указанный параметр дает оценку равномерности приборной пластины по всей площади, что является важным условием для операции резки, так как оборудование для разделения приборной пластины на кристаллы настраивается в том числе с учетом толщины разрезаемой пластины. Существенные отклонения от равномерности могут привести в результате к неконтролируемому резу и, как следствие, к браку кристаллов. Для измерения параметров применяется контактный измеритель толщины CG-10 компании Logitech Ltd (Великобритания). Измерения толщины приборной пластины производятся в пяти точках, которые расположены на линиях, параллельных и перпендикулярных базовому срезу (рис. 2).

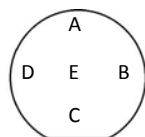


Рисунок 2. Расположение контрольных точек измерения толщины

Контроль формы поверхности в части измерения шероховатости поверхности обработанной обратной стороны приборных пластин, применяется для измерения качества обработанной поверхности приборной пластины после операции полирования. Высококачественная полированная поверхность обратной стороны приборной пластины делает сапфир и карбид кремния прозрачными, что позволяет производить резку на кристаллы с обратной стороны. Это в результате повышает защищенность СВЧ МИС в течение резки. Кроме того, при резке, например, методом лазерного управляемого термораскалывания, требования к качеству поверхности определяют вероятность отклонения трещины вследствие наличия дефектов на поверхности пластины. Для измерения параметров применяется зондовый профилометр DektakXT компании Bruker (США), который имеет воспроизводимость менее 5 Å.

Контроль внешнего вида осуществляется после разделения приборной пластины на кристаллы на этапе отбраковки кристаллов по критерию

несоответствия геометрическим размерам кристаллов СВЧ МИС, заданным топологией, и проводится визуально с использованием инструментального и инспекционного микроскопов.

Критерии брака кристаллов после операции резки следующие:

- сколы, доходящие до контактных площадок;
- трещины на краю кристалла, направленные к металлизации или активной области микросхемы;
- трещины в активной области микросхемы или под контактной площадкой и металлизацией;
- превышение размера кристалла более чем на 200 мкм (хотя бы с одной стороны) по чертежу в конструкторской документации.

В статистику брака после операции резки не включается брак СВЧ МИС, возникший в ходе изготовления приборной пластины до технологического маршрута резки.

Для оценки степени влияния метода резки на СВЧ-характеристики МИС проводились измерения S-параметров образцов до и после разделения пластины на кристаллы (рис. 3).

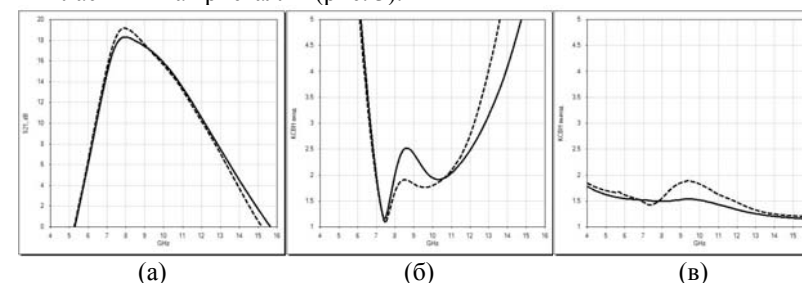


Рисунок 3. МИС СВЧ усилителя на карбиде кремния. Графики частотных характеристик коэффициента усиления (а), коэффициента стоячей волны по входу (б) и по выходу (в) до резки (сплошной) и после ее (пунктирный)

В соответствии с приведенными операциями контроля разработанный технологический маршрут разделения приборных пластин сапфира и карбида кремния на СВЧ МИС приобретает следующий вид, показанный на рис. 4.

В результате выход годных кристаллов после резки по приведенным технологическим маршрутам составил более 90% для разделения приборных пластин сапфира методом лазерного управляемого термораскалывания и более 95% для разделения приборных пластин карбида кремния методом дисковой резки. Исследование СВЧ-характеристик МИС до резки и после нее показали, что деградации параметров МИС не происходит.

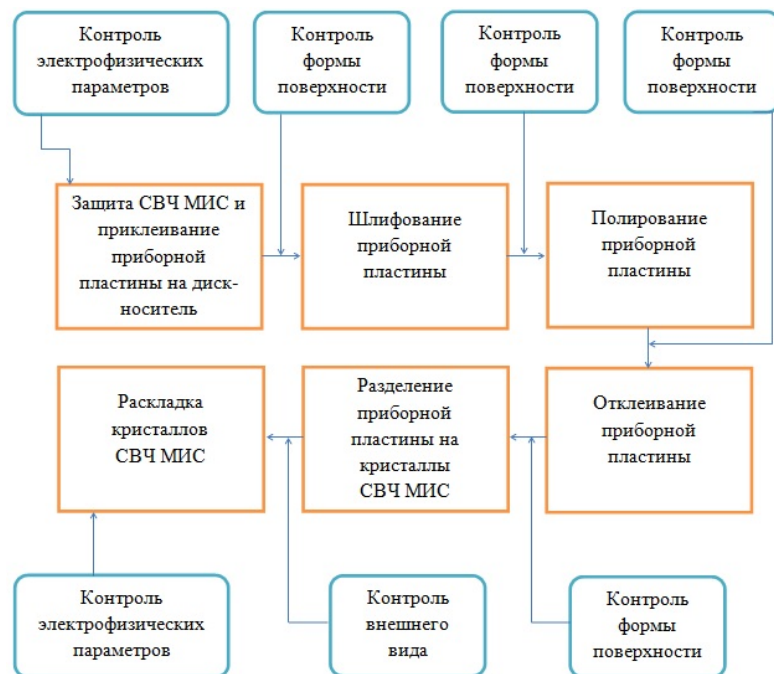


Рисунок 4. Блок-схема основных операций разработанного технологического маршрута разделения приборных пластин сапфира и карбида кремния на СВЧ МИС и межоперационный контроль

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0124, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60715X0124).

#### Литература

1. Design considerations for monolithic microwave circuits / R. A. Pucel // IEEE transactions on microwave theory and techniques.– 1981.– vol. MTT-29.– №6.– P. 513 – 534.
2. Аналоговые полупроводниковые интегральные схемы СВЧ / В.Н. Данилин, А.И. Кушниренко, Г.В. Петров // Радио и связь. – М., 1985. – С. 192.
3. Федоров Ю.В., Михайлович С.В. «Перспективы замены арсенидных МИС на нитридные» // Нано- и микросистемная техника том 18, №4, 2016 г. с. 217-226
4. Галиев Р.Р., Гнатюк Д.Л., Зуев А.В., Крапухин Д.В., Майтама М.В., Матвеев О.С., Михайлович С.В., Федоров Ю.В., Щербакова М.Ю. «Нитридные технологии для освоения миллиметрового диапазона длин волн» // Нано- и микросистемная техника №2, 2015 г. с. 21-29

5. Kazukiyo Joshin, Toshihide Kikkawa, Satoshi Masuda, Keiji Watanabe "Outlook for GaN HEMT Technology" // Fujitsu Sci. Tech. J. vol. 50, No. 1, pp. 138-143, 2014
6. Burns C., LeFevre M., Mellor M., Runton D. "Advancements in GaN technology" // European Microwave Conf., 2012.
7. Радьков А.В. «Карбид кремния – перспективный материал силовой электроники: свойства и характеристики» // Молодой ученый. — 2016. — №7. — С. 149-152.
8. Комов А.Н. "Перспективные полупроводниковые материалы для развития СВЧ и нанoeлектроники" // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия, №3 (114), 2014 г., с. 121-127
9. Polyakov A.Y., Lee I.H. Deep traps in GaN-based structures as affecting the performance of GaN devices // Materials Science and Engineering R, 2015, vol. 94, pp. 1-56
10. Иванов В.И. "Методы резки кремниевых приборных пластин на чипы в производстве органических микродисплеев" // Интернет-журнал Науковедение №4 2014 г.
11. Парфенов В.А. "Лазерная микрообработка материалов" уч. пос. Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ" 2011, 59 с.
12. Alissa M. Fitzgerald, Brent M. Huigens "How to dice fragile MEMS devices" // Chip Scale Review nov/dec 2011 pp. 34-35
13. Трофимов А.А. "Оптимизация толщины подложки приборных пластин сапфира и карбида кремния" // Нано- и микросистемная техника, 2017, № 4, с. 219-226
14. Гамкрелидзе С.А., Кондратенко В.С., Стыран В.В., Трофимов А.А., Щаврук Н.В. «Влияние методов резки приборных пластин сапфира и карбида кремния на технико-эксплуатационные параметры монолитных интегральных схем» // Приборы 2017 г., № 1, с. 43-50
15. Гамкрелидзе С.А., Кондратенко В.С., Стыран В.В., Трофимов А.А., Щаврук Н.В. «Изучение влияния разработанных базовых технологических маршрутов резки приборных пластин сапфира и карбида кремния на выход годных нитридных СВЧ МИС» // Успехи прикладной физики. 2017 г., № 1, с. 80-85

#### INFLUENCE OF SUBSTRATE MATERIAL ON SPLITTING OF WAFER WITH GAN-BASED MMIC

Ivanova N.E., Trofimov A.A., Shchavruk N.V.

Institute of Ultrahigh Frequency Semiconductor Electronics  
Russian Academy of Sciences Moscow

*The article is dedicated to quality control between operations of process flow. Silicon carbide (SiC) and sapphire substrates with GaN-based MMIC splitting onto crystals by applying bonding, lapping, polishing, debonding and direct dicing with saw or laser. Necessary make sure of good quality at every step.*



## ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА

## КОМПОЗИТА МЕТАЛЛ - ДИЭЛЕКТРИК

Соцков В.А., Забавин А.Н., Молоканов Г.О.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик  
sozkov\_va@rambler.ru

Рассмотрена диаграмма Коула - Коула, основанная на экспериментальных данных для композита церезин - цинк. Показано наличие значительного расхождения с теорией Дебая. Определен порог перколяции системы. Рассмотрен диэлектрический отклик до и после порога перколяции. Предложена гипотетическая модель исчезновения релаксационных процессов после порога перколяции.

Композиты металл - диэлектрик по своим электрофизическим свойствам имеют ряд свойств, которые мало исследованы и имеют ряд существенных расхождений с теоретическими представлениями [1-3]. К таким моментам относятся диэлектрическая проницаемость в области низких частот, поведение в области перколяционного перехода и т.д.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение вида диаграммы Коула - Коула для композита металл - диэлектрик.

Для рассмотрения данного вопроса рассмотрена зависимость мнимой части  $\varepsilon''$  от действительной части  $\varepsilon'$  диэлектрической проницаемости для композита церезин - цинк. Фундаментальная теория диэлектрической релаксации, предложенная впервые Дебаем, исходит из макроскопического рассмотрения частотной зависимости и опирается на две основные предпосылки: экспоненциальный характер установления равновесия и применимость принципа суперпозиции [4].

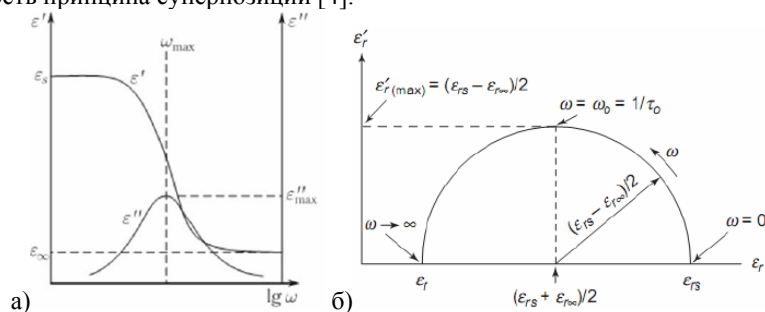


Рис. 1. а - кривые диэлектрической дисперсии Дебая; б- графическая зависимость уравнения Коула-Коула в виде полуокружности

Аналитически диаграмма Коула-Коула может быть представлена уравнением (1)

$$\left( \varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left( \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \right)^2 \quad (1)$$

Вид зависимости  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  может служить тестом адекватности модели Дебая реальной системе. Установление идентичности теоретических представлений и эксперимента позволило бы продвинуться в понимании вышеперечисленных проблем. Композит изготавливался из церезина 75 и порошка цинка таблица, полученный расплав разливался в формы [5].

Таблица

| № | Размер частиц цинка, мкм | Доля фракции частиц цинка, |
|---|--------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,5-1,5                  | 0,2                        |
| 2 | 1,5-2                    | 0,7                        |
| 3 | 2-3                      | 0,1                        |

Электродными служили медные пластины 20·20 мм, расположенные на расстоянии 2-3 мм. Измерения производились на Е7-20 и тераомметре Е6-3. На рис. 3 изображена зависимость логарифма удельного сопротивления композита от объемной концентрации цинка в композите  $\lg \rho = f(x)$ . Здесь и далее  $x$  - объемная концентрация цинка в композите. Участок неустойчивости характеристики  $x = (0,1-0,15)$ . Порог перколяции  $x \approx 0,13$ . Наиболее интересны были бы исследования до и после порога перколяции, поскольку позволяют наиболее отчетливо проанализировать взаимосвязь диэлектрического отклика и проводимости системы.

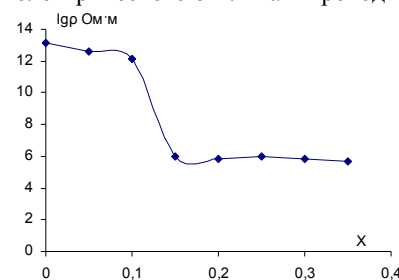


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного сопротивления композита от объемной концентрации цинка



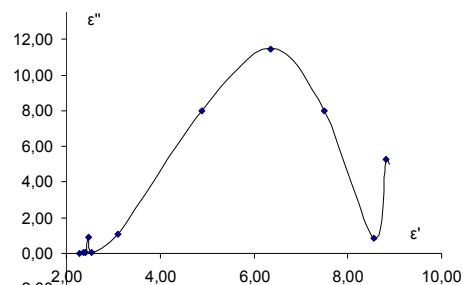


Рис. 3. Зависимость  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  для церезина

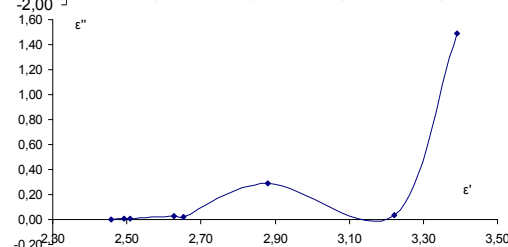


Рис. 4. Зависимость  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  для композита 0,05 цинка

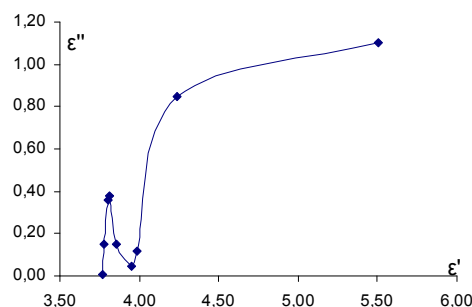


Рис. 5. Зависимость  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  для композита 0,1 цинка

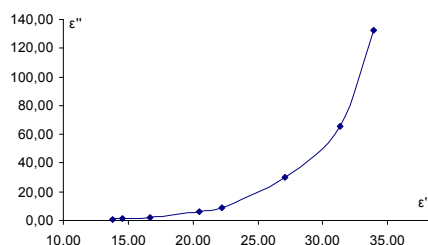


Рис. 6. Зависимость  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  для композита 0,15 цинка

Как видно из рис. 2-6 диаграмма Коула - Коула может иметь два вида: для чистого церезина и композита церезин-цинк от 0 до 0,1 концентрации цинка в композите (рис. 3-5) - это существование одного или нескольких максимумов с последующим участком возрастания и при концентрации цинка в композите 0,15 и более - монотонно возрастающая кривая (рис. 6). Все полученные экспериментальные кривые рис. 2-6 не соответст-

вуют теоретическим кривым Коула - Коула рис. 1.б и следовательно теории Дебая. Можно предположить, что с ростом концентрации цинка в композите исчезает ряд релаксационных процессов в левой части графиков рис. 3-5. Этот процесс связан с образованием перколяционных цепей и образованием устойчивых связей между частицами проводника т.к. максимумы на кривых исчезают при  $x > 0,15$ . С возрастанием концентрации выше 0,15 общий характер  $\varepsilon''=f(\varepsilon')$  сохраняется при значительном возрастании величин  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ .

### Литература

1. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИИЛ, 1960. 440 С.
2. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983. 128 с.
3. Турик А.В., Чернобабов А.И., Радченко Г.С., Турик С.А. ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 12. С. 2139-2142.
4. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 376 с. - ISBN 978-5-9221-0893-5.
5. Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.

### FEATURES OF THE DIELECTRIC RESPONSE OF A METAL - DIELECTRIC COMPOSITE

Sotkov VA, Zabavin AN, Molokanov G.O.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*The Cole-Cole diagram, based on the experimental data for the cerisin - zinc composite, is considered. A significant discrepancy with the Debye theory is shown. The percolation threshold of the system is determined. The dielectric response before and after the percolation threshold is considered. A hypothetical model is proposed for the disappearance of relaxation processes after the percolation threshold.*

БЕССВИНЦОВЫЕ ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА ДЛЯ  
ПАЙКИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ, КЕРАМИКЕлекоева К.М.<sup>1</sup>, Касумов Ю.Н.<sup>1</sup>, Лесев В.Н.<sup>2</sup>, Манукянц А.Р.<sup>1</sup>, Созаев В.А.<sup>1</sup><sup>1</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе приводятся данные по поверхностным свойствам расплавов на основе олова. Показано, что при пайке сплавов Al 4 ат.%Li наилучший эффект смачивания достигается с помощью эвтектики системы олово-алюминий. Показано, что при фотонном отжиге пленок олова на кремнии в течение 3-4 секунд обеспечивается улучшение их смачивания расплавами на основе олова. Отмечается перспективность использования композиционных припоев на основе меди и никеля, пропитанных расплавами олова с малыми добавками щелочных и щелочноземельных элементов.*

Для целенаправленного конструирования бессвинцовых припоев и систем металлизации с заранее заданными свойствами необходимы надежные данные по капиллярным свойствам подобных сплавов. Изучение поверхностных свойств сплавов Sn-Bi и Sn-Sb представляет интерес также и в связи с тем, что эти сплавы перспективны в качестве анодных материалов литий - ионных батарей [1].

Припои на основе системы Sn-Zn широко используют при пайке узлов ноутбуков [2]. Подобные исследования, по припоям на основе Sn-Ag, проводились в работах [3-6]. Однако, поверхностные свойства (поверхностное натяжение (ПН), углы смачивания, кинетика растекания), а также и закономерности образования интерметаллидов с использованием подобных припоев изучены пока недостаточно.

Особое внимание уделяется припоям эвтектики или околоэвтектического состава системы Sn-Ag: Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi, Sn-Ag-Sb, Sn-Cu, Sn-Ag-Cu-Ni; а также системы Sn-Bi: Sn-Bi-Cu. Малыми добавками, например Cu и Bi, добиваются понижения ПН, уменьшения скорости образования интерметаллидов Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> при пайке меди (рекомендуемый припой Sn-3.5Ag-0.5Cu) [7], интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> при пайке Ni и системы металлизации Ni/Au [4], добавки Bi, Sb, Ni улучшают механические свойства, текучесть, регулируют температуру припоя и КТР паяного соединения. Припои на основе эвтектики Sn-3.5 масс.% Ag (температура плавления T<sub>пл</sub> ~ 221°C) с добавками P3M обеспечивают высокую прочность на сдвиг при пайке полупроводников: Si (>11 МПа), GaAs (>8 МПа), GaN (>14 МПа), алмаза (>14.5 МПа), SiC (>7.8 МПа), диэлектриков: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (>12 МПа), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>5.6 МПа), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>11.5 МПа), SiO<sub>2</sub> (>7 МПа) [8], которые используются во многих оптических и электронных приборах.

Высокая адгезия при пайке сапфира достигается расплавом Sn-0.5 мас.% Al [9]. Расплавы на основе системы Sn-Al хорошо смачивают нитрид алюминия [10].

Поверхностное натяжение (ПН) сплавов на основе олова изучалось во многих работах и до 1980 г. эти данные обобщены в справочнике [11].

Исследование ПН сплавов на основе Sn в последние годы проводились в следующих работах: сплавы на основе системы Sn-Ag [12-14], сплавы системы Sn-Sb [15], сплавы Sn-Ni [16], Sn-Si [17], Sn-Al [18,19], Sn-Tl [20] и т.д.

Теоретические вычисления ПН двойных и тройных сплавов на основе олова проводят как правило на основе уравнения Батлера-Жуховицкого [21, 22]. Анализ теоретических и экспериментальных работ по ПН на основе Sn, показывает, что в них не учитываются наличие в сплавах микро и наночастиц. Вместе с тем именно микро- и наноструктурированные расплавы могут оказаться наилучшими припоями. Широко применение эти припои могут найти при пайке алюминия и его сплавов.

Алюминий и его сплавы находят все большее применение в электронной технике, в частности, алюминий используется в качестве оснований, к которым припаиваются керамические подложки интегральных схем (ИС) [23, 24].

В известных способах пайки ИС обычно используются флюсы, пары которых выводят из строя активные элементы ИС. В связи с этим представляет интерес разработка припоев для бесфлюсового лужения и пайки ИС с алюминиевыми подложками. Эти припои должны иметь достаточно высокую температуру плавления, такую, чтобы нагревание ИС во время ее работы не привело к расплавлению припоя. В тоже время существуют ограничения сверху по температуре (не выше 300-350 С), так как в противном случае при пайке выше этой температуры могут быть нарушены диффузионные зоны активных элементов ИС.

Желательно, также, чтобы припой был коррозионно-стойким, устойчивым к термоциклам, хорошо смачивал алюминий и металлизированную керамику и обеспечивал достаточно высокую прочность паяного соединения.

Всем этим условиям одновременно не удовлетворяет пока ни один припой. Известные припои, используемые для бесфлюсовой пайки и лужения алюминия [25-30] содержат компоненты, либо ухудшающие механические свойства припоя и алюминиевого изделия, либо содержащие дорогостоящие металлы (серебро, золото), либо содержащие легкоиспаряющиеся металлы, обладающие токсичными свойствами (свинец, кадмий). Эти припои также имеют недостаточную стойкость к окислению.

Большой интерес для бесфлюсовой пайки алюминия представляют припои, содержащие в своем составе олово и алюминий. В работе [31] был предложен припой (мас. %): Al 0-17.2, Cu 0-4.6, Zn 12.0-41.6, (Fe, Pb, Cd, Na, Si, Ca, Mg)<2.1, Sn - остальное. Припой интересен тем, что охватывает по составу и перитектику системы Sn-Zn-Al. На использовании твердо-

жидкого перитектического состояния в работе [32] нами были предложены режимы и способы лужения и пайки алюминия.

Использование твердо-жидкого состояния сплавов впервые подробно описанного в работе Бочвара А.А., Новикова И.И. [33], может оказаться перспективным при разработке припоев и способов пайки алюминия и его сплавов. Высокая прочность паяного соединения может обеспечиваться за счет механизма создания дисперсной среды на межфазной границе припой-алюминий.

В случае эвтектик и перитектик, частицы твердой фазы малых размеров, содержащихся в них, взаимодействуя с поверхностью алюминия, осаждаются на ней, образуя дисперсную среду, которая за счет размерных эффектов растворения [34] и капиллярных сил способствует усилению растворения окисной пленки и ускорению массопереноса между жидкой и твердой фазами.

В работе [43] нами предпринята попытка изучения политерм углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом Sn-Al алюминиевых сплавов  $Al + 4 \text{ ат.}\% Li$  (рис. 1), которые широко используются в авиапромышленности. Из рис. 1 видно, что при температуре 810 – 820 К наблюдается порог смачивания подложек расплавом чистого олова (кривые 1 и 2, опыт повторен дважды). При расплавлении капли происходит интенсивное взаимодействие с подложкой (реактивное смачивание) с образованием кратеров. После этих температур олово полностью растекается по подложке,  $\theta \rightarrow 0$ .

При смачивании эвтектическим расплавом Sn-Al углы смачивания снижаются (кривая 3 на рис.1) и порог смачивания наблюдается при более низкой температуре:  $T = 765 \text{ К}$ . Далее снова  $\theta \rightarrow 0$ .

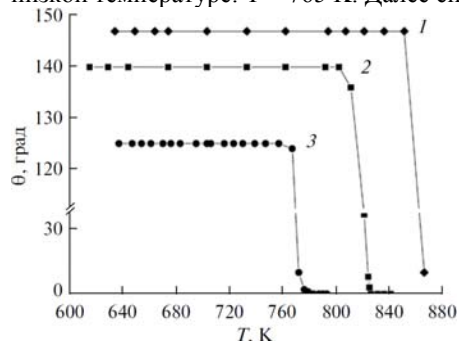


Рис. 1. Температурная зависимость углов смачивания оловом чистого алюминия (1) и алюминиевого сплава  $Al + 4 \text{ ат.}\% Li$  (2); 3 – смачивание подложки из сплава  $Al + 4 \text{ ат.}\% Li$  расплавом (Sn-Al)эвт

Подобную жидко-твердую дисперсную среду можно создать искусственно путем ведения в припой системы Sn-Al порошков тугоплавких металлов, например Ni, размером 20-100 мкм, которые бы смачивались расплавами системы Sn-Al. Один из таких припоев предложен нами в [35].

Припои по сравнению с известными обеспечивают более высокие прочностные свойства паяных соединений, но имеют низкую текучесть. Для решения данной проблемы необходимы надежные данные по поверх-

ностным свойствам припоев в области малых концентраций Al. ПН системы Sn-Al впервые изучалось в работе [18]. Однако в области малых концентраций Al в Sn (охватывающей эвтектику системы) ПН изучено не достаточно. Добавки микро- и нанопорошков в расплавы на основе Sn благодаря размерным эффектам физико-химических свойств приводят к интенсификации массопереноса на межфазной границе твердое тело – расплав, усилению эффектов смачивания, растворимости и т.д.

Актуальной проблемой является разработка припоев и систем металлизации пьезокерамики ЦТС [19].

Наибольшее применение при металлизации керамик нашло серебрение, основанное на вжигании покрытия толщиной 0.02-0.03 мм в пьезоке-рамику. Однако такое покрытие недостаточно устойчиво к термоциклическим нагрузкам, а также при высоких температурах вжигания теряются функциональные свойства керамики.

Поэтому ведется поиск других систем металлизации и припоев для пайки пьезокерамики ЦТС с более низкой температурой. В этом отношении могут быть интересны припои на основе систем Sn-Ag-Cu-Me (Me: Co, Ni, Zn, Zr, Ti) [36]. Но необходимы дополнительные исследования, и в первую очередь капиллярных свойств (политерм, изотерм ПН, углов смачивания).

В настоящее время для улучшения смачивания припоями подложек предпринимается попытки изменять морфологию поверхности подложек [37].

В работе [37] показано, что предварительная обработка пленок фотонным отжигом (ультрафиолетовое излучение) в атмосфере аргона улучшает смачивание. При растекании расплавов олово-стронций по поверхности алюминиевых пленок на кремнии, предварительно обработанных фотонным отжигом в течение 4 сек, обнаружены пороги смачивания при температурах  $> 850 \text{ К}$ . Расплавы олово-барий и чистое олово смачивают пленки алюминия на кремнии только частично [45].

Используя данные по политермам угла смачивания, можно вычислить энергию адгезии,  $W_a$ , расплава к кремнию по формуле Дюпре [1-6, 37-42]. Так, например, при  $T = 550 \text{ К}$  оценки показывают, что энергия адгезии чистого олова к кремнию составляет  $W_a = 70.3 \text{ мДж/м}^2$ , что согласуется с теоретическими расчетами [45-47].

На рис. 2 представлены результаты экспериментов по исследованию смачивания пленок алюминия на кремнии видно, что чистое олово не смачивает подложку ни в одном из изученных случаев. С увеличением температуры углы смачивания уменьшаются. В опытах с неотожженной пленкой алюминия наблюдались самые большие углы смачивания, что, очевидно, связано с большой разупорядоченностью структуры поверхности, большей шероховатостью. Наименьшие углы смачивания были обнаружены на подложках, на которых пленки алюминия подвергались фотонному отжигу в течение трех секунд.

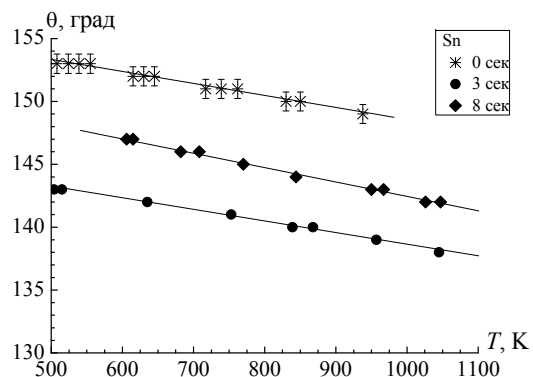


Рис. 2. Политермы угла смачивания пленок алюминия на кремнии чистым оловом в зависимости от продолжительности фотонного отжига

Связь краевого угла на шероховатой поверхности  $\theta_{eff}$  с краевым углом на гладкой поверхности дает уравнение Венцеля – Дерягина. Если коэффициент шероховатости  $k > 1$ ,  $|\cos(\theta_{eff})| > |\cos(\theta)|$ . Таким образом, шероховатость поверхности улучшает смачивание:  $\theta_{eff} < \theta$  при  $\theta < \pi/2$  и ухудшает его при  $\theta > \pi/2$ . В нашем случае  $\theta > \pi/2$ , поэтому уменьшение шероховатости поверхности под действием фотонного отжига должно улучшать смачивание, что и наблюдается в опытах [48].

Полученные результаты можно объяснить тем, что при времени отжига 4 с на поверхности образцов происходит упорядочение структуры, пленка алюминия становится более гладкой [49]. А при высоких температурах на пленках алюминия разрушаются оксиды, что подтверждается резким падением углов смачивания. В случае расплава Sn-0.106 ат. % Sr это происходит при температурах выше 850 K, а в случае расплава Sn-1.928 ат. % Sr при  $T > 865$  K.

На рис. 3 показаны политермы углов смачивания поверхностей подложек расплавами олово-стронций. Незначительное смачивание пленок алюминия на кремнии расплавами Sn – 0,106 ат. % Sr и Sn – 1,928 ат. % Sr было обнаружено при временах отжига  $\tau = 0, 2, 6$  и  $8$   $\tau = 2$  и  $6$  с, соответственно. При продолжительности фотонного отжига пленок алюминия на кремнии 4 с углы смачивания наименьшие, более того, при температурах  $T > 850$  K в случае Sn – 0,106 ат. % Sr и  $T > 856$  K в случае Sn – 1,928 ат. % Sr происходит резкое падение угла смачивания (до  $24^\circ$  и  $20^\circ$  соответственно (показано стрелочками на рис. 3 А и 3 Б) [50].

Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии расплавами олово-барий свидетельствуют о частичном взаимодействии между подложкой и расплавом (рис. 4).

Наименьшие углы смачивания обнаружены при продолжительности отжига 3 с. Вероятнее всего, при этом времени фотонного отжига структура поверхности подложек упорядочивается, и пленка алюминия на кремнии становится более гладкой.

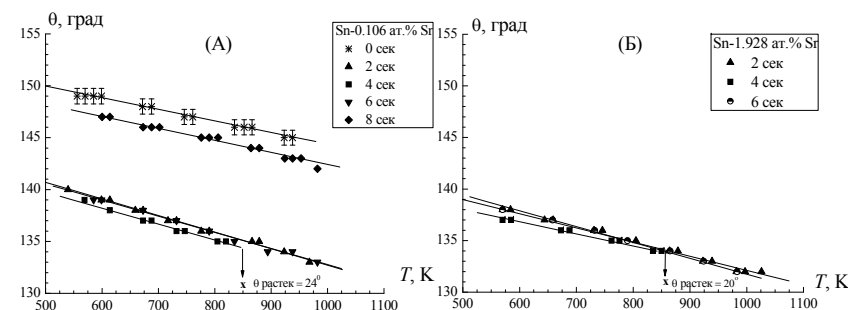


Рис. 3. Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии расплавами олово-стронций в зависимости от продолжительности фотонного отжига подложек

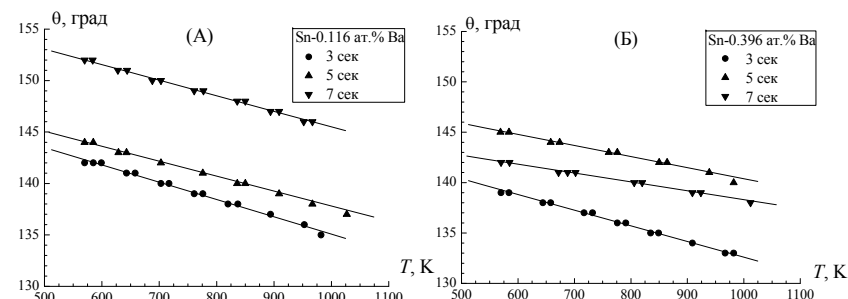


Рис. 4. Политермы углов смачивания пленок Al на Si расплавами Sn–Ba в зависимости от продолжительности фотонного отжига подложек

Сравнение рис. 4 А и 4 Б свидетельствует о том, что увеличение концентрации бария немного снижает угол смачивания.

Таким образом, установлено, что фотонный отжиг пленок алюминия на кремнии приводит к снижению угла смачивания их чистым оловом и расплавами Sn-Ba и Sn-Sr. Максимальное снижение углов смачивания достигается при временах отжига, соответствующих минимуму поверхностного сопротивления пленок, т.е. 3...4 с.

Интересно отметить, что при растекании капли по подложке с алюминиевой пленкой на кремнии возникают дендритные структуры [50], свидетельствующие, по-видимому, об образовании сложной эвтектики в системе олово-стронций-алюминий-кремний.

Микро и нанопорошки могут использоваться при изготовлении пористых лент, которые пропитывая расплавами на основе олова можно создавать новые бессвинцовые композиционные припои [44].

Тонкие ультрадисперсные металлические пластины, пропитанные припоями, используются в качестве прокладок при дисперсионной (композиционной) сварке и пайке металлов с металлами, полупроводниками и керамикой [51-59].

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.

Следует отметить также, что в литературе отсутствуют данные по смачиванию пористого никеля и меди расплавами, содержащими добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Наличие подобных добавок открывает путь к созданию новых композиционных катодов.

Нами изучены политермы углов смачивания пористого никеля (пористостью 30%) и меди расплавами Sn-Ba и In-Na.

Установлено, что пористый никель смачивается расплавами Sn-0.152 ат. % Ba и Sn-0.396 ат. % Ba при температурах выше 475°C, в то время как медь смачивается Sn-0.061 ат. % Ba и Sn-0.396 ат. % Ba расплавами уже при 275°C.

Дополнительные пороги смачивания никеля и меди расплавами In-0.3 ат. % Na и In-0.5 ат. % Na обнаруживаются при 250°C и 225°C соответственно. Исследования морфологии образцов после кристаллизации показали наличие различных структур малых размеров, включая интерметаллические образования.

Во всех случаях в начальный момент расплавы не смачивают подложки, что объясняется, в первую очередь, высокой окисляемостью расплавов In-Na, Sn-Ba, оксидные пленки которых с повышением температуры разрушаются. Но, возможно, могло повлиять и то, что наличие газа в порах и высокая степень шероховатости подложек привели к режиму частичного смачивания Касси-Бакстера [38]. С ростом температуры и разрушением оксидных пленок расплавы вступают в более тесный контакт с шероховатой поверхностью и реализуется механизм Венцеля [38]. По мере пропитки пористой подложки расплавами реализуется смачивание гетерофазной подложки и угол смачивания принимает вид [40]:  $\cos\theta_n = (1-P)\cos\theta + P$ , где  $P$  - пористость,  $\theta$  - угол смачивания по формуле Дюпре [40]. Однако указанная формула справедлива в отсутствии химического взаимодействия расплавов с капиллярно-пористой подложкой.

При образовании интерметаллидов теоретическое описание смачивания пористых и гетерофазных систем пока отсутствует.

#### Литература

1. Trifonova A., Wachtler M., Witnter M., Besenhard J.O. Sn-Sb and Sn-Bi Alloys as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Ionics*, 2002, V.2, P
2. Katsnaki Suganuma, Kuen-Soo Kim. Sn-Zn Low Temperature Solder // *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 2007, V.18, P.121-127.

3. Cheng-An Chang, Sinn-Wen Chen, Chen-Nan Chiu, and Yu-Chih Huang Primary Solidification Phases of the Sn-Rich Sn-Ag-Cu-Ni Quaternary System // *Journal of Electronic Materials*, 2005, Vol. 34, No. 8, P. 1135-1142.
4. Iver E. Anderson Development of Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-X Alloys for Pb-free Electronic Solder Applications // *J Mater Sci: Mater Electron* 2007 18:55-76.
5. Bo Li, Yaowu Shi, Yongping Lei, Fu Guo, Zhidong Xia, and Bin Zongl Effect of Rare Earth Element Addition on the Microstructure of Sn-Ag-Cu Solder Joint // *Journal of Electronic Materials*, 2005, Vol. 34, No. 3, P. 217-224.
6. Jenn-Ming Song, Chi-Feng Huang, and Hsin-Yi Chuangl Microstructural Characteristics and Vibration Fracture Properties. of Sn-Ag-Cu-TM (TM 5 Co, Ni, and Zn) alloys // *Journal of Electronic Materials*, 2006, Vol. 35, No. 12, P. 2154-2163.
7. Ahmed Sharif, and Y.C. Chan Comparative Study of Interfacial Reactions of Sn-Ag-Cu and Sn-Ag Solders on Cu Pads during Reflow Soldering // *Journal of Electronic Materials*, 2005, Vol. 34, No. 1, P. 46-52.
8. S.K. Kang, W.K. Choi, M.J. Yim, and D.Y. Shih Studies of the Mechanical and Electrical Properties of Lead-Free Solder Joints // *Journal of Electronic Materials*, Special Issue Paper, 2002 Vol. 31, No. 11. P. 1292-1303.
9. Li J.G., Chatain D., Coudurier L., Eustathopoulos N. Wettability of Sapphire by Sn-Al Alloys // *J. of Aterials Science Letters*, 1988, V.7, P.961-963.
10. Naidich Yu.V., Taranets N.Yu. Wettability of Aluminium Nitride By Tin-Aluminium Melts // *J. of Mater. Sci.* 1998. V.33, P.3993-3997.
11. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов М.: Металлургия, 1981, 208с.
12. Mozer Z., Gasior W., and Pstrus J. Surface Tension of Liquid Ag-Sn Alloys: Experiment Versus Modeling // *J. Phase Equilib.*, 2001, Vol. 22(3), P. 254-258.
13. Mozer Z., Gasior W., and Debski A. Database on Pb-free Soldering Materials, Surface Tension and Density, Experiment vs modeling // *Data Sci. J.*, 2005, Vol. 4, P. 195-208.
14. Liu X.J., Inohana Y, Ohnuma I., Kainuma R. Ishida K., Mozer Z., Gasior W., and Pstrus J. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of The Phase Equilibria and Surface Tension of Ag-Sn-In System // *J. Electron. Mater.*, 2002, Vol. 31, P. 1139-1151.
15. Gasior W., Moser Z., Pstrus J. Surface Tension, Density, and Molar Volume of Liquid Sb-Sn Alloys: Experiment Versus Modeling // *J. of Phase Equilibria*, 2003, V.24, № 6, P.504-510.
16. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Ni-Sn // *Металлы.*- 1994.- № 1.- С.29-32.
17. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Si-Sn // *ЖТФ.*- 1994.- Т.68, № 4.- С.752-754.

18. Ниженко В.И., Смирнов Д.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Al-Sn // Расплавы, 1996, № 1, С. 3-8.
19. Ахкубеков А.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Исследование паянных соединений керамических плат с алюминиевыми основаниями // Тр. Международной научно-практ. конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» (Пьезотехника-99). - Ростов-на-Дону. - 1999.- Т.1.- С.20-25.
20. Арсамиков У.В., Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.С. Поверхностное натяжение и плотность расплавов олово-таллий // Адгезия расплавов и пайка материалов.- 1990.- № 23.- С. 10-13.
21. Ohnuma I., Ishida K., Mozer Z., Gasior W., Bukat K., Pasturz J., Kiesel R., and Sitek J. Pb-free solders: Part II // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2006, V. 27, No. 3., P. 245-254.
22. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит., 2007, 278 с.
23. Метелкин И. И., Скальская В. П., Чепюк Л. И., Череди́на Л. Ф. Исследование спаев керамических плат с металлическими основаниями. //Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. -1985. -Вып. 6. - С. 367.
24. Цыкин А. В., Отмахова Н. Г., Калининкова В. Б. Исследование термостойкости паяных соединений поликоровой платы с основанием из алюминиевого сплава. //Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. -1984. -Вып. 7. -С. 367.
25. Смирнов Г. Н. Прогрессивные способы пайки алюминия. М.: Металлургия. -1981. -240 с.
26. Никитинский А. М. Пайка алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение. -1983. -190 с.
27. Тимофеев Г. И., Греков С. Г. Припой для пайки алюминия и его сплавов. А. С. СССР. -N1299029. -кл. В23 К 35/26 от 27. 05. 85.
28. Bremat S. A. Alliage et son application a la brasure de l'alum. (сплав и его применение для пайки алюминия). Заявка 2492410, Франция. Заявл. 16.10.80. N8022203, опублик. 23. 04. 82. МКИ C22 18/00, В23К1/19.
29. Никитинский А. М., Греков С. Г., Чернов М. А., Зайцев В. В., Краснопе́вцева М. А. Припой для пайки алюминия и его сплавов. А. С. СССР, N1077158, кл. В23 К 35/26 от 19. 04. 82.
30. Патент США N4106930, кл. В23 К35/12, опублик. 15. 08. 78.
31. Патент Великобритании N907734, кл. В23 К35/26, 1962.
32. Ахкубеков А.А., Мельников СВ., Созаев В.А., Савинцев П.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К. Способ пайки алюминия и его сплавов. А.С. СССР, № 1792023, Кл. В 23Л1/00.
33. Бочвар А. А., Новиков И. И. О твердо-жидком состоянии сплавов разного состава в период их кристаллизации. // Изв АН СССР. -ОТН. - 1952. -N2. -С. 217-224.

34. Морохов И. Д., Чижик С. П., Пушков В. А. и др. Дисперсионные методы соединения материалов. //М.: ЦНИИ “Электроника”. -1977. -142 с.
35. Созаев В.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А. К. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов. Патент СССР, N1274907, В23 К 35/26. опублик. 07.11.92. Бюл. N41.
36. X.J. Liu, M. Kinaka, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn-Au-Ni System // Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 2005, Vol. 34, No. 5, P. 670-679.
37. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Физматлит, 2016, 208с.
38. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику. М.: БИНОМ. лабор. знаки, 2015. 790 с.
39. Зимон А.Д. Адгезия и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
40. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
41. Иващенко Ю.Н., Евдошук Л.В. О вычислении контактного угла по размерам лежащей капли. В кн.: Адгезия расплавов. Киев: Наукова Думка. 1974. С. 84.
42. Лесев В.Н., Созаев В.А. Исследование статки и динамики малых капель. Lambert Academic Publishing (Германия), 2011. 128 с.
43. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежев М.Х., Созаев В.А. Политермы углов смачивания алюминия и алюминий литиевого сплава расплавами на основе олова // Поверхность, 2014, № 4, с.60-63.
44. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х. Политермы углов смачивания расплавами олово-барий и индий-натрий пористого никеля // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Тверь: ТвГУ, 2014, Вып. 6, с. 149-154.
45. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Температурная зависимость углов смачивания кремния расплавами олово-барий // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 8. С. 1150-1152.
46. Варченя С.А., Упит Г.П. Прочностные и энергетические характеристики адгезии конденсаторов металлов к кремнию и кварцу. Препринт института физики АН ЛатвССР: Саласпилс, 1981. 36 с.
47. Козырев Е.Н., Обухова О.Э., Созаев В.А. Адгезия в системе металл-полупроводник. Владикавказ: Изд-во СКГМИ, 2004. 32 с.
48. Понежев М.Х., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Елекоева К.М., Прохоренко А.Д., Созаев В.А. Припой для лужения пленки алюминия на кремнии // Патент РФ на изобретение № 2477206. Опублик. в Бюлл. Изобр. № 7 от 10.03.2013.
49. Понежев М.Х., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Елекоева К.М., Созаев В.А. Способ сглаживания поверхности пленок алюминия на кремнии



вой подложке // Патент РФ на изобретение № 2477204. Оpubл. в Бюлл. Изобр. № 7 от 10.03.2013.

50. Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Прохоренко А.Д., Созаев В.А. Политермы углов смачивания расплавами олово-стронций алюминиевых пленок на кремнии до и после фотонного отжига // Известия РАН. Серия физическая. 2014, Т.78, №4, с. 512-514.
51. Морохов И.Д., Чижик С.П., Пушков В.А., Хоконов Х.Б., Григорьева Л.К. Дисперсионные методы соединения материалов. М.: ЦНИИ «Электроника». 1977. Вып. 3. 142 с.
52. Чижик С.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. К исследованию кинетики физико-химических процессов при пайке через пористые среды // Металлы. 1984. №3. С.181–85.
53. Найдич О.В. Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди. А. с. 219770 СССР // Б.И. 1968. № 19.
54. Гусев О.В., Чистяков О.Д., Яковлев Г.А. Бесфлюсовая композиционная пайка кремния с металлами // Электронная промышленность. 1980. Вып. 5. С. 20-25.
55. Яковлев Г.А. Исследования физико-механических свойств припоев свинец–никелевая губка и паяных ими соединений // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1978. Вып. 8. С. 84-89.
56. Яковлев Г.А., Яковлев В.Г. Применение композиционных припоев Pb–Ni для сборки мощных полупроводниковых приборов // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1979. Вып. 1(127). С.80-88.
57. Гусев О.В., Яковлев Г.А., Чистяков Ю.Д. Физико-химические аспекты, технология и перспективы применения композиционной пайки полупроводников и металлов припоями на основе свинца // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова Думка. 1982. № 9. С.64–77.
58. Ахкубеков А.А., Канчукоев В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., М.Л. Унежев М.Л. Способ композиционной пайки. Патент № 2236331. В23К 1/00. Оpubл. 20.09.2004. БИ № 26.
59. Елекоева, К.М., Касумов Ю.Н., Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Капиллярные свойства бессвинцовых припоев для электроники // Вестник КБГУ. Серия физические науки. 2007. № 11. С. 31-37.

# SOLDERS NOT CONTAINING LEAD ON THE BASE OF STANNUM FOR BRAZING ALUMINIUM, SEMICONDUCTORS AND CERAMICS

K.M. Elekoeva<sup>1)</sup>, Y. N. Kasumov<sup>1)</sup>,  
V.N. Lesev<sup>2)</sup>, A.R. Manukyants<sup>1)</sup>, V.A. Sozaev<sup>1)</sup>

1) – North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

2) – Berbekov Kabardin\_Balkar State University, Nalchik

*In this work the data about the surface properties of melts on a base of stannum are given. It is shown, that the best effect of wetting at brazing alloys Al- 4 at.% Li is attained with the help of an eutecticum of system stannum - aluminium. It is shown, that at photon bakeout of films of stannum on siliciums within 3-4 seconds improvement of their wetting by melts on a base of stannum is provided. Perspectivity of use of composition solders on a base of copper and a nickel imbued by melts of stannum with small additives alkaline and alkaline-earth elements is marked.*

# ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Борукаев Т.М.<sup>1</sup>, Гаев Д.С.<sup>1</sup>, Бойко А.Н.<sup>2</sup>, Шилов В.Ф.<sup>2</sup>,  
Тимошенков С.П.<sup>2</sup>, Казадаева Е.В.<sup>1</sup>, Ибрагим А.С.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

*Получены полимерные композиты на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с содержанием технического углерода (ТУ) от 15 до 30% по массе. Проведены измерения удельного сопротивления композитов в интервале температур от -40 до 100 °С. По данным изотерм удельной электропроводности образцов установлен перколяционный порог проводимости, отвечающий композиту с содержанием ~18% ТУ. Методом электронной микроскопии исследованы морфологические особенности поверхностей изломов, полученных скалывание образцов при температуре жидкого азота.*

Электропроводящие полимерные композиты с положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления являются предметом интенсивного изучения. Столь высокий интерес связан с возможностями создания на их основе различных функциональных материалов и приборных структур с широким спектром свойств. В частности, электропроводящие полимерные композиты находят применение при производстве саморегулирующихся греющих кабелей, предохранителей, электромагнитных экранов, терморезисторов и т.д. [1-5]. Отметим также, что в электропроводящем полимерном композите, в качестве проводящих компонентов, широко применяют дисперсные материалы – технический углерод и графит, что обусловлено их высокой дисперсностью, относительно большим удельным объемным сопротивлением, химической инертностью и достаточно высокой термостойкостью[1]. Несмотря на существенные достижения в области исследования свойств и технологии электропроводящих композитов, многие задачи ориентированные на расширение спектра их свойств остаются проблемными, в том числе и для полимер-углеродных композитов. В известной мере[6], последнее связано с тем, что на величину порога перколяции и характер поведения электрических свойств композита существенно влияет полимерная матрица, содержание наполнителя, размер и форма его частиц, время и способ смешения.

Целью настоящей работы явилось определение перколяционного порога проводимости и исследование микроструктурных особенностей композитов на основе системы полиэтилен-углерод, представляющих интерес для технологии саморегулируемых кабелей[7].

В качестве полимерной матрицы в работе использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 277. Электропроводящим наполнителем служил технический углерод со следующими характеристиками: размер частиц 20– 35 нм; удельная поверхность  $1,14 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; насыпная плотность  $355 \text{ кг/м}^3$ ; удельное электрическое сопротивление  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Композитные материалы получали путем смешения в расплаве полимера и наполнителя в двухшнековом экструдере с диаметром шнека 20 мм при температуре 180 – 200 °С. Время смешения не превышало 10 мин. Содержание ТУ в композитах варьировали в интервале 15 – 30 масс. %.

Исследование морфологии поверхности и структуры композитных материалов проводили с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650. Для снижения эффекта зарядки образцов в процессе электронного сканирования на образцы проводилось напыление золотой пленки толщиной ~ 20 нм. Измерение электропроводности проводилось на тереоометре Е6-13А с помещением образцов в климатическую камеру.

На рис. 1, 2 приведены РЭМ изображения поверхностей образцов и их сколов.

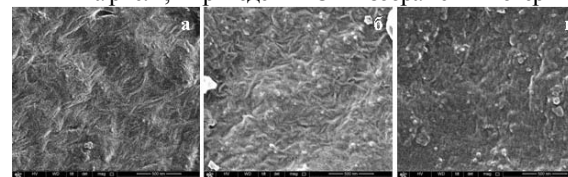


Рисунок 1. РЭМ изображения поверхности композитных образцов: а – 15 % ТУ, б – 25 % ТУ, в – 30 % ТУ

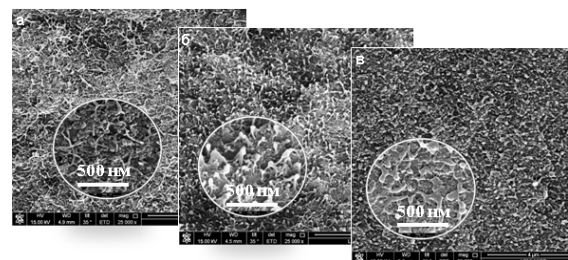


Рисунок 2. РЭМ изображения поверхности скола композитов с различным содержанием наполнителя: а – 15 % ТУ, б – 25 % ТУ, в – 30 % ТУ

Полученные результаты электронно-микроскопических исследований характеризуют различия в структурной организации образцов с различным массовым содержанием наполнителя. В рамках известных представлений о структурообразовании полимер-углеродных композитов[5], данные различия можно связать с процессами агломерации частиц технического углерода. Наиболее выражено углеродные агломераты начинают проявляться на образце с содержанием 25% ТУ. Отметим также, что сравнительный анализ РЭМ изображений (к примеру, см. рис.1,а и рис.2,а) ука-

зывает также на отличия в характере микроструктурирования композита на поверхности и в его объёме.

Исследования температурно-концентрационных зависимостей электропроводности образцов позволили выявить порог перколяции проводимости (см. рис. 3). Согласно перколяционной теории проводимости в композиционных материалах [6], представляющих собой совокупность низкопроводящей фазы полимера (ПВЭП) и высокопроводящей фазы наполнителя (ТУ), по достижении определенной концентрации частиц наполнителя происходит резкий переход системы из диэлектрического в проводящее состояние. Это связано с тем, что при пороговой концентрации ( $\delta^*$ ) частицы наполнителя ТУ образуют сплошной проводящий кластер, который и обеспечивает резкое увеличение электропроводности системы. В нашем случае, порог перколяции проводимости достигается на композите состава ~18%.

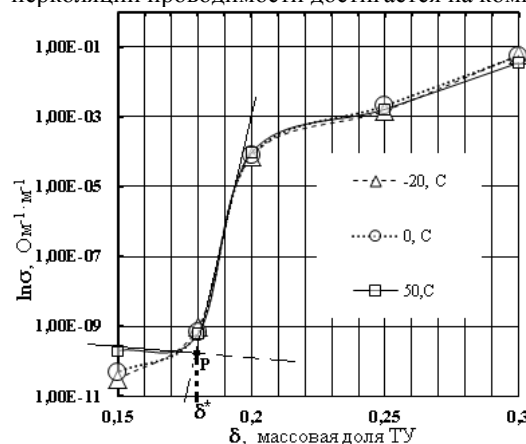


Рисунок 3. Зависимость удельной электропроводности композитных образцов от массовой концентрации наполнителя ТУ

Политермы проводимости композитов характеризуются значительными изменениями электрической проводимости при повышении температуры. Эти изменения наиболее характерны для композитов с содержанием ТУ более 18%. На рис. 4 представлена зависимость удельного сопротивления композита состава 20%ТУ от температуры.

Такой характер политермы проводимости объясняется тепловым расширением полимерной матрицы, что приводит к увеличению расстояния между агрегатами ТУ и разрыву проводящих кластеров на их основе.

Для поверхностей сколов была рассчитана фрактальная размерность. При расчетах использовался метод «периметр-площадь» рекомендованный в работе [7]. Для некоторых образцов результаты расчета фрактальной размерности представлены ниже в таблице:

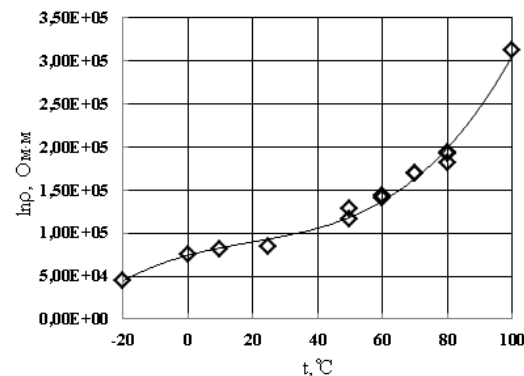


Рисунок 4. Зависимость удельного сопротивления композита (20 %ТУ) от температуры

| Параметр                                  | Состав образца, масс. % ТУ |             |
|-------------------------------------------|----------------------------|-------------|
|                                           | 15                         | 30          |
| Фрактальная размерность поверхности скола | 2,634±0,034                | 2,557±0,014 |

Отличия фрактальной размерности поверхностей скола композитов указывает на возможность использования этого параметра в задачах оценки характера микроструктурирования композитов. В частном случае, полученные результаты указывают на различие фрактальной размерности поверхности скола для композитов с до пороговым и после пороговым составом.

Таким образом, в работе получены электропроводящие полимерные композиты на основе ПВЭП и ТУ. Установлено, что порогу перколяции проводимости соответствует состав композита ~18%ТУ. Политермы электропроводности композитов характеризуются высоким значением положительного температурного коэффициента удельного сопротивления, последнее указывает на возможность их применения в качестве нагревательных элементов при производстве саморегулирующихся греющих кабелей.

#### Литература

1. Zhang W., Dehghani-Sanij A. A., Blackburn. R. S. Carbon based conductive polymer composites // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 3408-3418.
2. Harun F.K., Jumadi A.M., Mahmood N.H. Carbon black polymer composite gas sensor for electronic nose // Int. J. Sci. Eng. Res. 2011. Vol. 2(11). P. 1-7.
3. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров: Пер с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.
4. Zhang Y. Progress of polymer-based self-regulating heating composites / Y. Zhang [et al.] // Suliao Gongye. – 2008. – Vol. 36, № 7. – P. 6–10.
5. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 59. P. 383-387.

6. Shin S.G. A Study on the Percolation Threshold of Polyethylene Matrix Composites Filled Carbon Powder // Electr. Mater. Lett. 2010. Vol. 6(2). P. 65-70.
7. Шиляев П.А., Павлов Д.А., Хохлов А.Ф. Методы расчета фрактальной размерности СЗМ изображений // Микросистемная техника. – 2004. – № 3. – С. 35–38.

# ELECTROSPENDING POLYMERIC COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYETHYLENE OF HIGH DENSITY AND TECHNICAL CARBON

Borukaev T.M.<sup>1</sup>, Gaev D.S.<sup>1</sup>, Boyko A.N.<sup>2</sup>, Timoshenkov S.P.<sup>2</sup>, Shilov V.A.<sup>2</sup>, Kazadaeva E.V.<sup>1</sup>, Ibragim A.S.

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

<sup>2</sup>National Research University of Electronic Technology, Moscow

*Polymeric composites on the basis of polyethylene of high density with the contents of technical carbon from 15 to 30 % on weight are received. Measurements of specific resistance of composites in the range of temperatures from 40 to 100 °C are spent. According to isotherms specific of conductivity samples it is established on the percolation threshold of conductivity answering to a composite with the contents ~18 %. The method of electronic microscopy investigates morphological features of surfaces of the breaks received скалывание of samples at temperature of liquid nitrogen.*

УДК 532.615

# МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ АТОМОВ КАВИТАЦИОННЫМИ ПУЗЫРЬКАМИ И СФЕРИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ В АЛЮМИНИИ Кармокова Р.Ю.<sup>1</sup>, Кармоков А.М.<sup>1</sup>, Рехвиашвили С.Ш.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик

*Представлена теоретическая модель захвата примесей кавитационными пузырями и сферическими частицами, образующимся в результате ультразвукового воздействия на границу раздела жидкий металл - левой расплав.*

В настоящей статье разрабатывается теоретическая модель для интерпретации следующего эксперимента [1]. В металлический расплав, содержащий посторонние атомы примеси, добавляется адсорбент (например, соли NaCl или KCl). Далее, с помощью ультразвукового воздействия осуществляется полное перемешивание адсорбента с расплавом. В результате перемешивания в расплаве образуются кавитационные пузырьки, содержащие экстрагируемую примесь, а также при кристаллизации частицы шлака, состоящие из соединений солей с атомами примеси.

Для выяснения особенностей процесса захвата атомов примеси сферическими частицами и кавитационными пузырьками мы воспользуемся методом, примененным в работе [2] для описания адсорбции атомов на молекулах фуллерена. Рассмотрим два идеализированных случая: 1) взаимодействие атома примеси со сплошной сферической частицей; 2) взаимодействие атома примеси со стенками сферического пузырька, окруженного сплошной средой. Потенциал взаимодействия определяется в континуальном (аддитивном) приближении

$$U_V(h) = n_1 \iiint_V U_a(r) dV, \quad (1)$$

где  $n_1$  – означает объемную плотность атомов вещества частицы или окружающего пузырек вещества,  $V$  – объем,  $U_a(r)$  – парный межатомный потенциал,  $h$  – расстояние от адсорбирующегося атома до центра частицы или пузыря. В сферической системе координат интеграл (1) преобразуется к следующему виду

$$U_V(h) = 2\pi n_1 \int_0^R y(h, \rho) \rho^2 d\rho, \quad h > R, \quad (2)$$

$$U_V(h) = 2\pi n_1 \int_R^\infty y(h, \rho) \rho^2 d\rho, \quad h < R, \quad y(r, \rho) = \int_{-1}^1 U_a(\sqrt{\rho^2 + r^2 - 2\rho h x}) dx,$$

где  $R$  – исходный радиус частицы/пузырька. Первое выражение в (2) относится к частице, а второе – к пузырьку. Подстановка в (2) стандартного потенциала Леннарда-Джонса

$$U_a(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

( $U_0$  и  $r_0$  – равновесные энергия и расстояние между двумя атомами) и последующее интегрирование дает

$$U_V(h) = \frac{4}{3} \pi R^3 n_1 U_0 \left[ \frac{r_0^{12}}{15} \frac{(5R^6 + 45R^4 h^2 + 63R^2 h^4 + 15h^6)}{(\pm h \mp R)^9 (h+R)^9} - \frac{2r_0^6}{(\pm h \mp R)^3 (h+R)^3} \right]. \quad (4)$$

Здесь и далее по тексту верхние и нижние знаки относятся соответственно к частице и пузырьку. Для частицы при  $h \gg R$  и для пузырька при  $h \ll R$  из (4), как и должно быть, получаем

$$U_V(h) = \pm \frac{4}{3} \pi R^3 n_1 U_a(h), \quad (5)$$

где потенциал  $U_a(h)$  дается формулой (3).

Равновесное расстояние при взаимодействии адсорбируемого атома примеси с частицей и стенкой пузырька определяется из условия

$$\left. \frac{dU_V(h)}{dh} \right|_{h=h_0} = 0. \quad (6)$$

Подставляя (4) в (6) и производя дифференцирование, находим

$$r_0 = \left( \frac{5}{5(h_0^6 + R^6) + 27R^2 h_0^2 (h_0^2 + R^2)} \right)^{1/6} (\pm h_0^2 \mp R^2). \quad (7)$$

Относительно  $h_0$  уравнение (7) неразрешимо в квадратурах. Численное решение (7) с любой точностью можно получить методом Ньютона. В первом приближении имеем

$$h_0 \approx R \pm \frac{r_0}{\sqrt[6]{5}}. \quad (8)$$

Численные оценки показывают, что формула (8) очень хорошо выполняется при больших радиусах ( $R \gg r_0$ ). С учетом (4) и (8) равновесная энергия связи атома с частицей или стенкой пузырька равна  $W = U_V(h_0)$ .

При воздействии ультразвука в расплаве вблизи частиц и внутри пузырьков вследствие адсорбции происходит образование новой фазы, состоящей из атомов примеси. При этом энергия Гиббса всей системы изменяется на величину

$$\Delta G = 4\pi(R^2 + R_i^2)\gamma + 4\pi n_2 \int_{h_0}^{R_i} U_V(\rho) \rho^2 d\rho, \quad (9)$$

где  $R_i$  – радиус частицы или внутренней части пузырька после адсорбции,  $n_2$  – объемная плотность адсорбированных атомов,  $\gamma$  – поверхностное натяжение. Если радиус  $R_i$  весьма мал, то  $\Delta G$  будет иметь положительный знак, то есть образование очень тонкого адсорбционного слоя на поверх-

ности частицы или внутри пузырька приводит к увеличению энергии Гиббса. С ростом  $R_i$  увеличение энергии Гиббса продолжается до тех пор, пока оба слагаемых в (9) не сравниваются. Условие, при котором это происходит, записывается в виде

$$\frac{d(\Delta G)}{dR_i} = 0. \quad (10)$$

Условие (10) позволяет определить критическое значение радиуса  $R_i$ . Из (4), (9) и (10) находим

$$\frac{2\gamma}{R} = -\frac{4}{3} \pi R^3 n_1 n_2 U_0 \varphi(x), \quad (11)$$

$$\varphi(x) = \frac{x_0^{12}}{15} \frac{(5x + 45x^3 + 63x^5 + 15x^7)}{(\pm x \mp 1)^9 (x+1)^9} - \frac{2x_0^6 x}{(\pm x \mp 1)^3 (x+1)^3},$$

где  $x = R_i / R$  и  $x_0 = r_0 / R$ .

На рис. 1а, б показаны графики функции  $\varphi(x)$  для частицы и пузырька. Из расчета следует, что одному и тому же значению функции  $\varphi(x)$  соответствуют два значения переменной  $x$ . Физически это означает, что в расплаве в равновесии могут находиться частицы и пузырьки с различным количеством адсорбированной примеси. Известно, что величина взаимодействия макроскопических тел, получаемая в аддитивном приближении, может иметь ощутимую погрешность при общей правильной зависимости энергии от расстояния. Для устранения этого недостатка целесообразно применить перенормировку константы взаимодействия в выражении (11). В работе [3] показано, что константа Лившица, учитывающая неаддитивность сил Ван-дер-Ваальса, вводится с помощью соотношения

$$C = \frac{\pi n_1 n_2 U_0 r_0^6}{3} = \frac{\hbar \bar{\omega}}{8\pi^2},$$

где  $\bar{\omega}$  – характерная частота спектра поглощения. Как правило, для различных твердых тел константа  $C$  варьируется в узких пределах от 0.01 до 0.1 эВ. Эта константа в определенном физическом смысле может быть использована в уравнении (11).

Полученные результаты дают возможность с достаточной полнотой описать процесс захвата примеси частицами и пузырьками. Если некоторое количество примеси осело на поверхности частицы или стенке пузырька и радиус  $R_i$  быстро достиг критического значения, отвечающего уравнению (11), то возникшее образование будет находиться в равновесии с окружающим расплавом. Однако это равновесие не будет устойчивым (имеет место метастабильное состояние), вследствие чего с течением времени начнется интенсивный рост новой фазы. Причем этот рост должен продолжаться до полного истощения примеси в расплаве. Если же начальный размер меньше, чем  $R_i$ , то фаза не может существовать в течение длительного времени и будет уменьшаться в своих размерах до исчезновения. Говоря иными словами, частицы и пузырьки при определенных условиях

становятся эффективными центрами адсорбции для растворенной в расплаве примеси. Наглядной (хотя и не совсем точной) аналогией данному процессу служит образование сливочного масла в трясущейся таре с жирным молоком. Наконец отметим, что при малых радиусах пузырька у атома примеси возрастает вероятность оказаться в центре пузырька. При этом равновесная энергия связи есть

$$W = \frac{8\pi n_1 r_0^6 U_0}{3R^3} \left( \frac{r_0^6}{6R^6} - 1 \right). \quad (12)$$

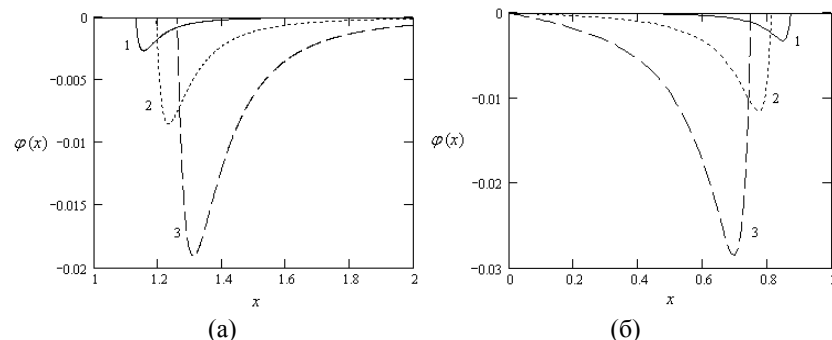


Рис. 1. Универсальные функции, определяющие критический радиус частицы (а) и пузырька (б). Параметр  $x_0$  для кривых 1, 2 и 3 равен 0.2, 0.3 и 0.4

В качестве численного примера рассмотрим атом железа в поре радиусом  $R=0.5$  нм в твердом алюминии. Для  $U_0 = 0.112$  эВ,  $r_0 = 0.305$  нм (эти значения получены с помощью правил комбинирования Лоренца-Бертло [4]) и  $n_1 = 6.02 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  находим  $W = 0.36$  эВ. Минимальный радиус пузырька, очевидно, соответствует равновесному расстоянию  $r_0$ . В этом случае энергия связи атома внутри пузырька равна

$$W = -\frac{20}{9} \pi n_1 r_0^3 U_0. \quad (13)$$

Для вышеприведенного примера получаем  $W = 1.34$  эВ, что по порядку величины сравнимо с энергией связи атома в металле.

Полученные в данной статье результаты, а также результаты статьи [5], предполагается использовать в качестве физической основы при разработке высокоэффективного метода очистки алюминия с применением ультразвука.

### Литература

1. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. Перераспределение примесей в межфазном слое сплава алюминия с кавитационными пузырьками Конденсированные среды и межфазные границы, Том 17, № 3, С. 392—398

2. Hernandez E.S., Cole M.W., Boninsegni M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 125418.
3. Рехвиашвили С.Ш., Гаев Д.С. // Электроника. Изв. вузов. 2001. №2. С.101-106.
4. М. Рит. Наноконструирование в науке и технике. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 160 с.
5. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т.33. №2. С.1-7.

### MODEL OF ADSORPTION OF ATOMS BY CAVITATIONAL BUBBLES AND SPHERICAL PARTICLE IN ALUMINUM Karmokov A.M.<sup>1</sup>, Rekhviashvili S.Sh.<sup>2</sup>, Karmokova R.Yu.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Research Institute of Applied Mathematics and Automation KBSC RAS, Nalchik

*A theoretical model of the trapping of impurities by cavitation bubbles and spherical particles formed as a result of their action on the liquid metal-salt interface is presented.*



**СЕКЦИЯ 3**  
**ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА**  
**МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ,**  
**МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА**

# ОГРАНИЧЕНИЯ ПИКОВОЙ МОЩНОСТИ НАНОСЕКУНДНЫХ ПЕРЕДАТЧИКОВ НА ЛАЗЕРНЫХ ДИОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАВИННЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

Земляков В.Е.<sup>1</sup>, Егоркин В.И.<sup>1</sup>, Вайнштейн С.Н.<sup>2</sup>,  
Маслевцов А.В.<sup>3</sup>, Wutz M.C.<sup>4</sup>, Филимонов А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, University of Oulu, Oulu

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

<sup>4</sup>IMPT, Leibniz University of Hanover, Hanover

*В современных оптических радарах дальнего действия, работающих в ближнем инфракрасном диапазоне, используются передатчики с импульсной модуляцией на лазерных диодах, способные испускать оптические импульсы пиковой мощностью до 40 Вт продолжительностью 3-10 нс. Скорость современных силовых драйверов обычно ограничена временем переключения таких компонентов переключателя, как полевые транзисторы и лавинные переключатели. Показано, что в решении проблемы дальнедействующих радаров дециметрового разрешения играют важную роль не только переключатели, но и паразитная индуктивность в миниатюрной компоновке, а также тип конденсатора.*

## Введение

Для накачки широкополосных лазерных диодов высокой мощности, используемых в лазерных лидарах и прочих системах есть необходимость генерировать импульсы тока продолжительностью в несколько наносекунд и амплитудой  $\sim 10\text{-}10^2$  А [1, 2]. Наилучшее из решений этой проблемы связано с использованием высоковольтных ( $\sim 300$  В) лавинных транзисторов [3, 4] для оптических импульсов продолжительностью 3-10 нс из лазерных диодов мощностью 10-100 Вт. Такая продолжительность оптического импульса становится ограничением для лидаров высокой (дециметровой) точности, если задачей является максимальное увеличение расстояния дальнометрии (до нескольких километров и более). Действительно, диапазон частот принимающих каналов на основе лавинных детекторов на сегодняшний день выходит за пределы 300 МГц, что позволяет обнаруживать оптические импульсы продолжительностью в 1 нс без заметного уменьшения чувствительности детектора и выхода за критический предел уровня шума. Уменьшение длительности оптического импульса до значений 1 нс и менее становится возможным в том случае, если импульс тока накачки сравним с задержкой генерации лазерного излучения. К тому же можно реализовать различные режимы усиления и Q-переключения [5]. Эти ре-

жимы широко используются в лабораторных условиях и для лазерных передатчиков низкой мощности, однако при серийном производстве появляется проблема нестабильности и невозможности воспроизводства лазерных передатчиков, что связано с внутренней неоднородностью структуры чипов широкополосных лазерных диодов. Главную задачу по оптимизации лазерных передатчиков для высокоточных оптических радаров дальнего действия можно сформулировать следующим образом: продолжительность оптического импульса около 1 нс и как можно более высокая пиковая мощность, что для переключателя тока означает длительность импульса тока около 1 нс и силу тока в несколько десятков ампер. Необходимым условием является миниатюрность компоновки, простота конструкции и низкая стоимость компонентов. Приведенная на рис. 1 простейшая схема позволяет достичь минимальной продолжительности и максимальной амплитуды импульса тока для данного электрического переключателя. Эту схему можно использовать в передатчиках, заменив нагрузочный резистор лазерным диодом.

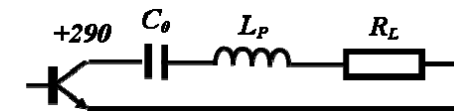


Рис. 1. Простейший и эффективный драйвер тока наименьших размеров, который можно реализовать в миниатюрной компоновке. Переключатель представлен биполярным транзистором, работающим режиме лавинного пробоя; конденсатор  $C_0$  аккумулирует энергию между импульсами (заряжается) и разряжается через нагрузочный резистор  $R_L$  и полную паразитную индуктивность контура схемы  $L_p$ .  $L_p$  ограничивает нарастание тока; этот контур можно сократить вместе с  $R_L$ , необходимым только для измерения формы кривой тока (в данном случае  $R_L=1\Omega$ ). В оптическом передатчике нагрузочный резистор заменяется лазерным диодом

Следующие простые, но достаточно информативные формулы отражают отношения между пиковой амплитудой тока  $I_m$  и полной шириной на половине высоты (FWHM) импульса  $t_w$ , рассчитанные для «идеального» переключателя с бесконечно малым временем переключения между уровнями  $U_0$  (максимальное напряжение на переключателе) и  $U_R$  (остаточное напряжение на переключателе):

$$t_w = 2.2 \times \sqrt{L_p \times C_0}, \quad (1)$$

$$I_m = \frac{U_0 - U_R}{\sqrt{L_p / C_0 + R_L}} \quad (2)$$

При условии, что переключатель идеален ( $U_R=0$ ), а нагрузочный резистор заменен лазерным диодом с нулевым импедансом, можно вывести следующий критерий «качества» передатчика:

$$I_m/t_w = \frac{U_0}{2.2 \times L_p} \quad (3)$$

Очевидно, что для дальнедействующих высокоточных радаров, необходим как можно более высокий критерий качества  $I_m/t_w$ , и, следовательно, предпочтительным является наибольшее возможное смещение  $U_0$  и наименьшая возможная индуктивность. Напряжение смещения определяется на основе компромисса между упомянутым критерием, скоростью переключения конкретного транзистора и максимального напряжения, которое допускает для своей системы конкретный пользователь. Паразитную индуктивность  $L_p$  во всех случаях следует сокращать, а ее базовый лимит определяется размером компонентов контура, показанного на рис. 1. Компоновка должна быть реализована в виде трехмерной конструкции минимальных размеров, состоящей из полупроводниковых чипов.

### Эксперимент и анализ результатов

Для решения стоящей перед нами задачи в данном случае лучшим выбором из имеющихся на рынке лавинных транзисторов является модель FMMT415 (пр-во ZETEX Semiconductors Inc.), сочетающая в себе весьма высокое смещение ( $U_0 \sim 300V$ ) с достаточно малым временем переключения ( $\sim 2$  нс). График результатов экспериментов, приведенный на рис. 2, позволяет проанализировать возможности уменьшения продолжительности импульса тока и увеличения амплитуды импульса. Сравнение результатов экспериментов с предполагаемыми значениями, полученными с помощью (1) и (2) дает возможность сделать значимые практические выводы. Непрерывные графики отражают результаты вычислений, полученные с использованием формул (1) и (2). Синий график сравнивается с результатами экспериментов, полученными при измерениях транзистора FMMT415, красный же отражает ожидаемые значения для переключателя с бесконечно малым временем переключения, остаточным напряжением 70 В и индуктивностью в 2.5 нГ. Эти достаточно приблизительные, но наглядные подсчеты показывают основные ограничения при попытке генерации более коротких импульсов с увеличенной амплитудой. Конечно, в первую очередь требуется уменьшить паразитную индуктивность, внося изменения в компоновку. Далее главным ограничением становится скорость переключения лавинного транзистора. Это значит, что при времени переключения транзистора, близком к 2 нс, амплитуда и продолжительность импульса тока, приблизительно подсчитанные по формулам (1) и (2), не слишком сильно отличаются от результатов эксперимента, тогда как при более коротких импульсах различия заметно возрастают.

Из рис. 2 можно видеть, что промышленный транзистор модели FMMT415 подходит для тех случаев, когда необходимо генерировать импульсы тока продолжительностью более 2 нс, а амплитуду тока можно существенно увеличить путем уменьшения паразитной индуктивности: на-

пример, при изменении индуктивности с 5 нГ до 2.5 нГ амплитуда тока увеличивается в 1.5-2 раза (рис. 2).

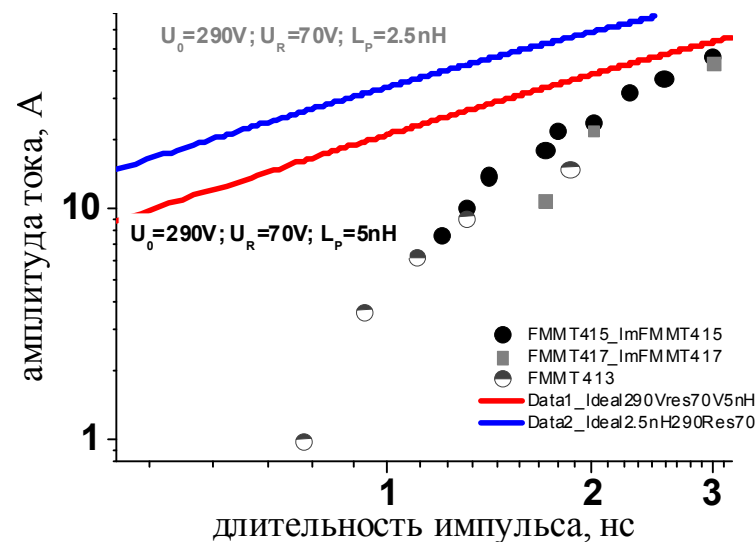


Рис. 2. Зависимость пикового тока от продолжительности импульса, измеренная с помощью многослойных керамических конденсаторов NP0 различной емкости, контура с суммарной паразитной индуктивностью в 5 нГ и различных промышленных лавинных транзисторов моделей FMMT 415, 413 и 417 (Zetex Semiconductors)

Если необходимо генерировать импульсы тока продолжительностью менее 2 нс, уменьшение индуктивности не влечет за собой существенных положительных изменений. Необходимо разработать особый лавинный переключатель с меньшим временем переключения, чтобы уменьшение значения индуктивности начало давать значительный эффект в отношении тока. Если необходим оптический импульс или импульс тока продолжительностью менее 1 нс, можно использовать даже модели FMMT415 или 413, однако сила импульса тока не будет превышать значений 4-5 А, а мощность оптического излучения даже при использовании самых современных лазерных диодов не будет превышать 10 Вт.

### Заключение

Таким образом, для того, чтобы добиться значительного увеличения оптической мощности для импульсов длительностью 1 нс, потребуются разработать более быстрый лавинный транзистор и низкоиндуктивную сборку из специально оптимизированных компонентов. При наилучшем

стечении обстоятельств можно добиться увеличения пиковой силы тока до ~20 А, что позволит увеличить пиковую мощность соответствующего лазерного диода до ~40 Вт.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования РФ.

### Литература

1. A. Biernat, G. Kompa "Powerful picosecond laser pulses enabling high - resolution pulsed laser radar", *J. Optics*, V. **29**, pp.225-228, 1998.
2. A. Kilpela, J. Kostamovaara "Laser pulser for a time-of-flight laser radar", *Rev. Sci. Instr.*, V. **68**, pp. 2253-2258, 1997.
3. W.B. Herden "Application of avalanche transistors to circuits with a long mean time to failure", *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, V. **IM-25**, pp. 152-160, 1976.
4. B.Q. Streetman *Solid State Electronic Devices*. Englewood Cliffs, Inc, N.J., pp. 344-346, 1972.K.
5. S. N. Vainshtein, G. Duan, A. V. Filimonov, J. T. Kostamovaara "Switching mechanisms triggered by a collector voltage ramp in avalanche transistors with short-connected base and emitter" *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016, Vol. 63, Iss. 8, P. 3044 – 3048

### LIMITATIONS PEAK POWER OF NANOSECOND LASER DIOD TRANSMITTERS UTILISING AVALANS DRIVERS

V.E. Zemlyakov<sup>1</sup>, V.I. Egorkin<sup>1</sup>, S.N. Vainshtein<sup>2</sup>,  
A.V. Maslevtsov<sup>3</sup>, M.C. Wur<sup>4</sup> and A.V. Filimonov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow

<sup>2</sup>University of Oulu, Oulu

<sup>3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St.-Petersburg

<sup>4</sup>Leibniz University of Hanover, Hanover

*The-state-of-the-art in long-distance near-infrared optical radars is utilizing the laser-diode-based pulsed transmitters producing optical pulses of 3-10 ns in duration and peak power typically below 40W. Here we show that not only the switch, but also parasitic inductance in the miniature assembly and type of the capacitor play very important role in solving the problem of long-distance decimeter-precision radar.*

УДК 621.382

### СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ МОЩНОСТИ ШУМА КАК МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ

Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н., Баринов А.Д., Попов И.А.

Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

*Представлены типичные спектры плотности мощности шума фотоприемников, изготовленных по различным промышленным технологиям, и технологии, снижающие шум типа 1/F<sup>α</sup>. Показана высокая информативность и перспективность метода для проектирования фотоприемников.*

Спектральная плотность мощности шума (СПМШ) как метод неразрушающего контроля полупроводниковых приборов достаточно широко освещена в литературе, но, пожалуй, самой цитируемой книгой является монография Н.Б. Лукьянчиковой [1].

Естественно, любое дополнительное исследование характеристик приборов приводит к увеличению его стоимости, поэтому исследование СПМШ по-прежнему остается некоей экзотикой. Однако существует целая область приборов, для которой исследование СПМШ является одной из основных характеристик – фотоприемники инфракрасного (ИК) диапазона, т.к. их основная характеристика – удельная обнаружительная способность  $D^*$  (Вт<sup>1/2</sup>·Гц<sup>1/2</sup>·см) – напрямую связана со спектром шума приборов, что отмечалось в работе [2]:

$$D^* = \frac{U_c(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{\Phi \cdot U_{ш}(U_{cm}, F)} = \frac{I_c(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{\Phi \cdot I_{ш}(U_{cm}, F)} = \frac{S_{U(I)}(U_{cm}, F) \cdot \sqrt{A_{эфф}} \cdot \Delta F}{I_{ш}(U_{ш})(U_{cm}, F)} \quad (1)$$

где  $U_c(I_c)$  - среднеквадратическое значение напряжения (тока) сигнала;  $U_{ш}(I_{ш})$  – среднеквадратическое значение напряжения (тока) шума;  $U_{cm}$  – напряжение смещения,  $S_{U(I)}$  – вольтовая (токовая) чувствительность;  $A_{эфф}$  – эффективная площадь фотоприемника (ФП),  $F$  – частота модуляции;  $\Delta F$  – эквивалентная полоса пропускания усилительного устройства,  $\Phi$  – среднеквадратическое значение потока излучения от абсолютно черного тела (АЧТ).

Очевидно, что частотный диапазон максимальной удельной обнаружительной способности зависит от частотной характеристики спектра плотности мощности шума, который в общем случае определяется четырьмя составляющими (рис. 1).

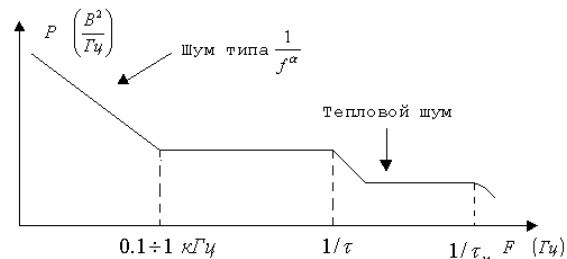


Рис. 1. Структура спектра плотности мощности шума фотоприемника

СПМШ ( $P$ ) имеет несколько составляющих: шум типа  $1/F^\alpha$ , генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ), дробовой шум и тепловой, или Джонсона-Найквиста. СПМШ  $1/F^\alpha$  и ГРШ пропорциональны квадрату тока смещения  $I_{cm}^2$ , дробовой шум пропорционален току фотодиода  $I_{cm}$ , тепловой шум не зависит от тока смещения  $I_{cm}$ :

$$P(F) = \frac{\bar{I}_{ш}^2}{\Delta F} = \frac{const \cdot I_{cm}^2}{F^\alpha \cdot V} + \frac{4 \cdot I_{cm}^2 \cdot \overline{\Delta p^2}}{p^2 \cdot V} \cdot \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + 2 \cdot q \cdot \sum I_i + \frac{4 \cdot k \cdot T_d}{R} \quad (2)$$

где  $q$  – заряд электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T_d$  – рабочая температура фоторезистора (ФР);  $R$  – электрическое сопротивление ФР (или дифференциальное сопротивление фотодиода (ФД));  $p$  – концентрация дырок в ФР;  $\overline{\Delta p^2}$  – среднее значение концентрации избыточных дырок в ФР;  $\tau$  – время жизни носителей заряда в большинстве случаев эквивалентное постоянной времени релаксации фотопроводимости прибора;  $V$  – объем фоточувствительного элемента (ФЧЭ),  $\omega = 2\pi F$  – круговая частота модуляции излучения.

«Белый» независимый от частоты шум у фоторезисторов обычно определяется ГРШ, а у фотодиодов – дробовым.

В свою очередь дробовой шум возникает в результате флуктуаций тока, проходящего через  $p$ - $n$ -переход. При этом флуктуируют все составляющие тока  $I_i$ . Поскольку эти величины независимы, то квадрат шумового тока может быть представлен формулой Шоттки:

$$\frac{\bar{I}_{ш}^2}{\Delta F} = 2 \cdot q \cdot (I_s + I_G + I_\phi + I_t), \quad (3)$$

где  $I_s$  – ток насыщения, определяемый состоянием фоточувствительного элемента при термодинамическом равновесии;  $I_G$  – ток генерации носителей заряда в области пространственного заряда;  $I_\phi$  – фоновый ток;  $I_t$  – туннельный ток. Мы рассматривали высококачественные фотодиоды, работающие в режиме ограничения флуктуациями фона, т.е. для них выполнялось условие  $\bar{I}_{ш}^2 / \Delta f = 2 \cdot q \cdot I_\phi$ .

Шум  $1/F^\alpha$  играет особую роль: во-первых, он, как и ГРШ, обратно пропорционален объему, т.е. должен возрастать при уменьшении размеров объектов, во-вторых, именно он сужает частотную область максимальной обнаружительной способности. Другими словами, согласно теории, при

увеличении тока через фоторезистор должен линейно расти шум в средней (за счет «белого» шума) и низкочастотной (шум  $1/F^\alpha$ ) области, при этом точка перехода от шума типа  $1/F^\alpha$  к «белому» шуму должна сдвигаться в сторону больших частот.

Исходя из частотной зависимости чувствительности фотоприемников:

$$S_{U_f} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + (\omega \cdot \tau)^2}}, \quad (4)$$

где  $\tau$  – постоянная времени прибора,  $S_{U_0}$  – значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения, следует отметить, что частотная область максимальной удельной обнаружительной способности определяется именно частотной зависимостью спектральной плотности мощности шума. Особое место занимает шум типа  $1/F^\alpha$ . Дж.Б. Джонсон (Johnson J.B.) открыл его в 1924 г., а ученые всего мира занимаются этим шумом более 90 лет, однако в связи с разнообразием приборов в каждом случае необходимо решать проблему индивидуально, а задача его подавления всегда остается актуальной.

Существуют четыре основные модели, объясняющие источники шумов:

- контактная теория;
- теория модуляции проводимости полупроводника;
- теория флуктуации концентрации носителей; связанная в первую очередь с именем Мак-Уортера (McWhorter);
- теория флуктуации подвижности носителей, связанная с именем Хоухе (Hooge).

Модель, предложенная Мак-Уортером, объясняет шум  $1/F^\alpha$  флуктуациями числа носителей заряда в результате захвата части носителей «глубоко лежащими ловушками», которые могут находиться в слое диэлектрика над поверхностью полупроводника.

Альтернативная модель Хоухе не связана с поверхностными явлениями, а определяется только рассеянием носителей на акустических фоновых.

Цель данной работы – обобщить и представить результаты экспериментов, проводимых на кафедре Электроники и нанoeлектроники НИУ МЭИ за 25 лет, и показать необходимость использования данной методики при отработке технологии изготовления приборов.

Основной экспериментальной установкой являлась система, описанная в [3], причем аналогичные системы имеются в нескольких организациях, в том числе в Рязанском радиотехническом университете [4].

Разработанная установка [3] и методика исследования, сочетающая исследование СПМШ приборов при различных напряжениях смещения и искусственное «старение» приборов под воздействием повышенных температур [5, 6], позволили нам диагностировать различные полупроводниковые приборы на основе кремния [7], антимида индия [8-10] и сульфид

да свинца [11; 12]. Рассмотрим результаты исследований на примере приборов, изготовленных на узкозонных полупроводниках (InSb и PbS).

В ОАО «Московский завод «Сапфир»» для оптико-электронных систем (ОЭС) на диапазон длин волн 1-5 мкм изготавливались фотоприемники как на базе фоторезисторов, так и на базе фотодиодов. Рассмотрим результаты исследования СПМШ при сопоставлении их с технологией изготовления приборов.

1. ФР на основе InSb.

На рисунке 2 представлен спектр шума типичного ФР на основе InSb. Как следует из рисунка, основной вид шума этих ФР - шум типа  $1/F^\alpha$ .

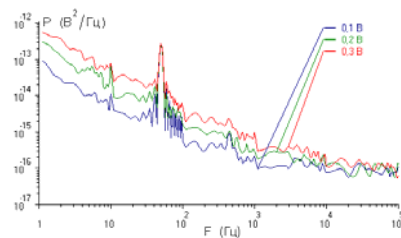


Рис. 2. СПМШ типичного фоторезистора ФРО 132

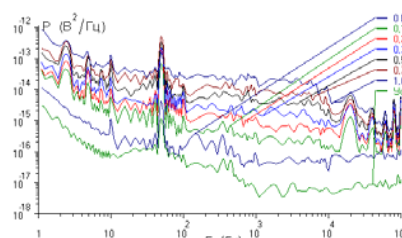


Рис. 3. СПМШ  
фоторезистора ФРО 166

После анализа технологии, введения обработки в перекисном травителе с последующей промывкой в деионизованной воде существенно изменялись свойства приповерхностной области. Возрастает поверхностный потенциал (энергетические зоны изгибаются вверх), обогащая приповерхностную область основными носителями, сопротивление образцов снижается, при этом возрастает ГРШ с подавлением шума типа  $1/F^\alpha$  (рисунок 3).

2. ФД на основе InSb.

В ОАО «Московский завод «Сапфир»» для изготовления многоэлементных фотодиодных линеек на основе InSb в течение ряда лет разрабатывалась и в настоящее время широко используется базовая планарная имплантационная технология, основанная на внедрении ионов бериллия с последующим отжигом для формирования  $p^+-n$ -перехода. На стадии разработки этой технологии большую роль сыграли исследования частотных спектров плотности мощности шума, проводимые в НИУ МЭИ.

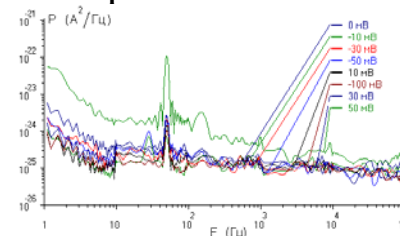
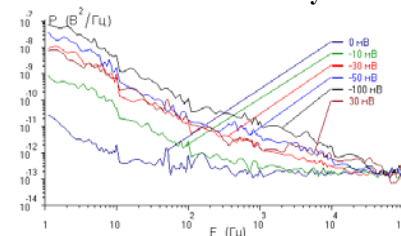
Наиболее вероятным источником шума ФД являются процессы, происходящие в области выхода  $p$ - $n$ -перехода на поверхность. Наиболее возможной причиной повышения шума было недостаточно высокое качество диэлектрика, пассивирующего область. Проблема пассивации поверхности приборов на основе InSb стала особенно актуальной при переходе к многоэлементным малоразмерным линейным и матричным фотоприемникам. В этих приемниках необходимо не только пассивировать поверхность (с этой

целью используются анодные окислы (АО), выращенные в водных и безводных электролитах), но и обеспечить разводку металлических контактов, для чего можно использовать широкий набор дополнительных диэлектриков:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  и т.п.

Поведение шума ФЧ площадок мы связали с составом АО [13] и установили, что граница раздела при окислении в электролите на основе персульфата аммония сурьма не успевает окислиться и оказывается «замурованной» под толщей окисла. Естественно, эта сурьма образует не сплошной слой, а островковую структуру. Между этими островками возможно туннелирование электронов. Эти микротоки приводят к шуму типа  $1/F^\alpha$ .

Улучшение шумовых свойств ФЧ площадок ярко демонстрируют СПМШ, приведенные на рисунке 4 и полученные у двухплощадочных фотодиодов (рисунок 5), ФЧ площадки которых имеют форму круга (внутренняя) и кольца (внешняя) при изменении технологии изготовления: переходе от глубокой мезапланарной технологии к планарной ионноимплантированной и замене АО [14].

**СПМШ кольца                      СПМШ круга**  
**с глубоким мезапланарном**



**с планарным переходом**

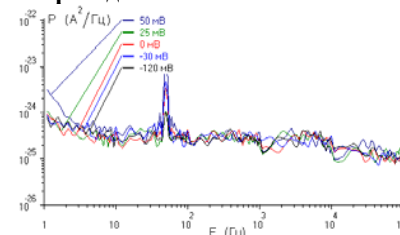
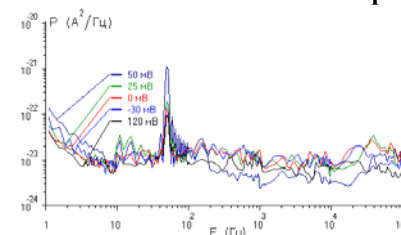


Рис. 4. СПМШ двухплощадочных ФД на основе InSb



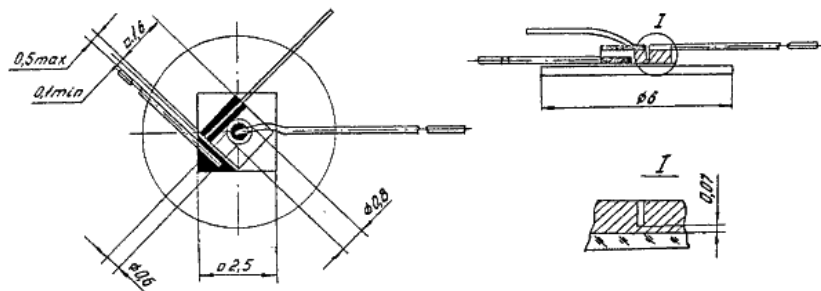


Рис. 5. Двухплощадочный ФД, выполненный по мезапланарной технологии

Как следует из приведенных кривых, переход к ионноимплантированной планарной технологии позволил существенно снизить шум ФД, особенно на большой кольцевой площадке, при этом в первую очередь уменьшились шумы типа  $1/F^\alpha$ .

Развитие нанотехнологий микроэлектроники позволяет перейти к анализу более сложных поликристаллических структур, к которым относятся фоторезисторы на основе халькогенидов свинца, в частности на основе PbS [15].

Для создания таких структур используется десяток методик и технологий. Их можно разделить на четыре группы: (1) физические, (2) вакуумные, (3) химические низкотемпературные и (4) химические высокотемпературные.

Поликристаллические слои PbS имеют мелкодисперсную структуру (рис. 6), а ФЧЭ на их основе – шум типа  $1/f^\alpha$  во всем спектральном диапазоне (рис. 7). Кроме того, время жизни носителей у этих ФЧЭ крайне невелико – до нескольких десятков микросекунд.

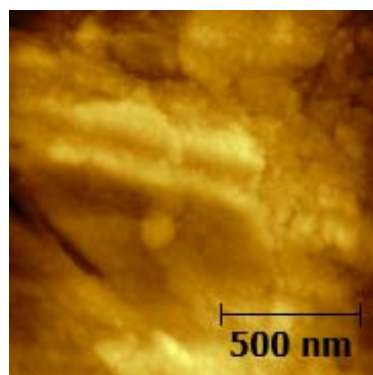


Рис. 6. Структура ФЧЭ на основе бескислородного PbS

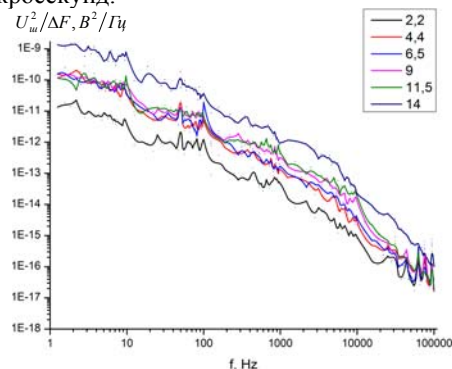


Рис. 7. СПМШ ФЧЭ на основе бески-  
слородного PbS (значения напряжений  
смещения [В] представлены в легенде)

С целью увеличения чувствительности этих ФЧЭ технологи стремятся увеличить время жизни хотя бы одного типа носителей заряда. С этой целью обычно вводят общую технологическую операцию – «очувствление». В результате этой операции исходная электронная проводимость микрокристалла PbS преобразуется в дырочную. При использовании методов 1, 2 и 4 «очувствление» происходит при 800-900 К на воздухе, при методе (3) – в щелочном растворе за счет воздействия «активатора»: натриевых сульфитоокисных солей или гидразина гидратного [16]. Сам процесс «очувствления» определяется проникновением (диффузией) кислорода в микрокристаллы, что с точки зрения энергетической структуры материала приводит к формированию акцепторного уровня  $E_c-E_f=0,23$  эВ, захватывающего электроны из зоны проводимости.

Взаимодействие со средой, имеющей в своем составе кислород, приводит к образованию на поверхности микрокристаллитов различных оксидов, а также химически несвязанных кислородосодержащих соединений (обычно радикалов типа  $\text{OH}^\cdot$ , а при использовании высокотемпературного отжига – радикала  $\text{O}^\cdot$ ).

Высокотемпературная обработка приводит к увеличению времени жизни дырок за счет формирования мелких ( $E_c - E_t = 0,1$  эВ) уровней прилипания акцепторного типа, но сильно деформирует кристаллическую структуру [17; 18], что приводит к сохранению шума типа  $1/f^\alpha$  во всем спектральном диапазоне (рисунок 8), в то время как при низкотемпературном внедрении кислорода в раствор при химическом осаждении (метод 3) область преобладания ГРШ над шумом типа  $1/f^\alpha$  (а следовательно, расширение частотной области высокой обнаружительной способности) существенно увеличивается (рисунок 9).

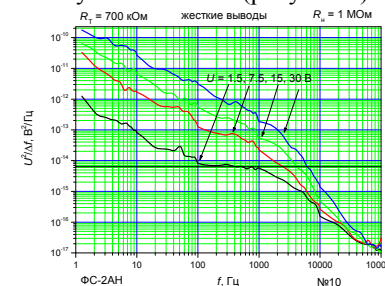


Рис. 8. СПМШ типичных физических ФЧЭ

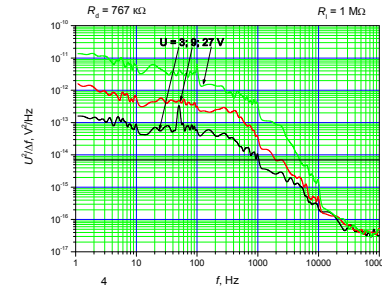


Рис. 9. СПМШ типичных химических ФЧЭ

Подводя итоги, следует подчеркнуть, что спектральная плотность мощности шума полупроводниковых приборов является высокоинформативным методом неразрушающего контроля, роль которого особенно воз-

растет при переходе к наноструктурированным многоэлементным матрицам, а также другим приборам на основе наноразмерных технологий.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ № 16-07-00417.

### Литература

1. Лукьянчикова Н.Б. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. – М.: Радио и связь. – 1990. – 296 с.
2. Мирошникова И.Н. Проблемы современных фотодиодов – от вольт-амперных характеристик к спектрам плотности мощности шума. // Радиотехника. – 2004. – № 6. – С. 66-69.
3. Соколик, С.А. Совершенствование установки для исследования низкочастотного шума полупроводниковых приборов и структур/С.А. Соколик, А.М. Гуляев, И.Н. Мирошникова // Измерительная техника. – 1997. – № 1. – С. 61-65.
4. Холомина, Т.А. Спектроскопия низкочастотных шумов полупроводниковых приборов/Т.А. Холомина, С.А. Кострюков, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Датчики и системы. – 2013. – № 5 (168). – С. 15-21.
5. Мирошникова, И.Н. Проблемы современных фотодиодов – от вольт-амперных характеристик к спектрам плотности мощности шума // Радиотехника. – 2004. – № 6. – С. 66-69.
6. Мирошникова, И.Н. Шумовая спектроскопия как метод контроля качества разрабатываемых полупроводниковых приборов / И.Н. Мирошникова, Е.В. Зенова, А.М. Тагаченков и др. // Измерительная техника. – 2011. – №6. – С. 56-59
7. Мирошникова, И.Н. Исследование влияния технологии изготовления кремниевых фоточувствительных элементов на низкочастотные шумы фотодиодов /Мирошникова И.Н., Кукоев И.Ю., Иванова А.Б., Гуляев А.М.//Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология): Материалы докладов науч.-техн. семинара 27-30 ноября 1995 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ. – 1996. – С. 173-179.
8. Лебедев, И.В. Низкочастотные шумовые и импедансные спектральные характеристики твердотельных структур/ И.В. Лебедев, И.Н. Мирошникова, Д.В. Чупров//Доклады Академии Наук. Физика. – 2004. – Т. 399. – № 2. – С. 180-184.
9. Мирошникова И.Н., Гуляев А.М, Недоруба Д.А. Применение шумовой спектроскопии для прогнозирования надежности приемников ИК-излучения на основе антимонида индия // Прикладная физика 2003. – № 6. – С. 92-97.
10. Источники шумов многоэлементных фотодиодов из антимонида индия. И.Н. Мирошникова, А.М. Гуляев // Прикладная физика 2005. – № 2. – С. 66-72.
11. Комиссаров, А.Л. Шум полупроводниковых фоторезисторов на основе PbS: прошлое, настоящее и будущее/А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников// Измерительная техника. – 2010. – № 6. – С. 18-21.
12. Мирошников, Б.Н. Шум типа  $1/F^\alpha$  в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца/Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, А.И. Попов//М.: Измерительная техника – 2015. - № 2. – С. 37-41.
13. Мирошникова, И.Н. Глубокоохлаждаемые фотоприемники на основе антимонида индия. Диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: МЭИ (ТУ), 2005 г.
14. Астахов, В.П. Результаты замены радиационно-сплавной технологии изготовления фотодиодов из InSb на планарную имплантационную // В.П. Астахов, П.Д. Гиндин, А.М. Гуляев и др. Вестник ННГУ. 2009., – № 5, – С. 48-54.
15. Мирошников, Б.Н. Шум типа  $1/F^\alpha$  в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца [Текст]/ Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, А.И. Попов//М.: Измерительная техника – 2015. - № 2. – С. 37-41.
16. Буткевич, В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца / В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская // Прикладная физика. – 1999. – № 2. – С. 52-56.
17. Mohamed, H.S.H. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods /H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Barinov, I.N. Miroshnikova // J. Materials Sciencein Semiconductor Processing– 2014. –V. 27. –P. 725–732.
18. Miroshnikov, B.N. Polycrystalline and Nanocrystalline Photosensitive Layers Based on Lead Sulfide /B. N. Miroshnikov, I. N. Miroshnikova, A. I. Popov, M. Y. Zinchenko// J. Nanoelectron and Optoelectron. 2014. - № 9. – С. 783-786.

SPECTRAL DENSITY OF THE NOISE POWER – THE NON-DESTRUCTIVE METHOD OF PHOTODETECTOR TESTING  
I. N. Miroshnikova, B. N. Miroshnikov, A.D. Barinov, I.A. Popov

*Typical spectral densities of the noise power of photo detectors manufactured by various industrial technologies are presented. It is shown that these characteristics are highly informative and promising for the design of photo detectors.*

# СХЕМОТЕХНИЧЕСКОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТРАНЗИСТОРА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКСИДОВ $ZnO$ И $SnO_2$ В САПР TCAD

Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

*В статье рассматриваются перспективы использования САПР TCAD при разработке прозрачных металлооксидных транзисторов. В качестве материалов канала и проводящих областей установлены нестандартные бинарные оксиды  $SnO_2$ - $ZnO$  с различным соотношением  $SnO_2$  и  $ZnO$ .*

Для того, чтобы создавать современные и перспективные структуры микро- и нанoeлектроники, разработки ставят перед собой определенный круг задач, требующих нахождения оптимальных путей решения:

- построение адекватных физических моделей базовых технологических операций, с использованием которых будет создан разрабатываемый прибор;
- выбор наиболее оптимальных с позиции быстродействия и точности расчетов, в которые будут входить численные методы интегрирования уравнений, описывающих физические процессы, сопровождающие технологические операции;

- согласование отдельных моделей базовых операций в процессе построения технологического маршрута с целью получения на выходе профилей распределения концентраций электрически активных примесей в структурных областях изготавливаемой схемы и ее характерных геометрических размерах;

- моделирование электрофизических характеристик как дискретного прибора, так и схемы, в которую этот прибор включается.

САПР Silvaco TCAD, в состав которого входят множество различных модулей, позволяет рассчитать полный цикл изготовления дискретного полупроводникового прибора, проанализировать его характеристики; собрать электрическую схему, в которую этот прибор будет включен, и построить диаграммы характеристик этой схемы; расположить готовые модули кристаллов на общей подложке и т.д.

В контексте проблемы прозрачной электроники на современном этапе исследований основными инструментами, используемыми при разработке прозрачных транзисторов на основе оксидов металлов, являются модули, отвечающие за моделирование технологического процесса изготовления дискретного прибора и расчет его характеристик (в том числе, выходные и передаточные вольт-амперные характеристики).

Основная проблема проектирования прозрачных металлооксидных транзисторов состоит в задании модели используемых материалов. Требуется найти такие соединения, которые будут обладать оптимальными оптическими и электрофизическими свойствами.

В ходе исследований было определено, что среди огромного ряда уже известных оксидов металлов наиболее подходящими являются оксиды цинка, олова и индия-олова ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $ITO$ ), обладающие достаточной шириной запрещенной зоны, удовлетворительным значением подвижности, высокой степенью прозрачности и т.д., чтобы быть использованными в качестве проводящих и полупроводниковых областей транзистора. Перспективным материалом для изготовления областей подзатворного диэлектрика был признан оксид титана с добавлением малого количества оксида кремния.

Одна из ключевых проблем, которая решается при построении модели, это определение материалов со свойствами, задаваемыми из экспериментального исследования полученных пленок металлооксидов. При этом во время моделирования могут меняться отдельные параметры уже созданных в библиотеках САПР материалов, а иногда задаются совершенно новые композитные материалы требуемого состава. Например, материалы проводящих областей и полупроводникового канала, ZTO ( $ZnO$  с добавлением  $SnO_2$ ) и TZO ( $SnO_2$  с добавлением  $ZnO$ ), соответственно.

На рис. 1 представлена стеклянная пластина, на которой был напылен блок макетных образцов прозрачных металлооксидных транзисторов. Исследование ВАХ на лабораторном стенде Leso представлено на рис. 2. Для оптимизации измерений использовались напряжения на затворе, равные 1, 3, 5, 7 и 10 В, соответственно.

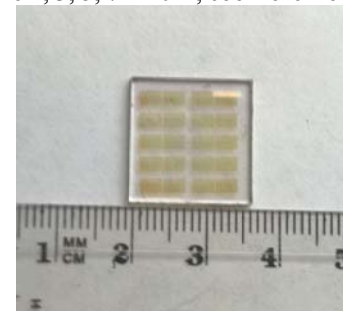


Рис. 1. Стеклянная пластина с изготовленными на ней макетными образцами прозрачных металлооксидных транзисторов

Один из этапов анализа характеристик разрабатываемого прибора – электрофизическое моделирование с использованием уже существующих SPICE моделей, в которые вносятся требуемые поправки, определяемые используемыми материалами. В TCADe за этот блок расчетов отвечает модуль SmartSpice. В отличие от других Spice-редакторов, он уже содержит модели, отвечающие за тонкопленочные транзисторы различного вида (level 35-38).

Непосредственно под расчеты прозрачных металлооксидных транзисторов в мексиканском исследовательском центре CINVESTAV совместно с испанским университетом URV была разработана модель 38 уровня. В ней были учтены эффекты, присущие данному типу транзисторов (рис. 3).

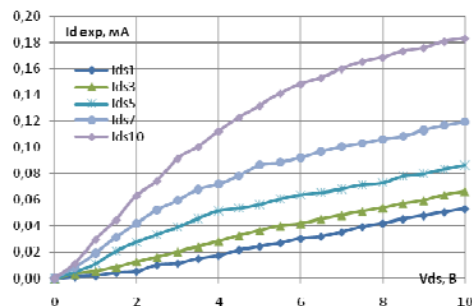


Рис. 2. Измеренные вольт-амперные характеристики прозрачных металлооксидных транзисторов

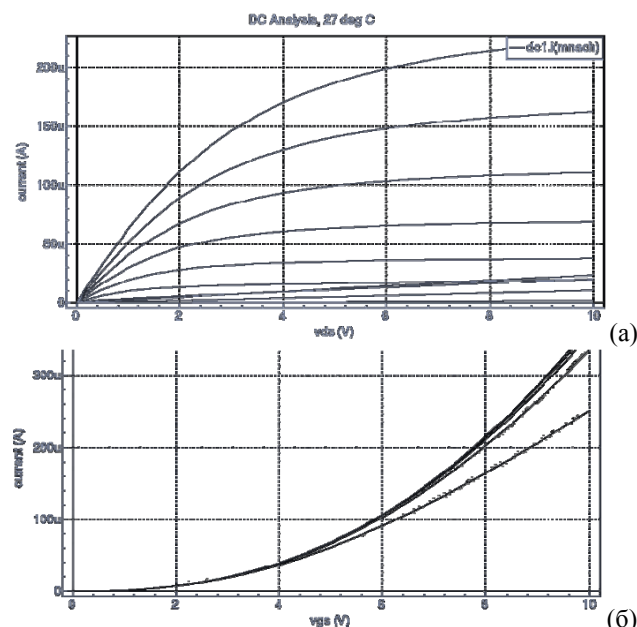


Рис. 3. Выходные и передаточные характеристики прозрачного металлооксидного транзистора, построенные с использованием Spice-моделирования (уровень 38)

Технологические процессы формирования структуры прозрачного транзистора были промоделированы в модуле Athena. В качестве подложки было выбрано прозрачное лабораторное стекло, на которое методом ионно-лучевого напыления были последовательно нанесены пленки:

- затвора (на рис. 4 обозначены ZnSnO),
- подзатворного диэлектрика (для упрощения моделирования в качестве материала был взят оксид титана  $\text{TiO}_2$ , у которого в теле программы были изменены определенные параметры),

- канала (оксид олова – цинка  $\text{SnZnO}$ ),
- проводящих областей истока и стока (обозначены  $\text{ZnSnO}$ ).

Поскольку в транзисторе используются нестандартные материалы, которые не заданы в прилагаемой библиотеке, в качестве исходных библиотечных материалов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) были выбраны такие, параметры которых наиболее близки к создаваемым. Изменялись такие параметры, как концентрация носителей заряда, их подвижность, диэлектрическая проницаемость и др.

Области истока, стока и затвора прописываются как электроды, подачей напряжения на которые, мы исследуем параметры моделируемой структуры (рис. 5).

Разрабатываемый прибор имеет канал длиной 220 мкм и толщиной 30 нм и структуру с обратным расположением затвора. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показало высокую сходимость расчетной модели и макетного образца. Выходные характеристики показаны на рис. 6 (а), передаточные характеристики - на рис. 6 (б). Для удобства данные, полученные в ходе экспериментов на реальном транзисторе, выведены на одном графике с моделями.

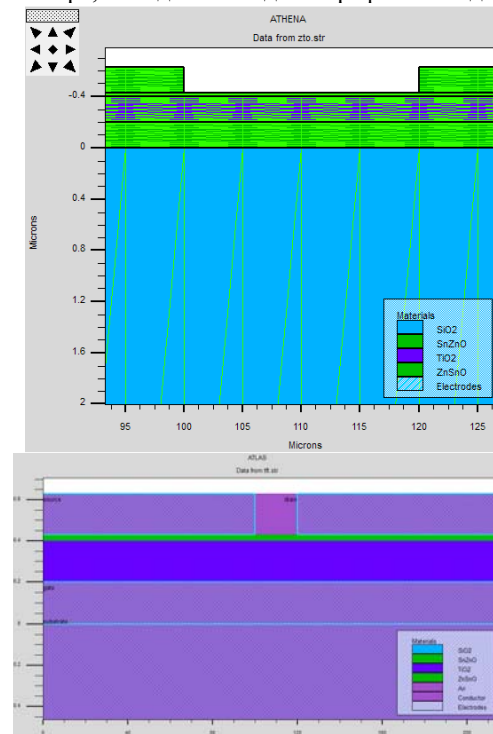


Рис. 4. Структура прозрачного тонкопленочного транзистора с каналом из  $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ , построенная в модуле Athena

Рис. 5. Прозрачный тонкопленочный транзистор с каналом из  $\text{ZnO} + \text{SnO}_2$ , построенный в модуле Atlas для дальнейшего электрофизического моделирования



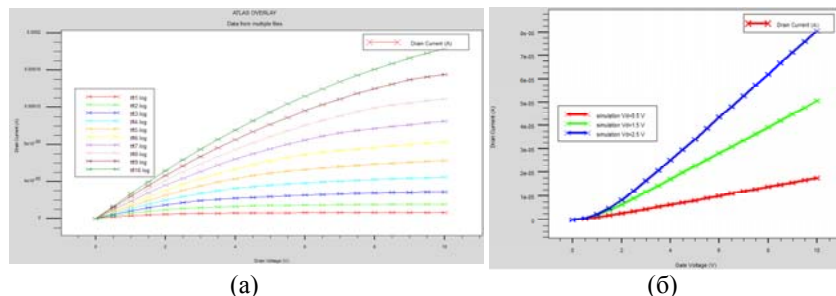


Рис. 6. Выходные (а) и передаточные (б) характеристики смоделированного транзистора при различных значениях напряжения на затворе

Таким образом, модули Athena, Atlas и SmartSpice САПР TCAD позволяют построить модель готовой структуры полевого транзистора и проследить каждый шаг изменения вида структуры в зависимости от выполняемой технологической операции, рассчитать и оптимизировать характеристики разрабатываемого прибора и, в перспективе, сформировать модель схемы, в которую данный прозрачный металлооксидный транзистор будет включен.

#### Литература

1. Плотникова Е.Ю. Синтез и свойства металлооксидных плёнок на основе ZnO, SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> для прозрачных полевых транзисторов: дис. канд. тех. наук: 05.27.01 / Екатерина Юрьевна Плотникова. – Воронеж, 2015. – 170 с.
2. Athena User's Manual. 2D Process simulation software / SILVACO International. September 2013.
3. Atlas User's Manual. Device simulation software / SILVACO International. January 2015.
4. SmartSpice. User's Manual / SILVACO International. July 2015.

SCHEMOTECHNICAL AND TECHNOLOGICAL MODELING OF A THIN-FILM TRANSISTOR BASED ON METALOXIDES ZNO AND SnO<sub>2</sub> IN TCAD  
Plotnikova E.Yu., Arsentiev A.V., Vinokurov A.A.

Voronezh State Technical University

*The article discusses the prospects for using TCAD for the development of transparent metal oxide transistors. As non-standard binary oxides SnO<sub>2</sub>-ZnO with different ratios of SnO<sub>2</sub> and ZnO are used as channel materials and conductive regions.*

УДК 621.382

#### МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Мирошников Б.Н., Баринев А.Д.,  
Мирошникова И.Н., Варлашов И.Б., Зенова Е.В.

Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

Фоторезисторы из халькогенидов свинца (PbS, PbSe, PbTe) широко применяются в оптико-электронных системах (ОЭС) инфракрасного диапазона с тридцатых годов XX века. Первые фотоприемники пытались получить, используя монокристаллические или эпитаксиальные слои, но уже в пятидесятых годах стало понятно, что такие структуры имеют слишком маленькие времена жизни носителей заряда и слишком большие темновые концентрации, поэтому высокочувствительные структуры на них получить невозможно. Необходимость получения фотоприемников (ФП) на диапазон 1-5 мкм привела к разработке нескольких методов изготовления фоточувствительных элементов (ФЧЭ) на основе сульфида и селенида свинца (ФП на основе PbTe так и не нашли широкого применения). Основные методы – вакуумное напыление и химическое осаждение [1].

Стремление разработчиков увеличить время жизни носителей заряда и уменьшить темновую проводимость привели к разработке процесса «очувствления» ФЧЭ: для структур на основе PbS с этой целью проводилось внедрение кислорода в поликристаллическую пленку [2], для структур на основе PbSe использовались кислород, сера, селен и галогены [3].

Несмотря на то, что фотоприемники на основе халькогенидов свинца исследуются несколько десятилетий и успешно выпускаются предприятиями, интерес к физическим основам работы этих фотоприемников не ослабевает. Так в одной из последних работ [4] было высказано положение, согласно которому для поликристаллических образцов, выращенных методом химического осаждения ванны (chemical bath deposition – CBD), именно йод играет наиболее важную роль в процессе сенсibilизации ФП на основе р-типа PbSe, в то время как кислород служит только очень эффективным средством улучшения чувствительности ФП путем пассивации дефектов, образуя оксидные слои на границе кристаллитов и улучшая йодирование.

Химическое осаждение имеет достаточно жесткие ограничения, в частности эти процессы неприемлемы для осаждения фоточувствительных структур (ФЧС) непосредственно на уже сформированную микросхему. Поэтому в наших опытах мы использовали физическое напыление и проводили сравнение с химическим осаждением на кварцевые подложки.

Цель данной работы – показать результаты исследования структуры и состава ФЧС на основе PbS и PbSe, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На рисунке 1 представлена морфология ФЧС чистого PbS (ат. %: Pb - 51,02±0,99; S - 48,98±0,99 - стехиометрический состав), полученного химическим осаждением. Химический состав воспроизводим в трех точках, отмеченных на рисунке 1. Структура микрокристаллитов представлена на рисунке 2 и соответствует типичной структуре типа каменной соли.

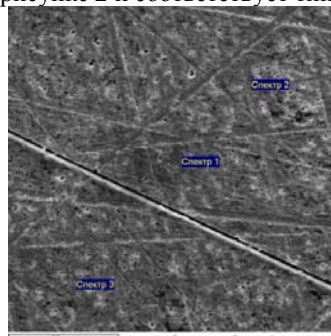


Рис. 1. Морфология поверхности ФЧС PbS, полученного химическим осаждением

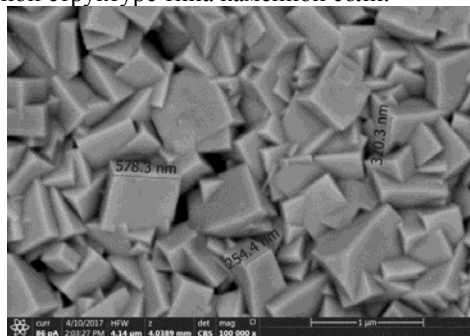


Рис. 2. Структура микрокристаллитов ФЧС PbS, полученного химическим осаждением

Аналогичная структура наблюдается у типичных образцов, полученных вакуумным напылением (рисунки 3 и 4).

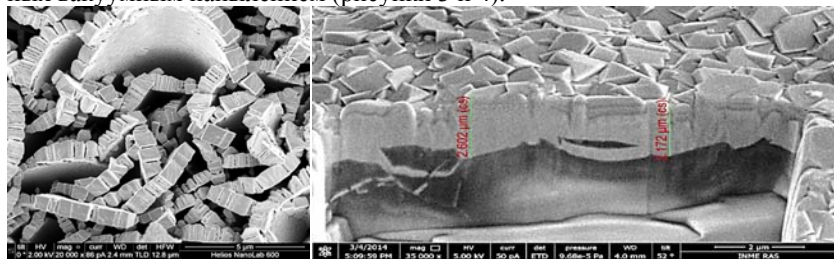


Рис. 3. Морфология поверхности ФЧС, полученной физическим напылением [4]

Рис. 4. Изображение среза напыленной пленки PbS «физических» ФЧЭ [5]

Известно, что «бескислородные» ФЧС обладают малым темновым сопротивлением (большой концентрацией носителей) при малом времени жизни носителей. Для увеличения чувствительности ФЧС необходимо уменьшить темновую концентрацию носителей, для чего в структуру вводятся кислородосодержащие примеси, создающие акцепторные уровни. В случае вакуумного осаждения применяют высокотемпературный (до 900 K) отжиг в воздушной атмосфере, при химическом осаждении – вводят в раствор спе-

циальные добавки – активаторы. С введением кислорода форма кристаллитов меняется (рисунки 5 и 6): кристаллиты теряют кубическую структуру.

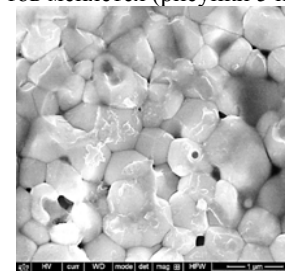


Рис. 5. Морфология поверхности ФЧС, полученных химическим осаждением с максимальной чувствительностью



Рис. 6. Изображения сечения ФЧЭ, полученного физическим методом [5]

На поверхности кристаллитов появляются специфические образования (рисунки 7 и 8).

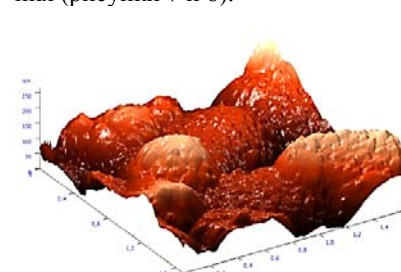


Рис. 7. Морфология поверхности кристаллитов, полученных физическим осаждением после отжига (размеры в микрометрах)

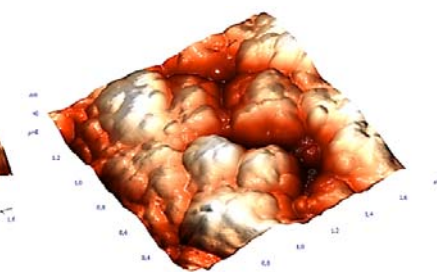


Рис. 8. Изображения поверхности ФЧС, полученного химическим методом с активаторами (размеры в микрометрах)

На рисунке 9 представлено типичное латеральное распределение основных элементов (Pb, S, O). Из рисунка следует равномерное распределение химических элементов по поверхности плёнки.

У низкоомных «физических» образцов содержание кислорода существенно ниже (в верхней части ФЧС примерно на 20 %), а натрия, вероятно диффундирующего из кварцевой подложки при отжиге, примерно на 10 % больше, чем у высокоомного образца.



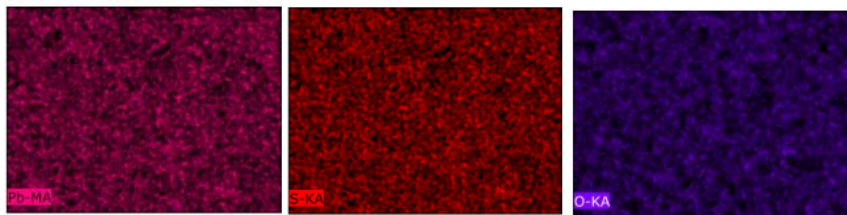


Рис. 9. Латеральное распределение основных элементов ФЧС на основе PbS (Pb, S, O)

Мы провели сопоставление морфологии поверхности ФЧС на основе PbS и PbSe (рисунки 10-12).

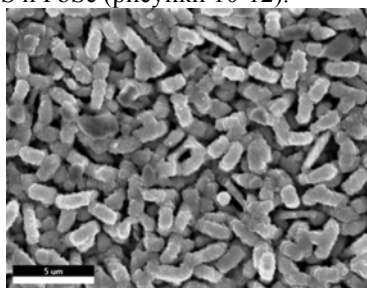


Рис. 10. Морфология поверхности ФЧС на основе PbSe, полученных физическим осаждением

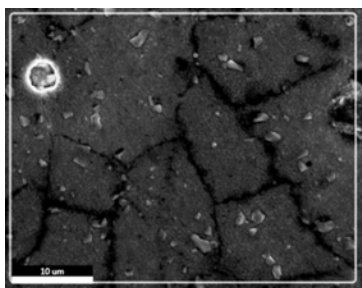


Рис. 11. Морфология поверхности ФЧС на основе PbSe, полученных физическим осаждением

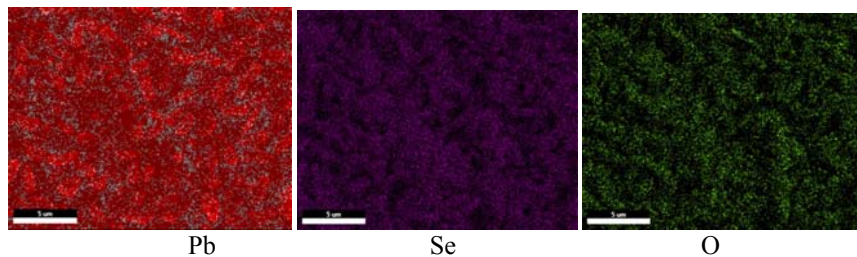


Рис. 12. Латеральное распределение основных элементов ФЧС на основе PbSe (Pb, S, O)

Как следует из представленного материала, структура ФЧС и распределение основных химических элементов этих двух материалов близки. Более того, сравнивая структуру отдельных кристаллитов PbS, представленных на рисунках 7 и 8, со структурой кристаллитов, представленных в литературе [6], мы встречаем те же изменения поверхности кристаллитов

(появление специфических образований) при отжиге в чистом азоте, кислороде и йоде. Таким образом, можно сделать вывод, что изменения структуры кристаллитов халькогенидов свинца при отжиге носит закономерный характер.

Работа проводилась при поддержке ГРАНТ РФФИ № 16-07-00417.

### Литература

1. Bode, D.E. Detecteurs aux Sels de Plomb / D.E.Bode // J. Phys. Thin Films., eds. G. Hass and R.E. Thun, (Academic Press, New York, 1966). – V. 13. – P. 275-301. Перевод: Боде Д.Б. Детекторы на основе солей свинца // Физика тонких пленок/ Пер. с англ. М.: «Мир» – 1968. – Т. 3. – С. 299-327.
2. Буткевич, В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца / В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская // Прикладная физика. – 1999. – №2. – С. 52-56.
3. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in Lead Selenide. Experimental // Phys. Rev., 1957, V. 105, Iss 2. P. 469. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.469>.
4. Мирошникова, И.Н. Вакуумные фоторезисторы на основе PbS: морфология и характеристики / И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015 – Вып. 1 (157). С. 33-40.
5. Варлашов, И.Б. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом оже-электронной спектроскопии / И.Б. Варлашов, П.В. Митасов, Б.Н. Мирошников и др. // М.: Вестник МЭИ – 2015. – №2. – С. 103-107.
6. J. Qiu, B. Weng, Z. Yuan, and Z. Shi Study of sensitization process on mid-infrared uncooled PbSe photoconductive detectors leads to high detectivity Journal of Applied Physics 113, 103102 (2013); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4794492>.

### MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF PHOTO-SENSITIVE ELEMENTS BASED ON CHALCOGENIDES OF LEAD

B.N. Miroshnikov, A.D. Barinov,  
I.N. Miroshnikova, I.B. Warlashov, E.V. Zenova

*The aim of this work is to show the results of studying the structure and composition of photosensitive structures based on PbS and PbSe, obtained with the help of a scanning electron microscope.*

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПАНЕЛИ С ПОВЫШЕННОЙ ЯРКОСТЬЮ

Гончаров И.Н., Малдзигати А.И., Засев Я.Г., Кабышев А.М.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*Статья посвящена исследованию и анализу методов увеличения яркости электролюминесцентных панелей путем использования электродов из алюминия. Проведенные в рамках данной работы исследования и анализ соответствующих результатов позволяют получить изделия с улучшенными характеристиками и низкой себестоимостью.*

Электролюминесцентная панель (ЭЛП) - это современное высоконадежное твердотельное устройство, напрямую преобразующее электрическую энергию в излучение, поэтому имеет малую потребляющую мощность, позволяющую снизить потребление энергоресурсов. К другим достоинствам электролюминесцентных источников света относятся относительная простота конструкции, малые габариты и масса изделия, низкая вероятность отказов.

Важнейшие требования, предъявляемые к ЭЛП и определяющие рынок их потребления таковы: яркость свечения, временной ресурс работы, экономичность, низкая цена. Комплексное решение данных задач позволит значительно расширить круг потенциальных потребителей данной продукции.

Наиболее серьезные требования предъявляются к яркости излучения. Необходимо добиваться, чтобы значение данного параметра было не менее 200-300 кд/м<sup>2</sup>. При этом, характеристики питающего напряжения должны быть приемлемыми с точки зрения коммутации и обеспечения долговечности функционирования. Так, например, рабочее напряжение не должно превышать 150-200 В, а частота сигнала соответствовать значению  $f \leq 900-1000$  Гц. При этом, в зависимости от ситуации, необходимо обеспечивать определенный спектральный состав излучения.

Как известно, люминофор в ЭЛП находится между двумя электродами. По классической технологии, лицевой прозрачный электрод – ИТО (оксид олова и индия), а второй электрод (тыльный) – это нанесенный поверх диэлектрика слой серебряной пасты. Однако ввиду дороговизны пасты, а так же с целью повышения яркости, предлагается в качестве тыльного электрода использовать алюминиевую фольгу с полированными поверхностями (рисунок 1). Алюминий вносит эффект зеркала, отражая свет из толщи конструкции в сторону лицевого электрода, к наблюдателю.

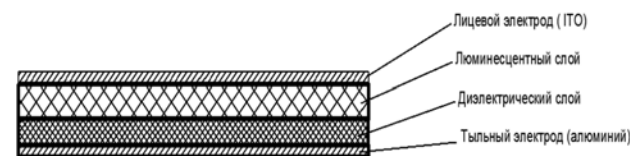


Рисунок 1 – Конструкция ЭЛП

Главной проблемой, при использовании алюминия, было достижение плотного соединения люминесцентного слоя, предварительно нанесенного на пленку ИТО, и диэлектрического слоя, нанесенного на алюминий, между собой (в традиционной технологии склеивания слоев между собой нет, они последовательно наносятся на ИТО).

На начальной стадии исследования использовался специальный клей КС, который наносился на алюминий, а затем посредством термоламинирования данный лист алюминия склеивался с остальными слоями ЭЛП. Однако равномерное нанесение клея на алюминий оказалось проблематичным, вследствие чего ухудшалась однородность излучения ЭЛП. Более того, клей КС темно-коричневого цвета, что тоже негативно влияло на яркость излучения ЭЛП. Вследствие этих причин, было решено отказаться от данного клея.

В дальнейшем было обнаружено, что изделия, изготовленные на цианэтиловом эфире поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве связующего, ламинируются без использования клеящих составов. Температура ламинации около 100°C. Изготовленные по данной технологии образцы показали высокий уровень равномерности (до 92 %) и яркости (до 400 кд/м<sup>2</sup>).

Для исследований были изготовлены два одинаковых по составу образца под номерами : 107 (с использованием в качестве электрода серебра) и 108 (с использованием в качестве электрода алюминия). Ниже приведены яркостные (рисунок 2) и временные характеристики образцов (рисунок 3).

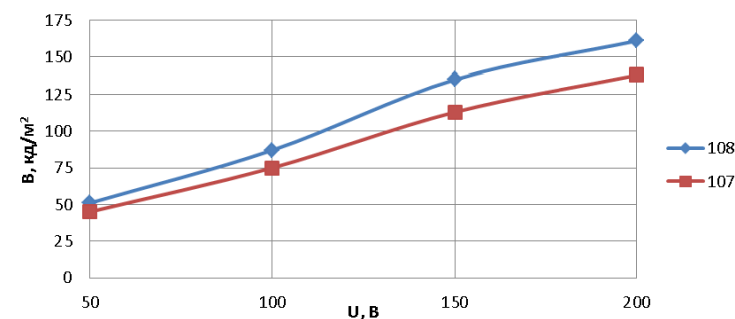


Рисунок 2 – Яркостная характеристика ЭЛП

Как видно из зависимостей на рисунке 2, яркость образца с алюминием в качестве тыльного электрода, почти на 20 % выше, чем у образца с серебром. Как уже отмечалось выше, данный эффект связан с тем, что алюминий выступает в качестве довольно эффективного отражателя дополнительной световой энергии, которая суммируется с излученным светом, распространяющимся фронтально. Очевидно, что этот эффект повышает общую яркость излучения панели.

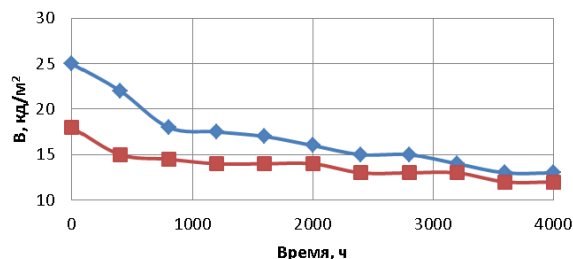


Рисунок 3 - Зависимость яркости от времени

Долговечность образца с алюминием, как видно из графиков на рисунке 3, не уступает долговечности образцов с серебряной пастой. В течение первых 800 часов наблюдается более резкое падение яркости образца с алюминием, но это явление связано с тем, что изначальное излучение этого образца было более высоким, а значит степень эксплуатации люминесцирующего слоя более интенсивной.

Результаты работы получены при поддержке Министерства образования и науки РФ уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0196.

#### Литература

12. Гончаров И.Н., Малдзигати А.И., Кодзасова Т.Л. Исследование и анализ методов увеличения яркости электролюминесцентных панелей. Труды СКГМИ (ГТУ). 2015. № 22. С. 98-104.
13. Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Аскеров Р.О., Малдзигати А.И. Исследование и повышение долговечности излучения электролюминесцентных панелей. Радиотехника и электроника. 2016. Т. 61. № 1. С. 89-92.
14. Гончаров И.Н., Кабышев А.М., Козырев Е.Н., Малдзигати А.И. Разработка и оптимизация источника питания для гибких электролюминесцентных панелей. Светотехника. 2016. № 6. С. 39-42.

#### ELECTROLYUMINESCENT PANELS WITH HIGH BRIGHTNESS

Goncharov I.N., Maldzigati A.I., Zaseev Ya.G., Kabyshev A.M.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy  
(State Technological University), Vladikavkaz

УДК 621.3.032.217.2

#### МНОГОЩЕЛОЧНЫЕ ФОТОКАТОДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Гончаров И.Н., Жуков А.В., Малдзигати А.И., Еманова Ю.С. Пицхелаури Д.З.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*Анализируются достоинства и недостатки современных многощелочных и арсенид-галлиевых фотокатодов в приложении к электронно-оптическим преобразователям. Предлагается учитывать и использовать процессы электролиза компонентов стеклянной оболочки изделия при формировании многощелочного фотокатода для повышения его эффективности.*

**Ключевые слова:** техника ночного видения, электронно-оптический преобразователь, микроканальная пластина, фотокатод, фтоэмиссия, кристаллическая решетка, электролиз.

Многолетняя работа по выпуску конкурентоспособных электронно-оптических преобразователей предназначенных для изготовления высокоэффективной техники ночного видения военного назначения показывает, что многощелочные фотокатоды по прежнему обеспечивают весьма выгодные характеристики изделия. Известно, что фотокатод это важнейший и наиболее сложный элемент ЭОП. Чем выше спектральная и интегральная чувствительности фотокатода, тем больше дальность действия прибора ночного видения.

Необходимо отметить, что традиционный многощелочной фотокатод (Sb-Na-K-Cs) по-прежнему актуален и является серьезным конкурентом для современных GaAs-фотокатодов с отрицательным электронным сродством. Его преимущество в том, что, обладая относительно высоким уровнем интегральной чувствительности (до 400 мкА/лм), он в полной мере освоен в плане технологии получения и характеризуется значительным процентом и стабильностью выхода. В то время как, GaAs-фотокатоды сложны в серийном производстве, требуют весьма дорогостоящего оборудования, а потому они весьма дорогостоящие. Более того, известно, что они обладают низкой долговечностью.

Многощелочной фотокатод является более стойким соединением по сравнению с GaAs-фотокатодами (3-го поколения) и практически не деградирует под действием положительных ионов, возникающих в каналах МКП и бомбардирующих фотокатод. Поэтому в ЭОП с многощелочными фотокатодами (в частности, приборами с микроканальными пластинами (МКП), т.е. 2 и 2+ поколения) нет ионно-барьерной пленки на входе МКП, применяемой в ЭОП 3-го поколения. Эта пленка, защищая фотокатод от положительных ионов, в то же время препятствует попаданию в МКП до

30-50 % эмитируемых фотокатодом электронов. Последнее приводит к снижению эффективности детектирования фотонов и к увеличению шумов ЭОП [1, 2]. На рисунке 1 приведены спектральные характеристики современных фотокатодов. Видно, что многощелочной фотокатод обладает равным уровнем чувствительности в достаточно широкой области спектра, в том числе и в ближней инфракрасной области.

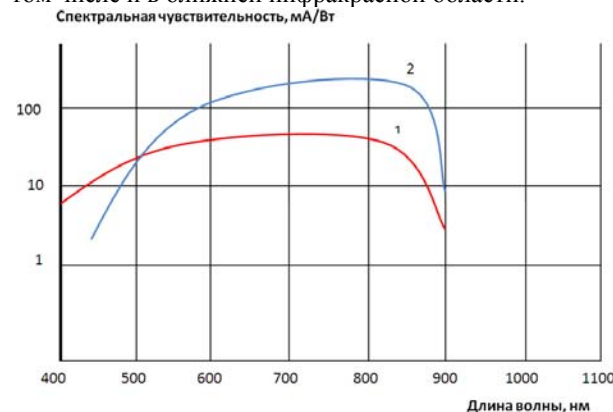


Рисунок 1 – Спектральные характеристики современных фотокатодов: 1 — многощелочной (S-25) фотокатод; 2 — фотокатод 3-го поколения (GaAs)

Если провести соответствующую работу по совершенствованию вторично-электронных умножителей пространственно-распределенных потоков электронов – МКП, в частности увеличить их прозрачность (т. е. отношение суммарной площади каналов на входной плоскости МКП к общей рабочей площади МКП), а также повысить коэффициент вторичной эмиссии при соударении электронов со стенками каналов, то фактор шума будет снижен, как минимум до 1,5, в то время как для ЭОП 3-го поколения эта величина равна 3,0-3,5.

Вышеуказанный рост параметров может обеспечить получение ЭОП 2 и 2+ поколения практически тех же дальностей действия приборов ночного видения (ПНВ), что и с ЭОП 3-го поколения при освещенностях до 0,001 лк.

В связи с вышеизложенным, представляется, что актуальной следует считать работу, направленную на дальнейшее совершенствование именно многощелочных фотокатодов ЭОП. Необходимо добиваться повышения квантового выхода, стабильности их работы, снижения темновых токов, дальнейшего повышения процента выхода и, как следствие, снижения себестоимости изделия в целом.

Весьма перспективна работа, ведущая к совершенствованию кристаллической решетки фотокатода, что, безусловно, облегчит транспорт электронов в вакуум, а значит, повысит его эффективность. Известно, что большое количество дефектов в кристаллической решетке формирующегося фотокатода привносят остаточные газы, присутствующие в вакуумном

блоке изделия, в частности кислород. Газоотделение из стенок ЭОП усиливает процесс электролиза компонентов стекла, в частности оксида натрия, обусловленный необходимостью подачи разности потенциалов (до 100 В) между катодом и анодом ЭОП. Это необходимо для осуществления контроля фототока. В результате образуются свободные атомы и ионы кислорода, взаимодействующие с решеткой и нарушающей ее строение.

Предлагается обязательный предварительный многочасовой прогрев изделия с целью глубокого обезгаживания элементов оболочки проводить в присутствии разности потенциалов между фотокатодным кольцом и анодом.

Таким образом, вызывается протекание процесса электролиза, что значительно стимулирует вырывание ионов кислорода из оболочки и отвод их в откачную систему.

Необходимое внимание следует уделить величине подаваемого электрического потенциала. Исследование электролиза оксида натрия, присутствующего в стекле изделия, при температуре  $T=390^{\circ}\text{C}$  показало, что электролиз при положительном потенциале на аноде 100 В обеспечивает отсутствие кислорода в процессе формирования двухщелочного антимолида. Однако, при этом наблюдается значительное обеднение натрием отдельных областей стеклянной оболочки, что может привести к растрескиванию баллонов. Данную проблему разрешит снижение потенциала до 60 – 70 В в процессе обезгаживания. Предлагается при этом время обезгаживания установить не более 6-7 часов, а температуру не более  $360^{\circ}\text{C}$ .

*Advantages and disadvantages of modern multi-alkali and arsenide-gallium photocathodes are analyzed in application to electron-optical converters. It is proposed to take into account and use the processes of electrolysis of the components of the glass shell of the article when forming a multi-alkaline photocathode in order to increase its efficiency.*

#### Литература

1. Гончаров И.Н., Козырев Е.Н. Моделирование усилительной способности каналов микроканальных пластин, используемых в технике ночного видения. Радиотехника и электроника. 2015. Т. 60. № 10. С. 1104.
2. Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Малдзигати А.И., Шеврикуко Ю.Ф. Моделирование поведения отраженных электронов в электронно-оптических преобразователях. Радиотехника и электроника. 2015. Т. 60. № 2. С. 213.

MULTI-BASE PHOTOCATHODES FOR ELECTRON-OPTICAL CONVERTERS  
Goncharov I.N., Zhukov A.V., Maldzigati A.I., Emanova Yu.S. Pitskhelauri D.Z.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy  
(State Technological University), Vladikavkaz



# ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БАРЬЕРА ШОТТКИ НА НИТРИДЕ ГАЛЛИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ В ХЛОРНОЙ ПЛАЗМЕ

Желаннов А.В.<sup>1</sup>, Селезнев Б.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

[ZhelannovAV@okbplaneta.ru](mailto:ZhelannovAV@okbplaneta.ru)

<sup>2</sup>Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород

*В работе показано влияние травления на характеристики структур диодов Шоттки на основе нитрида галлия. Представлены характеристики барьера Шоттки в зависимости от влияния мощности источника индуктивно-связной плазмы и смещения плазмохимического травления в хлорсодержащей среде.*

**Ключевые слова:** нитрид галлия, барьер Шоттки, травление, хлорная плазма, высота барьера, коэффициент неидеальности

Нитриды III-группы являются важными материалами для использования в оптоэлектронных, высокочастотных и силовых приборах благодаря своим уникальным свойствам, которые включают в себя широкую запрещенную зону, высокую теплопроводность и др. Процессы сухого травления являются важными операциями при изготовлении таких приборов из-за химической стабильности этих материалов. В течение последних десятилетий большинство исследований сухого травления были направлены на формирование мезы в оптоэлектронных приборах, с упором на достижение высокой скорости травления. В этом процессе глубина травления относительно велика, и повреждения, вызванные травлением, особенно в GaN *n*-типа, не имеют решающего значения.

При разработке СВЧ и силовых приборов, ужесточаются требования к внесению повреждений, с целью уменьшения поверхностных токов утечки.

Ограничения жидкостного травления для нитридов III группы вызвало значительный интерес к развитию сухих методов травления. Из всех видов сухого травления наиболее перспективным является использование источников на индуктивном ВЧ-разряде (индуктивно-связанный плазменный – ИСП источник). Такие источники позволяют создавать более плотную плазму с высокой однородностью и управляемостью.

Целью настоящей работы является исследование характеристик барьера Шоттки на нитриде галлия в процессе обработки в хлорной плазме. Проводились эксперименты по определению влияния мощности ИСП источника и смещения на коэффициент неидеальности и высоту барьера Шоттки. Проведена оценка скорости травления нитрида галлия в используемом в работе диапазоне изменения режимов травления. Графики зави-

симости скорости травления от мощности ИСП источника и смещения представлены на рисунках 1 и 2.

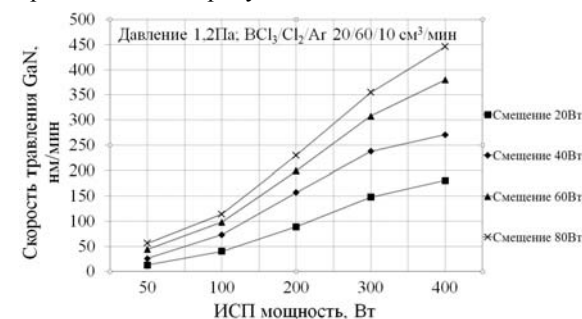


Рис. 1. Зависимости скорости травления от мощности источника индуктивно-связной плазмы

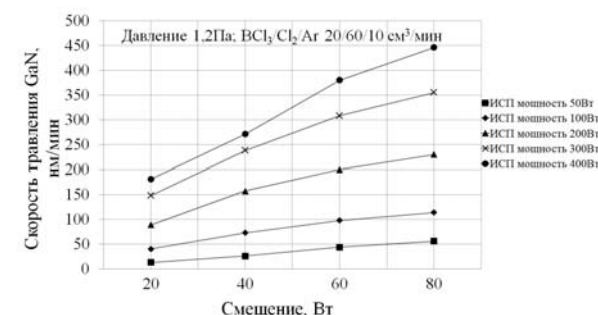


Рис. 2. Зависимости скорости травления от смещения

Формирование барьерных структур проводилось на эпитаксиальной структуре следующего типа: нелегированный слой *n*-GaN толщиной 50 нм, *p*<sup>+</sup>-GaN толщиной 5,0 мкм, слой *p*<sup>+</sup>-GaN толщиной 1,0 мкм и буферный слой. Непосредственно в ростовой камере структуры пассивировались слоем нитрида кремния толщиной 1,7 нм. Эпитаксиальная структура выращивалась на подложках сапфира методом MOCVD. На структурах формировались меза-изоляция и вскрытие окон до слоя *p*<sup>+</sup>-GaN путем травления в индуктивно-связанной плазме в хлорсодержащей среде. При этом глубина травления под меза-изоляцию составляла величину 7,6 мкм, до слоя *p*<sup>+</sup>-GaN 5,6 мкм [1].

К открытым областям *p*<sup>+</sup>-GaN формировались омические контакты напылением многослойной металлизации Si/Ti/Al/Ni/Au с последующим отжигом при температуре 600°C в течении 45 секунд в атмосфере азота. В результате получены контакты с удельным контактным сопротивлением ~  $2 \times 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>.

Перед формированием барьерного контакта проводилось травление поверхности для определения влияния вносимых повреждений на пара-

метры контакта Шоттки. В качестве барьерной металлизации использовалась система Ni/Au, формируемая с помощью взрывной фотолитографии. Травление проводилось при следующих режимах: соотношение газовых потоков  $\text{BCl}_3:\text{Cl}_2:\text{Ar}$ , равное 20:60:10  $\text{см}^3/\text{мин}$ , давление в камере 1,2 Па, при изменении ИСП мощности от 50 Вт до 400 Вт и смещения от 20 до 80 Вт. Время обработки составляло 30сек.

Качество барьеров Шоттки оценивалась по величине высоты барьера ( $\phi_b$ ) и коэффициента неидеальности ( $n$ ), определяемых из вольт-амперных характеристик. Параметры барьерных структур представлены в на рисунках 3 и 4.

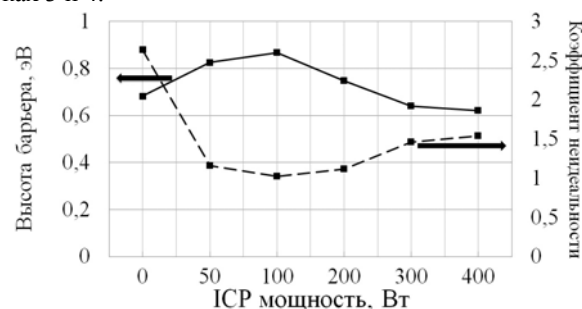


Рис. 3 Зависимости параметров барьера Шоттки от мощности источника индуктивно-связной плазмы

Мощность и смещение со значением «0» на рисунках 3 и 4 обозначают параметры барьера Шоттки без обработки.

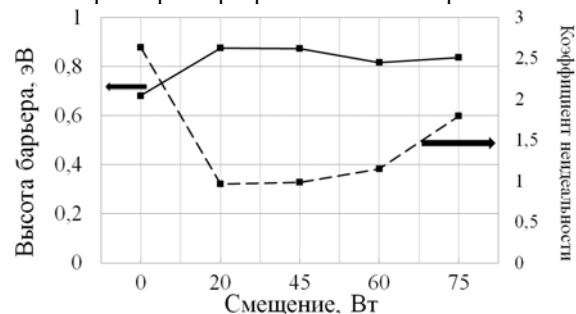


Рис. 4 Зависимости параметров барьера Шоттки от смещения

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований рассмотрено влияние обработки в хлорсодержащей среде на параметры барьера Шоттки, в частности коэффициент неидеальности и высоту барьера. Получены структуры с высотой барьера порядка 0,87эВ и коэффициентом неидеальности, близким к единице.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания, проект №3.3572.2017/ПЧ.

## Литература

1. Желаннов А.В., Федоров Д.Г., Селезнев Б.И. Разработка технологии травления нитрида галлия в хлорсодержащей среде //Мокеровские чтения: 7-я Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. – М.: 25 мая 2016 г. – С. 57-58.

## INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF SCHOTTCH BARRIER ON GALLIUM NITRIDE IN THE PROCESS OF PROCESSING IN CHLOROUS PLASMA A.V. Zhelannov<sup>1</sup>, B.I. Seleznev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JSC «OCB - Planet», Velikiy Novgorod, [ZhelannovAV@okbplaneta.ru](mailto:ZhelannovAV@okbplaneta.ru)

<sup>2</sup>Novgorod State University, Velikiy Novgorod

*The effect of etching on the characteristics of structures of Schottky diodes based on gallium nitride is shown. The characteristics of the Schottky barrier are presented depending on the influence of the power of the inductive-connected plasma source and the bias of plasma-chemical etching in the chlorine-containing medium.*

**Keywords:** gallium nitride, Schottky barrier, etching, chlorine plasma, barrier height, non-ideality coefficient



# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ GaN

Федоров Д.Г.<sup>1</sup>, Селезнев Б.И.<sup>2</sup>, Желаннов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

<sup>2</sup>Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

*Рассматривается создание в нитриде галлия  $n^+$ - и  $p$ -слоев имплантацией ионов кремния и магния. Ионная имплантация  $Si^+$  и  $Mg^+$  с энергией 50 кэВ проводилась в эпитаксиальные высокоомные нелегированные слои GaN. Дозы имплантации составляли  $1 \cdot 10^{15}$  и  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, соответственно. Для активации внедренной примеси после имплантации структуры GaN подвергались высокотемпературному фотонному отжигу в среде азота с применением низкотемпературных защитных покрытий  $SiO_2$ . Установлены режимы отжига. Методом ВИМС исследованы профили имплантированных примесей.*

**Ключевые слова:** нитрид галлия, ионная имплантация, энергия, доза, кремний, магний, отжиг, диоксид кремния,  $n^+$ -слой,  $p$ -слой, диод Шоттки.

Поиски широкозонных полупроводников, которые могли бы заменить кремний, для создания различных типов силовых приборов, проводились достаточно давно. Достигнутые в последние годы успехи в технологии нитридов III группы позволяют по-новому взглянуть на эту проблему. Хотя GaN уступает SiC в теплопроводности и кристаллическом качестве эпитаксиальных слоев, рост GaN происходит при меньших температурах, с использованием более дешевых материалов и на различных подложках. Таким образом, диоды Шоттки на основе GaN могут конкурировать с аналогичными приборами на основе SiC в диапазоне напряжений до 1000 В [1].

Ионная имплантация имеет ряд достоинств, таких как: отсутствие зависимости предельной концентрации вводимой примеси от предела растворимости в материале подложки, формирование локальных сильнолегированных областей, низкая температура подложки в процессе имплантации, возможность модификации свойств функциональных и технологических приборных слоев с целью направленного изменения физических свойств за счет вариации характеристик внедрения и дефектообразования. Данные преимущества делают ионную имплантацию привлекательным инструментом при формировании микроприборов на основе нитрида галлия.

Структуры GaN, использованные в данной работе, были выращены методом MOCVD (химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений) на сапфировой подложке <http://ru.wikipedia.org/wiki/MOCVD> диаметром 2 дюйма. Толщина высокоомного активного слоя GaN составляет 2.5 мкм, буферного слоя – 1.5 мкм.

Объемная концентрация носителей заряда в исходных образцах, по данным холловских измерений, составила  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

При легировании кремнием создаются дополнительные вакансии азота, являющиеся донорами, что приводит к уменьшению сопротивления GaN. Имплантация  $Si^+$  в GaN с энергиями ~ 50 кэВ позволяет создавать приповерхностные  $n^+$ -области, на которых возможно формирование омических контактов с малым поверхностным сопротивлением.

Магний является акцептором для GaN. Ионная имплантация  $Mg^+$  в GaN имеет различные применения для формирования приборов на GaN. Так, например, в [2] имплантация  $Mg^+$  в GaN применялась для формирования инвертированной  $p$ -GaN области при формировании диода на  $p$ - $n$  переходе. Внедрение  $Mg^+$  в GaN нашло применение для формирования охранных колец структур диодов Шоттки для повышения пробивного напряжения. В работе [3] показано, что использование охранных колец, сформированных методом ионной имплантации  $Mg^+$ , более чем на порядок снижает токи утечки структуры диода Шоттки на GaN.

Ионная имплантация  $Si^+$  и  $Mg^+$  проводилась в эпитаксиальные высокоомные нелегированные слои GaN с энергией 50 кэВ. Дозы имплантации составляли  $1 \cdot 10^{15}$  и  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, соответственно. Для минимизации эффекта каналирования образцы GaN располагались под углом  $7^\circ$  к падающему пучку.

Для активации внедренных примесей использовался фотонный отжиг. Отжиг проводился при температуре от 1000 °С до 1300 °С в течении 1 минуты. В качестве защитных покрытий для отжига использовались пленки  $SiO_2$  толщиной 400 нм, полученные плазмохимическим методом. При температуре отжига свыше 1200 °С на поверхности полупроводника происходило образование куполообразных дефектов, а при температуре 1300 °С происходило значительное разрушение диэлектрика [4] с выделением на поверхности жидкой фазы галлия, рисунок 1.

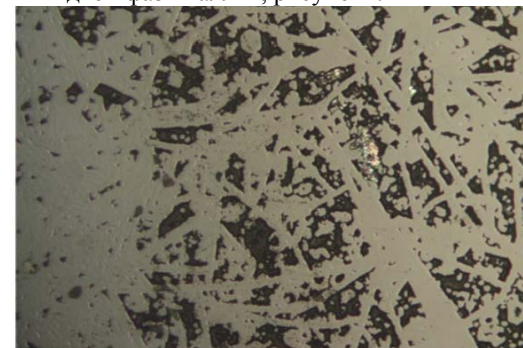


Рис. 1. Микрофотография поверхности GaN после отжига при температуре 1300°С

При имплантации GaN кремнием были получены ионно-легированные слои с высокой степенью активации. Степень активации ионов кремния достигала 100% при температуре отжига 1250 °С, при этом подвижность носителей заряда составляла 47 см<sup>2</sup>/В·с. По данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) максимум концентрации Si для всех температур отжига ярко выражен и лежит на глубине примерно 75 нм.

При ионном легировании образцов GaN магнием измерения электрофизических параметров холловским методом свидетельствуют о дырочной электропроводности. Измеренные концентрация и подвижность основных носителей заряда составляют  $9 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и 20 см<sup>2</sup>·В/с для образца отожженного при температуре 1250 °С и  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, 15 см<sup>2</sup>·В/с для образца отожженного при температуре 1300 °С. При увеличении температуры отжига наблюдается уменьшение концентрации и подвижности заряда.

При проведении анализа ионно-легированных слоев методом ВИМС были получены распределения Mg в GaN при различных температурах отжига. Максимум концентрации Mg для температуры отжига 1250 °С находится на глубине порядка 100 нм, для температуры отжига 1300 °С выраженный максимум отсутствует, рисунок 2.

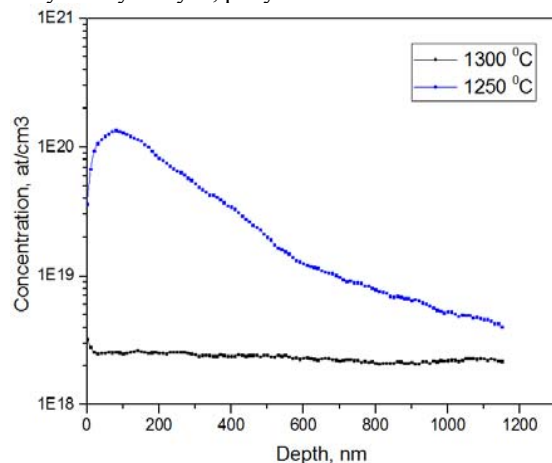


Рис. 2. Распределение Mg в GaN

При температуре отжига 1300 °С происходит размытие профиля Mg в нитриде галлия. Магний равномерно распространяется по всей глубине полупроводника, вплоть до подложки. Данные ВИМС подтверждают достоверность измерений Холла, на поверхности GaN концентрация Mg значительно меньше у образца, отожженного при температуре 1300 °С.

## Выводы

Широкие возможности применения ионной имплантации для формирования приборов на основе нитрида галлия делают ионное легирование перспективным инструментом в технологии создания приборов на GaN. Получены ионно-легированные слои GaN с  $n^+$ - и  $p$ -типом проводимости. Эти результаты могут быть использованы в технологии формирования приборных структур на GaN для повышения пробивных напряжений и уменьшения сопротивления омических контактов.

## Литература

1. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, ed. by M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur (John Wiley & Sons Inc., 2001)
2. K. Nomoto, K. Takahashi, T. Oikawa, H. Ogawa. Ion Implantation into GaN and GaN Power Transistors. ECS Transactions, 69 (11) 105-112 . 2015
3. Ting Gang Zhu, Uttiya Chowdhury, Michael M. Wong, Jonathan C. Denyszyn. GaN and AlGaIn high-voltage rectifiers grown by metal-organic chemical-vapor deposition // Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 31, No. 5, 2002
4. Селезнев Б.И., Москалев Г.Я., Федоров Д.Г. Фотонный отжиг имплантированных кремнием слоев нитрида галлия // Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 6 С.848-853

## APPLICATION OF ION IMPLANTATION TECHNOLOGY FOR FORMING GAN-BASED INSTRUMENTS

Fedorov D. G.<sup>1</sup>, Seleznev B. I.<sup>2</sup>, Zhelannov A. V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ОКБ-Planeta», Veliky Novgorod

<sup>2</sup>Novgorod State University named after Yaroslav the Wise

*The creation in the nitride of gallium of  $n^+$ - and  $p$ -layers by the implantation of silicon and magnesium ions is considered. Ion implantation of  $Si^+$  and  $Mg^+$  with energy of 50 keV was carried out in epitaxial high-resistance undoped GaN layers. The implantation doses were  $1 \cdot 10^{15}$  and  $5 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, respectively. To activate the embedded impurity after implantation, GaN structures were subjected to high-temperature photon annealing in a nitrogen medium using low-temperature SiO<sub>2</sub> protective coatings. The annealing modes are established. The profile of implanted impurities was investigated by the SIMS method.*

**Key words:** gallium nitride, ion implantation, energy, dose, silicon, magnesium, annealing, silicon dioxide,  $n^+$  layer,  $p$ -layer, Schottky diode

# ФОРМИРОВАНИЕ С ВЫСОКОЙ ТОЧНОСТЬЮ СТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*Показано, что реализация алгоритмов эффективного регулирования технологического процесса позволяет получать структуры приборов с заданными параметрами и улучшить однородность их характеристик.*

Основные характеристики микронэлектронных приборов, определяющие область их применения, создаются при формировании структур. Современные ионно-фотонные технологические процессы формирования структур элементов обеспечиваются использованием импульсных и радиационно-стимулированных технологических операций [1-3].

При создании микронэлектронных приборов ионно-фотонные процессы в значительной степени определяют такие характеристики, как процент выхода годных в производстве и надежность при эксплуатации. Повышение процента выхода годных требует целенаправленного регулирования технологического процесса для достижения заданного уровня точности и стабильности работы технологических операций, однородности параметров выпускаемых изделий. Позволяет решать задачи обеспечения оптимальных и устойчивых к разбросу параметров технологического процесса и повысить технологичность выпускаемых изделий.

Состав и структура технологического процесса производства имеет первостепенное значение для эффективного функционирования всего производственного процесса.

Наиболее полно особенности структуры микронэлектронных приборов и главные черты интегральной технологии отражаются обрабатываемой группой процессов. Несмотря на разнообразие физико-химических принципов, лежащих в основе процессов этой группы, их объединяет ряд характерных признаков. Важнейшие из этих признаков следующие:

- взаимосвязь производственных участков, обусловленная цикличностью технологического процесса;
- ограниченное время межоперационного хранения пластин;
- высокие требования к производственной гигиене.

Характер и последовательность операций, составляющих процессы обрабатываемой группы, полностью определяются типом структуры микронэлектронных приборов. Режимы обработки на отдельных операциях зависят от толщины и электрофизических свойств слоев и областей структуры.

При сравнительной оценке различных типов структур целесообразно учитывать ряд конструктивно-технологических показателей:

- качество межэлементной изоляции;
- количество циклов избирательного легирования;
- количество циклов фотолитографии.

Основная часть технологического процесса связана с получением структур в групповой пластине. Цикл групповых процессов обработки структур микронэлектронных приборов заканчивается получением межсоединений на поверхности групповой пластины. Межоперационный контроль параметров диффузионных и эпитаксиальных слоев, выполняемый на контрольных пластинах, имеет целью слежение за стабильностью технологического процесса и корректировки режимов обработки в случае недопустимых отклонений.

При изготовлении конкретного типа изделия уточняют требования к технологическому процессу, с целью оптимизации запуска исходных материалов в производство. Это позволяет создать алгоритмы выбора и корректировки режимов технологических операций, направленные на повышение процента выхода и оптимизировать запуск технологических партий в производство с целью улучшения однородности характеристик приборов в партии.

В технологическом процессе производства микронэлектронных приборов последовательность формирующих операций включает: процесс возникновения структуры прибора, т.е. зависимость конструктивных параметров от режимов изготовления; зависимость контролируемых в процессе производства характеристик прибора от полученного на данный момент состояния прибора и от режимов измерения.

Процесс изготовления микронэлектронных приборов является по существу последовательным переходом из одного состояния в другое по некоторой траектории. При этом требуется подобрать режимы проведения технологического процесса так, чтобы выходные характеристики минимально отличались от целевых.

Схема функционирования регулирования технологического процесса формирования с высокой точностью структурных слоев микронэлектронных приборов включает: оценку выходных значений процесса, идентификацию и уточнение модели, модель технологического процесса, оптимизацию и управление на основе модели.

Реализация алгоритмов эффективного регулирования технологического процесса обеспечивает формирование с высокой точностью структурных слоев микронэлектронных приборов, позволяет получать структуры микронэлектронных приборов с заданными параметрами и улучшить однородность характеристик микронэлектронных приборов в партии.

### Литература

1. Курносоев А.И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высшая школа, 1986. – 368с.
2. Мустафаев М.Г. Некоторые проблемы при создании микроэлектронных приборных структур. // Современные проблемы радиоэлектроники: сборник научных трудов. – Красноярск. – 2009. – С.263-266.
3. Мустафаев М.Г. Системный подход к обеспечению качества изделий. // Автоматизация и современные технологии. – 2007. – №1. – С.43-45.

#### FORMATION WITH HIGH ACCURACY OF STRUCTURAL LAYERS OF MICROELECTRONIC DEVICES

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy  
(State Technological University), Vladikavkaz

*It is shown that the implementation of algorithms for effective control of the technological process makes it possible to obtain instrument structures with specified parameters and improve the homogeneity of their characteristics.*

УДК 621.386

#### О МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт  
(государственный технологический университет), Владикавказ

*Показано что моделирование основных процессов создания микроэлектронных приборных структур обеспечивает формирование структурных слоев микроэлектронных приборов с заданными параметрами.*

Моделирование основных процессов создания микроэлектронных приборных структур [1, 2], которые существенно влияют на выходные параметры микроэлектронных приборов, позволяет оптимизировать технологический процесс и обеспечивает формирование структурных слоев микроэлектронных приборов с заданными параметрами [3, 4].

Моделирование режимов термообработки становится особенно актуальным в связи с широким использованием коротких импульсных тепловых воздействий в технологическом процессе формирования микроэлектронных приборных структур.

Моделирование процесса нагрева пластины при отжиге заключается в определении температурного распределения в полупроводниковой пластине при термообработке ее некогерентным светом для реально используемых потоков мощности и времен импульса.

Алгоритмизация процесса предоставляет возможность определения зависимости температуры пластины от плотности потока мощности облучения в любой момент времени процесса отжига, а также оценить изменение температуры этой пластины после прекращения воздействия на нее светового потока. Алгоритм позволяет формировать температурно-временную диаграмму процесса отжига пластин.

Алгоритм определения температурного распределения включает следующие основные этапы:

- задание основных констант, массивов;
- ввод значений температуры окружающей среды, плотности потока мощности излучения, длительности импульсов излучения;
- вычисление плотности поглощенного потока мощности, стационарной температуры;
- вычисление времени выхода в стационарный режим;
- вывод полученных значений;
- цикл вычисления для каждого импульса. Вычисление максимальной температуры, достигаемой за время импульса. Определение времени остывания до температуры после прекращения импульса излучения и средней температуры процесса отжига;

- определение динамики нагрева, стационарной части нагрева и динамики остывания. Запись данных в массив;
- построение графика распределения температуры в зависимости от времени нагрева;
- запись результатов в файл.

Одним из важнейших направлений плазменной технологии в микроэлектронике является так называемое “сухое” травление, при помощи которого формируется топология создаваемой структуры. Для этого по рисунку, изготовленному методами литографии на пластине с заранее изготовленными рабочими слоями, в химически активной плазме производится селективное удаление немаскированных участков микроэлектронной структуры.

Основными параметрами режима травления, от которых зависят как его скорость, так и воспроизводимость размеров получаемых рельефов, являются: температура, концентрация травителя, время травления.

Алгоритмизация и моделирования процесса травления включает следующие основные этапы:

- выбор процесса травления: изотропное или анизотропное;
- При выборе процесса изотропного травления:
- ввод исходных данных (скорость, необходимые константы);
  - анализ режимов процесса;
  - цикл по параметру время. Пошаговое изменение времени процесса в цикле для построения нескольких профилей травления;
  - расчет координат точек профиля травления;
  - прорисовка профиля травления и координатной сетки;
  - выбор времени процесса;
  - выбор значения времени, для которого будет строиться профиль травления;
  - при выборе значения времени превышающее то, за которое полностью протравится моделируемая система, выводится предупреждение и предлагается заново ввести значение времени;
  - расчет значений координат точек для выбранного значения времени;
- ни;
- прорисовка профиля травления и координатной сетки;
  - выход.
- При выборе процесса анизотропного травления:
- ввод исходных данных;
  - расчет нормирующего коэффициента энергии;
  - расчет радиуса экранирования;
  - расчет коэффициента распыления;
  - цикл по параметру время. Пошаговое изменение времени в цикле для построения нескольких профилей травления;
  - расчет угла и скорости травления;

- расчет координат точек профиля;
- прорисовка профиля и координатной сетки;
- выход.

Алгоритмизация процесса отжига некогерентным излучением, предоставляет возможность определения зависимости температуры пластины от плотности потока мощности облучения в любой момент времени процесса отжига, а также оценить изменение температуры пластины после прекращения воздействия на нее светового потока.

Алгоритм моделирования процесса травления с учетом основных параметров режима травления, обеспечивает воспроизводимость рельефов с высокой точностью и оптимизацию параметров процесса.

Алгоритмизация процессов формирования микроэлектронных приборных структур обеспечивает воспроизводимость их параметров, повышение стабильности технологического процесса, качество и надежность приборов.

### Литература

1. Абрамов И.И. Моделирование физических процессов в элементах кремниевых интегральных микросхем. – Минск: БГУ, 1999. – 189с.
2. Бубенников А.Н. Моделирование интегральных микротехнологий, приборов и схем. – М.: Высшая школа, 1990. – 320с.
3. Мустафаев М.Г. Ионно-лучевая технология при исследовании и создании структур // Материалы VI Международной научной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”. Кисловодск. – 2006. – С.87-88.
4. Мустафаев М.Г. Оптимизация процесса формирования структурных слоев интегральных элементов // Материалы II Международной научно-практической конференции “Прогрессивные технологии и перспективы развития”. – Тамбов. – 2010. – С.208.

### ON THE MODELING OF PROCESSES AT FORMING MICROELECTRONIC DEVICE STRUCTURES

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy  
(State Technological University), Vladikavkaz

*It is shown that the simulation of the basic processes of creating micro-electronic instrument structures ensures the formation of structural layers of microelectronic devices with given parameters.*

УДК 621.373.8.002

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК ГРАФЕНА НА КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Григорьев М.Н.<sup>1</sup>, Житяев И.Л.<sup>1</sup>,  
Светличный А.М.<sup>1</sup>, Спиридонов О.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет,

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Научно-конструкторское

бюро моделирующих и управляющих систем, Таганрог

amsvetlich@sfedu.ru

*В работе проведены исследования сенсоров различных газов и паров веществ на основе пленок графена, полученных при различных температурах деструкции SiC.*

Контроль состава газов технологических сред, для обеспечения безопасности окружающей среды является актуальной задачей промышленного производства. Постоянное повышение требований к рабочим параметрам сенсоров требует разработки и применения новых газочувствительных материалов.

Перспективным материалом для этих целей является графен. Графен является двумерным кристаллом, состоящим из одного слоя атомов углерода, упакованных в гексагональную решётку. Его теоретическое исследование началось задолго до получения реальных образцов материала, поскольку из графена можно собрать трёхмерный кристалл графита [1]. Он сочетает в себе уникальные свойства: высокие механическую прочность, электро- и теплопроводность, прозрачность, имеет высокую подвижность носителей заряда и многие другие параметры, которые делают его привлекательным материалом для различных приложений, таких как гибкие электронные устройства, высокочастотные транзисторы, фотодетекторы, устройства для хранения и генерации энергии, газочувствительные сенсоры [2-4].

В настоящее время разработаны несколько методов получения пленок графена: механическое отслаивание, химическое отслаивание, химическое отслаивание через оксид графена, химическое осаждение из газовой фазы, термодеструкция карбида кремния [5-9]. Последний метод считается одним из перспективных для промышленного применения. Основные преимущества этого метода – возможность получения графеновых структур большой площади непосредственно на электроизоляционной, температуростойкой подложке, удобство сочетания с существующими технологическими операциями в серийном производстве электронной техники, относительно низкая себестоимость.

Процесс образования графена при отжиге SiC объясняется тем, что у кремния величина давления насыщенных паров больше, чем у углерода. В результате этого при термическом воздействии происходит удаление атомов кремния из приповерхностных слоев карбида кремния, а оставшиеся атомы углерода соединяются, образуя гексагональную кристаллическую структуру [10-11].

Результаты исследований [12-14] показали перспективность использования графена на карбиде кремния для газовых сенсоров. Однако, необходимо проведение дополнительных исследований газочувствительности пленок графена к различным газам для разработки мультисенсорных систем.

В настоящей работе исследовались образцы пленок графена, полученные при различных температурах деструкции карбида кремния: 1250°C, 1300°C, 1350°C и 1400°C в вакууме. Анализ исследований АСМ и спектров комбинационного рассеяния света поверхности пленок графена на карбиде кремния позволяет сделать вывод о том, что при формировании слоев графена на полуизолирующем карбиде кремния с ростом температуры от 1250°C до 1400°C степень дефектности увеличивается, а размер кластеров графена уменьшается. При температуре отжига от 1200°C и ниже процесс образования графена отсутствует. Наиболее структурно совершенные пленки графена получают при температурах отжига 1250°C - 1300°C [15].

С учетом экспериментальных результатов были изготовлены лабораторные образцы газовых сенсоров. Металлические контакты (хром – медь – хром) к пленкам графена наносились с помощью метода магнетронного распыления через маску в едином вакуумном цикле.

Исследования лабораторных образцов газовых сенсоров проводились при помощи стенда для измерения газочувствительности. Чувствительность газового сенсора определялась из выражения  $S = (R_0 - R) / R$ , где  $R_0$  – начальное значение сопротивления,  $R$  – текущее значение сопротивления.

После каждого измерения газочувствительности сенсоры нагревались для десорбции газа с поверхности графена, затем охлаждались до 25°C, чтобы восстановить начальное значение сопротивления. Температура нагрева характеризует энергию связи молекул газа с пленкой графена [16].

В работе исследовалась газочувствительность пленок графена к газам NO<sub>2</sub> (диоксид азота), NH<sub>3</sub> (аммиак) и парам C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (этиловый спирт) и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(OH) (изопропиловый спирт). Газ NO<sub>2</sub> является наиболее часто встречающимся в выбросах химических и металлургических предприятий. Таким образом, обнаружение диоксида азота является важной задачей. Аммиак менее вреден для живых организмов, но все равно относится к группе высокотоксичных.

Для газа NO<sub>2</sub> была получена самая большая величина чувствительности среди всех исследуемых газов, что объясняется его высокой химической активностью. Время отклика и время восстановления для пленок графена, полученных при температурах 1300°C и 1400°C, составило 60 сек и 130 сек соответственно. Величина газочувствительности пленок снижалась с ростом температуры получения графена с 22% при T=1300°C до 7,5% для T=1400°C при концентрации NO<sub>2</sub> 50 ppm. Порог чувствительности для 1300°C составил 1 ppm, а для 1400°C – 12 ppm.

Чувствительность к газу NH<sub>3</sub> с концентраций 100 ppm для пленок графена, полученных при 1300°C, составила 10.2%, время отклика 80 сек., время



восстановления 125 сек. Для пленок графена, полученных при 1400°C, время отклика 79 сек., время восстановления 123 сек., чувствительность 4.8%. Порог чувствительности для 1300°C составил 10 ppm, для 1400°C – 28 ppm.

Чувствительность к парам  $C_2H_5OH$  с концентраций 100 ppm для пленок графена, полученных при 1300°C, составила 4.5%, время отклика 100 сек., время восстановления 90 сек. Для пленок графена, полученных при 1400°C, время отклика 105 сек., время восстановления 90 сек., чувствительность 0.9%. Порог чувствительности для 1300°C составил 25 ppm, для 1400°C – 75 ppm.

Чувствительность к парам  $CH_3CH(OH)CH_3$  с концентраций 150 ppm для пленок графена, полученных при 1300°C, составила 4.6%, время отклика 100 сек., время восстановления 100 сек. Для пленок графена, полученных при 1400°C, время отклика 100 сек., время восстановления 100 сек., чувствительность 1.2%. Порог чувствительности для 1300°C составил 35 ppm, для 1400°C – 90 ppm.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что пленки графена, полученные при температуре отжига карбида кремния 1300°C, проявляют более высокие газочувствительные свойства. Также следует отметить, что разница в температурах отжига карбида кремния в 100°C практически не оказывает значимого влияния на время отклика и восстановления сенсора. Это можно объяснить тем, что пленки, полученные при больших температурах, имеют и большее количество графеновых слоев, которые, возможно, не участвуют в процессе адсорбции, тем самым снижая газочувствительность. Так же можно предположить, что не только поверхностные слои графена влияют на процессы десорбции с поверхностного слоя. Лабораторные образцы газочувствительных сенсоров демонстрировали воспроизводимость результатов газочувствительности в ходе проведения исследований.

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что графен является одним из перспективных материалов для газочувствительной сенсорики [14].

#### Литература

- Wallace P. R. «The Band Theory of Graphite» // Phys. Rev. – 1947. – 71. – 622.
- Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. // Nature Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 652 – 655.
- Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C Graphene photonics and optoelectronics // Nat. Photon. — 2010. — Vol. 4. — P. 611—622.
- Shen H., Zhang L., Liu M., Zhang Z. Biomedical Applications of Graphene // Theranostics. — 2012. — Vol. 2. — P. 283—294.
- Zhengzong Sun, Zheng Yan, Jun Yao [et al.] Growth of graphene from solid carbon sources // Nature. – 2010. – 468. – P. 549–552.
- Lotya M., Hernandez Y., King P.J. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions // Chem. Soc. – 2009. - № 131 – p. 3611.
- Hamilton J.C. Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co // Surf. Sci. – 1980. – vol. 91. – p. 199 – 202.
- Hummers W., Offeman R. Preparation of graphitic oxide // Chem. Soc. – 1958. – №80. – p. 1339.
- Волков Е.Ю., Григорьев М.Н., Сербу Н.И. Получение пленок мультиграфена на карбиде кремния и исследование его эмиссионных характеристик // Физика и технология микро- и наносистем: тезисы докладов 14-ой научной молодежной школы (Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2011 г.). – Санкт-Петербург. – 2011. С. 49.
- Лебедев А.А., Котоусова И.С., Лаврентьев А.А., Лебедев С.П., Макаренко И.В., Петров В.Н., Титков А.Н. Формирование нанотрубок на поверхности SiC методом сублимации в вакууме // Физика твердого тела. – 2009. – Том 51. – Вып. 4.
- Berger, C. et al. Evidence for 2D electron gas behavior in ultrathin epitaxial graphite on a SiC substrate. // Bull. Amer. Phys. Soc. – 2004.
- Светличный А.М., Григорьев М.Н., Светличная Л.А., Демьяненко М.В., Житяев И.Л. Газочувствительность пленок графена на полуизолирующем SiC к  $NO_2$  и парам  $C_2H_5OH$  // Инженерный вестник Дона. – 2013. – Том 25. – № 2.
- Светличный А.М., Григорьев М.Н., Демьяненко М.В., Житяев И.Л. Исследование газочувствительности пленок графена на полуизолирующем 6H – SiC к  $NH_3$  и парам  $(CH_3)CH(OH)$  // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – №4. – С. 88-95.
- Лебедев А.А., Лебедев С.П., Новиков С.Н., Давыдов В.Ю., Смирнов А.Н., Литвин Д.П., Макаров Ю.Н., Левицкий В.С. Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена // Журнал технической физики. – 2016. – Том 86. – Вып. 3.
- Конакова Р.В., Коломыс А.Ф., Охрименко О.Б., Стрельчук В.В., Волков Е.Ю., Григорьев М.Н., Светличный А.М., Спиридонов О.Б. Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полуизолирующих подложках 6H-SiC // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Том 47. – Вып. 6.
- Волькенштейн Ф.Ф. Электроны и кристаллы [Текст] / Ф.Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1983. – 128 с.

#### REASECH SPECIFICITY OF THE GAS-SENSITIVITY OF GRAPHENE FILMS ON SILICON CARBIDE

Grigoryev M.N.<sup>1</sup>, Jityaev I.L.<sup>1</sup>, Svetlichnyi A.M.<sup>1</sup>, Spiridonov O.B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Electronic Equipment Engineering, Taganrog

<sup>2</sup>Southern Federal University, Scientific and Design Bureau of Modelling and Controlling Systems, Taganrog  
amsvetlich@sfsu.ru

*In this paper, we present studies on sensors based on graphene films on silicon carbide for various gases and vapors. Graphene was grown at different temperature of SiC destruction.*

# РОЛЬ Ti В СПЛАВНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ОМИЧЕСКОГО КОНТАКТА К ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ AlGaIn/GaN

Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники  
Российской академии наук, Москва

*В работе исследована сплавная композиция Si/Al/Ti/Au для формирования омических контактов (ОК) к AlGaIn/GaN гетероструктурам с использованием быстрого термического отжига. Проведено сравнение полученных результатов с традиционными ОК Ti/Al/Ni/Au, рассмотрена роль слоя Ti. Использование исследуемой композиции позволило снизить температуру отжига до 675 – 700 °С, что привело к улучшению морфологии сплавных ОК по сравнению с традиционными, а также позволило улучшить воспроизводимость ОК за счет увеличения рабочего диапазона температур термообработки. Минимальное значение удельного контактного сопротивления составило 0.41 Ом·мм [1].*

В настоящее время гетеросистема AlGaIn/GaN является одной из самых перспективных для мощных СВЧ-приборов [2]. Полевой НЕМТ транзистор с двумерным электронным газом представляет собой активный элемент современных СВЧ МИС. Для увеличения производительности его работы необходимо, чтобы омические контакты истока и стока, входящие в его состав, обладали минимальным контактным сопротивлением, высокой термостабильностью и гладкой морфологией. Операция формирования омических контактов также должна обладать высокой степенью воспроизводимости, что, в свою очередь, предъявляет определенные требования к режиму термообработки.

Для образования омического контакта необходимо или отсутствие барьера на границе металл-полупроводник, или наличие низкого потенциального барьера, или же барьер должен быть туннельно-прозрачен для электронов [3]. Удовлетворение вышеописанных условий создания омических контактов достигается путем определенного подбора состава омического контакта, а также различными путями изменения химического состава приповерхностной области полупроводника [1].

Высота барьера Шоттки зависит от работы выхода контактных металлов. Уровень Ферми на поверхности нитридов почти не закреплен, и обычные химически стабильные металлы имеют работу выхода большую, чем сродство к электрону для данных полупроводников, и сопротивление омического контакта к нитридам существенно увеличивается с ростом работы выхода электронов из контактирующего металла, а также с ростом ширины запрещенной зоны гетероструктуры. Значит, омический контакт

может быть сформирован с использованием металлов, имеющих работу выхода электронов меньше сродства к электрону полупроводника [3].

Таким образом, чтобы сформировать омический контакт к нитриду галлия, необходимо наличие низкого потенциального барьера на границе металл-полупроводник или же создание высоколегированного приповерхностного слоя полупроводника [3]. В случае со сплавными омическими контактами к нитридным гетероструктурам AlGaIn/GaN, высоколегированная область может быть создана за счет обеднения приповерхностного слоя полупроводника атомами азота, создавая, таким образом, азотные вакансии [4-6].

В качестве первого слоя в системе металлизации омического контакта чаще всего используется слой Ti с работой выхода 3.74 эВ [4], обладающий отличными адгезионными свойствами. Также традиционные металлические композиции сплавных омических контактов на основе Ti/Al к нитридным гетероструктурам AlGaIn/GaN являются одними из самых широко используемых. Наличие соединений Ti с Al в омическом контакте улучшает его термостабильные свойства, а образование соединений TiN и AlN приводит к созданию азотных вакансий в полупроводнике у границы контакта, но вместе с этим требует высоких температур термообработки (более 800 °С) [4, 5]. Более того, соединение TiN обладает малой работой выхода, что приводит к уменьшению значения сопротивления омического контакта. Однако, склонность к окислению Ti и Al требует использования антикоррозионного слоя Au. Более того, соединения Al с Au имеют тенденцию образовываться на границе контакта, таким образом, увеличивая значение контактного сопротивления и ухудшая морфологию после отжига [4]. В связи с этим, появляется необходимость использования барьерного слоя, препятствующего диффузии Al в направлении верхнего слоя Au, и легко диффундирующего Au в сторону полупроводника. Для этой роли подходят такие металлы как Ti, Ni, Pd, Pt, Mo, Ta, Cr и др. Несколькими исследовательскими группами было продемонстрировано, что барьерные слои этих металлов при высоких температурах разбиваются на отдельные небольшие фракции, создавая, таким образом, щели для диффузии металлов сквозь барьерный слой. [4].

Итак, для формирования омических контактов с низким значением удельного контактного сопротивления в традиционной системе металлизации омических контактов Ti/Al/Ni/Au проводят температурный отжиг при температурах выше 800 °С, лишь при данных значениях температуры образуется необходимая толщина TiN. Однако высокая температура отжига приводит к ухудшению морфологии омического контакта, а узкий рабочий диапазон температуры термообработки негативно сказывается на воспроизводимости контактов. В зарубежных работах для уменьшения температуры отжига и значения контактного сопротивления в эту систему металлизации вводят перед первым слоем Ti тонкий слой Si, играющий роль легирующей примеси [4-6].

Наличие контактного слоя Si в композиции на основе Si/Ti/Al при температурах отжига ниже 700 °C приводит к образованию соединений  $TiSi_x$  без образования TiN [5]. Таким образом, имеет смысл исключить слой Ti из композиции Si/Ti/Al/Ni/Au, поскольку поменялась его роль – взамен образования азотных вакансий идет уменьшение концентрации примесных атомов Si в композиции. А так как всё же низкоомные соединения Ti с Al обладают хорошей термостабильностью в качестве барьерного слоя был выбран Ti [1]. В целях улучшения морфологии и увеличения воспроизводимости была поставлена задача уменьшить температуру термообработки омических контактов, сохранив при этом низкое значение сопротивления контактов. Первоначально на участок пластины была нанесена контактная композиция традиционных сплавных омических контактов Ti (27 нм) – Al (137 нм) – Ni (80 нм) – Au (60 нм), затем была проведена термическая обработка металлизации в среде азота при температуре 820 °C в течение 30 секунд. Традиционная композиция сплавных омических контактов была сформирована для сравнения следующих композиций с полученным рельефом и контактным сопротивлением на данной гетероструктуре. На оставшихся участках пластины формировались сплавные омические контакты с композицией на основе Si/Al: Si (7.5 нм) – Al (50 нм) – Ti (25 нм) – Au (50 нм). При замене контактного слоя Ti на Si планировалось снизить температуру обработки контактной композиции в азоте до рабочего интервала температур 650 – 725 °C. После нанесения контактной металлизации на основе Si/Al на гетероструктуру, они подвергались термической обработке в среде азота в установке быстрого термического отжига (БТО).

После формирования сплавных омических контактов на пластине с гетероструктурой были сняты фотографии морфологии поверхности сплавной композиции после термической обработки на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

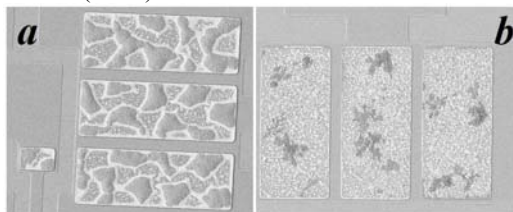


Рисунок 1. РЭМ изображения поверхности сплавных ОК после термообработки: а – Ti/Al/Ni/Au при 820 °C; б – Si/Al/Ti/Au при 675 °C

Высокие температуры обработки сплавных композиций, выше температуры плавления алюминия (660 °C) приводят к развитому рельефу поверхности сплавной композиции. Очевидно, что наиболее развитым рельефом после термообработки обладают традиционные сплавные омические контакты (рис. 1, а), сплавление которых происходит при 820 °C. Омиче-

ские контакты на основе Si/Al, сплавленные при температуре 675 °C имеют более гладкий рельеф (рис. 1, б).

Методом длинной линии было оценено значение сопротивления омических контактов, сформированных с использованием традиционной композиции Ti/Al/Ni/Au на гетероструктуре AlGaIn/GaN, значение сопротивления составило 0.6 Ом·мм. Так же оценивалось значение сопротивления омических контактов, сформированных на основе Si/Al. Наименьшее значение сопротивления было получено для состава Si (7.5 нм) – Al (50 нм) – Ni (25 нм) – Au (50 нм) при температуре 675 °C и составило 0.41 Ом·мм. Сравнение наклона вольт-амперных характеристик (ВАХ) лучшего варианта омических контактов на основе Si/Al с традиционной композицией на основе Ti/Al для одного топологического элемента представлено на рисунке 2.

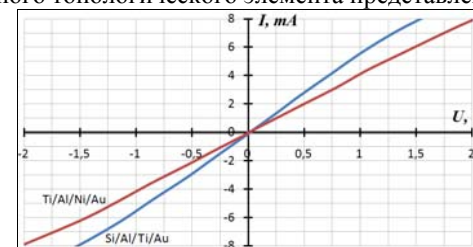


Рисунок 2. ВАХ сплавных композиций Ti/Al/Ni/Au и Si/Al/Ti/Au.

Из угла наклона можно установить, что наименьшее значение сопротивления омических контактов к одной и той же гетероструктуре, обеспечивает сплавная композиция на основе Si/Al. Для данной композиции наблюдались незначительные изменения значений удельного контактного сопротивления в широком диапазоне температур отжига, что повышает технологичность и воспроизводимость процесса термообработки омических контактов по сравнению с композициями на основе Ti/Al [1].

Таким образом, показано, что использование композиции Si/Al/Ti/Au вместо традиционной Ti/Al/Ni/Au, позволяет за счет уменьшения температуры сплавления улучшить морфологию и получить значение контактного сопротивления не хуже значений, получаемых для традиционной сплавной композиции. Полученных результатов безусловно удалось достичь путём замены слоя Ti слоем Si, при которой меняется роль Ti, и использование его в качестве барьерного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0124, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60715X0124).

## Литература

1. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю., Клековкин А.В. Сплавные омические контакты на основе Si/Al к нитридным гетеросистемам AlGaIn/GaN. // ФТП. – 2017. – Т. 51. – Вып. 4. – С. 461–466.
2. Мокеров В.Г., Кузнецов А.Л., Федоров Ю.В., и др. AlGaIn/GaN-SBCH HEMT-транзисторы с пробивным напряжением выше 100 В и с предельной частотой усиления по мощности  $f_{max}$  до 100 ГГц. // ФТП. – 2009. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 561–567.
3. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизм протекания тока в сплавном омическом контакте In-GaAs. // ФТП, – 2007. – Т. 41. – Вып. 11. – С. 1281–1308.
4. S. Yoon, Y. Song, S.M. Lee etc. Localized TiSi and TiN phases in Si/Ti/Al/Cu Ohmic contacts to AlGaIn/GaN heterostructures. // Semicond. Sci. Technol. – 2016. – V. 31. – No. 5, 055002 p.
5. S. Yoon, J. Bang, H. Lee, J. Oh. Interfacial AlN formation of Si/Ti/Al/Cu Ohmic contact for AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors. // Micro-electronic Engineering. – 2016, – V. 151, pp. 60-63.
6. G. Guodong, D. Shaobo, L. Yuanjie, etc. Low ohmic contact AlN/GaN HEMTs grown by MOCVD // J. Semicond. – 2013. – V. 34. – No. 11, 114004 p.

### THE ROLE OF TI-LAYER IN ALLOYED OHMIC CONTACTS TO ALGAIN/GAN HETEROSTRUCTURES Slapovskiy D.N., Pavlov A.Yu., Pavlov V.Yu., Klekovkin A.V.

Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

*In this paper the Si/Al/Ti/Au composition of alloyed ohmic contacts to Al-GaN/GaN heterostructures was investigated. The fabrication of Si/Al-based alloyed ohmic contacts was accompanied by the rapid thermal annealing. The results were compared with similar results obtained for conventional Ti/Al/Ni/Au composition and the role of Ti-layer was studied. An important point is that applying this composition allowed to reduce the thermal treatment temperature to 675 – 700 °C with wide «processing window» that lead to improved morphology with extremely smooth surface of alloyed ohmic contacts and improved reproducibility in comparison with conventional composition. After all, the minimum value of specific contact resistance of 0.41 Ohm-mm was obtained.*

УДК 621.3049.77.002(075)

### СПЕЦИФИКА ПЬЕЗОИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ НА ЖИДКОФАЗНОЙ СТАДИИ РОСТА Родионов Ю.А., Григорук Н.А.

Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, Минск

*В работе предложен новый способ получения точных результатов измерения толщины пленки на начальном этапе роста методом кварцевого резонатора. Способ основан на представлении поверхности пленки как вещества находящегося в жидкофазном состоянии и, в соответствии с этим, использование формул работы кварцевого резонатора с жидкостями.*

В измерительной технике находят широкое применение гетероструктуры, в состав которых входят тонкие пленки, используемые в качестве гетеропереходов. Материал и толщина пленок выбираются с учетом ее состава, геометрических размеров, физико-химических свойств и других особенностей. Как правило, предпочтение отдается таким пленкам, которые обладают соразмерной с подложкой зонной структурой, хорошей радиационной и температурной стойкостью. В этом контексте перспективными являются пленки, имеющие кластерную морфологию [1]. Технология изготовления таких пленок, как составляющих гетеропереходов для приборов электронной техники, представляет собой комплекс сложных технологических процессов, один из этапов которого сводится к измерению толщины, который, в свою очередь, представляет серьезную современную проблему [2]

Один из наиболее популярных методов контроля толщины и массы пленки является метод с использованием кварцевого резонатора, который представляет собой электромеханическую систему, основанную на явлениях прямого и обратного пьезоэффектов [3].

Применение кварцевого кристаллического резонатора для определения малых количеств осажденного вещества было предложено Зауэрбреем (Sauerbrey) в работе [4]. В качестве основы большинства пьезорезонансных датчиков используются только два типа пьезоматериалов: кристаллический пьезокварц и пьезоэлектрическая керамика. Области применения этих материалов четко разграничены: пьезокварц применяется в основном в преобразователях с частотным выходом, а пьезокерамика – в преобразователях с амплитудным выходом. Наиболее существенными из этих свойств являются механическая добротность и стабильность параметров пьезоэлектрика.

Показано, что тонкая пленка, осажденная на поверхность электрода кварца, уменьшает его резонансную частоту пропорционально массе пленки.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m \quad (1)$$

где  $\Delta m$  — масса пленки на единицу площади электрода,  $\rho_q, \mu_q$  — плотность и модуль сдвига кварца,  $f_0$  — резонансная частота. Чувствительность метода кварцевого резонатора очень высока. Таким образом возможно контролировать приращение массы в сотые доли микрограмма. Кварцевый измеритель толщины и держатель подложек должны быть расположены симметрично относительно оси вакуумной камеры с целью обеспечения одинаковых условий осаждения.

Этот метод широко используется в настоящее время и позволяет контролировать массовую толщину конденсируемых плёнок. Однако при этом основным условием применимости выражения Зауэрбрея является жесткая связь конденсата с поверхностью кварцевой пластины, т. е. не учитываются вязкоупругие свойства плёнки.

Для постановки проблемы важно обратить внимание на то, как непосредственно происходит сам процесс роста плёнки. В настоящее время выделяют три основных механизма роста тонких плёнок: послойный рост или рост Франка-Ван дер Мерве — каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. При послойном росте взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. При островковом росте (Вольтмера-Вебера) преобладает взаимодействие между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. Промежуточным между этими двумя механизмами является рост Странски-Крастанова — первый слой полностью покрывает поверхность подложки; на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводить многие факторы: большое несоответствие параметров кристаллических решеток пленки и подложки.

При любом механизме роста поверхностный слой плёнки проходит определённые этапы формирования. Во всех теориях зародышеобразования первым этапом считается столкновение атомов или молекул пара с подложкой [5-9]. В результате столкновения частицы пара могут адсорбироваться и прочно закрепиться на подложке, или через конечный промежуток времени после адсорбции снова испариться, или мгновенно упруго отразиться от подложки. В общем случае незаряженные нейтральные частицы (НЧ) пара падают на поверхность с энергиями, значительно большими  $kT$ , где  $T$  — температура подложки.

Существует два механизма эмиссии электронов при взаимодействии НЧ с поверхностями: потенциальная и кинетическая эмиссия. *Потенциаль-*

*ная эмиссия* происходит при условии, когда НЧ обладают внутренней энергией  $E_B$  (энергией возбуждения), превышающей работу выхода электрона  $\phi$ . Возбужденные НЧ имеют высокую поляризуемость (большой дипольный момент). При их приближении к поверхности на расстояние 2–3 Å происходит полевое вырывание электрона и тушение частицы. *Кинетическая эмиссия* происходит при превышении энергии частицы  $E_0 = 500$  эВ. Механизм эмиссии сводится к ударной ионизации частицы поверхности.

Физическое распыление поверхности — это процесс удаления (выбивания) с поверхности атомов (молекул, радикалов), принадлежащих материалу поверхности, под действием падающих НЧ. Процесс относится к пороговым, т. е.  $E_0$  должна быть больше или равна энергии связи частиц поверхности  $E_{cs}$ . При их отличии на порядок и более вероятность десорбции превышает 0,5.

Адсорбция падающих НЧ — процесс прилипания падающих НЧ к поверхности под действием сил связи (притяжения). При приближении НЧ к поверхности на расстояние меньше 10 Å между ней и частицами поверхности возникают силы взаимодействия. Различают три предельных типа сил взаимодействия, приводящих к адсорбции: силы Ван-дер-Ваальса, обменные и гетерополярные. Адсорбция под действием сил Ван-Дер-Ваальса (электростатически наведенные силы) обусловлены деформацией внешних электронных оболочек. Они относятся к слабым силам. Силы проявляются при приближении НЧ к поверхности на расстояние 3 – 10 Å и относятся к дальнедействующим.

Адсорбция под действием обменных сил называется химической или слабой хемосорбцией. Обменные силы возникают при перекрытии электронных оболочек взаимодействующих частиц и обусловлены электронными переходами между НЧ и частицей поверхности. Эти силы проявляются при расстояниях 1 – 3 Å и относятся к короткодействующим. Обменные силы приводят к образованию химической ковалентной связи между НЧ и частицей поверхности.

Адсорбция под действием гетерополярных (или кулоновских) сил называется сильной хемосорбцией. Гетерополярные силы возникают при передаче электрона от НЧ к поверхности или наоборот. На поверхности образуется слой ионов, который индуцирует в материале поверхности заряд обратного знака. Под действием гетерополярных сил возникает ионная связь. Для возникновения гетерополярных сил НЧ должна приблизиться к поверхности на 1 – 2 Å.

**Для решение проблемы предлагается выделить поверхностный слой плёнки как часть, находящуюся в отдельной от всего объёма фазе и определить, в каком соотношении эта фаза находится от общего объёма структуры.** Для упрощения понимания метода обозначим эту фазу как “жидкую”. Фаза, которую мы пытаемся оценить, с точки зрения оценки массы пьезорезонансным методом является жидкой, так как отлична от

упругого состояния присутствием вязкости. Обозначение фазы как “жидкой” имеет ещё одно объяснение.

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует строгой модели, описывающей отклик кварцевого резонатора на изменение фазового состояния тонкой пленки на его поверхности. Как правило, рассматривается взаимодействие идеально гладкой поверхности кварца с вязкой ньютоновской жидкостью, при этом осциллирующая поверхность кварца создает плоскопараллельный ламинарный поток в жидкости, что вызывает демпфирование резонатора и пропорциональное уменьшение его резонансной частоты. В случае же широховатой поверхности, что имеет место в реальных экспериментах, взаимодействие с жидкостью существенно усложняется, появляются новые механизмы, такие как турбулентное течение, захват жидкости впадинами и порами поверхности и, соответственно, отклик кварца начинает зависеть от многих параметров. При толщине пленки  $t < \delta$  в рамках использованной модели изменения резонансной частоты кварца для твердых и жидких пленок практически совпадают. Анализируя полученные температурные зависимости частоты кварцевого резонатора в двух циклах (нагрев и охлаждение), необходимо отметить, что морфологическая структура пленок существенно различается перед началом первого и второго циклов.

Выражение, описывающее изменение резонансной частоты в зависимости от вязкости  $\eta_l$  и плотности  $\rho_l$ , контактирующей с ним жидкости:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q t_q}}, \quad (2)$$

Вводя коэффициент  $k$  мы учитываем влияние роли жидкой фазы в кинетике растущей пленки (различные скорости роста по сравнению с твердой фазой).

Проведенный анализ реального использования пьезоэлектрических прецизионных методов измерения толщин технологических слоёв в микроэлектронике показывает, что для толщин 0,3-10 мкм мы можем пользоваться классическими моделями. Однако, при переходе к размерам толщин в районе 1–10 нм. эти модели не работают. **Мы убедились в этом при реальном измерении толщин многослойных антибликовых, отражающих и поглощающих покрытий в оптике.** Поэтому для достижения необходимого качества субмикронных и наноразмерных многослойных оптических покрытий мы обязаны учитывать модель для жидкофазной стадией конденсации.

### Литература

1. Биленко Д. И., Сагайдачный А. А., Галушка В. В. и др. // ЖТФ. - 2010. - Т. 80 - № 10. - С. 89 - 94.
2. Сухорукова М. В., Скороходова И. А., Хвостиков В. П. // ФТП. - 2000. - Т. 34 - № 1. - С. 57 - 61.

3. Назаренко И. Н., Дорофеев Д. Л. // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. - 2001 - № 1. - С. 164 - 169.
4. Sauerbrey G. // Zeitschrift fur Physik. - 1959. - Vol. 155. - P. 206 - 222.
5. M.D. Uchic, P.A. Shade, D.M. Dimiduk. Annu. Rev. Matter. Res. 39, 361 (2009).
6. J.R. Greer, J.T. De Hosson. Progr. Mater. Sci. 56, 654 (2011).
7. Г.А. Малыгин. УФН 181, 1129 (2011).
8. Nomura T. Single-drop method for determination of cyanide in solution with a piezoelectric quartz crystal // Analytica Chimica Acta. - 1981. - Vol. 124 - № 1. - P. 81.
9. Nomura T., Okuhara M. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids // Analytica Chimica Acta. - 1982. - Vol. 142 - № 3. - P. 281.

### SPECIFICITY OF PIEZOMEASUREMENTS OF THIN FILM THICKNESS IN THE PROCESS OF APPLICATION AT THE LIQUID PHASE STAGE OF GROWTH Rodionov Yu. A., Grigoruk N. A.

Belarusian State University informatics and radioelectronics. Minsk.

*New method is proposed for obtaining more accurate results of measuring the film thickness at the initial stage of growth by the quartz resonator method. The method is a representation of the surface of the film as a substance in the liquid-phase state and, accordingly, the use of the quartz resonator working formulas with liquids.*



# ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРЕЦЕЗИОННОСТИ ИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МНОГОАПЕРТУРНОГО ИОННО-ЛУЧЕВОГО ИСТОЧНИКА

Родионов Ю. А., Курапцова А.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

*В работе проводится анализ проблем получения равномерной обработки поверхности многоапертурным ионно-лучевым источником, которые вызваны дивергенцией ионного луча и его пространственным зарядом.*

Сегодня требования к качеству процессов микро- и нанoeлектроники продолжает повышаться. Обеспечение, управление и постоянное повышение качества интегральных схем и изделия тонкопленочной технологии на всех этапах жизненного цикла (разработка, производство, применение) - актуальная проблема, которая в большой степени зависит от используемого оборудования, например, рассматриваемых здесь сеточных многоапертурных ионно-лучевых источников, которые сегодня используются в широком спектре вакуумных процессов.

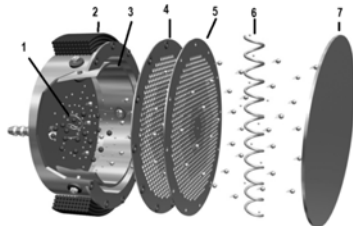


Рисунок 1 – Ионно-лучевой источник Кауфмана

Конструкция сеточного ионно-лучевого источника Кауфмана показана на рисунке 1. Горячий катод 1 в разрядной камере эмитирует электроны. Соударяясь с нейтральными атомами в разрядной камере, электроны выбивают из них вторичные электроны, тем самым ионизируя атомы. Анод 3 и соленоид 2 создают скрещенные электрическое и магнитное поля, что увеличивает длину траектории электронов, тем самым увеличивая вероятность соударений и ионизации. Электроны, не попавшие на анод, отталкиваются экранирующей сеткой 4, которая в то же время притягивает положительно заряженные ионы. С помощью ускоряющей сетки 5 ионы ускоряются в направлении подложки, формируя пучок. Часто используется третья сетка, с помощью которой происходит регулирование энергии ионов и создание моноэнергетического пучка. Компенсатор 6 эмитирует электроны, компенсируя положительный пространственный заряд пучка. В идеале на подложку 7 должен попадать полностью нейтральный пучок.

При конструировании ионного источника следует решить проблемы, связанные с пространственным зарядом ионного пучка (ниже будут рассматриваться ионные источники положительных ионов). Это вносит значительный вклад в равномерность получаемого потока. Распространение ионных пучков относится в настоящее время к одной из немногих "недоисследованных" областей в физике плазмы. Вместе с тем, актуальность этой задачи очевидна для целого ряда направлений практической деятельности, таких как работа ионных источников, используемых в ряде технологических процессов.

В первую очередь следует учесть расходимость луча за счет заряда ионов. Отыскание формы пучка при заданных граничных условиях (скорость пучка на выходе из отверстия, начальный диаметр пучка) наталкивается на известные трудности, связанные с решением уравнения Пуассона (фактически нужно решать систему — уравнение Пуассона, уравнение непрерывности, уравнение движения), и даже при решении простейших задач подобного типа приходится пользоваться существенными допущениями. [1].

Впоследствии, мы будем использовать цилиндрическую систему координат. В первую очередь можно пренебречь полем за ускоряющей сеткой, считая, что до введения пучка пространство его пролета было эквипотенциально. Это значительно упрощает уравнение Пуассона:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = -4\pi\rho,$$

Тогда можно пренебречь вторым членом левой части и уравнение записать в виде:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U}{\partial r} \right) = -4\pi\rho.$$

Сделаем далее следующее упрощение. Предположим, что плотность пространственного заряда постоянна во всем поперечном сечении пучка, т.е.  $\rho(R)=\rho=\text{const}$ . В этом случае предположение состоит в том, что потенциал может меняться в левой части уравнения Пуассона, но постоянен в правой части, т. е. частицы движутся с постоянной скоростью. Если первичный пучок не слишком велик, это предположение приводит к решению, весьма близкому к реальному, и дальнейших итераций не требуется. [3]

Электрическая сила, действующая на периферийную частицу пучка и вызывающая расплывание последнего, равна

$$F_e = eE = \frac{2I}{rv_z}.$$

Определение формы расплывающегося пучка сводится к интегрированию уравнения радиального движения периферийной частицы

$$M \ddot{r} = F_e = \frac{2I}{rv_z}.$$

Трудность проблемы описания эффекта пространственного заряда хорошо демонстрируется тем фактом, что даже уравнение параксиальных лучей, записанное для нерелятивистского пучка с постоянной плотностью заряда, движущегося в области пространства, свободной от внешних сил, является нелинейным дифференциальным уравнением. Так как подобное дифференциальное уравнение не представляется возможным решить аналитически, прибегают к численному решению.

Вводя некую известную табулированную функцию  $f(x)$  получаем:

$$f\left(\frac{r}{r_0}\right) = 88 \left(\frac{M}{m}\right)^{1/4} I^{1/2} \cdot U_0^{-3/4} \cdot r_0^{-1} z.,$$

Таким образом, расхождение ионного пучка зависит от его первоанса. Контролируя его с помощью геометрии ионно-оптической системы мы можем варьировать степень расхождения пучка.

Выше не учитывался вклад в форму пучка стягивающей силы, обусловленной создаваемым им магнитным полем. Это объясняется тем, что она вносит существенный вклад только при очень больших скоростях.

Второе, на что по нашему мнению требуется обратить внимание это пространственный заряд, попадающий на подложку. Он может существенно влиять на ранее сформированные элементы, например, широко используемые МОП-структуры, чьи характеристики сильно зависят от объемного заряда на границе раздела полупроводник- диэлектрик.

Основные требования к системе нейтрализации: отношение расходуемой мощности к выходному электронному току (т.н. энергетическая цена электрона) должна быть минимальной; отношение электронного тока источника электронов к расходу рабочего вещества (газовая эффективность) должно быть наиболее более высоким; схема электропитания нейтрализатора должна быть простой с малой вероятностью отказа.

Сейчас обеспечивается компенсация примерно 70% пространственного заряда. Существует множество способов нейтрализации объемного заряда пучка ионов. Обычно используют «газовую» компенсацию. Положительные ионы сталкиваются с атомами остаточного газа. Образованные медленные ионы выталкиваются из пучка электрическим полем, а электроны не полностью, но значительно компенсируют пространственный заряд. Но это опасно перекомпенсацией пучка.

Также используют простой метод получения нейтрализующих электронов с помощью термоионных эммитеров, погруженных непосредственно в ионный поток. Но изготовленные из W или Ta проволоки диаметром 0.25–0.3 мм они ограничивают применение источника для формирования ионных пучков в химически активных средах (напрмер, кислородосодер-

жащих). Также к минусам накальных нитей можно отнести неполное перекрытие поперечного сечения ионного потока (увеличить степень перекрытия можно используя три накальных нити, расположенных треугольником) и деформацию равномерности плотности ионного потока за счет электростатических сил.

Из бесконтактных способов нейтрализации пространственного заряда можно выделить нейтрализацию методом "плазменного моста", состоящим в формировании вспомогательного плазменного потока, замыкающегося на ионный пучок и обеспечивающего нейтрализацию.

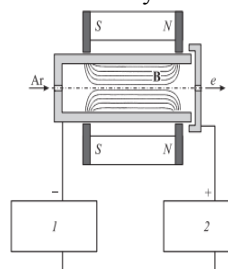


Рисунок 3 – 1 – блок питания катода; 2 – блок питания анода

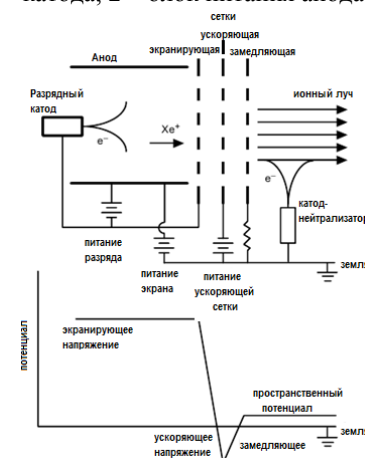


Рисунок 4 – Схема сеточного ионного источника и распределение потенциала

космическими электронами, следует вокруг пучка разместить положительно заряженную сетку, притягивающую электроны. После настройки компенсатора при текущем режиме измеряющие клетки Фарадея убираются (положительно заряженная сетка остается) и можно приступать к непосредственно-

В последнее время все более широкое применение получают плазменные источники электронов (ПИЭЛ), в которых эмиттером электронов служит газоразрядная плазма. Например, нейтрализатор на основе разряда в скрещенных  $E \times H$  полях, схема которого приведена на рисунке 3 [4]. Работа нейтрализатора похожа на работу ионного источника разрядом в скрещенных  $E \times H$  полях. Отличие заключается в том, что наружу экстрагируется пучок электронов, а не положительных ионов. Мы предлагаем для обеспечения равномерного распределения электронов и создания электронного облака воспользоваться электронными пушками, направленными на пучок с трех сторон. Как правило, компенсатор находится под тем же потенциалом, что и ускоряющая сетка, что обеспечивает отсутствие электромагнитного поля за ускоряющей сеткой (рис. 4) [5].

Для настройки мощности компенсатора мы предлагаем использовать сетку клеток Фарадея, расположенную до и после компенсатора, что позволит построить распределение плотности тока по площади. Так как кроме ионного тока клетка Фарадея будет измерять еще и электронный ток, вызванный так называемыми

му выполнению процесса. По результатам предварительных экспериментов мы ожидаем повышение степени компенсации до порядка 80 % и улучшение качества получаемой однородности обработки поверхности.

В настоящее время электронная и ионная оптика не утратила своей актуальности и продолжает развиваться. Это связано с её приложениями в микроэлектронике, диагностике материалов, обработке поверхностей.

#### Литература

1. Габович, М.Д. Влияние объёмного заряда при распространении интенсивных пучков заряженных частиц. // Успехи физических наук. - 1955. - Июнь Т. LVI, вып. 2 – С. 215–256.
2. A. J. T. Holmes. Beam divergence scaling in neutral beam injectors. Grenoble - 28 June - 2 July 1976
3. Елизаров А.А., Физика интенсивных электронных и ионных пучков. Учебное пособие. // Моск. гос. ин-т электроники и математики. М., - 2007.
4. Достанко А.П. Разрядные и эмиссионные характеристики плазменного источника электронов на основе разряда в скрещенных  $E \times H$  полях с различным материалом катода. / А.П. Достанко, Д.А. Голосов // Журнал технической физики. – 2009. – Том 79, вып. 10
5. Dan M. Goebel, Ira Katz. Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters. John Wiley & Sons – 2008.

#### PROVISION OF THE ION-OPTICAL SYSTEM PRECESSION OF A MULTI-APERTURE ION-BEAM SOURCE

Rodionov Yu. A., Kuraptsova A.A.

Belarusian State University of informatics and radioelectronics, Minsk

*The paper analyzes the problems of obtaining a uniform surface processing by a multi-aperture ion-beam source, which are caused by the divergence of the ion beam and its space charge.*

УДК 532.6:544.07

#### ЛАКТАТНЫЙ БИОСЕНСОР НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Родионов Ю.А., Кривко Ю.А.

Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, Минск

*В данной работе рассматривается метод определения лактата с использованием берлинской лазури. Этот метод позволяет избирательно определять пероксид водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода, и используется для уменьшения шумовых параметров определения.*

Разработка высокочувствительных, надежных и экспрессных методов определения лактата представляет большой интерес (спорт, медицина). На сегодняшний день наиболее эффективными сенсорами на пероксид водорода являются электроды, модифицированные берлинской лазурью, которая позволяет избирательно определять пероксид водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода.

Для количественного определения лактата в реальных образцах используется амперометрическая детекция пероксида водорода. В связи со спецификой измерений слабых сигналов в органике большинство исследований в этой области посвящено уменьшению мешающего фактора влияния восстановителей, присутствующих в биологических жидкостях, т.к. ураты, аскорбаты и другие соединения способны восстанавливаться при потенциалах, близких к потенциалу восстановления  $H_2O_2$ . Для минимизации этого влияния предложено использование электрокатализаторов, таких как берлинская лазурь (БЛ) или фталоцианин кобальта. Электрокатализаторы широко используются при создании биосенсоров для определения лактата, при этом датчики на основе БЛ характеризуются наилучшими аналитическими характеристиками. Коэффициент чувствительности биосенсоров на основе углеродных волокон, модифицированных БЛ, достигает  $42.3 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  [1].

Все виды биоселективных элементов можно комбинировать с различными стандартными в метрологии преобразователями сигнала. В качестве “биоузнающего” элемента наибольшую популярность приобрели ферментные и клеточные биосенсоры [2]. Типы преобразователей определяются физико-химическими основами их действия и позволяют разделить биологические сенсоры на следующие основные категории: электрохимические, оптические и гравиметрические. Среди оптических биосенсоров следует выделить сенсоры, основанные на физическом принципе поверхностного плазмонного резонанса. Основным недостатком таких преобразователей сигнала является высокая чувствительность к шумовым параметрам среды, в том числе к локальному изменению температуры. Гравиметрические преобразователи основаны на принципе резонанса аку-

стической волны, распространяющейся вдоль поверхности кварцевого кристалла. Бесспорное преимущество принадлежит электрохимическим биосенсорам, они менее зависимы от эффектов окружающей среды, чем оптические, при этом устройства позволяют осуществлять перенос информации, преобразованной в электрический сигнал, непосредственно на персональный компьютер. Амперометрические и потенциометрические преобразователи сигнала наиболее широко используются при создании электрохимических биосенсоров. В потенциометрических устройствах аналитическая информация получается путем преобразования процесса биораспознавания в сигнал потенциала с использованием ионселективных электродов. В амперометрических устройствах происходит измерение тока при наложении постоянного потенциала. Амперометрические биосенсоры имеют большее распространение в связи с высокой чувствительностью и широким линейным диапазоном определяемых концентраций, а также они проще подвергаются миниатюризации, а обычное для них массовое производство обеспечивает низкую себестоимость [3].

Суть метода амперометрии заключается в изменении тока окисления или восстановления электроактивных частиц. На рабочем электроде задается постоянный потенциал относительно электрода сравнения, при котором происходит поляризация рабочего электрода. Наблюдаемый ток пропорционален объемной концентрации электроактивных частиц, или скорости ее изменения в биокаталитическом слое. Амперометрические устройства широко распространены (лактатные биосенсоры обладают наилучшими аналитическими характеристиками для определения концентрации лактата). Это аналитическое устройство основано на влиянии ферментов на кинетику процесса (90% всех коммерчески значимых биосенсоров). Оксидазы катализируют окисление своего специфического субстрата кислородом воздуха, при этом кислород восстанавливается до пероксида водорода. Принцип действия оксидазосодержащих биосенсоров основан на детекции либо субстрата ферментативной реакции – кислорода, либо продукта – пероксида водорода [4].

Наряду с определением кислорода при функционировании биосенсоров можно использовать метод детекции пероксида водорода, образующегося в ходе ферментативной реакции, который основан на окислении или восстановлении  $H_2O_2$  [5]. В биосенсорах для определения лактата в качестве электрокатализаторов используют берлинскую лазурь ( $C_{18}Fe_7N_{18}$ ) и фталоцианин кобальта. Наиболее эффективное определение пероксида водорода – по степени его восстановления, что обеспечивает наивысшую чувствительности и низкий предел обнаружения аналита [6].

По данному принципу работают биосенсоры первого поколения (рис. 1 1).

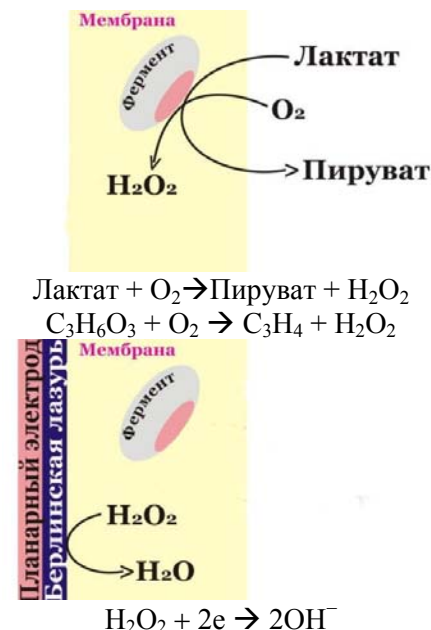


Рисунок 1. Окисление лактата, образование пероксида водорода и восстановление пероксида водорода

Для создания биосенсоров одной из основных задач является нахождение наиболее эффективного трансдьюсера пероксида водорода.

Определение пероксида водорода на платиновых электродах требует использования высоких потенциалов (0.60 – 0.70В) и представляет собой необратимый двухэлектронный процесс окисления  $H_2O_2$ . При этом константа скорости окисления  $H_2O_2$  составляет порядка  $10^{-6}$  см/с, а диапазон определяемых концентраций пероксида водорода – от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Высокое значение рабочего потенциала влечет усиление мешающего влияния других восстановителей на отклик ферментного электрода. Таким образом, важнейшим требованием является использование низкопотенциального определения при использовании биосенсоров для анализа биологических жидкостей. Именно поэтому гораздо большей популярностью при создании ферментных электродов пользуется метод определения пероксида водорода, основанный на его восстановлении [7,8].

Возможность избирательного определения пероксида водорода по реакции его восстановления в присутствии кислорода на электродах, модифицированных гексацианоферратом железа (берлинской лазурью) определяется при нулевом потенциале и pH, близких к нейтральным, в широком диапазоне концентраций  $H_2O_2$ . Вариация пероксида водорода по его

восстановлению позволяет понизить потенциал и достичь максимальной селективности сенсора.

В результате оптимизации процедуры осаждения пленок БЛ на электродах нами рассматривался в первую очередь селективный в широком диапазоне потенциалов электрокатализатор восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Как видно на рисунке 2, при нулевом потенциале ток восстановления пероксида водорода в сотни раз превосходит таковой для кислорода. Использование низкого потенциала определения позволило устранить шумовой ток легко восстанавливающихся веществ (рисунок 2).

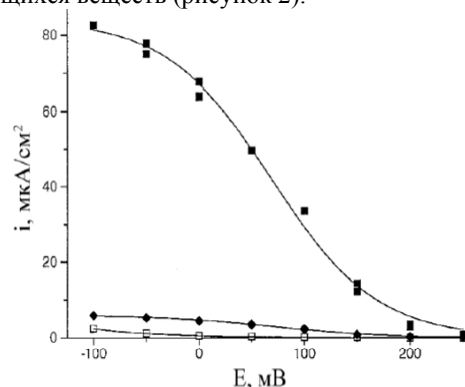


Рисунок 2. Вольтамперограмма электрода, модифицированного берлинской лазурью; □ – фоновый ток восстановления кислорода воздуха, ■ – ток восстановления 0.1 мМ  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ♦ – 10 мкМ  $\text{H}_2\text{O}_2$

Таким образом, берлинская лазурь является наилучшим известным электрокатализатором восстановления пероксида водорода. Это позволяет устранить мешающее влияние восстановителей, присутствующих в биологических жидкостях. Стабильность, широкий диапазон определяемых концентраций и высокая селективность в присутствии кислорода позволяют успешно применять электроды, модифицированные берлинской лазурью, в качестве основы при создании биосенсоров для анализа биологических объектов. Таким образом проведенный анализ возможностей биосенсоров показывает перспективность работ по более детальному изучению кинетики процессов соответствующих реакций для разработки практических медицинских сенсоров.

### Литература

- [1] Будников Г.К. Биосенсоры как новый тип аналитических устройств // Соросовский образовательный журнал, 1996, № 12. С. 52-69.
- [2] Химические и биологические сенсоры: основы и применения. Техносфера, Москва, 2014г. С. 145-152.

- [3] Smutok O., Gayda G., Gonchar M., Schuhmann W. A novel L-lactate-selective biosensor based on flavocytochrome b(2) from methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* // Biosens. Bioelectron. 2005. Т. 20, № 7. С. 185-190.
- [4] Lamb G. D., Stephenson D. G. Point: Counterpoint: Lactic acid accumulation is an advantage/disadvantage during muscle activity // J. Appl. Phys. 2006. Т. 100, № 4. С. 410-412.
- [5] Фэйхи Т. Так ли страшна молочная кислота? // Musc. Develop. 2000. Т. 2. С. 18-25.
- [6] Goodwin M. L., Harris J. E., Hernández A., Gladden L. B. Blood lactate measurements and analysis during exercise: a guide for clinicians // J. Diab. Sci Technol. 2007. Т. 1, № 4. С. 558-569.
- [7] Карякин А., Уласова Е., Вагин М., Карякина Е. Биосенсоры: устройство, классификация и функциональные характеристики // Сенсор. 2002. Т. 24. С. 123-128.
- [8] Тернер Э., Карубе И., Уилсон Д. Биосенсоры: основы и приложения // М.: Мир. 1992. С. 167-171.

### LACTIC BIOSENSOR BASED ON PLANAR ELECTRODE

Rodionov Yu.A., Krivko Yu.A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

*In this paper, a method for determining lactate using Berlin azure is considered. This method allows selective determination of hydrogen peroxide by the reaction of its reduction in the presence of oxygen, and is used to reduce the noise parameters of the determination.*

# СРАВНЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЧ-ТРАНЗИСТОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ СПЛАВНЫХ И НЕСПЛАВНЫХ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К НИТРИДНЫМ ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ

Павлов В.Ю., Павлов А.Ю., Слаповский Д.Н., Зуев А.В.

Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники  
Российской академии наук, Москва

*Представлены результаты измерения частотных характеристик полевых сверхвысокочастотных транзисторов на гетероструктурах Al-GaN/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленных по технологиям сплавного и несплавного омического контакта. При формировании сплавного омического контакта использовалась металлизация Ti/Al/Ni/Au, сплавляемая при 820°C. При формировании несплавных омических контактов использовался повторно доращиваемый сильнолегированный GaN под омическим контактом. Показан рост частотных характеристик транзисторов с несплавными омическими контактами.*

Развитие современной наноэлектроники связывают с внедрением полупроводниковых гетероструктур в производство электронной компонентной базы. Наиболее ярко это проявилось в области сверхвысокочастотных (СВЧ) полупроводниковых приборов. Нитридные гетероструктуры за счет большой ширины запрещенной зоны и высокой концентрации основных носителей заряда вытесняют своих конкурентов в силовой СВЧ электронике. На сегодняшний день уже идет изготовление отечественной компонентной базы на нитридных гетероструктурах [1]. Эволюция информационных технологий требует разработки и внедрения приборов, работающих в сантиметровом и миллиметровом частотных диапазонах. Это предъявляет требования по улучшению, как материала, так и технологии изготовления этих приборов. Предельная частота усиления по току ( $F_t$ ) обратно пропорциональна сопротивлениям истока ( $R_s$ ) и стока ( $R_d$ ) [2]. Поэтому его минимизация должна сказаться на частотных характеристиках СВЧ транзисторов и схем на их основе.

Задача работы сравнить частотные характеристики полевых СВЧ транзисторов на гетероструктурах AlGaIn/GaN с омическими контактами, изготовленными по сплавной и несплавной технологиям. Необходимо измерить частотные характеристики на топологически одинаковых тестовых транзисторах, изготовленных по одному маршруту на идентичных гетероструктурах, отличающихся только этапом формирования омических контактов.

На сегодняшний день омические контакты к нитридным гетероструктурам формируются двумя методами: сплавная и несплавная технология [3].

Омические контакты к нитриду галлия, формируемые с использованием высокотемпературного быстрого термического отжига, получили название сплавных омических контактов и нашли широкое применение в первых работах по полевым СВЧ транзисторам.

Можно выделить два основных этапа формирования сплавных контактов к гетероструктуре AlGaIn/GaN:

- Подбор системы металлизации – для создания омического контакта к полупроводникам n-типа на основе GaN чаще всего используются многокомпонентные контакты на основе Ti, образующие в процессе термообработки соединения с низкой работой выхода [4]. Низкое сопротивление омического контакта металл– GaN (до  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Ом·см<sup>2</sup> при высоких концентрациях носителей в полупроводнике) обычно связывают с образованием вакансий азота за счет взаимодействия GaN с материалом контакта, например Ti. Такие вакансии азота образуют нарушенный слой под контактом, играющий роль сильнолегированного слоя.

- Подбор режимов термической обработки – подбор температуры, времени отжига, а также кривой нагрева. Отжиг проводят в инертной среде.

Формирование сплавных омических контактов к гетероструктурам AlGaIn/GaN заключается в основном в выборе композиции и экспериментальном исследовании влияния разных наборов композиции (по толщине слоев), либо влияния одного слоя композиции после стандартных термических обработок на конечное удельное контактное сопротивление и морфологию поверхности контакта (измерение шероховатости).

Создание несплавных омических контактов связывают с изменением свойств полупроводника, контактирующего с наносимой композицией металлизации, для изменения работы выхода из него: легирование защитного (контактного) слоя (проблема подзатворного удаления GaN); ионное легирование областей под омические контакты; удаление полупроводника под контактом до уровня двумерного электронного газа с последующим ростом сильнолегированного GaN (доращивание n+ GaN).

Для изготовления полевого транзистора на гетероструктуре AlGaIn/GaN необходимо выполнение следующих ключевых этапов: формирование приборной изоляции за счет плазмохимического травления активных слоев гетероструктуры в местах электрического разрыва по полупроводнику; формирование омических контактов (либо сплавная, либо несплавная технологии); формирование затвора Шоттки, создание сложного профиля в резистивной маске, с последующим напылением металлизации выпрямляющего контакта; формирование пассивации активных областей проходит в две стадии: плазмохимическое нанесение диэлектрической пленки, затем через резистивную маску удаление диэлектрика по рисунку пассивации.

При сплавной технологии использовалась классическая система металлизации омического контакта Ti/Al/Ni/Au со следующими толщинами 25/150/80/60 нм соответственно, термическая обработка проводилась при тем-



пературе 820°C в течении 20 сек в среде азота [5]. Удельное контактное сопротивление сплавных омических контактов Ti/Al/Ni/Au составило 0,5 Ом·мм.

При несплавной технологии с дорасшиваемым n+ GaN предварительно формируется диэлектрическая маска, через которую осаждается методом молекулярной лучевой эпитаксии сильнолегированный GaN. Таким образом, создается сильнолегированный слой полупроводника под контактную металлизацию, которая не требует дополнительного высокотемпературного отжига [6-8]. Удельное контактное сопротивление, полученное для несплавных дорасшиваемых омических контактов составило 0.15 Ом·мм.

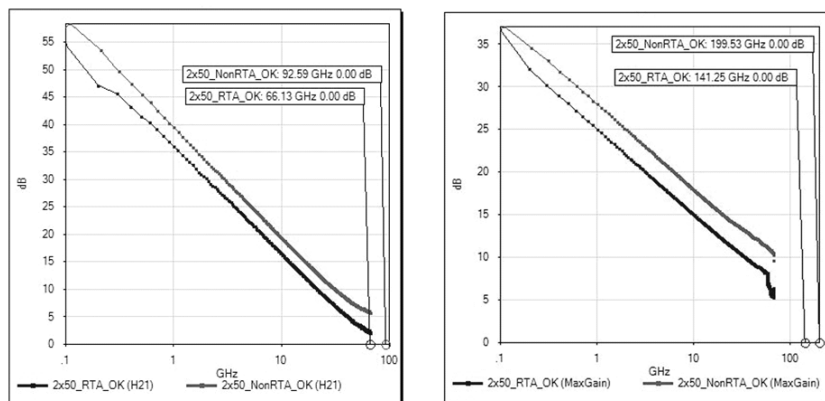


Рис. 1 - Частотные характеристики тестовых транзисторов с суммарной шириной затвора 100 мкм и длиной 0.12 мкм, изготовленных со сплавными (RTA) и несплавными (NonRTA) омическими контактами

Внедрение технологии несплавных омических контактов позволит улучшить частотные характеристики транзисторов за счет уменьшения сопротивления истока, улучшить технологичность их изготовления, уйти от проблем растекания и изменения размеров и формы сплавных омических контактов, что облегчает вписывание затворов в расстояние сток-исток, которое может составлять несколько микрон.

По отработанному маршруту изготовления транзисторов на гетероструктурах AlGaIn/GaN, содержащему основные этапы, описанные выше, были изготовлены тестовые транзисторы для проведения частотных измерений. В работе использовались гетероструктуры с одинаковыми толщинами активных слоев. Сравнивались транзисторы со сплавными и несплавными омическими контактами, имеющие два затвора шириной 50 мкм и длиной 0.12 мкм.

Для оценки характеристик в СВЧ диапазоне использовался прецизионный векторный анализатор E8361A фирмы Agilent Technologies, работа-

ющий в диапазоне 10 МГц – 67 ГГц. Результаты измерений граничной частоты усиления по току ( $F_t$ ) и по мощности ( $F_{max}$ ) для полученных полевых транзисторов показаны на рисунке 1. Для транзисторов со сплавными омическими контактами  $F_t = 66,13$  ГГц,  $F_{max} = 141,25$  ГГц, для транзисторов с несплавными омическими контактами  $F_t = 92,59$  ГГц,  $F_{max} = 199,53$  ГГц.

Показано, что вклад паразитного сопротивления истока полевого транзистора в выражение граничной частоты усиления по току приводит к заметному изменению ее значения, а так как граничная частота усиления по мощности является функцией от  $F_t$ , то и значение  $F_{max}$  при изменении удельного сопротивления омических контактов так же изменилось.

Предложенная и реализованная технология несплавных омических контактов к гетероструктурам AlGaIn/GaN позволила получить удельное контактное сопротивление 0.15 Ом·мм, что не уступает мировым аналогам. Это в конечном счете сказалось на параметрах полевого транзистора. Крутизна транзистора выросла, измерения частотных характеристик показали улучшение граничной частоты усиления по току и по мощности для полученных полевых транзисторов с несплавными омическими контактами ( $F_t = 92,59$  ГГц,  $F_{max} = 199,53$  ГГц.) и показали рекордные значения в данной области в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0124, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60715X0124).

## Литература

1. Ю.В. Федоров, Д.Л. Гнатюк, А.С. Бугаев и др. // Журнал «Микроэлектроника». 2016. Т. 45. В. 2, С. 135-143.
2. В.Г. Мокеров, А.Л. Кузнецов, Ю.В. Федоров и др. // ФТП, 2009, том 43, вып. 4, С. 561-567.
3. В.Ю. Павлов, А.Ю. Павлов. // НМСТ. 2016. Т. 18. В. 10. С. 635-644.
4. Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. // ФТП. - 2007. Т. 41, №11. С. 1281-1308.
5. А.Ю. Павлов, В.Ю. Павлов, Ю.В. Федоров // «Мокеровские чтения». 5-я Научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 21–22 мая 2014 г.: тезисы докладов. М.: НИЯУ МИФИ. 2014. С. 27-28.
6. С.С. Арутюнян, А.Ю. Павлов, В.Ю. Павлов, К.Н. Томош, Ю.В. Федоров. // ФТП. 2016. Т 50. №. 8. С. 1138-1142.
7. В.Ю. Павлов, А.Ю. Павлов, Д.Н. Слаповский и др.// Тез. Докл. 11-й Всерос. конф. «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы». 2017. С. 132-133.
8. Ю.В. Федоров, А.Ю. Павлов, В.Ю. Павлов // Патент № 2610346 РФ. МПК H01L21/285. 2017. БИ №4

COMPARISON OF THE FREQUENCY CHARACTERISTICS OF  
MICROWAVE TRANSISTORS FABRICATED USING ALLOYED AND  
NON-ALLOYED OHMIC CONTACTS TO NITRIDE  
HETEROSTRUCTURES

Pavlov V. Yu., Pavlov A. Yu., Slapovskiy D. N., Zuev A. V.  
Institute of Ultrahigh-Frequency Semiconductor Electronics,  
Russian Academy of Sciences, Moscow

*In this study the results of measurements of the frequency characteristics of field microwave transistors on AlGaN / GaN / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures fabricated using alloyed and non-alloyed ohmic contacts technique are presented. During the formation of the alloyed ohmic contact, Ti / Al / Ni / Au metallization was used, which was alloyed at 820 ° C. Meanwhile, during the formation of the non-alloyed ohmic contact, heavily doped GaN was re-grown underneath ohmic contact. An increase of the frequency characteristics for transistors with non-alloyed ohmic contacts is demonstrated in this paper.*

УДК 621.385.21

АВТОЭМИССИОННЫЕ ДИСКОВЫЕ  
СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА НА SiC  
Житяев И.Л.<sup>1</sup>, Светличный А.М.<sup>1</sup>, Спиридонов О.Б.<sup>2</sup>,  
Терещенко В.В.<sup>1</sup>, Григорьев М.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет,  
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог  
<sup>2</sup>Южный федеральный университет,  
Научно-конструкторское бюро моделирующих и управляющих систем, Таганрог  
jityaev.igor@gmail.com

*В работе проведено моделирование планарных автоэмиссионных наноструктур в форме диска на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния. Исследовано влияние межэлектродного расстояния и радиуса наноструктур в форме диска на напряженность электрического поля.*

**Введение**

Для начала автоэлектронной эмиссии необходимо создать электрическое поле высокой напряженности у поверхности катода. Можно достичь повышения напряженности электрического поля у эмиттирующей поверхности, используя эмиттеры в форме острий, лезвий, нитей и других с большой кривизной поверхности. В данной работе исследуются эмиттеры в форме диска. Такая форма эмиттера является одной из разновидностей эмиттеров в форме лезвия. Перспективность конструкции в форме диска определяется устранением неоднородности эмиссии электронов, вызванной усилением напряженности электрического поля на краях эмиттеров в форме лезвия [1].

В качестве материала автоэмиссионной структуры выбран графен на полуизолирующем карбиде кремния. Графен является одним из наноматериалов, которые отличаются низким порогом эмиссии [2-6]. Уникальная форма пленок графена позволяет разрабатывать на своей основе планарные автоэмиссионные наноструктуры [7-9]. Получение пленок графена с размерами, пригодными для промышленного применения, возможно путем термической деструкции карбида кремния в вакууме [10-12]. При этом, подложка из карбида кремния отличается высокой теплопроводностью и устойчивостью к агрессивной окружающей среде.

Целью работы является исследование влияния геометрических параметров наноразмерной автоэмиссионной структуры в форме диска на напряженность электрического поля.

## Моделирование и результаты

Моделирование распределения напряженности электрического поля проводилось с учетом параметров сформированных экспериментальных образцов наноразмерных автоэмиссионных катодов в форме диска. Общий вид модели исследуемой планарной автоэмиссионной наноструктуры приведен на рисунке 1.

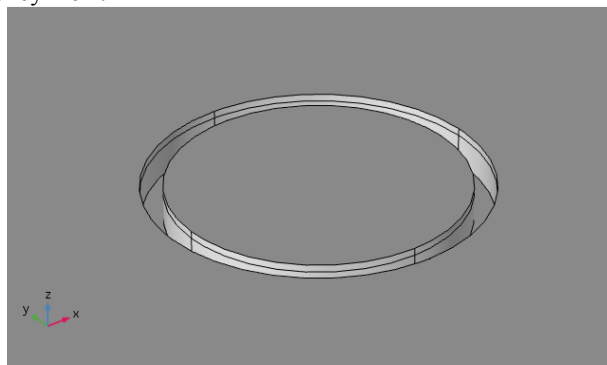


Рисунок 1. Модель наноразмерной планарной автоэмиссионной структуры с эмиттером в форме диска

Толщина автоэмиссионного катода определяется толщиной пленок графена, которая, в свою очередь, зависит от технологических режимов отжига карбида кремния. В настоящей работе толщина пленки составила 3 нм. При моделировании минимальное межэлектродное расстояние  $R$  составило 30 нм. Такое расстояние связано с технологическими особенностями изготовления экспериментальных образцов автоэмиссионных наноструктур на основе пленок графена на карбиде кремния. Максимальное межэлектродное расстояние в данной работе ограничивалось 500 нм. Разность потенциалов – 10 В.

Для определения влияния межэлектродного расстояния и размеров эмиттера на напряженность электрического поля моделирование проводилось в два этапа:

- на первом – исследовано влияние межэлектродного расстояния на напряженность электрического поля при фиксированном значении радиуса диска ( $rc = \text{const} = 1 \text{ мкм}$ );
- на втором – исследовано влияние межэлектродного расстояния на напряженность электрического поля при различных значениях радиуса диска ( $ra = \text{const} = 1,5 \text{ мкм}$ ).

На основе полученных по результатам моделирования данных были построены зависимости напряженности электрического поля от межэлектродного расстояния (рис. 2).

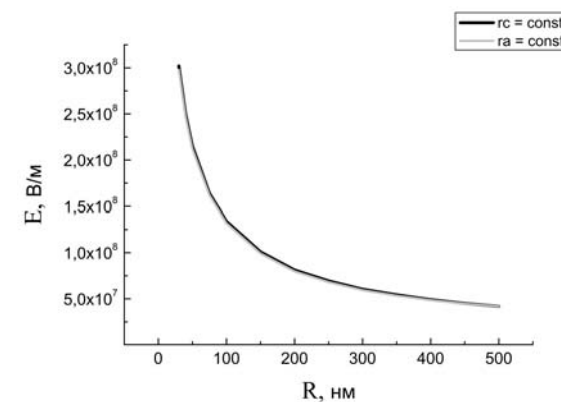


Рисунок 2. Зависимость напряженности электрического поля от межэлектродного расстояния, где:  $rc$  – радиус катода,  $ra$  – радиус анода

Из представленных зависимостей следует, что увеличение межэлектродного расстояния в планарных дисковых автоэмиссионных структурах приводит к снижению напряженности электрического поля. Обе кривые имеют схожий характер, но при одинаковых значениях межэлектродного расстояния напряженность электрического поля выше в структурах с меньшим радиусом эмиттера в форме диска. Разница напряженностей электрического поля при одинаковых межэлектродных расстояниях, но различных радиусах диска приведена на рисунке 3.

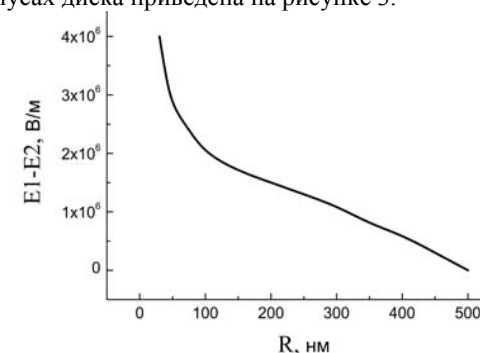


Рисунок 3. Разница напряженностей электрического поля при различном межэлектродном расстоянии, где:  $E1$  – напряженность электрического поля при  $rc = \text{const}$ ,  $E2$  – напряженность электрического поля при  $ra = \text{const}$

Из рисунка 3 следует, что увеличение радиуса эмиттера на 500 нм приводит к снижению напряженности электрического поля на  $4 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ .

## Выводы

В результате моделирования получено распределение напряженности электрического поля в планарной автоэмиссионной наноструктуре в форме диска на основе пленок графена на полуизолирующем карбиде кремния. Показано, что на напряженность поля оказывает влияние межэлектродное расстояние и радиус эмиттера. Уменьшение напряженности электрического поля на значение порядка  $10^6$  В/м при увеличении радиуса эмиттера на 500 нм может оказывать существенное влияние на эмиссию электронов, так как для эмиттеров на основе наноуглеродных материалов свойственна низкопороговая эмиссия. Таким образом, для повышения эмиссии необходимо стремиться при разработке автоэммиттеров в форме диска к уменьшению радиуса эмиттера и межэлектродного расстояния.

## Литература

1. Моделирование распределения напряженности электрического поля в наноструктурах с катодом прямоугольного сечения на основе пленок графена на SiC / А.М. Светличный, О.Б. Спиридонов, И.Л. Житяев [и др.] // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – № 2. – С. 225-236.
2. Extremely Low Threshold of Field Emission from Graphene Nanoclusters / G.N. Fursey, M.A. Polyakov, A.A. Kontonistov [et al.] // Technical digest of the 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference. – 2012. – P. 98-99.
3. Stable field emission with low threshold field from amorphous carbon films due to layer-by-layer hydrogen plasma annealing/ J. Xu, X. Huang, W. Li [et al.] // Journal of applied physics. – 2002. – Vol.91. – № 8. – С. 5434-5437.
4. Low-threshold field emission from carbon nano-clusters/ A. Yafyasov, V. Bogevolnov, G. Fursey [et al.] // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – Iss. 6. – С. 409-414.
5. Characterization of the field-emission cathodes based on the graphene films on SiC / R.V. Konakova, O.B. Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi [et al.] // Semiconductors. – 2015. – Vol. 49. – P. 1242-1245.
6. Field Emission Properties of Pointed Cathodes Based on Graphene Films on SiC / R.V. Konakova, O.B. Okhrimenko, A.F. Kolomys [et al.] // Journal of Superhard Materials. – 2016. – Vol. 38. – № 4. – P. 235-240.
7. Graphene field emission devices / S. Kumar, G.S. Duesberg, R. Pratap [et al.] // Applied physics letters. – 2014. – Vol. 105. – P. 103107-1-5.
8. Формирование элементов автоэмиссионной наноэлектроники на основе пленок графена на карбиде кремния методом фокусированных ионных пучков / А.М. Светличный, А.С. Коломийцев, И.Л. Житяев [и др.] // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2015. – №9. – С. 14-23.
9. Planar nanosized field emission cathodes on the basis of graphene/semi-insulating silicon carbide fabricated by focused ion beam/ I.L. Jityaev, O.A. Ageev, A.M. Svetlichnyi [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 741. – P. 012011-1-5.

10. Formation of nanocarbon films on the SiC surface through sublimation in vacuum / A.A.Lebedev, I.S. Kotousova, A.A. Lavrent'ev [et. al.] // Physics of the Solid State. – 2009. – Vol. 51. – P. 829-832.
11. 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.
12. Graphene growth on silicon carbide: A review / N. Mishra, J. Boeckl, N. Motta [et. al.] // Physica Status Solidi A. – 2016. – P. 1-13.

## FIELD EMISSION DISK-SHAPED STRUCTURES ON THE BASIS OF GRAPHENE ON SiC

Jityaev I.L.<sup>1</sup>, Svetlichnyi A.M.<sup>1</sup>, Spiridonov O.B.<sup>2</sup>,  
Tereshchenko V.V.<sup>1</sup>, Grigoryev M.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies,  
Electronics, and Electronic Equipment Engineering, Taganrog

<sup>2</sup>Southern Federal University,  
Scientific and Design Bureau of Modelling and Controlling Systems, Taganrog  
jityaev.igor@gmail.com

*Simulation of the planar disk-shaped field emission nanostructures on the basis of graphene films on semiinsulating silicon carbide was carried out. The influence of the interelectrode distance and radius of disk-shaped nanostructures on the electric field strength was investigated.*

# ТЕРМОРЕЗИСТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА С ПРИРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ

Бондарев Д.А.<sup>1,2</sup>, Карачинов В.А.<sup>1</sup>,  
Евстигнеев Д.А.<sup>1,2</sup>, Карачинов Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

<sup>2</sup>Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,  
Великий Новгород

*В данном сообщении представлена технология изготовления терморезистивных структур на основе монокристаллов полупроводникового карбида кремния политипа 6H. В качестве результата получена экспериментальная ВАХ датчика и температурная зависимость номинального сопротивления.*

**Ключевые слова:** Карбид кремния, наноматериал, датчик, терморезистор

## Введение

Известно, что карбид кремния (SiC) представляет собой по существу алмаз, в котором половина атомов углерода заменена атомами кремния, имеющими менее устойчивые sp<sup>3</sup>-конфигурации, что вызывает большие возможности комбинирования функций связи и образование большого числа политипов [1]. Монокристаллический SiC является материалом с природной наноструктурой – суперкристаллом на основе высокоупорядоченных наноэлементов. При этом в зависимости от их расположения в узлах кристаллической решетки (с характерными размерами 0,063 нм, 0,189 нм) различные физические свойства (оптические, тепловые, механические, электрические и др.) SiC сильно изменяются [1-3].

Карбид кремния является перспективным материалом для изготовления полупроводниковых датчиков, которые работают в широком диапазоне температур и экстремальных условиях [4,5]. Датчики температуры являются одним из наиболее востребованных на рынке [6]. Вопросам технологии изготовления полупроводниковых датчиков температуры посвящена данная работа.

## Методика

В качестве исходного материала была использована подложка монокристаллического карбида кремния политипа 6H толщиной порядка 350 мкм, диаметром 2 дюйма, легированная азотом с концентрацией некомпенсированных доноров  $N_d - N_a \sim (1,5-2) \cdot 10^{17}$ . Морфологические особенности кристаллов SiC изучались методами нанопрофилометрии (оптический бесконтактный профилометр «Taylor Hobson CC1»). Кристаллы предварительно подвергались плазмохимическому травлению во фторе и отмывке в плавиковой кислоте. Электрические контакты были нанесены методом

магнетронного напыления слоя никеля с подогревом подложки. Толщина нанесенного слоя составила порядка 0,8 мкм. Резка подложек производилась методом лучевой эрозии на установке лазерного структурирования поверхности LPKF Protolaser U3. Плотность мощности луча составляла 12,3 ГВт/м<sup>2</sup>. Общий вид датчика представлен на рисунке 1. Для проведения исследований к датчику были припаяны две золотых проволоки 50 мкм, которые, в свою очередь, были припаяны на ситалловую подложку. Общий вид приспособления представлен на рисунке 2.

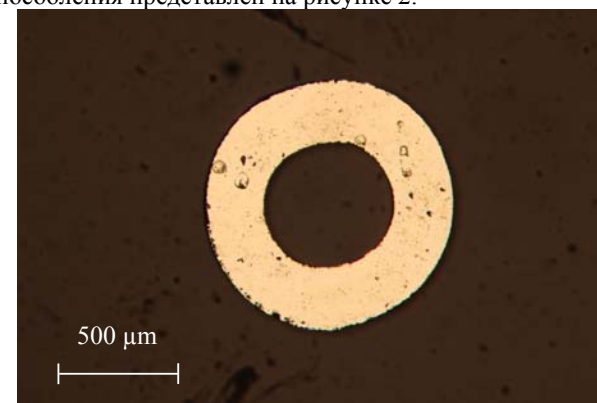


Рис. 1 Общий вид терморезистора. Фото



Рис. 2. Приспособление для лабораторных исследований. Фото

Измерение ВАХ проводилось на промышленной установке «Измеритель характеристик ППП Л2-56». Температурная зависимость сопротивления была получена путем нагрева датчика в промышленном сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ. Тестовые структуры нагревались от 25 до 225 °С с шагом 25 °С. Температура в области нагрева контролировалась промыш-

ленным измерителем температуры Center 304 Type K с температурным преобразователем на основе сплавов хромель-копель. Значение сопротивления фиксировалось мультиметром APPA 103N.

### Результаты и их обсуждение

Полученная экспериментальная зависимость представлена на рисунке 3. Из рисунка видно, что тестовая структура при комнатной температуре обладает номинальным сопротивлением  $R_{25} = 384$  Ом. С повышением температуры номинальное сопротивление падает, и при температуре 225 °C составило 139 Ом. ВАХ полученной структуры представлен на рисунке 4. ВАХ датчика лежит в диапазоне от минус 4 до плюс 6 В. По полученной форме ВАХ можно сделать предположение, что эквивалентная схема датчика представляет собой два встречно включенных диода, причем оба диода имеют разные характеристики. Данный факт может быть объяснен тем, что карбид кремния имеет две грани: кремниевую и углеродную, свойства которых рознятся [4].

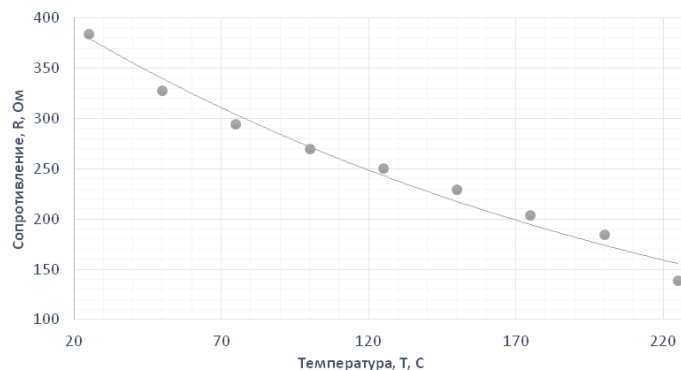


Рис. 3. Температурная зависимость номинального сопротивления датчика. Эксперимент



Рис. 4. Экспериментальная ВАХ датчика. Фото

### Заключение

В результате выполненной работы была получена экспериментальная температурная зависимость сопротивления датчика, которая необходима для дальнейшей разработки математической модели и расчета характеристик датчика. Номинальное сопротивление полученного датчика соответствует ряду Е6 при условии учета погрешностей измерения. ВАХ показывает влияние свойств граней на характеристики датчика.

### Литература

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - М.: Металлургия, 1976. 560 с.
2. Верма А.Р., Кришна П. Политипизм и полиморфизм в кристаллах. - М.: Иностранная литература, 1969. - 270 с.
3. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Полупроводниковые соединения AIVBIV. - В кн.: Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.М. - Л.: Энергоатомиздат, 1988. - С. 446-472.
4. Лучинин В.В., Мальцев П.П., Маляков Е.П. Карбид кремния - стратегический материал электроники будущего. // Электроника: наука, технология, бизнес. -1997. №3-4. - С.61-64.
5. Лучинин В.В., Таиров Ю.М. Карбид кремния материал экстремальной электроники. // Петербургский журнал электроники. - 1996. - Вып.3. -С.53-78.
6. Афанасьев А.В., Ильин В.А., Корляков А.В., Лучинин В.В., Никитин И.В., Петров А.А. // Высокотемпературные, радиационно-стойкие датчики температуры на основе карбида кремния Всерос. конф. с междунар. участием "СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы", Санкт-Петербург, 21-23 июня, 2000: Тез. докл. СПб. 2000, с. 65. Рус.
7. Шевченко О.Ю. Основы физики твердого тела. Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2010.- 76 с.

### THERMORESISTIVE STRUCTURE BASED ON NATURE NANOSTRUCTURAL MATERIAL

Bondarev D.A.<sup>1,2</sup>, Karachinov V.A.<sup>1</sup>, Evstigneev D.A.<sup>1,2</sup>, Karachinov D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JSC «OCB-Planeta», Velikiy Novgorod

<sup>2</sup>Novgorod State University, Velikiy Novgorod

*This report presents the technology of manufacturing thermoresistive structures based on semiconductor silicon carbide monocrystals polytype 6H. As a result, the experimental voltage-voltage characteristic of the sensor and the temperature dependence of the nominal resistance were obtained.*

**Key words:** Silicon carbide, nanomaterial, sensor, thermoresistor



# ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКОВ АБСОРБЦИИ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Лачин В.И., Соломенцев К.Ю., Демидов О.Ю.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск

Токи абсорбции в диэлектриках имеют большое значение для определения качества диэлектрика. Для исследования токов абсорбции необходимо соответствующее оборудование. В статье описан прецизионный источник измерительного напряжения, имеющий очень высокую стабильность выходного напряжения.

Токи абсорбции протекают через диэлектрики при прикладывании напряжения [1]. Качественные показатели диэлектриков связаны с характеристиками токов абсорбции, поэтому изучение токов абсорбции является важным и актуальным.

Как правило, для измерения тока абсорбции к контролируемому объекту прикладывают постоянное измерительное напряжение и измеряют ток в цепи, рис. 1. [2]

Этот ток принято считать суммой трех составляющих - ток заряда емкости, ток утечки и ток абсорбции, рис. 2. [3]

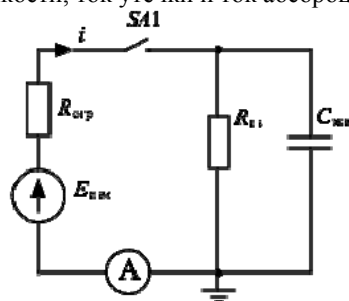


Рис. 1. Схема измерений

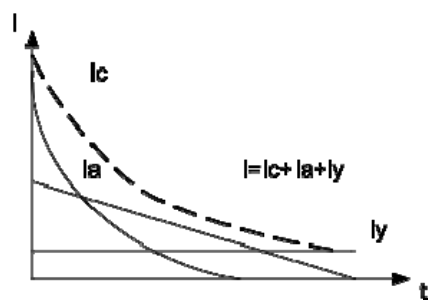


Рис. 2. Три составляющие тока

Источник измерительного напряжения должен иметь на своем выходе стабильное напряжение, иначе ток будет иметь большую шумовую составляющую.

На кафедре Автоматика и телемеханика ЮРГПУ (НПИ) разработан и изготовлен источник измерительного напряжения. Принципиальная схема приведена на рис. 3.

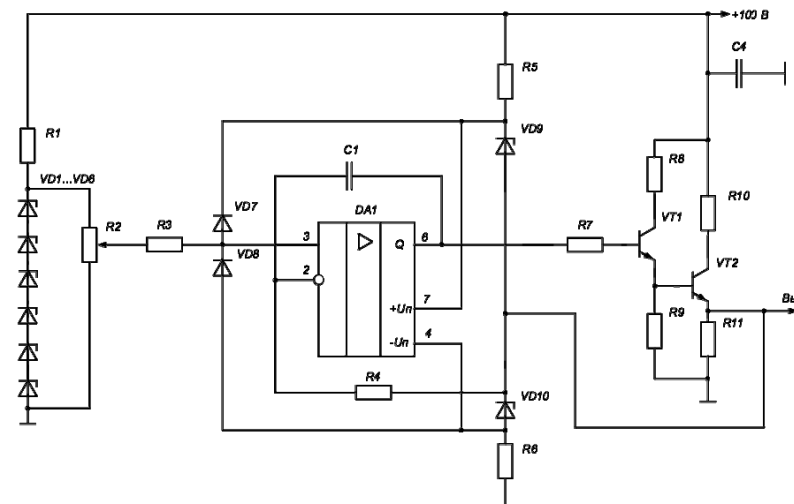


Рис. 3. Принципиальная схема источника измерительного напряжения

Стабилитроны VD1...VD6 типа КС191Ф имеют очень низкий температурный коэффициент напряжения. На этих стабилитронах собран источник задающего напряжения. На операционном усилителе (ОУ) DA1 типа К140УД17 собран усилитель рассогласования. Сигнал обратной связи поступает с выхода схемы через резистор R4 на инвертирующий вход ОУ.

Питание ОУ DA1 организовано «плавающим» с помощью стабилитронов VD9, VD10. Благодаря этому, при питающем напряжении ОУ  $\pm 15$  В, пределы регулирования выходного напряжения составляют от 0 до +80 В.

Выходной каскад представляет собой двухкаскадный эмиттерный повторитель, он выполнен на транзисторах VT1, VT2 типа КТ502Е, КТ817Г соответственно. Максимально допустимый ток источника измерительного напряжения составляет 100 мА.

Измерения показали, что абсолютная нестабильность напряжения составила  $\pm 1$  мВ в диапазоне температур от +20 °С до +30 °С. Нестабильность напряжения во времени также не превышает  $\pm 1$  мВ. Эксперименты показали, что при использовании обычных лабораторных блоков питания в схеме, приведенной на рис. 1, возникает большой шум тока в измерительной цепи, связанный с перезарядом ёмкости. Использование разработанного источника в качестве источника измерительного напряжения позволяет снизить шум тока. С его помощью были сняты кривые изменения тока абсорбции во времени для нескольких видов диэлектриков. Разработанный источник напряжения планируется использовать в составе системы контроля параметров электроэнергетических объектов [4].

### 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. «Быстродействующий метод контроля параметров электроэнергетических объектов постоянного тока», Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2013. - № 4. - С. 11-15.
3. Лачин В. И. Влияние тока абсорбции на процесс измерения сопротивления изоляции / В. И. Лачин, К. Ю. Соломенцев, К. У. Нгуен // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2013. - № 6. - С. 32-35.
4. Микропроцессорная система контроля параметров электроэнергетических объектов / В. И. Лачин [и др.] // Микро- и нанотехнологии в электронике материалы VII Междунар. науч.-практ. конф., 1-6 июня 2015 г. / Кабардино-Балкар. гос. ун-т. - Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2015. - С. 362-364.

### FEATURES OF BUILDING EQUIPMENT FOR RESEARCH OF ABSORPTION CURRENTS IN DIELECTRICS

Lachin V.I., Solomentsev K.Yu., Demidov O.Yu.

*Absorption currents in dielectrics are of great importance for determining the quality of a dielectric. For the research of absorption currents, appropriate equipment is needed. The article describes a precision measuring voltage source having a very high stability of the output voltage.*

УДК 537.311.322

### ОБ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПОЗИТОВ

Соцков В.А., Забавин А.Н., Адамоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

sozkov\_va@rambler.ru

*Представлены результаты исследования зависимости электрофизических параметров композита металл - диэлектрик от частоты. Особое внимание уделено результатам замеров индуктивности композитов. Проведены исследования резонансных частот композита. На основании экспериментальных данных предложены гипотетические модели возникновения индуктивности и эквивалентной схемы замещения композита металл - диэлектрик.*

При замерах электрических параметров на измерителях импедансов для композиционных материалов и в ряде случаев и для других материалов можно измерить как емкость  $C$ , активное сопротивление  $R$ , так и индуктивность  $L$ , а также добротности  $S$  и  $L$ . Для композитов диэлектрик-металл этому находится сравнительно простое объяснение: при повышении концентрации проводника в диэлектрике могут образовываться проводящие цепочки с образованием на пороге перколяции сквозной цепочки [1]. Как известно из теории длинных линий любой проводник по отношению к другим проводникам обладает и емкостью и проводимостью и индуктивностью. Переходя на язык фрактального строения вещества: могут существовать внутрифрактальные и межфрактальные электрические параметры [2]. Полученные результаты по замерам индуктивности не вызывают вопросов для композитов металл - диэлектрик. Однако для других материалов подобные результаты труднообъяснимы и могут быть условно интерпретированы только с позиции неоднородного строения вещества [3].

Целью настоящей работы является исследование индуктивности и емкости композита проводник - диэлектрик и разработка гипотетической эквивалентной электрической схемы.

Композит изготавливался из церезина 75 и порошка цинка (таблица), полученный расплав разливался в формы [4].

Таблица

| № | Размер частиц цинка, мкм | Доля фракции частиц цинка, |
|---|--------------------------|----------------------------|
| 1 | 0,5-1,5                  | 0,2                        |
| 2 | 1,5-2                    | 0,7                        |
| 3 | 2-3                      | 0,1                        |

Электроды служили медные пластины 20·20 мм, расположенные на расстоянии 2-3 мм. Измерения производились на измерителе импеданса Е7-20 и тераомметре Е6-3. Исследования емкости и сопротивления в зависимости от частоты проведены для композитов довольно подробно и тщательно [4]. А вот величины индуктивности образцов композитов и причины ее возникновения в сплошных образцах практически не освещаются.

Результаты исследований представлены на рис 1-4. На рис. 1 представлена зависимость  $\lg L = f(\lg f)$  композита с объемной концентрацией цинка  $x=0,35$ . Здесь и далее  $x$  - объемная концентрация цинка в композите. Получены аномально большие величины индуктивности до  $10^4$  Гн на низких частотах, которые в реальной электро- радиотехнике получить чрезвычайно сложно.

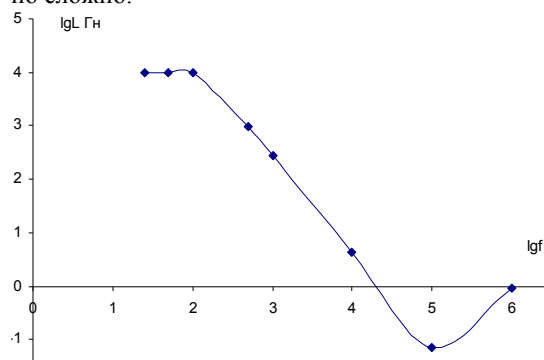


Рис. 1. Зависимость  $\lg L = f(\lg f)$  композита с  $x=0,35$

Исследования индуктивности образцов должны сопровождаться исследованиями емкости т.к. эти реактивные сопротивления могут образовывать резонансные структуры, которые должны сильно влиять на свойства композитов. В классическом материаловедении эквивалентная электрическая схема обычно представляется рис. 2.а [5, 6].

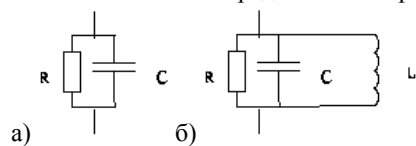


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема вещества: а) классическая; б) предлагаемая резонансная

На рис. 3-5 представлены зависимости резонансных частот  $f_1$  контура по рис 2.б от частоты внешнего воздействия.

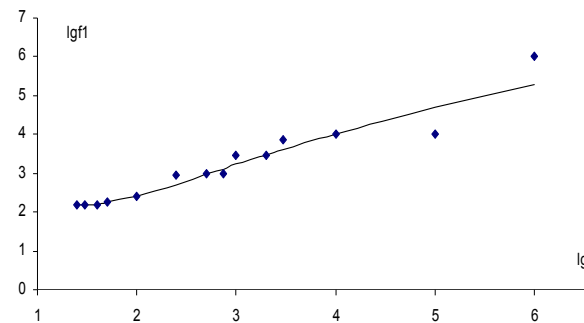


Рис. 3. Зависимость  $\lg f_1 = f(\lg f)$  для церезина

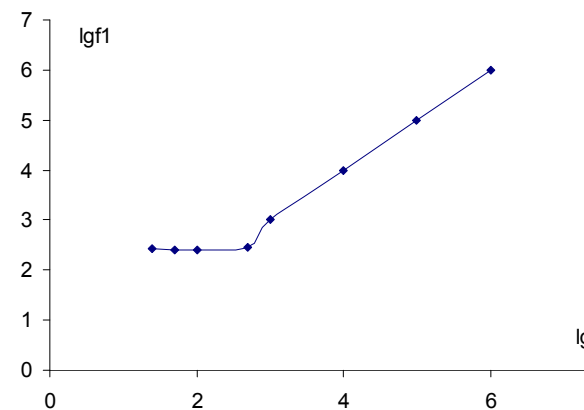


Рис. 4. Зависимость  $\lg f_1 = f(\lg f)$  композита с  $x=0,05$

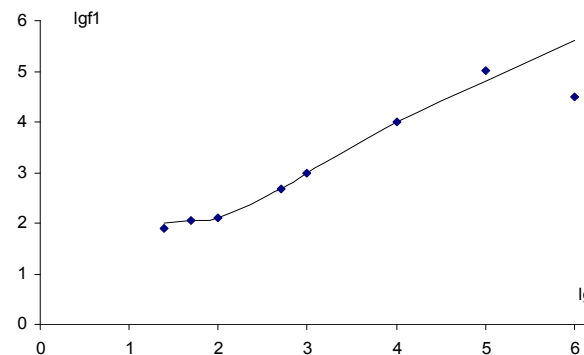


Рис. 5. Зависимость  $\lg f_1 = f(\lg f)$  композита с  $x=0,35$

Как видно из представленного материала характер зависимости  $\lg f_1 = f(\lg f)$  имеет общие черты: в области низких частот 25-100 Гц - это либо горизонтальный участок, либо участок небольшого роста как на рис. 5; далее участок линейного роста с небольшими отклонениями при частотах  $10^5 - 10^6$  Гц как на рис. 3 и 5. С точки зрения авторов подобная зависимость говорит об адекватности модели рис. 2.б реальным процессам в композитах металл.

### Литература

1. Efros A.L., Shkovskii B.I. // Phys.Stat.Sol. (b). 1976. V. 76. P. 475.
2. Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1991. 260 с.
3. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь. 1983. 128 с.
4. Соцков В.А. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 2. С. 269.
5. Пасынков В.В. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа. 1980. С. 155-160.
6. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 376 с. - ISBN 978-5-9221-0893-5.

### ABOUT THE EQUIVALENT CIRCUIT OF SUBSTITUTION OF COMPOSITES

Sotkov V.A., Zabavin A.N., Adamokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

*The results of a study of the dependence of the electrophysical parameters of a metal - insulator composite on frequency are presented. Particular attention is paid to the results of measurements of the inductance of composites. The resonance frequencies of the composite are studied. On the basis of experimental data, hypothetical models of the inductance and equivalent circuit of a metal - insulator composite are proposed.*

УДК 621. 797

### ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ РЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ОЛОВА С АДДИТИВАМИ ТЕРБИЙ И СУРЬМА

Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Кобзев А.И., Петров А.Д.

Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва

Как сообщалось на прошлой конференции, сенсоры на основе нанокристаллических пленок оксида олова с аддитивами тербий и сурьма обладают высокой чувствительностью к спиртам, что выделяет их по селективности из аналогичных приборов с другими аддитивами [1].

В данной работе исследовалось влияние влажности на их сопротивление и чувствительность к изопропиловому спирту.

Важность данного вопроса достаточно очевидна в силу практически постоянного содержания паров воды в окружающем воздухе, а кроме того возможного увеличения влажности в процессе определенных технологических операций, контролируемых сенсором. Исследование этой проблемы для аналогичных сенсоров с другими аддитивами началось достаточно давно и анализ физико-химических процессов адсорбции молекул воды, их диссоциация и взаимодействие с ионами кислорода на поверхности показал сложный характер процессов [2-6], влияющих как на сопротивление сенсоров, так и на их чувствительность к различным реагентам.

В нашем случае сенсоры получались реактивным магнетронным распылением составных мишеней на шероховатые подложки плавленного кварца размером 5x5x0,25 мм<sup>3</sup> с активной площадью сенсора 2x2 мм<sup>2</sup>. Более подробно технология их изготовления приведена в [7].

Шесть сенсоров помещались в стеклянный колпак на металлической плите, в котором также находился стакан с водой и нагревателем. Измерение влажности и температуры воздуха осуществлялось прибором Thermo-Hygrometer W Dew point 8 Wet Bulb. Создание заданного значения влажности в пределах от 20% до 80 % осуществлялось долговременной выдержкой стакана с водой без нагрева или достаточно быстро за счет импульсного нагрева воды. Рабочая температура сенсоров устанавливалась по мощности нагрева сенсора, проградуированного ранее с использованием платинового нагревателя в качестве термосопротивления. Как было показано ранее рабочие температуры сенсоров лежат в пределах 200-350 °С, при этом максимальная чувствительность достигается в интервале 250-300 °С.

Измерение сопротивления сенсоров проводилось цифровым прибором. При анализе зависимостей сопротивления сенсоров и их чувствительности от влажности необходимо помнить о процессах сорбции влаги и реагентов на колпак, что приводит к занижению значений чувствительности.

Из результатов измерений для шести сенсоров нами выбирались данные для трех из них с различными начальными значениями сопротив-

ления. На рис.1 приведена зависимость сопротивления этих сенсоров от влажности при рабочей температуре 250 °С.

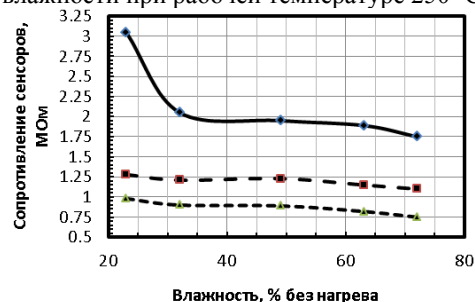


Рис. 1 Температурная зависимость сопротивления трех сенсоров от влажности без нагрева воды. Рабочая температура сенсоров 250 °С

Как следует из рисунка характер зависимостей определяется исходным сопротивлением сенсора при влажности в помещении.

Если для более высокоомного сенсора при начальном увеличении влажности наблюдается резкое уменьшение в полтора раза, то для менее высокоомных приборов уменьшение сопротивления во всем диапазоне влажностей составляет 15-25 %. Более того дополнительные эксперименты показали, что у ряда сенсоров в области 50-70 % наблюдается максимум с увеличением на 5-10 %. Быстрый нагрев воды приводит к более плавной зависимости, когда поверхность сенсора не успевает адаптироваться к изменению влажности и изменение сопротивления первого идет менее резко.

Чувствительность сенсоров к парам изопропилового спирта измерялась при введении под колпак хроматографическим шприцом дозы реагента от 1 до 10 мкл, что соответствовало вычисленным значениям дозы 23 ppm и 230 ppm соответственно. Значение чувствительности находилось как отношение  $s = (R_0 - R) / R_0$ , где  $R_0$  - сопротивление сенсора до введения реагента и  $R$  - минимальное значение после введения реагента. На рис.2 приведена зависимость чувствительности к 1 мкл изопропилового спирта от влажности для тех же сенсоров, что и на рис. 1.

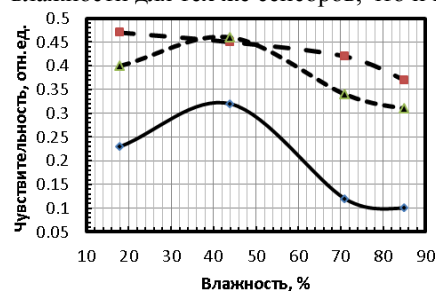


Рис. 2 Зависимость чувствительности от влажности для трех сенсоров при рабочей температуре 250 °С при введении 1 мкл изопропилового спирта. Тип начертания зависимостей соответствует рис. 1

Ранее нами отмечалось, что максимальной чувствительностью обладают сенсоры с рабочей температурой порядка 0,5-1 МОм. Это подтвер-

ждается приведенными результатами. В районе 40-50 % влажности у двух сенсоров наблюдается максимум чувствительности с последующим уменьшением чувствительности к 80 %, при этом наибольшее уменьшение наблюдается для высокоомного сенсора. Сенсоры сохраняют достаточно большие (порядка 15%/10ppm) значения абсолютной чувствительности.

На рис. 3 приведена зависимость чувствительности сенсора с начальным сопротивлением 3 МОм от доз изопропилового спирта. Уже при 5 мкл наблюдается начало насыщения с уменьшением абсолютной чувствительности. Для приборов с меньшим сопротивлением насыщение наступит еще при меньших дозах.

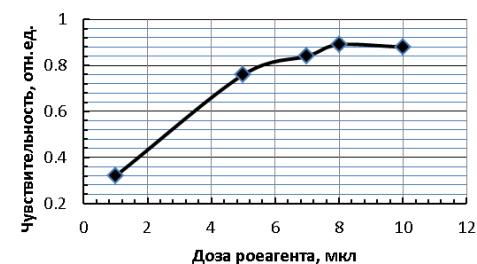


Рис. 3 Зависимость относительной чувствительности высокоомного сенсора от дозы изопропилового спирта при влажности 40-50 % и рабочей температуре 250 °С

Рассмотрение химико-физических аспектов полученных закономерностей вызывает целый ряд вопросов.

Известно [2,3], что выше 200 °С вода на поверхности сенсоров находится не в виде молекул, а в результате диссоциации на группу OH и H. В результате кислотно-основных реакций Льюиса OH связывается через кислород с атомами олова и атомы водорода связываются с атомами кислорода кристаллической решетки оксида или адсорбированного на поверхность кислорода из воздуха. Легирование поверхности материала также влияет на адсорбцию воды [4]. Особенно это проявляется в сенсорах с нанотрубками [7]. Таким образом увеличение влажности приводит к уменьшению сопротивления сенсоров вследствие уменьшения заряженных ионов кислорода, а при максимальной влажности возможна и проводимость по ионам в монослое воды.

В свою очередь взаимодействие молекул изопропилового спирта на поверхности в зависимости от участия льюисовских кислотно-основных состояний может идти по двум путям:

1. дегидрирование  $C_3H_7OH \rightarrow CO(CH_3)_2$  (ацетон) +  $H_2$
2. дегидроотация  $C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6$  (пропилен) +  $H_2O$

В первом случае в силу малой чувствительности к ацетону можно считать, что связь его молекул с поверхностью не велика и они будут испаряться, а водород, связанный с кислородом не дает поверхностного заряда. Во

втором случае увеличение влажности также может уменьшать плотности состояний, ответственных за адсорбцию спирта и уменьшать чувствительность.

### Литература

1. Гуляев А.М., Сарач О.Б., Котов В.А., Ванин А.А., Ануфриев Ю.В., А.В. Коновалов / Резистивные газовые сенсоры на основе нанокристаллических пленок окислов олова с аддитивами тербия и сурьмы. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016 С. 301-307
2. M.Egashira, M.Nakashima, S. Kavasumi // Change of the thermal desorption behavior of adsorbed oxygen with water coadsorption on Ag<sup>+</sup>-doped tin (IV) oxide, // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 (1981) 1947-1049
3. M.Caldarary, D.Prnceana, V.T.Popa, N.Ionescu Surface dynamics in tin dioxide containing catalysts II // Sensors and Actuators B, 30, (1996) 35-41
4. R.Ionescu, A.Vancu, // Time dependence in the conductance of SnO<sub>2</sub>:Pt:Sb in atmospheres containing oxygen/ carbon monoxide and water vapor // I, Applied Surface Science, 74 (1994) 297-3125
5. R.Ionescu, A.Vancu, C. Moise, A.Tomescu, Role water vapour in the Interaction of SnO<sub>2</sub> Gas Sensors with CO and CH<sub>4</sub> // Sensors and Actuators B. 61 (1999) 39-42
6. S.Harbeck, S Szatvanyi, N.Barsan, U.Weimar and V. Hoffmann // DRIFT studies of thin film undoped and doped SnO<sub>2</sub> Sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapor // Thin solid films, 436, (2003). 76-83
7. M.Li, L.J.Qiao, W.Y.Chu, Alex A.Volinsky // Water preadsorption effect on room temperature SnO<sub>2</sub> nanobelt ethanol sensitivity in oxygen-deficient conditions Sensors and Actuators, B: Chemical B.158 (2011). 340-344

### THE HUMIDITY INFLUENCE ON THE PARAMETERS OF THE NANOCRYSTALLINE TIN OXIDE FILMS WITH ADDITIVES TB AND SB RESISTIVE GAS SENSORS

A.M.Guljaev, O.B. Sarach, V.A. Kotov, A.I Kobsev, A.D. Petrov

National Research University "Moscow Power Engineering Institute"

*The thin nanocrystalline films SnO<sub>2-x</sub> with additives Tb and Sb resistive gas sensors were prepared by the reactive magnetron evaporation. The sensors have high sensitivity and selectivity to spirits. The dependences resistance and sensitivity to isopropyl spirits on humidity were investigated in interval 20 % up 80 % humidity. The changes depends on the sensors resistance and were the highest for high resistance sensors.*

УДК 621.793.1

### ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ НА ПИРОЭЛЕКТРИКЕ

Кармоков А.М., Молоканов О.А.,

Нагоев Б.Н., Хатукаев Х.М., Кармокова Р.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

[hatukaev@mail.ru](mailto:hatukaev@mail.ru)

В приборах наблюдения ИК-диапазона длин волн на микроканальных пластинах (МКП) основными компонентами электронно-оптических преобразователей являются фотоэмиссионный слой, МКП и люминесцентный экран для наблюдения. Фотоэмиссионный слой определяет диапазон длин волн, регистрируемый прибором. Использование пироэлектрических кристаллов в качестве фотоэмиссионного слоя позволяет снизить шумы получаемых сигналов. Кроме того, если применить уникальные особенности автокатодов, изготовленных на основе углеродных нанотрубок или нанокластеров, снизить порог автоэлектронной эмиссии, то можно увеличить чувствительность и разрешение прибора назначения [1, 2].

В связи с этим в настоящей работе рассматривается возможность получения металлических и углеродных пленок на поверхности пироэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС).

Для получения металлических пленок на поверхность пирокристалла использовался метод термического распыления в вакууме. Нанесение пленок методом термическим распылением на поверхность пирокристалла имеет свои особенности, так как в процессе распыления подложка – пирокристалл может быть разогрета и, в следствие чего, полярные грани будут заряжаться и отрицательно влиять на кинетику роста пленки. Углеродные пленки с содержанием кластеров и нанотрубок получали электродуговым методом распыления графита. В [1] отмечают, что наноуглеродные автокатоды, по сравнению с металлическими и полупроводниковыми, имеют порог потенциала эмиссии электронов на два-три порядка ниже.

Исследования морфологии поверхностей пленок проводились на микроскопе Digital Wireless Microscope U500x и растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA 3. Изучались поверхности алюминия и никеля напыленные на стеклянную пластину и на пироэлектрик ТГС, а также поверхности этих пленок с напыленным слоем углерода. На рисунках 1–5 представлены микрофотографии поверхностей указанных образцов.

Как видно из рисунка 1 пленки, полученные на поверхности пирокристалла ТГС, имеют сильно развитую структуру, в то время как пленки, нанесенные на стеклянную подложку, имеют гладкую поверхность (рис. 2а). При более тщательном рассмотрении на РЭМ поверхности никеля, нанесенной на пироэлектрическую подложку (рис. 3), видно, что под дейст-



вием упругих напряжений возникающих в кристалле пленка разрывается и кроме того на межфазной границе пленка – подложка вырастают новые частицы, в которых преобладает сера. По-видимому, они возникают в результате взаимодействия пленки с подложкой, которая содержит серу.

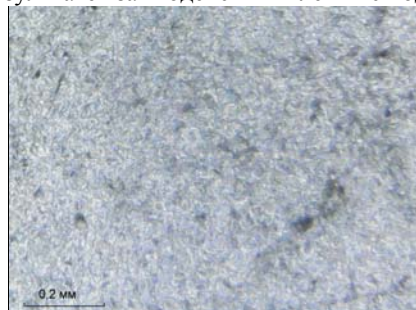


Рис. 1. Пленка алюминия на ТГС

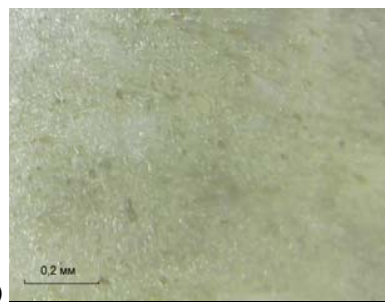
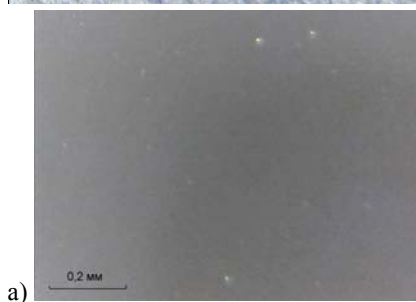


Рис. 2. Микрофотография поверхности пленки никеля на стеклянной подложке – а и на ТГС – б

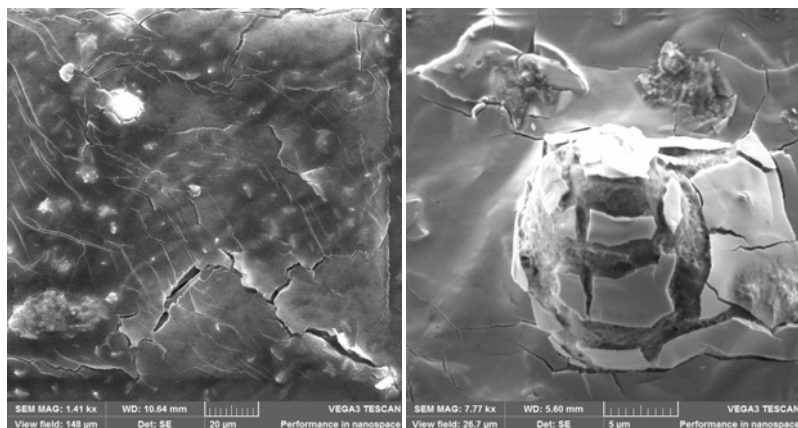


Рис. 3. РЭМ – изображения (в двух разных масштабах) морфологии поверхности пленка никеля на подложке ТГС

На рисунке 4 представлены микрофотографии поверхностей со структурами ТГС-Al-C (а) и C-Ni-стекло (б). Как видно из рисунка поверхности пленок алюминия и никеля покрываются углеродом не равномерно – островками, и, при этом, шероховатость поверхности увеличивается по мере роста пленки. По-видимому, увеличение шероховатости будет способствовать уменьшению порога автоэлектронной эмиссии при использовании подобных структур в приборах назначения. При напылении углерода пленки алюминия и никеля, очевидно, являются катализаторами.

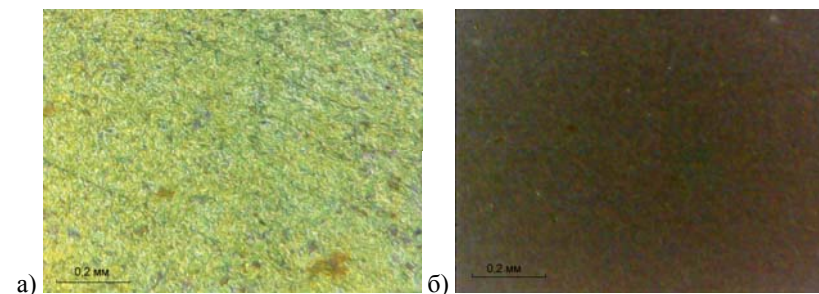


Рис. 4. Микрофотография поверхности пленки со структурой C-Al-TGS– а и C-Ni-стекло – б)

Таким образом, напыление никеля на поверхность пирокристалла, по сравнению с алюминием, является более тонкой и сложной задачей, так как температура распыления никеля больше, чем у алюминия, и разогрев подложки в процессе напыления в этом случае больше. Поэтому образование неоднородностей на межфазной границе пленка – подложка в случае напыления никеля более вероятно.

### Литература

1. Фурсей Г.Н., Петрик В.И., Новиков Д.В. Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокристаллов, полученных методом холодной деструкции графита. // ЖТФ, 2009, том 79, в. 7, с. 122-126.
2. Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Благов Е.В. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля. // Писма в ЖЭТФ, т. 99, вып. 4, с. 250-254.

**СЕКЦИЯ 4**  
**ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**  
**В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ**

# ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПО ДАННЫМ ЭОС

Бжихатлов К.Ч., Хуштов И.А., Болотоков Р.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*В работе приведены основные алгоритмы работы разработанной программы для расчета диффузионных характеристик в приповерхностном слое по данным ЭОС. Приведены результаты пробного расчета коэффициентов диффузии для монокристаллического образца Си-бат. %Ge (110).*

Явление диффузии сопровождает большинство этапов технологического процесса создания устройств микро и нанoeлектроники, причем стоит различать разные типы диффузии. В общем виде диффузия в полупроводниках - это процесс последовательного перемещения атомов примеси в кристаллической решетке, обусловленной тепловым движением.

В технологии микroeлектроники основную роль играет поверхностная диффузия — движение адсорбированных частиц, таких как атомы или молекулы, по поверхности подложки. В большинстве случаев адсорбированная частица становится подвижной из-за термической активации и ее движение имеет вид случайного блуждания. В присутствии градиента концентрации (в более общем случае градиента химического потенциала) случайное блуждание большого числа частиц приводит к их усредненному диффузионному движению в направлении, противоположном градиенту. На процесс диффузии влияют многие факторы, такие как взаимодействие между диффундирующими частицами, образование поверхностных фаз, присутствие дефектов и другое

Существует несколько методов измерения поверхностной диффузии, которые можно разделить на прямые и косвенные. Среди них стоит отметить возможность измерения диффузионных характеристик методом электронной Ожэ спектроскопии. Причем применение ЭОС имеет ряд преимуществ, связанных с чистотой эксперимента и неразрушающим воздействием электронного пучка [1]. В данной работе приведены основные алгоритмы работы программного комплекса, позволяющего рассчитывать параметры диффузии по данным ЭОС.

Процесс диффузии в кристаллах описывается законами Фика, а кинетика сегрегации для малых времен отжига описывается следующим выражением [2]

$$\frac{x(t) - x(0)}{x(\infty) - x(0)} = \frac{2b^2}{\beta a^3} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2},$$

где  $x(t)$  – поверхностная концентрация в момент времени  $t$ ,  $a$  – размер ато-

мов матрицы,  $b$  – растворенного элемента,  $D$  - коэффициент объемной диффузии растворенного элемента,  $\beta = x/x_b$ ,  $x_b$  – концентрация в объеме. Из данного уравнения построив график зависимости  $x = f(t^{1/2})$  можно получить значение коэффициента диффузии. По полученным значениям коэффициента диффузии, пользуясь полуэмпирической формулой для температурной зависимости

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, можно рассчитать энергию активации сегрегации  $E$

$$E_A = \ln\left(\frac{D_2}{D_1}\right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Множитель  $D_0$  перед экспонентой называют фактором диффузии.

$$D_0 = D_1 \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T_1}\right),$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии для одного и того же образца, измеренные при различных температурах отжига -  $T_1$  и  $T_2$ .

Для разработки программы использовался объектно ориентированный язык программирования C# и среда разработки Microsoft Visual Studio 2015. Основой для такого решения была необходимость максимально упростить работу с программой и добавить в нее возможности работы с файлами [3]. Общая идеология программы: пользователь вводит данные о исследуемых веществах в отдельные поля, причем заполнение полей возможно из готовой базы данных, представляющей собой обычный текстовый файл. Затем вводятся основные параметры вещества в соответствующие поля, причем стоит отметить что данные объекты в программе представлены в виде массива текстовых полей. Затем, при нажатии на кнопку «Расчет» происходит расчет диффузионных характеристик по введенным данным и вывод результата в соответствующие поля. При этом в отдельной области формируются графики зависимостей концентрации от времени и температуры отжига. Кроме того, в программном модуле добавлена возможность сохранять и загружать результаты расчетов в отдельные файлы.

Внешний вид окна приложения показан на рисунке 1. Оно состоит из нескольких областей, в которых сгруппированы схожие элементы управления: область ввода параметров исследуемой системы, область ввода и вывода зависимостей, область отображения графиков и область управляющих кнопок.

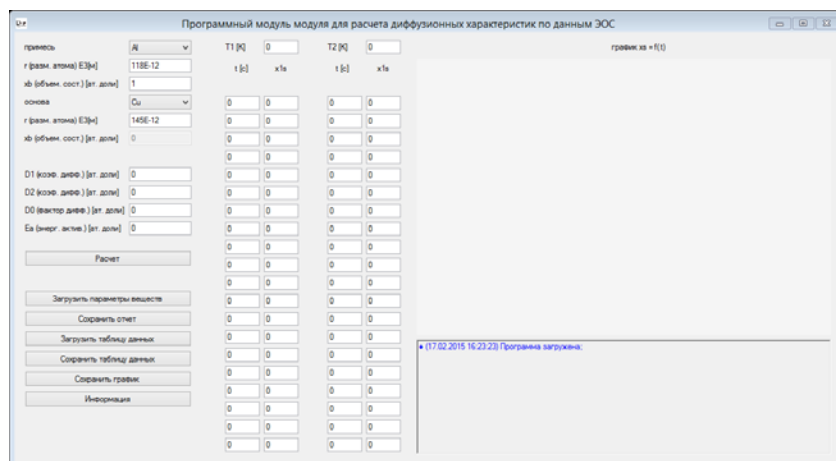


Рис. 1. Окно программного модуля для расчета параметров диффузии по данным ЭОС

В формуле расчета коэффициента диффузии входят значения размеров атомов растворителя и примеси. Так как литературные данные удобно хранить в самой программе, а не загружать их при каждом новом расчете, для хранения значений  $r$  была создана база данных. Она представляет собой отдельный файл, в каждой строке которого записано название элемента и размер его атома.

Для проведения расчета коэффициента диффузии необходимо знать концентрацию примеси на поверхности образца в начальный момент времени –  $x(t_0)$ , в текущий момент –  $x(t)$  и при длительном отжиге, когда концентрация перестанет меняться –  $x(t_{\infty})$ . Для увеличения точности полученных результатов стоит использовать несколько измерений, то есть программа предполагает использование зависимости состава поверхности от времени отжига. Кроме того, программа рассчитывает значения фактора диффузии и энергии активации. Для такого расчета необходимо знать, как минимум, два коэффициента диффузии, что позволит рассчитать  $D_0$  и  $E_A$  из системы уравнений. Поэтому в программном модуле необходимо ввести две зависимости  $x(t)$  для разных значений температуры отжига образца. Блок схема алгоритма расчета параметров диффузии показана на рис. 2.

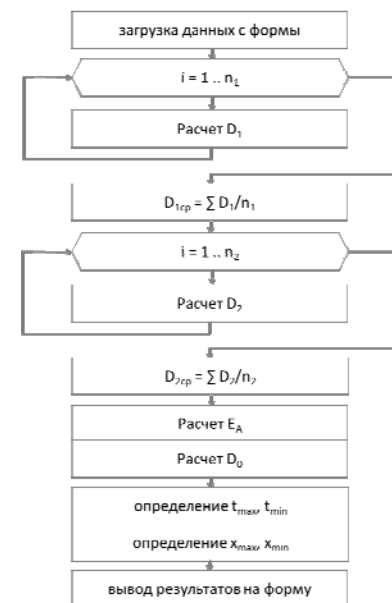


Рис. 2. Блок схема алгоритма расчета параметров диффузии

Программа принимает значение первой точки зависимости  $x(t)$  за начало отжига (то есть за  $x(t_0)$ ), а последнюю – за достаточно длительный отжиг ( $x(t_{\infty})$ ). Значения  $D_1$  и  $D_2$  рассчитываются в отдельных циклах, после которых усредняются (сумма всех значений  $D_i$  делится на их количество). Стоит отметить, что циклы не включают в себя первую и последнюю точки зависимости. Затем, на основе полученных значений двух коэффициентов диффузии рассчитываются энергия активации и фактор диффузии образца, после чего находятся максимальные и минимальные значения для диапазона времени и концентраций. Данные о зависимостях состава поверхности от времени отжига отображаются в виде графиков на поверхности элемента PictureBox.

После завершения этапа разработки программного комплекса был проведен расчет параметров диффузии для образца Cu-6 ат. % Ge (110). Для проведения расчета использовались данные о зависимости состава образца от времени отжига, полученные из спектров ЭОС. По этим данным был проведен расчет параметров диффузии. Внешний вид программного модуля после проведения расчета показан на рис. 3.

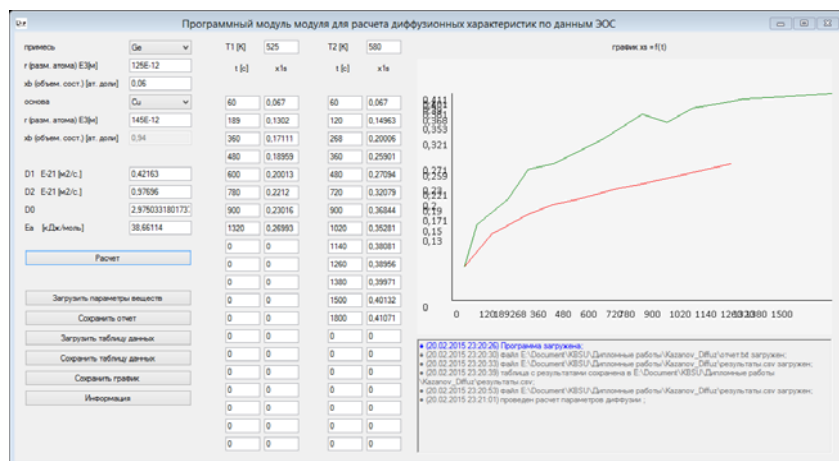


Рис. 3. Окно программы после проведения расчета параметров диффузии для образца Cu-6ат. %Ge (110)

Получены следующие результаты:  $D_{525\text{ К}} = 0,42 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{580\text{ К}} = 0,97 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $E_A = 38,6 \text{ кДж}$ ,  $D_0 = 3 \cdot 10^{-18}$ . По полученным на основе ЭОС в программе данным можно судить о характере и скорости диффузионных процессов для данной системы.

### Литература

1. Введение в физику поверхности / Оура К. Лившиц В.Ш. – М. Наука, 2005.
2. Wille L.T., Vennik J. Kinetics of surface segregation in binary alloys // Phys. Stat. Sol. – 1985. - V. B131. - № 2. - P. 443-449.
3. Иан Грэхем. Объектно-ориентированные методы. Принципы и практика - 3-е изд. М.: Вильямс, 2004, 880 с.

### PROGRAM FOR SURFACE DIFFUSION CHARACTERISTICS CALCULATING BY AES DATA

Bzhihatlov K.Ch., Hushtov I.A., Bolotkov R.V.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*Basic algorithms of the program for surface diffusion characteristics calculating by AES data were described in article. The results of the trial calculation of diffusion coefficients for monocrystalline sample Cu-6 at. %Ge (110).*

УДК 538.971

### ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОЖЕ-АНАЛИЗА

Бжихатлов К.Ч., Ногов А.В., Нарожнов В.В., Хуранов С.З.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*Разработан программный модуль для проведения количественного оже анализа. Программа позволит автоматизировать процесс обработки экспериментальных данных ЭОС и получать информацию о составе тонкого приповерхностного слоя. В статье приведены основные алгоритмы работы программы.*

Состав поверхности играет важную роль в технологии изготовления устройств и приборов микроэлектроники. Для производства гетеропереходов и других устройств микроэлектроники поверхность имеет еще большее значение. Для исследования поверхностных явлений наибольшей популярностью пользуются неразрушающие методы электронной спектроскопии, в частности электронная оже-спектроскопия. ЭОС позволяет проводить анализ состава тонкого приповерхностного слоя с достаточно высокой элементной чувствительностью и применяется для исследования процессов, протекающих на поверхности твердых тел [1].

Цель количественного анализа поверхности твердых тел методом ЭОС – определить наличие того или иного элемента и дать максимально точную оценку его концентрации. При этом существующие формулы для расчета концентрации вещества по данным о интенсивности оже пиков, но они включают в себя множество параметров, значения которых достаточно сложно измерить (например, сечение ионизации), поэтому на практике применяются приближенные методы расчета состава поверхности.

В настоящей работе приводятся основные алгоритмы работы разработанного программного модуля для количественного оже-анализа. С помощью программного модуля по спектрам ЭОС возможно провести расчет состава поверхности исследуемого образца. Разработанный программный модуль применялся для анализа спектров ЭОС, полученных в лаборатории физики поверхности.

Работу программного модуля для анализа оже спектров можно разделить на несколько основных этапов: получение спектра, определение пиков на спектре и расчет состава образца. После открытия в цикле while до конца файла проводится считывание строк. Из каждой строки выделяется значение энергии и интенсивности пика, которые затем записываются в массивы  $E_p$  и  $I_p$ , соответственно. При достижении конца файла он закрывается, а содержимое массивов выводится на форму.

Кроме того, для проведения количественного оже анализа необходимо загрузить данные о энергиях и коэффициентах чувствительности для каждого

элемента (из атласа оже-спектров [2]). Для этого была создана база данных, в которой хранятся значения энергии оже переходов и коэффициентов чувствительности. База данных представляет собой текстовый файл, где каждая строка соответствует определенному химическому элементу. В файле с базой данных хранятся названия химических элементов, количество регистрируемых Оже пиков и несколько пар значений энергия пика – коэффициент чувствительности для данного пика. При запуске программный модуль из данного файла заполняет массивы MatName, MatE и MatPeakD.

Затем, по полученным данным о пиках проводится расчет состава исследуемого образца. В разработанной программе для анализа состава используется простой и при этом достаточно точный метод анализа данных ЭОС – метод коэффициентов относительной элементной чувствительности. Расчет концентрации в данном методе проводится с помощью выражения

$$x_x = \left( \frac{I_x}{S_x} \right) / \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}} \right), \quad (1)$$

где  $I_{\alpha}$  и  $I_x$  – интенсивности оже-пиков элементов  $\alpha$  и  $x$ , соответственно, а  $S_{\alpha}$  и  $S_x$  – коэффициенты относительной чувствительности к элементу  $\alpha$  и  $x$ . Блок схема алгоритма количественного анализа показана на рис. 2.

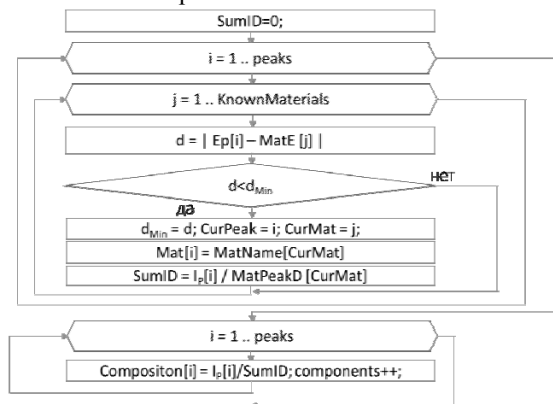


Рис. 2. Алгоритм количественного Оже-анализа

Программа перебирает в цикле все оже-пики и для каждого пика перебирает все элементы из базы данных. При этом проверяется совпадение энергии текущего пика со значениями в базе данных. Для определенного пика записывается название материала, а к SumID добавляется значение  $I_x/S_x$ . После определения всех материалов, входящих в образец, в отдельном цикле рассчитывается состав образца по формуле (1). Затем, содержимое массивов Mat и Composition выводятся на окно приложения.

Программный модуль для количественного оже-анализа разработан на языке C# и является оконным приложением Windows (проект Windows Form). Данное решение позволяет заметно облегчить освоение и использо-

вание программы, а также автоматизировать загрузку и сохранение файлов с данными расчета [3]. Внешний вид формы показан на рисунке 3.

В программе проводится загрузка файла с данными (кнопка «открыть список пиков»), затем проводится определение состава («определение веществ»). Стоит отметить, что в программе возможно вручную вводить энергию и интенсивность пиков («добавить пик»). Список пиков и состав образца отображается в соответствующих таблицах на форме. Полученные данные возможно сохранить в виде текстовых файлов.

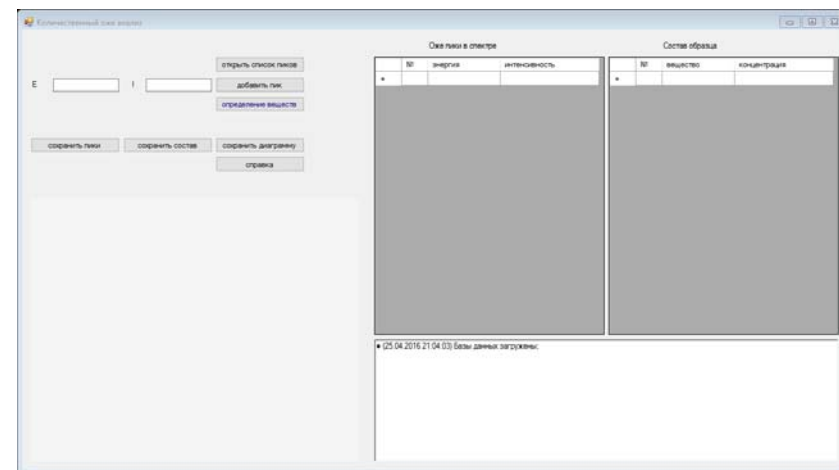


Рис. 3. Внешний вид главной формы программного комплекса для количественного анализа оже пиков

Полученные данные о составе отображаются в виде диаграммы в области PictureBox. Отображение происходит на объекте класса Graphics, позволяющем отображать набор графических примитивов и изображений на форме. Для каждого элемента отображается сектор с углами, определяющими составом образца. Алгоритм построения графика со спектром приведен на рис. 4.

Внешний вид программного модуля после проведенного количественного анализа тестового спектра приведена на рис. 5.



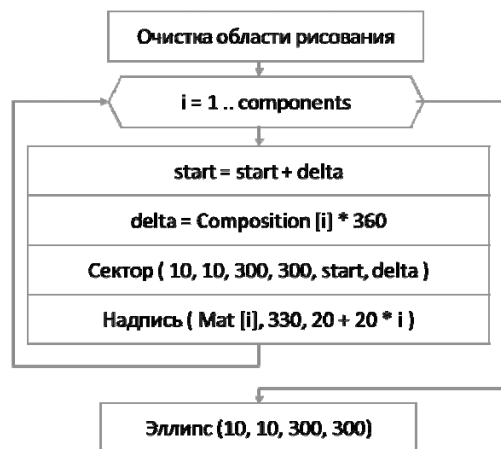


Рис. 4. Алгоритм построения диаграммы с данными о составе

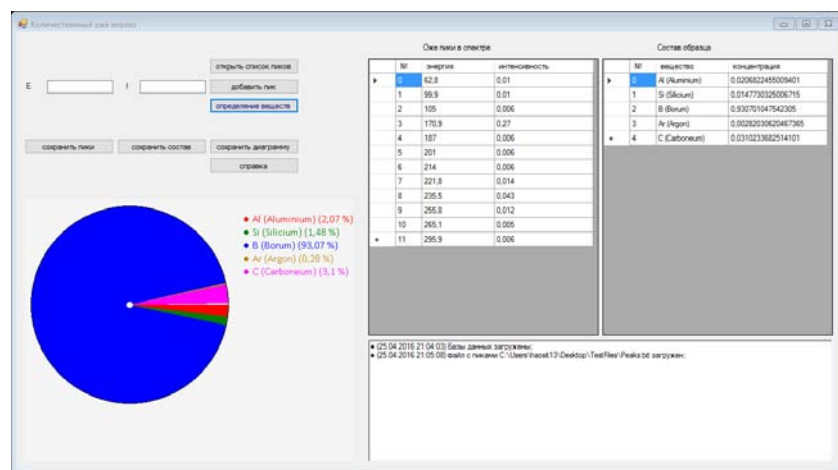


Рис. 5. Окно программы после проведения количественного оже анализа тестового спектра

Разработанная программа позволит автоматизировать процесс обработки экспериментальных данных ЭОС. Полученная на основе оже-спектров информация о составе тонкого приповерхностного слоя может использоваться для расчета физико-химических свойств поверхности, например, для расчета поверхностного натяжения твердых веществ [4].

## Литература

1. Введение в физику поверхности / Оура К. Лившиц В.Ш. – М. Наука, 2005.
2. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. 2nd Edition. Ed. by L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber. Physical Electronic Industries (Eden Prairie), 1976.
3. Hongwei Xi. The ATS Programming Language. ATS / Anairiats User's Guide // Working Draft of October 22, 2010.
4. К.Ч. Бжихатлов, Р.А. Хачетлов, А.О. Таашев Программный модуль расчета поверхностного натяжения по данным ЭОС // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. С. 426-430.

SOFTWARE MODULE FOR QUANTITATIVE AUGER ANALYSIS  
Bzhihatlov K.Ch., Nogov A.V., Narojnov V.V., Huranov S.Z.

Kabardino-Balkarian state university, Nalchik

*A software module for quantitative Auger analysis was development. The program will allow to automate experimental AES data processing and to obtain composition data of the thin surface layer. Basic algorithms of the program were described in the article.*

# ЭКСПЕРТНЫЕ СИСТЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРО И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Замятин Н.В.

Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск

Развитие микро и нанoeлектроники приводит к необходимости повышения эффективности и качества управления технологическими процессами производства их элементов и требуют новых подходов, основанных на применении новейших информационных технологий. Процедуры изготовления микро и нанoeлектронных устройств включают разнообразные физико-химические, термические и механические процессы. Например, производство процессоров Intel и AMD содержит около 300 стадий технологического цикла. Поэтому существенную роль в их изготовлении играет квалифицированное управление технологическим процессом.

Проблемы управления технологическими процессами микро и нанoeлектроники заключается в их сложности, протекании в высокотемпературных и химически агрессивных средах, в установках большой единичной мощности, практически не оснащенных устройствами автоматического контроля основных технологических параметров, что не позволяет оперативно контролировать изменение этих параметров по ходу процесса.

Существующие процессы литографии, эпитаксии, легирования являются сложными системами, относящиеся к классу нестационарных, случайных, нелинейных объектов, характеризующиеся большим количеством параметров и неучтенных возмущающих воздействий, а также другими, еще не достаточно понятными явлениями. Для этих процессов отсутствует надежная и полная информации об основных технологических параметрах, что связано с низким уровнем автоматизации производства.

Для таких сложных систем целесообразно применение методов моделирования и управления, которые не имеют явного аналитического или численного решения, а лишь декларативно указывают последовательность действий, выполнение которых приводит к конкретному решению. Поэтому нужно использовать интеллектуальные системы управления технологическими процессами микро и нанoeлектроники, включающие как аналитическое описание, так и установление логических взаимосвязей внутри объектов на основе выявления закономерностей методами системного анализа, и в конечном итоге формирование базы знаний, содержащей знания опытных технологов, операторов, проектировщиков и других специалистов по технологическим процессам.

Такие системы не позволяют полностью исключить оператора из контура управления, но все же приблизят к динамической интеллектуальной системе, которая с минимальным участием оператора могла бы управлять сложным и плохо формализованным объектом.

В соответствии с этим возникла потребность в системах, которые должны функционировать в условиях неполной информации об объекте, при отсутствии автоматического контроля основных технологических параметров, позволяя, с достаточной степенью точности вычислять значения этих параметров и прогнозировать их изменение. К таким системам относятся экспертные системы (ЭС), позволяющие проводить качественную и количественную оценки технологических процессов микро и нанoeлектроники с целью выявления причин, вызывающих их нарушения, а также для исследования, эффективного управления и оптимизации производства. ЭС предназначены, главным образом, для решения практических задач, возникающих в слабо структурированной и трудно формализуемой предметной области.

На сегодняшний день отсутствуют реально действующие экспертные системы технологических процессов микро и нанoeлектроники, и нужны экспертные системы проектирования и управления технологическими процессами микро и нанoeлектроники, позволяющие повысить технико-экономические показатели этих процессов.

Экспертная система - это программная среда, использующая экспертные знания для обеспечения высокоэффективного решения неформализованных задач в узкой предметной области. Структурная схема экспертной системы представлена на рис. 1.

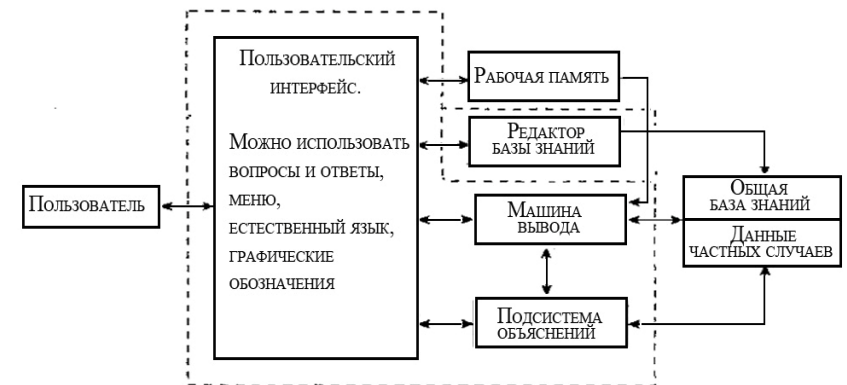


Рис. 1. Структурная схема экспертной системы

Основу ЭС составляет база знаний (БЗ) о предметной области, которая наполняется знаниями специалиста-эксперта и затем накапливает и расширяет знания в процессе эксплуатации ЭС. Накопление и организация знаний важнейшее свойство любой ЭС.

Пользовательский интерфейс – выполняет интерпретацию запроса пользователя к базе знаний и формирует ответ в удобной для пользователя форме.

Редактор Знаний (Механизм приобретения знаний) - реализует процедуру накопления знаний в базе знаний.

Машина вывода (Механизм вывода, Решатель) – моделирует ход рассуждений эксперта на основании знаний, имеющихся в базе знаний ЭС, и реализует процедуру поиска решения задачи: строит цепочку рассуждений (логических выводов), приводящую к конкретному результату.

Блок объяснений позволяет пользователю получить ответы на вопросы "как был получен данный совет?" и "почему экспертная система приняла такое решение?".

Экспертная система функционирует по разработанному алгоритму и позволяет исследовать технологические процессы микро и нанoeлектроники относительно различных критериев, как в режиме обучения, так и в режиме контроля знаний, что позволяет изучить влияние основных управляющих воздействий на показатели эффективности технологических процессов микро и нанoeлектроники, а также производить комплексное управление процессом.

Реакция динамической экспертной системы на предложенное управление является идентичной реакции реального объекта управления, а, следовательно, учитывает все взаимосвязи и особенности технологического процесса, вследствие чего доказывает правильность разработанных ранее структурных схем, алгоритмов, а также адекватность математических моделей. Наряду с этим, имея удобный наглядный интерфейс для работы, экспертная система дает возможность быстро и качественно управлять по различным каналам, производить анализ и получать практические навыки по работе с технологическими процессами.

ЭС может использоваться для управления технологическим процессом в условиях действующего производства и позволит исключить ряд аварийных ситуаций на нем. Окончательной же целью ее применения является режим супервизорного управления, в котором ЭС будет выполнять все функции обработки данных, принятия решений и непосредственного управления реальным технологическим процессом в виде динамической экспертной системы.

Для микро и нанoeлектроники основными технологическими процессами являются (диффузия, окисление, имплантация, травление и т.п.), что определяет специфику данной предметной области. Для формирования базы знаний необходимо последовательно рассмотреть определенный технологический маршрут, состоящий из конечного числа технологических операций, и произвести моделирование каждой части технологического процесса, составляющего исходный технологический маршрут, причем учитывая их влияние друг на друга. Влияние совокупности множества эмпирических факторов и обуславливают сложность аналитического моделирования технологических маршрутов.

Основная проблема при разработке экспертных систем - это выявление знаний от эксперта, технолога, из маршрутных карт, значений параметров операций технологического процесса. Для этой цели специалист по знаниям (когнитолог) в диалоге из хаоса информации, которой владеет эксперт и из других источников, формирует поле знаний в виде ментальной модели и затем представляет знания в виде модели знаний в компьютере.

Из существующих моделей представления знаний по типовым технологическим процессам целесообразно выбрать фреймовую модель, имитирующую свойства человека рассуждать и формировать выводы по проблемам и особенностям технологического процесса.

Модель фрейма является достаточно универсальной, поскольку позволяет отобразить все многообразие знаний о технологическом процессе:

- через фреймы-структуры, для обозначения объектов и понятий (подложка, установка, электронная пушка);
- через фреймы-роли (технолог, оператор, проектировщик);
- через фреймы-сценарии (диффузия, окисление, имплантация, травление);
- через фреймы-ситуации (тревога, авария, рабочий режим устройства):

Фрагмент фрейма приведен на рис. 2.

| Литография |                              |                                                                         |                                                       |
|------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Имя слота  | Значение слота               | Способ получения назначения                                             | Демон                                                 |
| Литография | Фрейм-объект                 | из внешних источников                                                   | IF-ADDED,<br>IF-REMOVED<br>(изменяется слот «шаблон») |
| Шаблон     | Фрейм-объект                 | Присоединенная процедура (определяет по выбранному процессу литографии) |                                                       |
| Подложка   | Фрейм-объект                 | из внешних источников                                                   |                                                       |
| Сцена 1    | Подготовка шаблона           | из внешних источников                                                   |                                                       |
| Сцена 2    | Определение типа источника   | из внешних источников                                                   |                                                       |
| Сцена 3    | Выбор средства регулирования | из внешних источников                                                   |                                                       |
| Сцена 4    | Проецирование изображения    | из внешних источников                                                   |                                                       |

Рис.2. Фрагмент фрейма

Разработанная экспертная система технологических процессов микро и нанoeлектроники относится к классу открытых систем, что обеспечивает при необходимости и появлении требований непрерывного автоматического контроля технологических параметров дополнить и расширить ее функциональные возможности, а также изменить уже имеющуюся математическую модель, не затрагивая остальных частей системы.

Таким образом, использование ЭС позволяет повысить эффективность технологических процессов микро и нанoeлектроники, снизить количество аварийных и предаварийных ситуаций, уменьшить влияние человеческого фактора, разработать наилучшие методики по управлению процессом, а также повысить квалификацию обслуживающего персонала.

### Литература

1. Частиков А.П., Гаврилова Т.А., Белов Д.Л. Разработка экспертных систем. Среда CLIPS. – СПб.: БХВ-Петербург, 2003. – 608 с.
2. Поспелов Д.А. Ситуационное управление: теория и практика. – М.: Наука, 1986. – 288 с.
3. Самойлова Е.М., Козлова Т.Д., Игнатьев А.А. Экспертная система для определения причин неисправностей технологических систем // Вестник Саратов. гос. техн. ун-та. – 2011. – № 2(56). – С. 219–224.
4. Бухановский А. В., Ковальчук С. В., Марьин С. В. Интеллектуальные высокопроизводительные программные комплексы моделирования сложных систем: концепция, архитектура и примеры реализации // Изв. вузов. Приборостроение. 2009. Т. 52, № 10. С. 5–24.
5. Тарнавский Г.А. Дизайн полупроводниковых материалов для нанoeлектроники. Сегмент технологического процесса: отжиг базовой подложки и формирование наноструктур легирующих примесей. – Инженерно-физический журнал, 2008, т.81, №5, с.91.
6. Замятин Н. В. Нечеткая логика и нейронные сети: учебное пособие / Министерство образования и науки Российской Федерации, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (Томск). – Томск: Эль Контент, 2014. – 146 с.

УДК 532.6:544.022

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ПЛЕНОК ЗОЛОТА И СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА

Бембель А.Г., Самсонов В.М., Васильев С.А.

Тверской государственный университет, Тверь

*Разработана компьютерная программа, позволяющая имитировать процессы тонкопленочной и эпитаксиальной технологий. Установлено, что даже при высоких скоростях охлаждения от комнатной температуры (300K) до гелиевой температуры (4K) пучок атомов Ag формирует кристаллическую островковую пленку. Атомы Au в аналогичных условиях формируют пленку, которую, в некотором приближении, можно считать аморфной. Вместе с тем, сделан вывод о том, что островковые пленки Ag на грани Ni (100) следует рассматривать как двумерные нанокристаллы, в которых плоскость (111) параллельна грани подложки (100). В свою очередь, пленки Au можно рассматривать как двумерные поликристаллы.*

Металлические и иные стекла в виде объемных фаз получают различными способами из жидкого, газообразного и кристаллического состояний [1-4]. Наиболее часто аморфные сплавы получают закалкой, т.е. быстрым охлаждением расплавов со скоростями  $10^4$ - $10^6$  K/с. Однако чистые (однокомпонентные) металлы, как правило, не удается получить в аморфном состоянии методом закалки. Второй и наиболее перспективный, на наш взгляд, способ отвечает конденсации паров на охлаждаемой подложке. При этом испарение расплава или твердого образца может быть достигнуто термическим, электроннолучевым, плазменным и другими способами. Согласно [1], этим методом можно достичь очень больших скоростей охлаждения (до  $10^{12}$  K/с) и аморфизировать даже чистые металлы с небольшой долей ковалентного взаимодействия (Fe, Ni, Mo). Вместе с тем, согласно [4], более поздние оценки показывают, что скорость охлаждения при использовании рассматриваемого метода не может быть более  $10^{10}$  K/с. И даже такой огромной, по обычным меркам, скорости изменения температуры недостаточно для получения ряда металлов (Pb, Cu, Ag, In) в аморфном состоянии на подложке, охлажденной до 4,2K (температура жидкого гелия).

Примечательно, что очень трудно достигаемые в прямом эксперименте скорости охлаждения  $10^{10}$ - $10^{12}$  K/с достаточно легко воспроизводятся в современных компьютерных молекулярно-динамических (МД) экспериментах. Ранее [5, 6] нами была разработана компьютерная программа, позволяющая моделировать процессы молекулярно-лучевой эпитаксии и нанесения тонких пленок на твердую поверхность применительно к лэннард-джонсовским системам. Данная программа воспроизводит поток атомов из

некоторого источника, направленный на твердую поверхность, вблизи которой начинается процесс термостатирования. Программа позволяет задавать энергию, плотность и сечение пучка. Поверхность может моделироваться как жесткой кристаллической поверхностью с заданной структурой, так и жесткой решеткой с незафиксированными верхними слоями, участвующими в МД эволюции. Как это и принято в эпитаксиальной и тонкопленочной технологиях, после процесса нанесения пленки (эпитаксиального слоя) можно осуществить релаксацию полученной структуры при постоянной температуре (отжиг). К настоящему времени разработаны модули этой программы, позволяющие моделировать нанесение металлических пленок и эпитаксиальных слоев на металлические поверхности. Атом-атомное взаимодействие в растущей структуре и подложке, а также взаимодействие между атомами пленки и подложки описывается с использованием многочастичного потенциала сильной связи [7].

В данной работе с использованием описанной выше компьютерной программы была предпринята попытка воспроизвести, на уровне компьютерного атомистического моделирования, технологии получения пленок Au и Ag методом конденсации на поверхности Ni. Выбор металлов обусловлен тем, что в лабораторных экспериментах, отмеченных в обзоре [4], было установлено, что Ag не удается перевести в аморфное состояние даже при высоких скоростях охлаждения. Применительно к Au такая особенность не отмечалась. В свою очередь, Ni характеризуется меньшим расстоянием между ближайшими соседями: 0,249 нм по сравнению с 0,289 нм и 0,288 нм для Ag и Au, соответственно [8]. Это должно исключить эпитаксиальный сценарий роста, отвечающий продолжению, в некотором приближении, кристаллической структуры подложки. Наконец, Ag и Au широко применяются в технологиях микроэлектроники, и, несомненно, имеют перспективы их применения в нанoeлектронике и материаловедении.

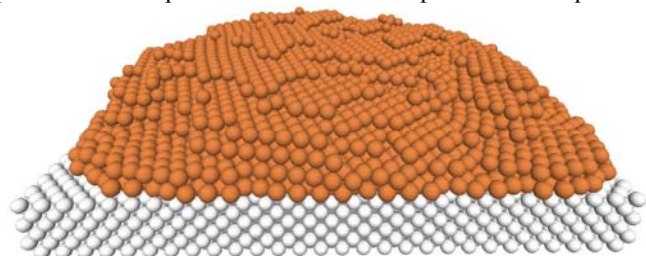


Рис. 1. Пленка Ag при  $T=4\text{K}$ , полученная методом напыления и последующего охлаждения

На рис. 1 представлена конфигурация островковой пленки Ag, полученной напылением при комнатной температуре ( $T=300\text{K}$ ) с последующей релаксацией путем быстрого (со скоростью  $4,2 \cdot 10^{11}\text{K/c}$ ) охлаждения до  $4\text{K}$ .

Выбор конечной температуры обуславливается тем, что гелиевые температуры используются также в прямых экспериментах по получению аморфных металлов методом конденсации. Как видно из рисунка, данной пленке отвечает ГЦК- структура, т.е. она не является аморфной. Кристаллическая структура данной пленки подтверждается видом радиальной функции распределения (РФР), показанной на рис. 2 и имеющей несколько хорошо разрешенных максимумов, отвечающих радиусам координационных сфер.

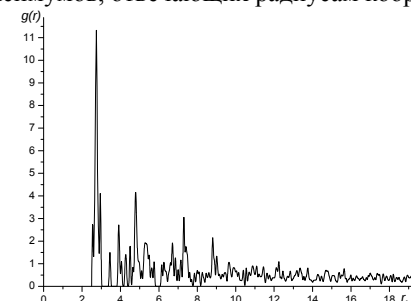


Рис. 2. Радиальная функция распределения для пленки Ag при  $T=4\text{K}$

При тех же условиях из пучка атомов Au формируется пленка (рис. 3), которую, на первый взгляд, можно рассматривать как аморфную. Соответствующая радиальная функция показана на рис. 4. Она характеризуется наличием двух достаточно хорошо разрешенных максимумов, причем второй максимум является расщепленным, что характерно, хотя и в меньшей степени для объемных аморфных металлов [4]. Меньшая склонность пленок Ag к аморфизации согласуется с отмеченным в [4] опытным фактом, что Ag относится к группе металлов, которые не удается перевести в аморфное состояние даже при скорости охлаждения  $10^{10}\text{K/c}$ .

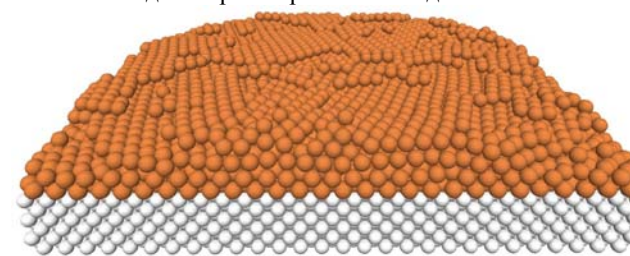


Рис. 3. Пленка Au при  $T=4\text{K}$ , полученная методом напыления и последующей релаксации при скорости охлаждения  $5,7 \cdot 10^{11}\text{K/c}$

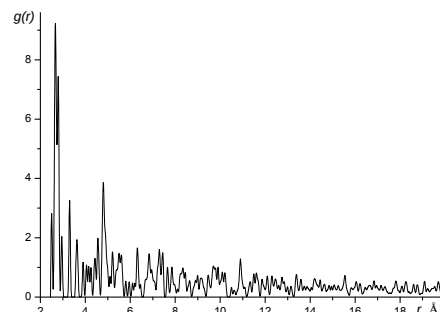


Рис. 4. Радиальная функция распределения для пленки Au при  $T=4K$ , полученной методом напыления

В монографии [1] представлены РФР для тонких пленок Ag а также табличные данные по радиусам координационных сфер  $r_n$  для пленок Ag, которые рассматриваются авторами данной монографии как аморфные. Вывод об аморфности данных пленок в [1] делается на основе отсутствия некоторых из пиков на РФР, характерных для идеальной ГЦК-структуры, однако также отмечается, что имеющиеся пики отвечают плоскости (111) ГЦК-структуры. Как экспериментальные, так и расчетные данные, представленные в [1] хорошо согласуются с нашими МД результатами (рис. 2). Вместе с тем, на наш взгляд, как экспериментальные результаты из монографии [1], так и наши МД результаты допускают иную интерпретацию. Действительно, в плоскости подложки структура островковых пленок является идеально кристаллической. Иными словами, отсутствие некоторых координационных сфер, характерных для соответствующих объемных кристаллов, обуславливается не аморфной структурой пленки, а ее двумерной природой. В частности, пленка Ag, представленная на рис. 1, характеризуется практически идеальной плоскостью (111) ГЦК-структуры. Соответственно, пленки Ag, полученные и проанализированные в наших компьютерных экспериментах, можно рассматривать как двумерные ГЦК-кристаллы. При этом примечательно, что в островковой пленке плоскость (111) параллельна грани (100) твердой поверхности (Ni). Очевидно, это обусловлено большим размерным несоответствием атомов островковой пленки и подложки, т.е. отсутствием необходимых условий для эпитаксиального роста.

Структура островковых пленок Au, наблюдавшихся в наших компьютерных экспериментах, является менее упорядоченной, т.е. в большей степени соответствует аморфному состоянию. Однако внимательное рассмотрение конфигурации пленки Au, представленной на рис. 3, позволяет сделать вывод о том, что ее структура скорее соответствует двумерному поликристаллу, поскольку она представлена наноразмерными зернами с достаточно совершенной кристаллической структурой, хотя эти зерна ха-

рактеризуются различной кристаллографической ориентацией.

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 16-33-60171 и № 17-43-690186).

### Литература

1. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург: УГТУ, 1997. 384 с.
2. Либерман Х.Х. Приготовление образцов: различные методы и описание способов закалки из расплава в «Аморфные металлические сплавы» / под ред. Ф.Е. Люборского. М: Металлургия, 1987. С.38-52.
3. Чен Х.С., Диксон К.Л. Металлические стекла в «Сверхбыстрая закалка жидких сплавов» / под ред. Г.М. Германа. М.: Металлургия, 1986. С. 173-209.
4. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: БИНОМ, 2015. С.5-58.
5. Бембель А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2011. 173 с.
6. Бембель А.Г., Самсонов В.М., Пушкарь М.Ю. // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 8. С. 1203-1205.
7. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. V. 40. P. 22-33.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.

### ON CORRELATION BETWEEN DIMENSION OF SIMILARITY AND TRANSMISSION FACTOR OF OPTICAL SURFACES OF SINGLE GERMANIUM CRYSTAL IN INFRARED REGION

Bembel A.G., Samsonov V.M., Vasilyev S.A.

Tver State University

*A computer molecular dynamics program has been developed which makes it possible to imitate processes of thin film and epitaxial technologies. It has been found that even at high cooling rates from 300 to 4K (helium temperature) the silver atom beam forms amorphous films whereas the gold atom beam forms amorphous film under the same conditions. The results obtained agree with the results of direct experiments demonstrating that bulk silver does not transfer into the amorphous state even at maximal available cooling rates.*



THE ECONOMICALLY PROFITABLE NANOTECH  
INVESTMENT PROJECT IS THE ASPECT OF THE LEVEL  
OF ECONOMIC DEVELOPMENT OF THE REGION

Karmokova H.B.

V.M. Kokov Kabardino-Balkaria State Agrarian University, Nalchik  
krb.karm@mail.ru

*This article is devoted to analytical survey of investment attraction of the region into the capital by years and its evaluation. The special importance of the main economic improvements, and specifically the direction of investment policy of the region, the relevance of the choice of the most effective ways of its solution of the region, a necessity arose to solve the problems of improvement of measures for its realization. In this case, it is in perspective, the investment project of creation of the enterprise, on the basis of plants, not applicable, for the production of electronic equipment, with the purpose of organization and development of production in Kabardino-Balkaria with low cost and high competitive in the world market.*

**Keywords** *The dynamics, money incomes, investments, capital, economic profitability, investment project.*

### 1. Introduction

Our research is devoted to the substantiation of efficiency of production complex with the purpose of attraction the investors for financing the purchase of the technical equipment. The researched and proposed investment is a long term project of the assessment of investment attractiveness of the enterprise from the point of view of their posts on the market of high-tech science intensive production.

And here we have a huge value of investments not only for the economy as a whole, but to the future status of certain enterprises, it is important to note that the high-tech equipment will allow to increase output without any costs for the purchase of components or additional units, which improves the efficiency and economic viability of the operation of the enterprise. For the project, possibly, in the initial stage of repair of an existing building of bankrupt factories, there are 6 of them in the region, as well as acquisition and installation of units, technological equipment and machinery, raw materials of polycrystalline silicon.

### 2. The dynamics of the development of the region and its analysis

The comparative analysis of economic development of the KBR showed that in a number of key indicators the Republic is behind other regions of the Russian Federation. It is determined that the estimated results of activity of bodies of Executive power of RF, executed by the Ministry of regional development

of the Russian Federation for the year 2016, revealed that the Kabardino-Balkarian Republic according to the free index is on 66th place out of 83 regions.

However, in recent years there has been negativity in dynamics. Thus, in 2014 the KBR took the 20th place in 2015 – the 41th place, and in 2016 – the 66th place. Such negative dynamics is determined respectively by negative dynamics for a number of indicators for which the Republic occupies the end of a place among the other subjects of the Russian Federation. For example: for the volume of tax and non-tax revenues of the consolidated budget of a subject of the Russian Federation it took the 83th place.

The 'investments in fixed capital' per capita over the period of 2005-2016 increased 4.5 times (from 6.4 thousand rubles in 2005 to 29,6 thousand rubles in 2016). The value of this indicator is almost 3 times lower than the average Russian, who is 87,6 thousand rubles.

### 3. The project for the renaissance of high-tech science intensive production in the region

Due to the high importance of fundamental economic improvements, and specifically in the system of investment policy of the region, taking into account peculiarities of investment projects, as well as the relevance of the choice of the most effective ways of its solution, a necessity arose to solve the problems of improvement of measures for its implementation.

This can be an investment project of creation of the enterprise, on the basis of plants, already not existing, bankrupt, for the production of electronic equipment, with the purpose of organization and development of production in Kabardino-Balkaria with low cost and high competitive on the world market.

It should be noted that after the implementation of this project, you can plan the next stage, the organization of production of photovoltaic cells, solar modules and light-emitting diodes on the basis of already produced silicon.

So, the full technological chain of production is realized here: ingot monocrystalline silicon of solar and electronic quality; wafers of silicon, photoelectric converters (solar cells), modules of photoelectric converters; light-emitting diodes and lighting on the territory of Kabardino-Balkaria.

At the same time, each created Department is an independent production, whose products are popular on the market. All departments are united by full technological cycle of production of solar modules and led lamps.

This arrangement allows the company to maximize the load of production capacities and reduce the cost of the final product.

### 4. Marketing project

High-grade polycrystalline silicon of high purity and of the 5N - 9N grade is used as a raw material for manufacture of silicon single crystals. The product is freely sold at the stock exchange. The main suppliers of polysilicon in the world are the USA, Russia and China. The construction of a pilot plant for the

production of cheap, in comparison with world prices of polysilicon in our country, in Irkutsk, at the production site and technology Institute of Geochemistry them. A.P. Vinogradov SO RAN is coming to the end.

An investment project OOO "NITOL COMPANY" is also putting into effect in the Irkutsk region, in Usolie-Sibirskoe, on the territory of "Usoliekhimprom". Further, here is the construction of Russia's first large-scale production complex on manufacture of the basic raw material for solar energy and electronics industries - polysilicon capacity of 3800 tons per year. The cost of one kilogram of polysilicon, according to the purity varies from \$2.3 to \$40.

**The world market of silicon.** The main feature of the silicon market is that only a few countries in the world have the capability to produce them, and the appropriate technologies are not for sale. The Technological chain silicon production, including raw quartz - polycrystalline silicon, monocrystalline silicon, silicon wafers, requires sophisticated equipment. The complete technology for the production of silicon are now only in the USA, Japan, Germany, Italy and Russia. There are only six corporations - vertically-integrated holding companies control almost the entire world market of silicon: Wacker Siltronics (Germany), Toshiba Ceramics, Mitsubishi Materials, Silicon, Komatsi Electronic Metals (Japan), MEMS (Italy), Shin-Etsu Semiconductors (USA). The world's supply of silicon wafers with a diameter of at least 200 mm is about 4,5 million pieces annually, with a diameter of 300 mm - 6 million units per year. At the same time there has been a steady increase in demand.

**The Russian market of silicon.** The most part of Russian-made technical silicon (100-105 thousand tons annually, for over \$60 million) is exported. 25 thousand tons supplied to EU countries, more than 30 thousand tons - to the USA. According to the Ministry of economic development the share of import silicon on the Russian market is 36 % (about 30 thousand tons a year), and 90 % of them are supplied from China. The import silicon is necessary because the silicon, produced in Russia, is of low quality and may not be used in electronic industry. The Russian technical silicon is used mainly in metallurgy for special alloys and chemical industry.

Polycrystalline silicon is an intermediate product in obtaining the single-crystal silicon. The technical or metallurgical silicon serve as the main raw material for producing the polysilicon. It is produced by carbothermic reduction of electric arc method of quartzites, which, as a rule, contain not more than 98 % of silica. In the process of carbothermic reduction not only the quartzite mineral impurities the melting point of which is lower than the melting point of quartz but also the chemical elements transfer into the technical silicon melt, which are passed from heterogeneous minerals via the gas phase, adsorbed on the surface of quartz grains or entering into its crystal lattice. As a result, the technical silicon obtained in this way contains various impurities, the total amount of which may reach more than 5%. So in order to produce the polycrystalline silicon with high degree of purity, which is further used for getting the single crystals

they do the chemical cleaning of technical silicon. Usually with the help of hydrochloride the silicon is transferred into trichlorosilane, which is rectified and restored by hydrating. This polycrystalline silicon is deposited on the silicon seed in the furnaces of hydrogen recovery. This process is not only very expensive, labour-intensive and time consuming, but also explosive (it uses N<sub>2</sub> and HSiCl<sub>3</sub>) and heavily polluting the environment (one of the products of recovery of HSiCl<sub>3</sub> is HCl).

Currently the USA, China and other countries are developing the method of direct obtaining of pure polycrystalline silicon from quartz raw materials. In Russia such method is developing by the Institute of Geochemistry of V. Vernadsky in Irkutsk and by FGUP "Centrquartz" in Moscow. The technologies of direct reception of the pure polycrystalline silicon from quartz raw materials which are offered by them are made one stage and environmentally safe. The cost of the existing production of polycrystalline silicon is high enough that primarily affects the price of monocrystalline silicon for photovoltaic industry and, consequently, the price, and hence the possibility of wide use of solar power plants for production of environmentally clean electricity. The cost of production of polysilicon by the trichlorosilane technology exceeds \$21 per kilogram.

Each stage of sequential processing of silicon increases its cost significantly. Thus, the cost of technical silicon is \$2,3, of polycrystalline silicon 5N - \$40, and monocrystalline silicon from \$50 to \$200 per kilogram.

### References

1. Asaul A.N. Modernization of the economy on the basis of technological innovation / A.N. Asaul. - St. Petersburg: ANO IPEV, 2013. - 606 p.
2. Deskovski V.B. The contours of a new model of Russia's economic development. - M: Canon-plus, 2013. - 591 S.
3. The investment passport of the Kabardino-Balkarian Republic (<http://kbr-invest.ru/>).
4. H.B. Karmokova, 2016, The impact of the investment effect on the process of implementation of the technological chain of production // Actual problems of the Humanities and natural Sciences. № 3. 23-29 p.
4. Kuznetsov B.T. Investment. Textbook. - Moscow: Unity-Dana, 2014. - 624 p.
5. Kabardino-Balkaria in numbers. - Nalchik: Kabardino-Balkaria stat. - 2013.
6. Short-term economic indicators of the Republic of Kabardino-Balkaria. Nalchik: Kabardino-Balkaria stat. - 2013. - №12.1. Books and monographs
7. Neudachina, Yu. G. Tools of management of sustainable development of the region [Text] / V.U. Ashhotov, U.G. Neudakhina // New technologies.- Maykop. - 2015. - № 2. - 0,6 p. 1. (aut. 0,4 p.l.)
8. The official site of the rating agency "Expert RA" (<http://www.raexpert.ru/>)
9. Tumusov F.S. Economic development management. - Moscow: Economics, 2013. - 394 p.
10. Sheogev H.V, Pashtova L.G. The formation of investment policy in modern Russia. Nalchik: Elbrus, 2013. -184 p.

CREATION OF HIGHLY SCIENCE-INTENSIVE PRODUCTION FACILITIES, MATERIALS AND ELECTRONIC PRODUCTS - A NANOTECH WAY TO SOLVE THE MOST IMPORTANT PROBLEMS IN THE FORMATION OF INVESTMENT ATTRACTIVENESS OF REGIONS

Karmokova H.B.

V.M.Kokov Kabardino-Balkaria State Agrarian University, Nalchik  
krb.karm@mail.ru

*The investment process plays an important role in the economy of any region and the country as a whole. Investing largely determines the economic growth of the state, level of employment and constitutes an essential element of the base the economic development of society rests on. Therefore, the problem associated with the effective implementation of investment deserves serious attention, especially at the present time - a time of consolidation of market entities and redistribution of property. Kabardino-Balkaria and the city of Nalchik, as its capital, are part of the North Caucasus Federal District, and its economy is currently of a great interest for both domestic and foreign investors. Each region of the District has developed its own investment environment. Different regions and municipalities have different workforce and natural resources potentials, levels of development of manufacturing and construction industry, transport infrastructure, etc. In this regard, it is fundamentally important that investors will come to those regions and industries, where they will receive the greatest investment opportunities, level of security, and economic efficiency.*

**Keywords:** *The dynamics, money incomes, investments, capital, economic profitability, investment project.*

### Introduction

Due to the high importance of fundamental economic improvements of the industrial enterprises' investment policies system, and considering the peculiarities of investment projects, as well as the need to choose the most effective way to solve them a need to address issues of improving measures for its implementation has originated.

The main task of solving these problems is to develop effective ways to activate the investment process, developing elements of forecasting and investment analysis models.

The startup process of crystal growth and wafer manufacturing, with a view to the rational allocation of financial and human resources, is divided into four stages.

#### Stage 1. Familiarization with the crystals production process - 6 months

The stage of familiarization with the crystals production process starts after a period of three months of the site launch and mastering the technology of growing mono-crystalline silicon ingots.

At first two growth units produce mono-crystalline silicon ingots of solar quality intended mainly for the production of photovoltaic modules. Then, the silicon ingots of higher electronic quality are produced, the ones intended mainly for the production of discrete semiconductor devices and integrated circuits [4].

#### Stage 2. Familiarization with the wafers production process - 6 months

The stage of familiarization with wafer production begins after six months of familiarization with the crystals production process. Single melt load will remain at this stage at 240kg, and the yield of silicon will be 60%.

#### Stage 3. Industrial production of crystals and wafers - 1<sup>st</sup> year

After six months of familiarization with wafer production phase begins the industrial production of crystals and wafers. Single melt load and the yield of silicon at this stage will be 240kg and 70%, respectively [5].

#### Stage 4. Start of production at full capacity (300 kg melt load)

After the period of one year industrial production of crystals and wafers production at full capacity will start. Single melt load at this stage reaches 300 kg, and the yield of silicon is 75%.

Depending on the ratio of sales of ingots and wafers annual income may vary.

The Commercial idea of the project is to create a mass competitive product of silicon ingots on the global market with a low cost price. The maximally wide range of product features, its high quality, uniqueness, availability and low cost- all these things determine the economic profitability of the project. The uniqueness of this commercial idea is also based on 100 % use of the best technological process in the world and of the main technological equipment developed for this technology. The proposed project supposes the building of the plant only for the final product, monocrystalline silicon ingots and wafers, bypassing the technological processes of synthesis and purification of silicon. The materials in the form of polycrystalline silicon of high purity, which costs much lower than monocrystalline are purchased for the production. The study of the experience of a number of foreign firms-manufacturers, exchange of information, allow to state the fact of the advantages of the proposed production on a number of qualitative characteristics of a product, its mass character, flexibility of production, and the main thing - the cost of production, its nomenclature and assortment.

Table I. Project revenue forecasts for the 1<sup>st</sup> year of operation. Production of 300 mm diameter ingots

| Parameter                                             | Month 1 | Month 2 | Month 3 | Month 4 | Month 5 | Month 6 | Month 7 | Month 8 | Month 9 | Month 10 | Month 11 | Month 12  | Total 1 year |
|-------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|-----------|--------------|
| Mono-crystalline ingots Sales                         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |           |              |
| Max production capacity, kg                           | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600   | 17600    | 17600    | 17600     | 211200       |
| Actual production of "electronics" quality ingots, kg | 500     | 1000    | 1500    | 1500    | 2000    | 3000    | 3500    | 4000    | 4000    | 4500     | 5000     | 8800      | 39300        |
| Price, \$/kg                                          | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 200     | 200      | 200      | 200       | 200          |
| "Electronics" quality ingots sales                    | 100 000 | 200 000 | 300 000 | 300 000 | 400 000 | 600 000 | 700 000 | 800 000 | 800 000 | 900 000  | 1000000  | 1 760 000 | 7 860 000    |
| Actual production of "solar" quality ingots, kg       | 500     | 1000    | 1500    | 1500    | 2000    | 3000    | 3500    | 4000    | 4000    | 4500     | 5000     | 8800      | 39300        |
| Price, \$/kg                                          | 180     | 180     | 180     | 180     | 180     | 180     | 180     | 180     | 180     | 180      | 180      | 180       | 180          |
| "Solar" quality ingots sales                          | 90 000  | 180 000 | 270 000 | 270 000 | 360 000 | 540 000 | 630 000 | 720 000 | 720 000 | 810 000  | 900 000  | 1 584 000 | 7 074 000    |
| Subtotal                                              | 190 000 | 380 000 | 570 000 | 570 000 | 760 000 | 1140000 | 1330000 | 1520000 | 1520000 | 1710000  | 1900000  | 3344000   | 14934000     |
| Sales change, %                                       |         | 100%    | 50%     | 0%      | 33%     | 50%     | 17%     | 14%     | 0%      | 13%      | 11%      | 76%       |              |
| Additional income from transport operations sale      | 6975    | 13949   | 20924   | 20924   | 27899   | 41848   | 48823   | 55797   | 55797   | 62772    | 69747    | 122754    | 548208       |
| TOTAL income                                          | 196975  | 393949  | 590924  | 590924  | 787899  | 1181848 | 1378823 | 1575797 | 1575797 | 1772772  | 1969747  | 3466754   | 15482208     |

Table II. Project revenue forecasts for the first 5 years of operation. Sales of 300 mm diameter silicon ingots

| Parameter                                             | 1 <sup>st</sup> year | 2 <sup>nd</sup> year | 3 <sup>rd</sup> year | 4 <sup>th</sup> year | 5 <sup>th</sup> year |
|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Mono-crystalline ingots Sales                         |                      |                      |                      |                      |                      |
| Max production capacity, kg                           | 211200               | 211200               | 211200               | 211200               | 211200               |
| Actual production of "electronics" quality ingots, kg | 126720               | 147840               | 158400               | 158400               | 158400               |
| Price, \$/kg                                          | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  | 200                  |
| "Electronics" quality ingots sales                    | 25 344 000           | 29 568 000           | 31 680 000           | 31 680 000           | 31 680 000           |
| Actual production of "solar" quality ingots, kg       | 126720               | 147840               | 158400               | 158400               | 158400               |
| Price, \$/kg                                          | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  | 180                  |
| "Solar" quality ingots sales                          | 22 809 600           | 26 611 200           | 28 512 000           | 28 512 000           | 28 512 000           |
| Subtotal                                              | 48 153 600           | 56 179 200           | 60 192 000           | 60 192 000           | 60 192 000           |
| Sales change, %                                       |                      | 16,67%               | 0,00%                | 0,00%                | 0,00%                |
| Additional income from transport operations           | 172 108              | 942 766              | 942 766              | 942 766              | 942 766              |
| TOTAL income                                          | 48 325 708           | 57 121 966           | 61 134 766           | 61 134 766           | 61 134 766           |

## References

1. Asaul A.N. Modernization of the economy on the basis of technological innovation / A.N. Asaul. - St. Petersburg: ANO IPEV, 2015. – 606 p..
2. Investment passport of the Kabardino-Balkaria Republic (<http://kbr-invest.ru/>)
3. H.B. Karmokova, 2016, The impact of the investment effect on the process of implementation of the technological chain of production // Actual problems of the Humanities and natural Sciences. # 3. 23-29 p.
4. Deskovski V.B. The contours of a new model of Russia's economic development. - M: Canon-plus, 2015. - 591 S.
5. The investment passport of the Kabardino-Balkarian Republic (<http://kbr-invest.ru/>).
6. Kuznetsov B.T. Investment. Textbook. - Moscow: Unity-Dana, 2014. - 624 p.
7. Kabardino-Balkaria in numbers. - Nalchik: Kabardino-Balkaria stat. - 2013.
8. Short-term economic indicators of the Republic of Kabardino-Balkaria. Nalchik: Kabardino-Balkaria stat. - 2013. - #12.1. Books and monographs
9. Neudachina, Yu. G. Tools of management of sustainable development of the region [Text] / V.U. Ashhotov, U.G. Neudakhina // New technologies. - Maykop. - 2011. - # 2. - 0,6 p. 1. (aut.. 0,4 p.1.)
10. The official site of the rating agency "Expert RA" (<http://www.raexpert.ru/>)
11. Tumusov F.S. Economic development management. - Moscow: Economics, 2013. – 394 p.
12. H.B. Karmokova, The formation of investment policy in modern Russia. Nalchik: Elbrus, 2014. - 184 p.
13. Asaul A.N. Modernization of the economy on the basis of technological innovation / A.N. Asaul. - St. Petersburg: ANO IPEV, 2014. – 606 p.
14. Deskovski V.B. The contours of a new model of Russia's economic development. - M: Canon-plus, 2014. - 591 S.

УДК 631.544

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ РАСТЕНИЙ В ЗАЩИЩЕННОМ ГРУНТЕ

Карамурзов Б.С., Каздохов А.Д., Кармоков А.М., Молоканов О.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

**Ключевые слова:** агросветильник, искусственное освещение, контроллер, светодиод, спектр света

Одной из важнейших проблем обеспечения жизнедеятельности человека в современном мире является разработка технологий производства высококачественных натуральных растительных пищевых продуктов. В связи с этим во многих странах ведутся направленные исследования особенностей влияния внешних воздействий на физиологию растений. Отечественная школа физиологии растений всегда обращала внимание на управление растительными организмами с целью повышения их продуктивности и пищевых качеств.

В настоящее время существует различные методы управления фотосинтезом растения, особенно в закрытых, управляемых агротехнических средах. Особое место в закрытых грунтах занимает управляемое освещением культурных сельскохозяйственных растений. Но до сих пор нет согласованной системы управления спектральным составом и интенсивностью освещения растений. Адаптивное управление спектральным составом освещения позволит определить оптимальные условия роста растения и получить сельскохозяйственную растительную продукцию высокого качества с одновременным увеличением урожайности.

В связи с этим в настоящей работе решалась задача: разработать и сконструировать новые автоматизированные устройства для управления освещенностью растений в закрытом грунте.

В настоящее время созданы несколько способов и устройств искусственного освещения растений в закрытом грунте [1, 2], однако каждый из них имеет недостатки и не имеет возможности полностью реализовать естественные условия для каждого вида растения. В связи с этим в настоящей работе предлагается система интеллектуального освещения растений любого вида и на любой широте.

Предлагаемая интеллектуальная система направлена на достижение следующего результата: обеспечение возможности автоматически изменять освещенность растительности в различных спектральных диапазонах с целью максимального приближения к естественным условиям освещенности растительности в зависимости от времени суток, времени года и географического места расположения растений (высокогорье, равнина, низменность, северные приполярные районы и др.).

Это достигается использованием устройства, обеспечивающего комфортное и полноценное искусственное освещение помещений, путем изменения интенсивности и спектра излучения на протяжении суток по предварительно заданному закону, дополняющему спектр и интенсивность местного естественного освещения до спектра и уровня освещенности, характерных для предварительно заданной географической зоны.

Освещение реализуется на основе светодиодного источника света, наиболее удобного для автоматического регулирования интенсивности излучения (освещенности) и подбора необходимого спектрального состава.

Устройство для организации искусственного освещения, позволяет изменять в течение суток по заранее заданному закону режим светового излучения, характеризуемый продолжительностью, интенсивностью и спектром излучения. Режим предварительно назначен так, чтобы вместе с местным естественным освещением образовать режим освещения, включающий интенсивность, продолжительность и спектр, характерный для предварительно назначенной географической зоны.

Режим освещения рассчитывается исходя из следующих параметров.

Продолжительность дня в течение года меняется по периодическому закону и в зависимости от географической широты местности. Часовой угол  $\Delta\lambda$  восхода и захода Солнца вычисляется по формуле

$$\cos \Delta\lambda = -\operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg}\delta, \quad (1)$$

где  $\varphi$  — географическая широта местности;  $\delta$  — склонение Солнца, которое равномерно меняется в течение года.

Интенсивность освещения Солнцем поверхности Земли также меняется по определенному закону. Интенсивность освещения какой-либо поверхности определяется как количество световой энергии, падающей на единицу площади этой поверхности в одну секунду.

Блок управления системой генерирует сигнал соответствующий оптимальным интенсивности освещения и его спектрального состава и долготе дня для данного вида растения, сравнивает это значение с измеренными значениями интенсивности освещения и его спектра внутри теплицы. Разность между оптимальными значениями интенсивности освещения и его спектрального состава компенсируют с помощью светодиодных светильников. Блок управления системой регулярно опрашивает все датчики и формирует корректирующие сигналы, при помощи которых параметры освещения обеспечивают режим освещенности приближенный к режиму места происхождения выращиваемого растения.

Изменение продолжительности светового дня от времени года для разных географических широт представлено на рис. 1. Зависимость суммарного среднемесячного излучения Солнца от географической широты местности представлена на рис. 2.

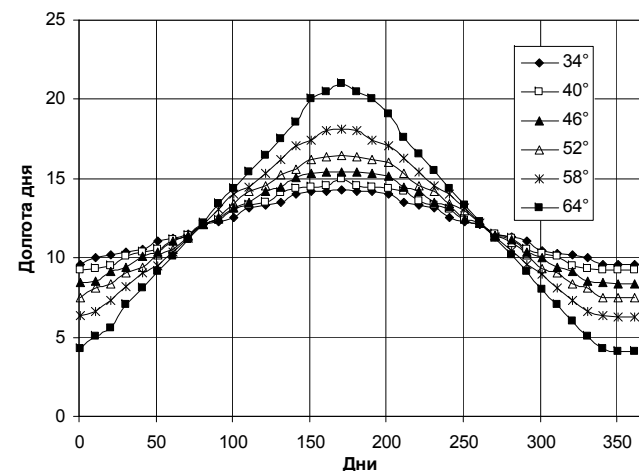


Рисунок 1. Продолжительность светового дня в зависимости от времени года для разных географических широт

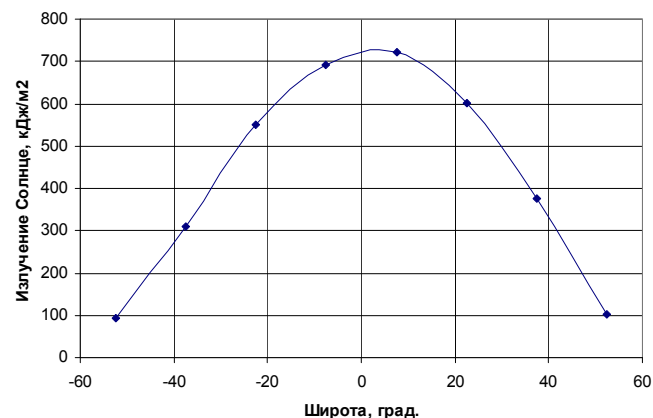


Рисунок 2. Зависимость суммарного среднемесячного излучения Солнца от географической широты местности

На величину естественной освещенности большое влияние оказывает характер облачности. Наличие облачности вызывает значительное увеличение рассеянного излучения. В связи с этим при конструировании автоматизированной светодиодной системы освещения учитывается закономерность освещения поверхности земли на данной широте. Например, широта местности, на которой располагаются города Москва, Нальчик и Тель-Авив составляет  $55^{\circ}45'$ ,  $43^{\circ}31'$  и  $32^{\circ}067'$  соответственно. С учетом



этого в программу закладывается закон изменения длительности дневного и ночного времени суток и интенсивность освещения растения на данной широте в течение года. С учетом этих зависимостей автоматически корректируется интенсивность облучения данного вида растения от стадии рассады до полного созревания растения или плода независимо от времени года, т.е. можно выращивать любой вид растения в любое время года. Таким образом, устройство дает возможность выращивать любой вид растения в любое время года на любой широте независимо от естественных условий и длительности дня. Корректировка на облачность и рассеяние лучей атмосферой и покровом теплицы осуществляется блоком управления путем расчета разности естественной освещенности растения и требуемой в соответствии с освещенностью в месте его происхождения на данной стадии его роста.

Если для данной сельскохозяйственной культуры известны значения (исходя из агротехнических условий) спектральной потребности и периодичности суточного освещения на весь период выращивания, они вводятся в блок управления. При неизвестности таких значений необходимая освещенность для данного вида растения рассчитывается по уравнению (2), с учетом широты и природно-климатических условий местности благоприятного созревания.

В зависимости от оптимальной потребности каждого вида растения спектральный состав и интенсивность излучения системы освещения корректируется непрерывно.

Вышеуказанный технический результат достигается тем, что в предлагаемой системе освещения растений на основе светодиодов различного спектра с блоком управления каждого спектра вводятся дополнительные элементы: многозональный датчик освещенности, измеряющий интенсивность и спектр освещенности; устройство для ввода даты и времени; блок управления, содержащий блок для ввода спектральной потребности сельскохозяйственной культуры в зависимости от даты и времени и блок вычитания разности между естественной и требуемой освещенностью растения. Затем сигналы от блока управления подаются на силовые ключи для регулирования освещенности в теплице.

На рисунке 3 представлена общая схема автоматизированной системы искусственного освещения растений в защищенном грунте которая работает следующим образом.

В зависимости от природно-климатических условий местности, где располагается теплица (облака, туман, дождь, снег) интегральная интенсивность и спектральный состав падающего на Землю солнечного излучения сильно меняется. Поэтому предлагаемое устройство контролирует и корректирует все параметры, оказывающие влияние на растения в тепличных условиях.

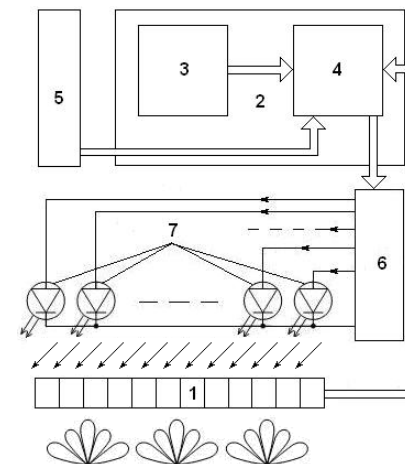


Рисунок 3. Автоматизированная система искусственного освещения растений защищенного грунта: 1 — многозональный датчик освещенности; 2 — блок управления; 3 — устройство формирования спектрального состава излучения, оптимального для вида растения с учетом срока выращивания; 4 — устройство вычисления разности измеряемых спектрального состава излучения и интенсивности излучения и их оптимальных значений с учетом срока выращивания; 5 — устройство на основе GPS для ввода времени и широты местности; 6 — блок силовых ключей для подключения и регулировки освещенности в теплице; 7 — многозональный светодиодный светильник; 8 — устройство формирования интенсивности освещения, оптимального для данной культуры и срока выращивания

Многозональный датчик освещенности 1 размещается непосредственно над растением, непрерывно регистрирует интенсивность и спектральный состав интегральной освещенности растения, т.е. суммарную освещенность от естественного и искусственного освещения. Из устройства 1 информация подается в блок управления системой 2.

Блок управления 2 содержит устройство формирования спектрального излучения 3 и интенсивности освещения 8, необходимых для данного растения, в зависимости от срока его выращивания (т.е. оптимальных значений этих параметров на  $i$ -й день роста растения).

Устройство для формирования необходимого спектрального состава освещения 3 представляет собой вычислительное устройство, выполненное с возможностью вычисления необходимого спектрального состава освещенности с использованием значения освещенности, определенного по формуле (2), в котором в виде таблицы хранится информация об измене-

нии во времени спектрального состава освещения, необходимого для оптимального созревания растения.

Устройство для формирования необходимой интенсивности освещения 8 реализовано на основе вычислительного устройства, выполненного с возможностью хранения и выдачи информации в виде таблицы повременного изменения интенсивности освещения, необходимого для оптимального созревания растения.

При этом в формулах и таблицах учитываются точные географические координаты места, в котором происходит выращивание растения, полученные с использованием GPS-приемника 5.

Блок управления 2 производит вычитание во входящем в его состав блоке 4 измеренных с помощью многозонального датчика 1 значений интенсивности освещенности и ее спектрального состава из оптимальных для роста растения и/или созревания плодов значений интенсивности освещенности и ее спектрального состава, поступающих на вход блока 4 из блоков 3 и 8.

Сигнал, пропорциональный значениям разности требуемых и текущих интенсивности и состава спектра освещенности из блока управления 2 поступает в блок ключей 6, который управляет питанием светодиодов в многозональном светильнике 7.

Многозональный светильник 7 представляет собой набор светодиодов, излучающих свет различных диапазонов длин волн с управляемой интенсивностью.

Таким образом, производится управление уровнем освещенности растений при помощи светодиодов с учетом естественного освещения. При этом исходный естественный спектр подвергается корректировке светодиодным освещением. В результате достигается максимальное приближение к естественным условиям освещенности (по ее интенсивности и спектральному составу) растительности, что в конечном итоге позволяет добиться повышения урожайности растений, выращиваемых в защищенном грунте (теплицах).

Оператор вносит в устройства 8 и 3 оптимальные значения соответственно интенсивности освещенности, спектрального состава излучения и длительность созревания сельскохозяйственной продукции. Затем с помощью этих данных и с учетом данных, получаемых с датчиков 1, 5, блок управления системы 2 корректирует естественную освещенность, подавая сигналы в устройство 7 через блок ключей 6.

Автоматическое регулирование интенсивности освещенности и ее спектрального состава, реализуемые в заявляемой системе, позволяют минимизировать участие персонала в работе системы освещения теплицы.

Предлагаемую автоматизированную систему освещения можно эффективно использовать на любой географической широте для выращивания любого вида растения. Для функционирования заявляемого устройства с достижением заявленного технического результата для любого вида рас-

тения достаточно располагать информацией о широтах, в которых это растение произрастает в естественных условиях.

Устройство может управлять как одним светильником, так и всей осветительной системой теплицы. Таким образом, решается задача автоматизированного изменения освещенности в различных спектральных диапазонах с целью максимального приближения к естественным условиям освещенности растительности на известной стадии роста в зависимости от времени суток, времени года и географического места расположения растений (высокогорье, равнина, низменность, северные приполярные районы и др.).

Таким образом, интеллектуальная система искусственного освещения растений в защищенном грунте позволяет определять для любого вида растений с известной широтой местности его естественного произрастания оптимальные значения интенсивности освещенности и ее спектрального состава, а также длительность светового дня, для выращивания растения для каждого дня его роста, и обеспечивать выдерживание требуемых значений этих параметров при помощи многозонального датчика освещенности размещаемого в помещении с защищенным грунтом, GPS-приемника, задающего точные координаты местности, и использования многозональных светильников на основе светодиодов, позволяет автоматически изменять освещенность растительности в различных спектральных диапазонах, максимально приближая интенсивность освещения и его спектральный состав к естественным для выращиваемого растения условиям.

#### Литература

1. Патент РФ № 2326525 МПК A01G9/26, опубл. 20.06.2008 г.
2. Патент РФ 2397636 МПК A01G9/20, A01G9/00 опубл. 27.08.2010 г.

**Ключевые слова:** агросветильник, искусственное освещение, контроллер, светодиод, спектр света

В результате многочисленных исследований Темирязов [1] и лауреат Нобелевской премии Мелвин Калвин с сотрудниками [2] установили, что изменяя условия среды, можно регулировать соотношение продуктов фотосинтеза. Это позволяет направленно регулировать химический состав сельскохозяйственных растений и создавать условия для преимущественного синтеза углеводов, белков или жиров.

В настоящее время существует различные методы управления фотосинтезом растения, особенно в закрытых, управляемых агротехнических средах. Особое место в закрытых грунтах занимает управляемое освещением культурных сельскохозяйственных растений. Но до сих пор нет согласованной системы управления спектральным составом и интенсивностью освещения растений. Адаптивное управление спектральным составом освещения позволит определить оптимальные условия роста растения и получить сельскохозяйственную растительную продукцию высокого качества с одновременным увеличением урожайности.

В связи с этим в настоящей работе разработаны и сконструированы новые автоматизированные устройства для управления освещенностью растений в закрытом грунте.

Для осуществления поставленной цели, исходя из агротехнических соображений, разработан и изготовлен шестиканальный ШИМ-контроллер и трехканальный светодиодный светильник, хотя число каналов может выбрано любым.

**Функциональная схема адаптивной системы досветки.** Предлагаемая многозональная адаптивная система досветки содержит следующие аппаратные и программные компоненты: персональный компьютер; многозональная система светометрии; кабельные линии интерфейса RS-485; конвертер USB — RS-485; контроллер и блок ключей на группу светильников; многозональные светильники; программы для компьютера; программы для контроллера системы светометрии и для контроллера светильников.

Система светометрии измеряет с помощью своего микроконтроллера поступающий к растениям световой поток в шести спектральных зонах и передает его на компьютер. Компьютер вычисляет необходимый уровень досветки и передает команды контроллеру светильников. Светильники управляются с помощью шестиканального блока ключей. Связь между компьютером, с одной стороны, и системой светометрии и светильниками,

с другой стороны, осуществляется витой парой по интерфейсу RS-485, что позволяет управлять несколькими контроллерами по одной линии при ее длине до нескольких километров.

**Многозональная система светометрии.** В системе светометрии для цветоделиения использован комплект зональных светофильтров фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2МП. Спектральные характеристики использованных светофильтров приведены на рисунке 1 [3].

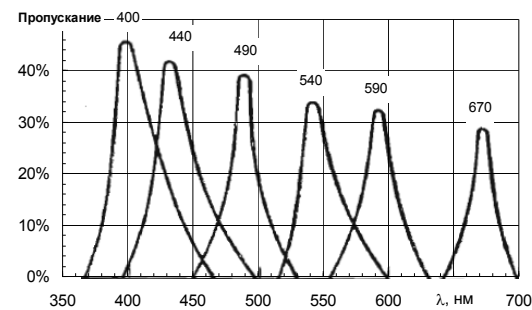


Рисунок 1. Спектральные характеристики комплекта зональных фильтров [3]

**ШИМ-контроллер светильника.** Схема принципиальная ШИМ-контроллера показана на рисунке 2 вместе с блоком ключей и светодиодной нагрузкой.

В качестве основы ШИМ-контроллера использован микроконтроллер DD1 типа PIC18F1330, который имеет небольшие размеры и малое энергопотребление, но, несмотря на это — высокое быстродействие и содержит расширенный универсальный последовательный асинхронный приемопередатчик EUSART.

Микроконтроллер имеет 6 выходов модуля ШИМ (выводы 8—13), которые используются для управления шестью независимыми спектральными каналами светильника. Тактовая частота 10 МГц формируется генератором на резонаторе Z1. Разъем ISP предназначен для программирования микроконтроллера.

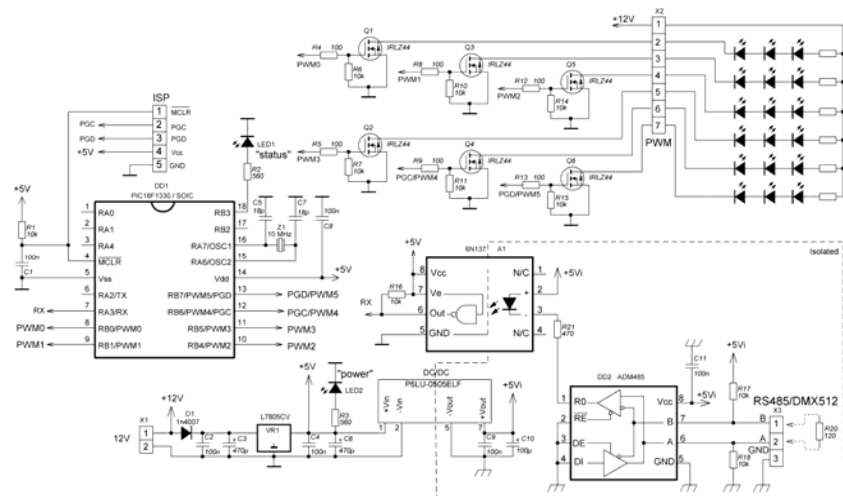


Рисунок 2. Схема принципиальная ШИМ-контроллера (вместе с блоком ключей и светодиодной нагрузкой)

Питание микроконтроллера осуществляется от линейного понижающего стабилизатора питания VR1 типа L7805CV, обеспечивающего на выходе стабильное напряжение 5 В при токе нагрузки до 1 А. Первичное питание 12 В поступает через разъем X1. Для защиты от переплюсовки системы питания контроллера служит диод D1 типа 1N4007. Питание гальванически развязанного интерфейса RS-485 обеспечивает преобразователь DC/DC (5 В/5 В) с гальванической развязкой типа P6LU-0505ELF.

С разъема X3 управляющие сигналы канала RS-485 поступают на приемник DD2 типа AD485 и через узел гальванической развязки A1 типа 6N137 подаются на вход (вывод 6) микроконтроллера. Резистор R20 необходим для согласования волнового сопротивления линии. Состояние контроллера индицируется светодиодами LED2 "power" и LED1 "status".

В данном исполнении аппаратуры ШИМ-контроллер размещен в корпусе светильника, его питание 12 В осуществляется от того же источника, от которого питается светильник.

**Блок многоканальных ключей.** Для управления спектральными каналами светильника используются ключи на MOSFET-транзисторах Q1—Q6 типа IRLZ44 с максимальным током 50 А (см. рис. 2). Светодиодная нагрузка подключается через разъем X2. Использование этих ключей позволяет управлять с помощью одного шестиканального комплекта ключей светодиодными светильниками суммарной мощностью 2 кВт. В данном исполнении аппаратуры ключи интегрированы в плату ШИМ-

контроллера. Однако при работе блока ключей на группу светильников возможно и целесообразно его размещение на групповом блоке питания.

**Конвертер USB-RS485.** Поскольку USB-интерфейс компьютера имеет ограниченную несколькими метрами дальность, для связи компьютера с контроллерами использован промышленный асинхронный интерфейс RS-485. Схема принципиальная конвертера USB — RS-485 с гальванической развязкой показана на рисунке 3.

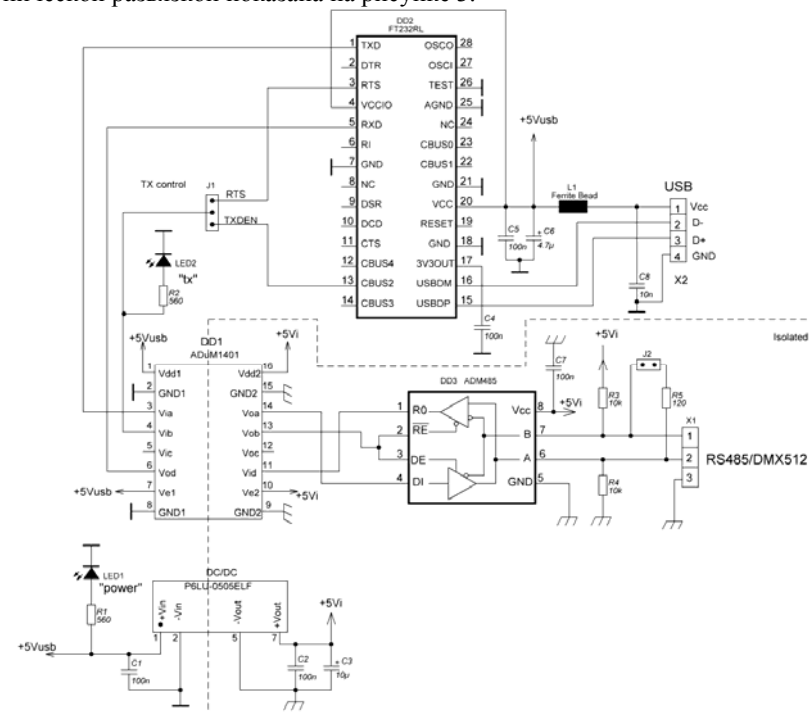


Рисунок 3. Схема принципиальная конвертера USB — RS-485 с гальванической развязкой

Основа конвертера — микросхема DD2, широко распространенный преобразователь типа FT232RL. Входной USB-сигнал и напряжение питания подаются через разъем X2. Гальванически-развязанное питание для приемопередатчика DD3 типа ADM485 и изолированной стороны так называемого цифрового изолятора DD1 типа ADuM1401 обеспечивает DC/DC-преобразователь типа P6LU-0505ELF. Переключение DD3 в режим передачи может осуществляться двумя способами: программно от компьютера с помощью сигнала RTS (вывод 5 DD2) или по инициативе самого преобразователя сигналом TXDEN (вывод 13 DD2). Способ переключения

выбирается с помощью переключки J1. Переключкой J2 может подключаться резистор согласования волнового сопротивления линии связи (витой пары).

**Многозональный светильник.** Для применения в экспериментальном светильнике выбраны полноцветные (RGB) светодиоды SMD-монтажа типа Foryard 5050RGB [4], в каждом корпусе которого расположен RGB-набор. Спектральные характеристики светодиодной матрицы Foryard 5050RGB, снормированные каждая на свой максимум, приведены на рисунке 4. Максимум излучения синего светодиода приходится на 465, зеленого — 520, красного — 630 нм.

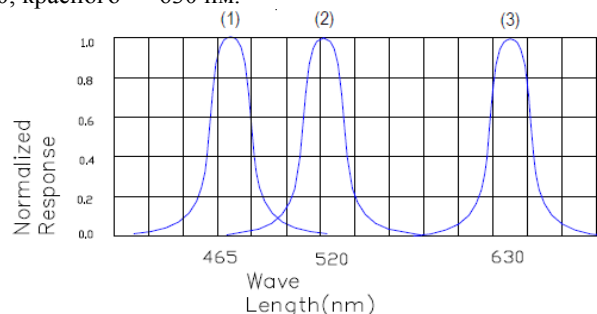


Рисунок 4. Спектральные характеристики светодиодной матрицы Foryard 5050RGB, снормированные каждая на свой максимум. Максимум излучения синего светодиода (1) приходится на 465, зеленого (2) — 520, красного (3) — 630 нм [4]

Выбранные диоды входят в состав светодиодной RGB-ленты типа HT SS-5050-RGB-T60-12V [4]. Лента состоит из пятисантиметровых модулей, которые между собой скоммутированы параллельно. При применении ленты ее можно резать, квантуя длину отрезков на 5-сантиметровые модули. Каждый модуль содержит по три светодиодных SMD-матрицы. Одноименные (R, G, B) диоды этих матриц соединены последовательно, и в каждую цепочку включен токоограничивающий SMD-резистор. Номиналы этих резисторов:  $R_R=330$  Ом,  $R_G=100$  Ом,  $R_B=130$  Ом, где индексы R, G, B обозначают спектральные зоны Red, Green, Blue, соответственно). Рабочие токи цепочек диодов определяются формулой:

$$I_i = \frac{U_{\text{ном}} - \mathcal{U}_i}{R_i},$$

где  $i=R, G, B$ .

С целью определения средних фактических значений напряжения и потребляемого тока диодов, был исследован один модуль светодиодной ленты, представляющий собой 3 идентичных, параллельно соединенных полноцветных RGB-матрицы, на каждой из которых установлены независимые диоды 3-х цветов (R, G, B).

**Конструкция светильника.** За основу конструкции светильника взят корпус люминесцентного потолочного светильника. В этом корпусе размещено восемь отрезков светодиодной RGB-ленты типа HT SS-5050-RGB-T60-12V по десять сегментов, то есть по 0,5 метров длины. Таким образом, всего светильник содержит четыре метра ленты, то есть 80 сегментов.

На основании паспортных данных использованных светодиодов суммарная мощность излучателей составляет: в красной спектральной зоне 11,6 Вт, а в зеленой и синей зонах по 15,4 Вт, то есть всего 42,4 Вт. Общее максимальное энергопотребление светильника с учетом потерь мощности на токоограничивающих резисторах составляет 57,5 Вт.

Максимальная сила света светильника составляет в красной спектральной зоне 144 кд, в зеленой — 290 кд и в синей — 96 кд, что в сумме составляет 530 кд.

Для питания светильника использован блок питания Jazzway модели PPS CVP 12060, 12V, 5A, 60W, предназначенный для светодиодных светильников.

### Выводы

1. Разработан и изготовлен шестизональный регистратор излучения для видимой области спектра. Спектральные зоны регистрации согласованы с характерными спектральными зонами поглощения растений.
2. Разработана и изготовлена система автоматической регулировки интенсивностью и спектром излучения многозонального светильника, включающая шестиканальный контроллер и блок силовых ключей для управления группой светильников.
3. Энергопотребление экспериментального светильника составляет 24 Вт. Один блок силовых ключей позволяет светодиодными светильниками суммарной мощностью 2 кВт, то есть 80-ю светильниками.
4. Разработаны и изготовлены конвертеры для связи регистратора излучения и светильника с персональным компьютером.
5. Разработаны программы для контроллера регистратора излучения и для контроллера светильников, а также тестовая программа управления светильниками для персонального компьютера.

### Литература

1. Тимирязев К.А. Жизнь растения. М. — Л., Государственное издательство колхозной и совхозной литературы ОГИЗ — Сельхозгиз. 1936. 336 с.
2. Bassham, J. A.; Calvin, Melvin. The Path of Carbon in Photosynthesis. University of California, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California. 1960. 71 pp.  
<http://www.osti.gov/accomplishments/documents/fullText/ACC0326.pdf>
3. FYLS – 5050RGB. <http://www.foryard-led.ru/pdf/fyys-5050rgb.pdf>
4. Harvatek LED Strip Data Sheet Silicone Series (IP68).  
[http://www.harvatek.com/comm/upfile/p\\_130724\\_03585.pdf](http://www.harvatek.com/comm/upfile/p_130724_03585.pdf)

# УКАЗАТЕЛИ

## Авторский указатель

|                  |               |                 |          |
|------------------|---------------|-----------------|----------|
| <b>Ж</b>         |               | Беляева Т.Н.    | 303, 308 |
| João V. Vidal    | 121           | Бембель А.Г.    | 490      |
| <b>К</b>         |               | Березов А.В.    | 225      |
| Karmokova H.B.   | 495, 499      | Бжихатлов К.Ч.  | 475, 480 |
| <b>W</b>         |               | Бойко А.Н.      | 365      |
| Wurz M.C.        | 377           | Бокова З.Г.     | 202      |
| <b>А</b>         |               | Болотоков Р.В.  | 475      |
| Абакаров С.А.    | 271           | Бондарев Д.А.   | 455      |
| Абакарова Н.С.   | 271           | Борукаев Т.М.   | 365      |
| Абдуллаев Н.А.   | 113           | Борукаева И.А.  | 255, 260 |
| Абдуллаев Х.Х.   | 198           | Босак А.А.      | 55       |
| Аветисов И.Х.    | 220           | Бронвальд Ю.А.  | 55       |
| Аветисов Р.И.    | 220           | Бурковский Р.Г. | 55       |
| Агаев Т.Н.       | 171, 173      | Бутхузи Т.Г.    | 238      |
| Агаева Г.И.      | 105           | <b>В</b>        |          |
| Адамоков А.М.    | 462           | Вайнштейн С.Н.  | 377      |
| Азизов И.К.      | 88            | Варлашов И.Б.   | 396      |
| Азизова К.К.     | 118           | Васильев С.А.   | 490      |
| Аккузина А.А.    | 220           | Вахрушев С.Б.   | 55       |
| Алибеков А.Г.    | 157           | Винокуров А.А.  | 391      |
| Алиева А.И.      | 102           | Воронцов В.А.   | 13       |
| Алиева Е.Р.      | 140           | Воропаев С.А.   | 83       |
| Алиева М.Х.      | 118           | <b>Г</b>        |          |
| Алтухов В.И.     | 319           | Гаджиев Г.Г.    | 198      |
| Амирасланов И.Р. | 118, 140      | Гаев Д.С.       | 365      |
| Амирова А.А.     | 198           | Гергов В.З.     | 144      |
| Андроникова Д.А. | 55            | Голишников А.А. | 216      |
| Антонов А.С.     | 135           | Голосов Д.А.    | 229      |
| Анфимов И.М.     | 147           | Гончаров И.Н.   | 401, 404 |
| Арсентьев А.В.   | 391           | Гордеев Г.О.    | 303, 308 |
| Арсланов Р.К.    | 265           | Григорук Н.А.   | 430      |
| Арсланов Т.Р.    | 152           | Григорьев М.Н.  | 421, 450 |
| Аскеров Р.О.     | 308           | Гуденко Ю.А.    | 511      |
| Асланов М.А.     | 311           | Гуляев А.М.     | 466      |
| <b>Б</b>         |               | Гусалов А.И.    | 94       |
| Бабаев М.М.      | 183           | <b>Д</b>        |          |
| Бабаева А.Е.     | 118           | Датиев К.М.     | 94       |
| Бабанлы М.Б.     | 108           | Датиев М.К.     | 94       |
| Багиров С.Б.     | 193           | Демидов О.Ю.    | 459      |
| Бакмаев А.Г.     | 198           | Джамамедов Р.Г. | 152      |
| Баринев А.Д.     | 162, 382, 396 | Дзитоева А.Г.   | 94       |

|                   |          |                  |                    |
|-------------------|----------|------------------|--------------------|
| Днестровский А.Ю. | 83       | Кармоков А.М.    | 47, 276, 294, 299, |
| Душенко Н.В.      | 83       |                  | 370, 470, 504, 511 |
| Дышекова Р.А.     | 144      | Кармоков М.М.    | 294, 299           |
| Дьякова Е.В.      | 135, 314 | Кармокова Р.Ю.   | 370, 470           |
| <b>Е</b>          |          | Каров Б.Г.       | 338                |
| Евстигнеев Д.А.   | 455      | Карпачева Г.П.   | 73                 |
| Егоркин В.И.      | 377      | Касумов Ю.Н.     | 353                |
| Егоров Д.С.       | 147      | Кахраманов К.Ш.  | 113, 193           |
| Елеев А.Р.        | 281, 285 | Кахраманов С.Ш.  | 113                |
| Елкоева К.М.      | 353      | Кациев М.А-В.    | 212                |
| Еманова Ю.С.      | 404      | Керимова Г.Г.    | 24                 |
| <b>Ж</b>          |          | Клековкин А.В.   | 425                |
| Желаннов А.В.     | 407, 411 | Князева М.А.     | 55                 |
| Житяев И.Л.       | 421, 450 | Кобелева С.П.    | 121, 147           |
| Жуков А.В.        | 404      | Кобзев А.И.      | 466                |
| <b>З</b>          |          | Кодзасова Т.Л.   | 303                |
| Забавин А.Н.      | 349, 462 | Козлова Н.Н.     | 220                |
| Завадский С.М.    | 229      | Козловский А.В.  | 188, 328           |
| Залибеков У.З.    | 265      | Козырев Е.Н.     | 303                |
| Замятин Н.В.      | 485      | Колесникова Н.А. | 246                |
| Засев Я.Г.        | 401      | Колос В.В.       | 229                |
| Земляков В.Е.     | 377      | Колосов А.Ю.     | 127, 131           |
| Зенова Е.В.       | 396      | Костюков Д.А.    | 216                |
| Зуев А.В.         | 445      | Котов В.А.       | 466                |
| <b>И</b>          |          | Кочура А.В.      | 152                |
| Ибрагим А.С.      | 365      | Кошелева Н.Н.    | 246                |
| Иванова Н.Е.      | 343      | Кривко Ю.А.      | 440                |
| Имамалиева С.З.   | 108      | Кубасов И.В.     | 121                |
| <b>К</b>          |          | Кузнецова Ю.В.   | 135                |
| Кабышев А.М.      | 401      | Кумыков А.З.     | 281, 285           |
| Казадаева Е.В.    | 365      | Кунтишев М.М.    | 289                |
| Каздохов А.Д.     | 504, 511 | Курапцова А.А.   | 435                |
| Каллаев С.Н.      | 234      | Курбанов Ш.Дж.   | 99                 |
| Калмыков Р.М.     | 276      | Курбонов Н.Б.    | 178                |
| Калмыков Ш.А.     | 338      | Курбонов Ч.Б.    | 178                |
| Камилов И.К.      | 29       | Кушхов Х.Б.      | 255, 260           |
| Камурзоева Х.Р.   | 207      | Кяров А.А.       | 260                |
| Каплунов И.А.     | 314      | <b>Л</b>         |                    |
| Карамурзов Б.С.   | 504, 511 | Лачин В.И.       | 459                |
| Карачинов В.А.    | 455      | Лесев В.Н.       | 353                |
| Карачинов Д.В.    | 455      | Литягин Г.А.     | 55                 |
| Карданова Р.А.    | 255, 260 | Лосанов Х.Х.     | 338                |
| Каркусова О.Д.    | 225      |                  |                    |



|                  |                   |                  |                   |
|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| <b>М</b>         |                   | Павлов В.Ю.      | 425, 445          |
| Магазинская Е.В. | 243               | Палчаев Д.К.     | 234               |
| Магомедов М.Н.   | 61                | Пархоменко Ю.Н.  | 121               |
| Малдзигати А.И.  | 401, 404          | Петров А.Д.      | 466               |
| Малинкович М.Д.  | 121               | Пицхелаури Д.З.  | 404               |
| Маляр И.В.       | 188, 328          | Платов Э.А.      | 47                |
| Мамеев М.В.      | 276               | Плотникова Е.Ю.  | 391               |
| Манукянц А.Р.    | 353               | Политова Г.А.    | 55                |
| Маргушева М.М.   | 255               | Пономарева Е.А.  | 83                |
| Маргушева Х.М.   | 260               | Попов А.И.       | 13, 162           |
| Маренкин С.Ф.    | 157               | Попов И.А.       | 13, 382           |
| Маслевцов А.В.   | 377               | Пресняков М.Ю.   | 162               |
| Матиев А.Х.      | 202, 207, 212     | Просветов Р.Е.   | 250               |
| Меликова С.З.    | 171, 173          | Пыльнев А.В.     | 147               |
| Мельников С.Н.   | 229               | <b>Р</b>         |                   |
| Мехдиева И.Ф.    | 108               | Рагимли А.Б.     | 140               |
| Мирзоева Р.Дж.   | 108               | Рагимов С.С.     | 99, 102, 105      |
| Мирошников Б.Н.  | 382, 396          | Рамонова А.Г.    | 333               |
| Мирошникова И.Н. | 382, 396          | Резниченко Л.А.  | 198               |
| Мокроусов Н.С.   | 250               | Рембеза С.И.     | 246, 250          |
| Моллаев А.Ю.     | 157               | Рехвиашвили С.Ш. | 370               |
| Молоканов Г.О.   | 349               | Родионов Ю.А.    | 43, 430, 435, 440 |
| Молоканов О.А.   | 47, 470, 504, 511 | <b>С</b>         |                   |
| Молоканова О.О.  | 294, 299          | Саддинова А.А.   | 102               |
| Мурлиева Ж.Х.    | 234               | Сайпулаева Л.А.  | 157               |
| Мурсакулов Н.Н.  | 113               | Самсонов В.М.    | 135, 314, 490     |
| Мустафаев М.Г.   | 415, 418          | Санкин А.В.      | 319               |
| Мустафаев Н.Б.   | 183               | Сарач О.Б.       | 466               |
| Мустафаева Д.Г.  | 415, 418          | Светличный А.М.  | 421, 450          |
| Мустафаева К.М.  | 193               | Свистова Т.В.    | 250               |
| Мясниченко В.С.  | 127, 131          | Сдобняков Н.Ю.   | 127, 131, 135     |
| <b>Н</b>         |                   | Селезнев Б.И.    | 407, 411          |
| Нагоев Б.Н.      | 470               | Сигов А.С.       | 319               |
| Наниев Ф.В.      | 311               | Слаповский Д.Н.  | 425, 445          |
| Наниева Д.В.     | 311               | Смоляков А.К.    | 68                |
| Нарожнов В.В.    | 480               | Соболев Н.А.     | 121               |
| Ногов А.В.       | 480               | Созаев В.А.      | 353               |
| <b>О</b>         |                   | Соколов Д.Н.     | 127, 131          |
| Озкан С.Ж.       | 73                | Соломенцев К.Ю.  | 459               |
| Окоджи Д.Э.      | 229               | Соцков В.А.      | 349, 462          |
| Омаров З.М.      | 198, 234          | Спиридонов О.Б.  | 421, 450          |
| <b>П</b>         |                   | Стецюра С.В.     | 188, 323, 328     |
| Павлов А.Ю.      | 425, 445          | Султанова Х.Б.   | 183               |

|                   |               |               |          |
|-------------------|---------------|---------------|----------|
| Сысоев Д.К.       | 319           | Хатукаев Х.М. | 47, 470  |
| <b>Т</b>          |               | Холкин А.Л.   | 121      |
| Тагиев В.С.       | 24            | Хуранов С.З.  | 480      |
| Талызин И.В.      | 314           | Хутов А.А.    | 285, 289 |
| Танрывердиев В.А. | 24            | Хуштов И.А.   | 475      |
| Терещенко В.В.    | 450           | <b>Ц</b>      |          |
| Тимохин Р.А.      | 68            | Цидаева Н.И.  | 238      |
| Тимошенков С.П.   | 365           | Ципинова А.Х. | 88       |
| Тонконогов Б.А.   | 229           | <b>Ш</b>      |          |
| Трофимов А.А.     | 343           | Шаоев З.М.    | 144      |
| Туриев А.М.       | 333           | Шевяков В.И.  | 216      |
| Туриев А.М.       | 225, 238      | Шериева Э.Х.  | 88       |
| Турутин А.В.      | 121           | Шилов В.Ф.    | 365      |
| Тхаголегов Р.М.   | 144           | Шкинев В.М.   | 83       |
| <b>Ф</b>          |               | Шомахов З.В.  | 294, 299 |
| Федоров Д.Г.      | 411           | Шупегин М.Л.  | 162      |
| Федорченко И.В.   | 157, 265      | <b>Щ</b>      |          |
| Федюк Р.С.        | 68            | Щаврук Н.В.   | 343      |
| Фидаров В.И.      | 281, 285      | Щемеров И.В.  | 147      |
| Филимонов А.В.    | 55, 377       | <b>Э</b>      |          |
| Филиппова С.В.    | 319           | Эсенов Р.С.   | 333      |
| Филоненко В.И.    | 303, 308      | Этуев А.В.    | 144      |
| <b>Х</b>          |               | <b>Ю</b>      |          |
| Хазбулатов С.В.   | 198           | Юрчук С.Ю.    | 147      |
| Хамидов М.М.      | 202, 207, 212 | <b>Я</b>      |          |
| Хамоков А.К.      | 144           | Янукиян Э.Г.  | 319      |
| Харитонов П.Г.    | 323           |               |          |

#### Указатель организаций

|                                         |                        |             |                    |
|-----------------------------------------|------------------------|-------------|--------------------|
| European Synchrotron Radiation Facility | 55                     | ГЕОХИ       | 83                 |
| Leibniz University of Hanover           | 377                    | ГМТ         | 333                |
| University of Aveiro                    | 121                    | ДВФУ        | 68                 |
| University of Oulu                      | 377                    | ДГПУ        | 271                |
| АГУНП                                   | 118                    | ДГУ         | 202, 207, 212, 234 |
| АлтГТУ                                  | 127, 131               | ДонФТИ      | 243                |
| Бакинский государственный университет   | 108                    | Завод Гран  | 47                 |
| БГУИР                                   | 43, 229, 430, 435, 440 | ИКНХ НАНА   | 108                |
| ВГАУ                                    | 178                    | ИММ Байкова | 55                 |
| ВГТУ                                    | 61, 246, 250, 391      | ИнГУ        | 202, 207, 212      |
| Владикавказский институт управления     | 225                    | ИНХС РАН    | 73                 |
|                                         |                        | ИНЭП ЮФУ    | 421, 450           |
|                                         |                        | ИОНХ        | 157, 265           |
|                                         |                        | ИПГ ДНЦ РАН | 61                 |

|                       |                                                                                                                     |                                                    |                         |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| ИРП НАНА              | 171, 173                                                                                                            | НКБ МИУС                                           | 421, 450                |
| ИСВЧПЭ                | 343, 425, 445                                                                                                       | НовГУ                                              | 407, 411, 455           |
| ИФ ДНЦ РАН            | 29, 152, 157, 198,<br>234, 265, 271                                                                                 | ОАО Интеграл                                       | 229                     |
| ИФ НАНА               | 24, 99, 102, 105, 113,<br>118, 140, 183, 193                                                                        | ОКБ-Планета                                        | 407, 411, 455           |
| КБГАУ                 | 495, 499                                                                                                            | РХТУ                                               | 220                     |
| КБГУ                  | 47, 88, 144, 255, 260, 276,<br>281, 285, 289, 294, 299, 338, 349,<br>353, 365, 370, 462, 470, 475, 480,<br>504, 511 | СГУ                                                | 188, 323, 328           |
| Курчатовский институт | 162                                                                                                                 | СКГМИ94, 303, 308, 311, 353, 401,<br>404, 415, 418 |                         |
| МГЭИ БГУ              | 229                                                                                                                 | СКФУ                                               | 319                     |
| МИРЭА                 | 319                                                                                                                 | СОГУ                                               | 225, 238, 333           |
| МИСиС                 | 121, 147                                                                                                            | СПбПУ                                              | 55, 377                 |
| МИЭТ                  | 216, 365, 377                                                                                                       | Таджикский национальный<br>университет             | 178                     |
| МЭИ                   | 13, 162, 382, 396, 466                                                                                              | ТвГУ                                               | 127, 131, 135, 314, 490 |
| НИИ ПМА КБНЦ РАН      | 370                                                                                                                 | ТУСУР                                              | 485                     |
| НИИ физики ЮФУ        | 198                                                                                                                 | УрФУ                                               | 121                     |
|                       |                                                                                                                     | ФТИ Иоффе                                          | 55                      |
|                       |                                                                                                                     | ЮЗГУ                                               | 152                     |
|                       |                                                                                                                     | ЮРГПУ                                              | 459                     |

#### Указатель городов

|                  |                                                                     |                 |                                                                                                                               |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aveiro           | 121                                                                 | Махачкала       | 29, 61, 152, 157, 198,<br>202, 207, 212, 234, 265, 271                                                                        |
| Grenoble         | 55                                                                  | Минск           | 43, 229, 430, 435, 440                                                                                                        |
| Hanover          | 377                                                                 | Москва          | 13, 55, 73, 83, 121, 147,<br>157, 162, 216, 220, 265, 319, 343,<br>365, 377, 382, 396, 425, 445, 466                          |
| Oulu             | 377                                                                 | Нальчик         | 47, 88, 144, 255, 260, 276,<br>281, 285, 289, 294, 299, 338, 349,<br>353, 365, 370, 462, 470, 475, 480,<br>495, 499, 504, 511 |
| Бакау            | 140                                                                 | Новочеркасск    | 459                                                                                                                           |
| Баку             | 24, 99, 102, 105, 108, 113, 118,<br>171, 173, 183, 193              | Ростов-на-Дону  | 198                                                                                                                           |
| Барнаул          | 127, 131                                                            | Санкт-Петербург | 55, 377                                                                                                                       |
| Великий Новгород | 407, 411, 455                                                       | Саратов         | 188, 323, 328                                                                                                                 |
| Владивосток      | 68                                                                  | Ставрополь      | 319                                                                                                                           |
| Владикавказ      | 47, 94, 225, 238, 303,<br>308, 311, 333, 353, 401, 404, 415,<br>418 | Таганрог        | 421, 450                                                                                                                      |
| Воронеж          | 178, 246, 250, 391                                                  | Тверь           | 127, 131, 135, 314, 490                                                                                                       |
| Донецк           | 243                                                                 | Томск           | 485                                                                                                                           |
| Душанбе          | 178                                                                 |                 |                                                                                                                               |
| Екатеринбург     | 121                                                                 |                 |                                                                                                                               |
| Курск            | 152                                                                 |                 |                                                                                                                               |
| Магас            | 202, 207, 212                                                       |                 |                                                                                                                               |

#### Уважаемые коллеги!

Осенью 2017 года кафедра теоретической физики Тверского государственного университета планирует IX 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.

Главный редактор - Самсонов Владимир Михайлович – профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», профессор, д.ф.-м.н.;

Заместитель главного редактора, ответственный секретарь - Сдобняков Николай Юрьевич – доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», к.ф.-м.н., доцент.

Публикация бесплатная, электронная версия сборника высылается всем участникам, печатная версия высылается по предварительному заказу. Срок предоставления материалов 1 октября 2017 года, но уже сейчас редакция готова рассматривать статьи.

Сборник включен в РИНЦ (<http://e-library.ru>, двухлетний импакт фактор 0,612) и осуществляется печать обязательных экземпляров сборника и рассылка их в ведущие библиотеки.

Информация о сборнике: электронная версия, статистика по публикационной активности сборника, правила для авторов, правила рецензирования статей и другие документы размещены в сети Интернет: <http://physchemaspects.ru>.

Планируемая дата выпуска 10 декабря 2017 года. За справками обращаться к ответственному секретарю сборника - доценту кафедры общей физики Тверского государственного университета, к.ф.-м.н. Сдобнякову Николаю Юрьевичу, e-mail: [nsdobnyakov@mail.ru](mailto:nsdobnyakov@mail.ru).

С надеждой на плодотворное сотрудничество, редколлегия

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы IX Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. — 523 с.

ISBN 978-5-93-681035-0



Подписано к печати 27.05.2017. Тираж 100 экз.

Отпечатано: ООО «ТехАвтоматСервис»  
КБР, г. Нальчик, ул. Кабардинская, 162  
При участии ООО «Полиграфсервис и Т»