

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы XIII Международной
научно-технической конференции**

29 мая – 3 июня 2023 г.

НАЛЬЧИК 2023

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 XIII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2023. — 307 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на XIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 29 мая – 3 июня 2023 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-6-8048338-2-8

Кабардино-Балкарский
государственный университет
им. Х.М. Бербекова, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1 Физико-химические свойства материалов и структур микро- и нанoeлектроники 9

Исследование параметров тонких металлооксидных пленок ZnO, нанесенных методом спрей-пиролиза. <i>Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.</i>	11
Люминесцентные свойства керамик Ga ₂ O ₃ , синтезированных электронно-лучевым методом. <i>Никифоров С.В., Прытков Д.И., Лисицын В.М., Голковский М.Г., Денисова О.В., Денисов Е.И., Ищенко А.В.</i>	16
Влияние концентрации Sc ³⁺ в додекаэдрической и октаэдрической позициях в кристаллической решетке LuSAG на теплофизические свойства керамики. <i>Чикulina И.С., Вакалов Д.С., Никова М.С., Тарала В.А., Кичук С.Н.</i>	21
Определение размера ОКР в нанокристаллическом YAG различными методами рентгеновской дифракции. <i>Кичук И.В., Вакалов Д.С., Чикulina И.С., Кичук С.Н.</i>	26
Феноменологические параметры поверхности химически осажденных пленок PbS. <i>Бельцева А.В., Макарук К.С., Мирошникова И.Н., Маскаева Л.Н.</i>	29
Взаимосвязь и зависимость основных термоэлектрических параметров полупроводниковых халькогенидов. <i>Мустафаева Д.Г.</i>	34
Влияние химической модификации на атомную структуру кремний-углеродных пленок. <i>Чуканова Т.С.</i>	37
Влияние бомбардировки ионами инертного газа на спектр комбинационного рассеяния интеркалированного графита. <i>Хамдохов З.М., Маргушев З.Ч., Калажоков З.Х.</i>	42
Теплопроводность и оптические свойства (AgSbTe ₂) _{0,8} (PbTe) _{0,2} . <i>Рагимов С.С., Гашымова Н.Н.</i>	45
Термостимулированные токи и тип уровней прилипания в фоторефрактивных кристаллах германата Bi ₁₂ GeO ₂₀ и силиката Bi ₁₂ SiO ₂₀ висмута. <i>Багиев В.Э., Рустамов Ф.А., Дарвишов Н.Г., Мамедов М.З.</i>	48
Изучение фрактального рельефа наноразмерных пленок железа. <i>Антонов А.С., Иванов Д.В., Семенова Е.М., Иванова А.И., Сдобняков Н.Ю.</i>	54
Исследование процессов структурной и поверхностной сегрегации в бинарных и тернарных наночастицах на основе Pt и Pd. <i>Самсонов В.М., Непша Н.И., Сдобняков Н.Ю., Романов А.А., Талызин И.В., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Пуйтов В.В.</i>	58
Моделирование внутренней структуры тернарных наночастиц Ti(x)Al(96-x)V4. <i>Мясниченко В.С., Базулев А.Н., Ершов П.М., Вересов С.А., Серов С.В., Сдобняков Н.Ю.</i>	63

Изменение поверхностных свойств золота при переходе от макро- к нанокристаллу при различных температурах и давлениях. <i>Магомедов М.Н.</i>	68
О размерах коллоидных нанокристаллов бинарных полупроводников. <i>Жуков Н.Д., Цветкова О.Ю., Язудин И.Т.</i>	74
Блоховские осцилляции в коллоидных нанокристаллах. <i>Жуков Н.Д., Гавриков М.В.</i>	80
О возможности квантовой проводимости и фотонной запутанности в нанокристаллах антимонида индия. <i>Жуков Н.Д.</i>	85
Новый вид пластической деформации плоских микрокристаллов AgBr. <i>Азизов И.К., Карданова З.И., Ципинова А.Х.</i>	91
Влияние предыстории образцов на спектральные характеристики коэффициентов отражения некоторых стекол электронной техники. <i>Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.</i>	95
Коэффициенты пропускания некоторых стекол электронной техники в диапазоне 200–1100 нм. <i>Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.</i>	101

Секция 2 Фазовые равновесия и превращения в материалах микро- и нанoeлектроники 105

Конкурирующие взаимодействия в твердых растворах антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик. <i>Филимонов А.В., Вахрушев С.Б.</i>	107
Роль интерфейса в нанокompозитных материалах на основе пористых стекол. <i>Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Молоков А.Ю., Сысоева А.А.</i> ..	112
Межмодовое взаимодействие и несобственный сегнетоэлектрический переход в твердых растворах релаксор/антисегнетоэлектрик PMN-PSN. <i>Вахрушев С.Б., Бронвальд Ю.А., Петрухно К.А., Филимонов А.В.</i>	117
Механические напряжения на интерфейсе «пленка PbS–подложка». <i>Поздин А.В., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.</i>	122
Функциональные пниктиды марганца: <i>T-P</i> фазовая диаграмма арсенида марганца. <i>Арсланов Т.Р., Ханов Л.Н., Ашууров Г.Г., Риль А.И.</i>	127
Фазовые превращения и транспортные свойства гибридных структур на основе MnAs и MnSb при высоком давлении. <i>Ашууров Г.Г., Арсланов Т.Р., Джалалиддинзода М., Залибеков У.З., Риль А.И., Лосанов Х.Х.</i> ..	132
Резистивное переключение в гетероструктуре феррит висмута / оксид титана, адаптивность фазы Ауривилуса на границе раздела пленка-подложка. <i>Рамазанов Ш.М., Гаджиев Г.М., Гумметов А.Э., Селимов Д.А.</i> ...	137

Секция 3 Технологии наноматериалов и тонкопленочных структур для микро- и нанoeлектроники 143

Выбор оптимального материала для формирования затворов МДП-структур на основе тугоплавких металлов. <i>Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.</i>	145
---	-----

Низкотемпературный отжиг ионно-имплантированных аморфных слоев a-GaAs на Si подложке. Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.	151
Легированный поликристаллический кремний для формирования области базы. Панченко В.А., Черкесова Н.В.	155
Aluminum incorporated ZnS thin films prepared by co-sputtering. Zhuk S., Smirnov A., Stepanov A.	160
Исследование влияния механообработки на оптические и физико-химические параметры электролюминофора на основе сульфида цинка. Рахаткулов И.Ф., Кичук С.Н., Вакалов Д.С., Чикулина И.С.	165
Изменение физических свойств аморфных кремний-углеродных пленок путем варьирования частоты аксиального поля при их синтезе. Баринов А.Д., Попов А.И., Емец В.М., Чуканова Т.С., Афанасьев А.А.	168
Ионно-плазменные процессы при обработке материалов и формировании приборных структур электроники. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.	173
Ионно-плазменные технологии при формировании изделий электроники. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.	177
Изучение возможности создания газочувствительных сенсоров при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность многокомпонентных сплавов. Патапович М.П., Чинь Н.Х., Малец М.А., Ланцевич Н.А.	182
Оптимизация химического состава канального слоя $In_xGa_{1-x}As$ с целью увеличения его проводимости в псевдоморфных транзисторах с высокой подвижностью электронов. Гладышев А.Г., Новиков И.И., Василькова Е.И., Пирогов Е.В., Шубина К.Ю., Папылев Д.С., Соболев М.С., Егоров А.Ю.	186
Формирование и исследование многослойных наноструктур коллоидных квантовых точек. Гавриков М.В., Глуховской Е.Г., Ягудин И.Т., Жуков Н.Д.	191
Лазерно-стимулированная модификация тонких пленок производных перилена. Березов А.В., Валиева Д.Т., Дзагоев А.Т., Туриев А.М.	196
Получение и исследование наноструктуры на основе пористого оксида алюминия и триглицинсульфата. Гончаров И.Н., Козырев Е.Н., Ванеева Д.Д., Дедегкаева Л.М., Касумов Ю.Н.	200
Фотоннокристаллические структуры на основе наноструктурированного оксида алюминия инкорпорированного сегнетоэлектриками. Кодзасова Т.Л., Асланов М.А., Кодзасов В.А., Наниев В.В.	206
Получение кристаллов халькогенидов металлов и их применение. Мустафаева Д.Г.	210

Исследования особенностей процессов образования нанопорошков Al_2O_3 при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. <i>Воропай Е.С., Алексеенко Н.А., Коваленко М.Н., Маркова Л.В., Зажогин А.П.</i>	213
Исследования процессов синтеза нанопорошков – прекурсоров для получения нанокерамик типа $MgAl_2O_4$, допированных Fe при воздействии на сплавы AMg2 и Mg95 сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха. <i>Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Зажогин А.П.</i>	218
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди легированных цинком при лазерном напылении меди и цинка в атмосфере воздуха. <i>Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Зажогин А.П.</i>	223
Разработка методик определения распределения элементов в переходной зоне в метеорите брагин методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии. <i>Зажогин А.П., Орехова Н.А., Пухтеев А.О., Харитончик Р.А.</i>	228
Методика приготовления сплавов полупроводниковых соединений на основе PbTe с примесями для термоэлектрогенераторов. <i>Хатукаев Х.М., Жекамухов З.А, Кармокова Р.Ю., Калмыков Р.М., Хасанов А.И., Кармоков А.М., Молоканов О.А.</i>	232
Секция 4 Приборы и устройства. Информационные технологии в микро- и нанoeлектронике	239
Арсенид галлиевые МДП-транзисторы с затвором из двойных диэлектрических пленок SiO_2 и Al_2O_3 . <i>Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.</i>	241
Применение методов машинного обучения для прогнозирования состояний квантовых точек в полупроводниковых структурах. <i>Хиневич А.С., Степанов А.А., Смирнов А.Г.</i>	245
Влияние обезгаживания в вакууме на характеристики фоточувствительных элементов PbS. <i>Мирошников Б.Н.</i>	246
Элементы преобразовательные на основе соединений со структурой перовскита. <i>Ванеева Д.Д., Мустафаев М.Г.</i>	251
Наукоемкие технологии при создании изделий электроники. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.</i>	254
Прозрачный проводящий InGaZnO для дисплейных приложений. <i>Степанов А.А., Смирнов А.Г., Мухуров Н.И.</i>	259
Перспективы использования структур Mg-MgS-Cu ₂ S-CuS в качестве выпрямителей переменного тока. <i>Зезин Д.А.</i>	263

Быстродействующие вертикально-излучающие лазеры С-диапазона. Новиков И.И., Бабичев А.В., Гладышев А.Г., Блохин С.А., Карачинский Л.Я., Блохин А.А., Васильев А.П., Кузьменков А.Г., Малеев Н.А., Бобров М.А., Ковач Я.Н., Колодезный Е.С., Воронаев К.О., Егоров А.Ю.	268
Поход к оптимизации параметров установки камеры и распределения плотности пикселей для повышения информативности видеоизображения. Волхонский В.В., Ковалевский В.А.	273
К вопросу оценки расстояния обнаружения комбинированных датчиков движения с оптико-электронным и радиоволновым каналами. Волхонский В.В., Ковалевский В.А., Малышкин С.Л.	278
Методика и устройство для одновременного измерения электропроводности и термоэдс полупроводниковых сплавов. Хатукаев Х.М., Жекамухов З.А., Кармокова Р.Ю., Калмыков Р.М., Хасанов А.И., Кармоков А.М., Молоканов О.А.	283
ВІМ-технология как современный инструмент проектирования. Дышеков А.М., Молоканова О.О., Кармоков А.М.	287
Современные системы безопасности для жилого помещения. Пажитнов К.Ю., Мамбетов Р.Р., Кармоков А.М.	290
Android-совместимое устройство и программное обеспечение для контроля и мониторинга электрокардиограммы и фотоплетизмограммы и расчета на их основе артериального давления крови. Гуденко Ю.А., Гуттов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А.	297
Указатели.....	303

СЕКЦИЯ 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ZnO, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Исследуются электрофизические характеристики пленок ZnO, нанесенных методом спрей-пиролиза на подложки из аморфного кварцевого стекла. Определяются состав, структура и толщина пленки, ее электросопротивление до и после отжига, спектральные характеристики.

Поликристаллические пленки ZnO обладают высокой чувствительностью к различным газам [1], таким как аммиак, этанол, ацетон и т.д. Для модификации параметров пленок может применяться облучение ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 365 нм. Нанесение пленок на подложки из кварца позволяет использовать нижнее расположение источника УФ-излучения.

Тонкие металлооксидные пленки ZnO (400 слоев) были нанесены на кварцевую (SiO₂) подложку 25×25×1 мм методом мелкодисперсного спрей-пиролиза [2] из водного раствора ZnCl₂ при температуре 460 °С. Пленки имели сплошную рельефную структуру без пустот и вспучиваний.

Сопротивление образцов до отжига исследовалось с использованием измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20 со встроенными прижимными контактами, и составило 8–12 МОм.

Контакты из Al были сформированы методом термического вакуумного распыления (W-спираль, вакуум 10⁻⁵ Торр, режим импульсного нагрева, распыление Al навесок 0,19 г) в течение 5 мин в форме квадратных площадок 5×5 мм по 4 углам образца. Напыленные контакты вжигались на воздухе при 210 °С в течение 20–30 мин.

После создания контактов образцы отжигались на воздухе в режиме:

- 1) нагрев 25 – 510 °С, 1 ч.;
- 2) отжиг 510 °С, 1 ч.;
- 3) охлаждение 510 – 25 °С, 1 ч.

После отжига сопротивление образцов снизилось с 8–12 МОм до 680–700 кОм и стабилизировалось ($t_{\text{измерения}} = 25 \text{ °С}$).

Для исследования поверхности тонких пленок использовались:

- металлургический микроскоп BS-6010 для получения микрофотографии сплошности рельефа пленки (рис. 1, б),
- микроинтерферометр МИИ-4 для определения толщины напыленного образца (рис. 1, г),
- атомно-силовой микроскоп FemtoScan 001 для анализа шероховатости рельефа ZnO после отжига (рис. 1, в).

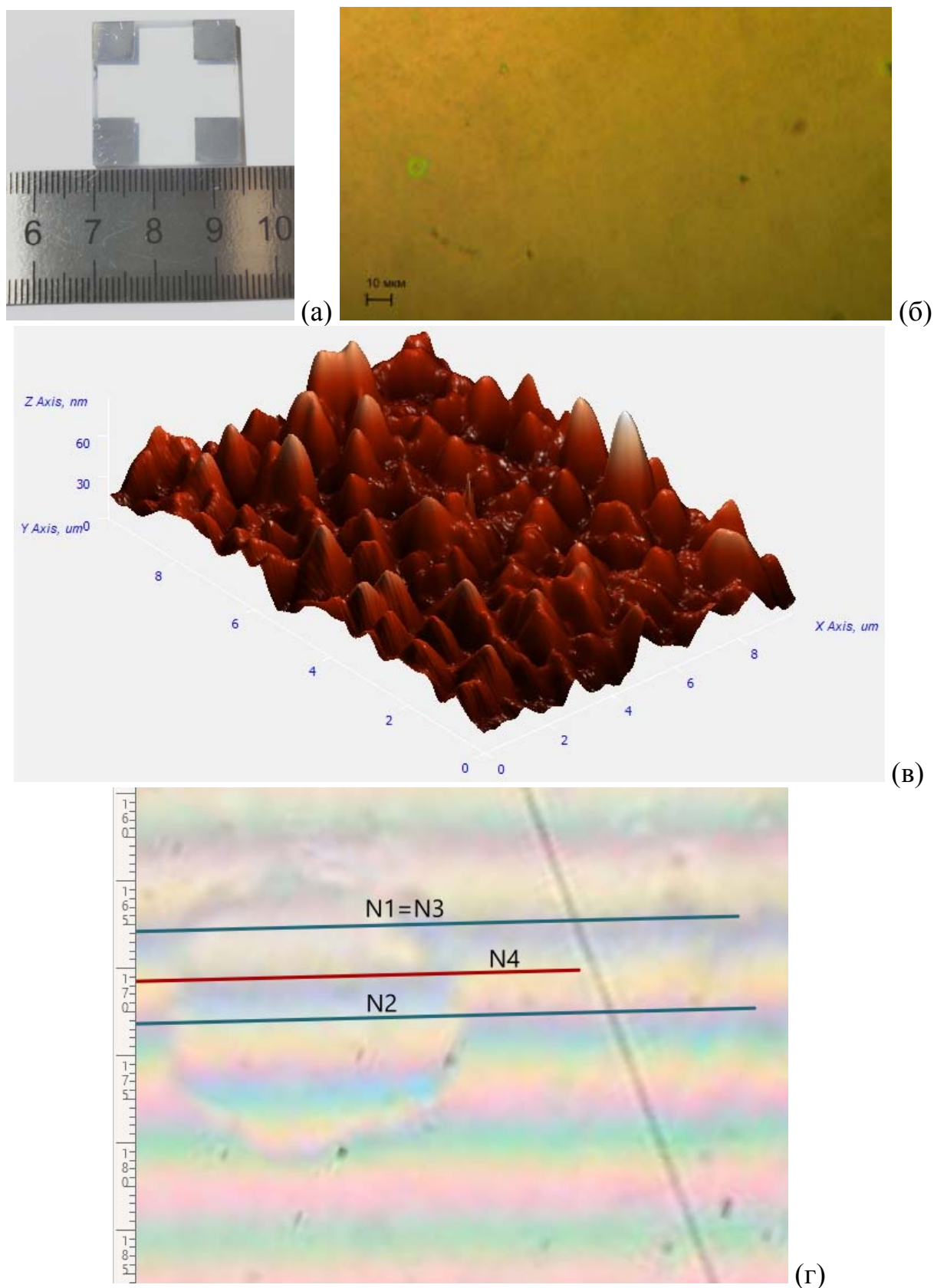


Рис. 1. Образец металлооксидной пленки ZnO (550 нм), нанесенной методом спрей-пиролиза на кварцевую подложку (25×25×1 мм): (а) внешний вид образца; (б) рельеф поверхности пленки; (в) АСМ 3D структура рельефа поверхности; (г) микрофотография интерференционной картины образца

После отжига образца рельеф поверхности стал более гладким, чем был сразу после напыления. Это связано с процессами кристаллизации пленки ZnO во время длительного отжига в условиях окружающей среды.

Исследование фазового состава пленки проводилось методом рентгеновской дифрактографии (Bruker D2 Phaser). Исследование параметров кристаллической решетки полученных образцов осуществлялось методом профильного анализа. Как следует из анализа рентгеновской дифрактограммы пленки (рис. 2), все пики соответствуют кристаллической фазе ZnO с гексагональной решеткой с параметрами решетки $a=3,238$, $c=5,178$. Оба параметра решетки ниже по сравнению со стехиометрическим значением, характерным для ZnO ($a=3,242$, $c=5,188$ [3]), что может свидетельствовать о дефиците кислорода. Относительная интенсивность пика (002) указывает на наличие преимущественной аксиальной текстуры [001] в пленке ZnO. Анализ уширения пиков показал, что размер кристаллитов составляет около 50 нм вдоль оси [001] и около 30 нм вдоль оси [100].

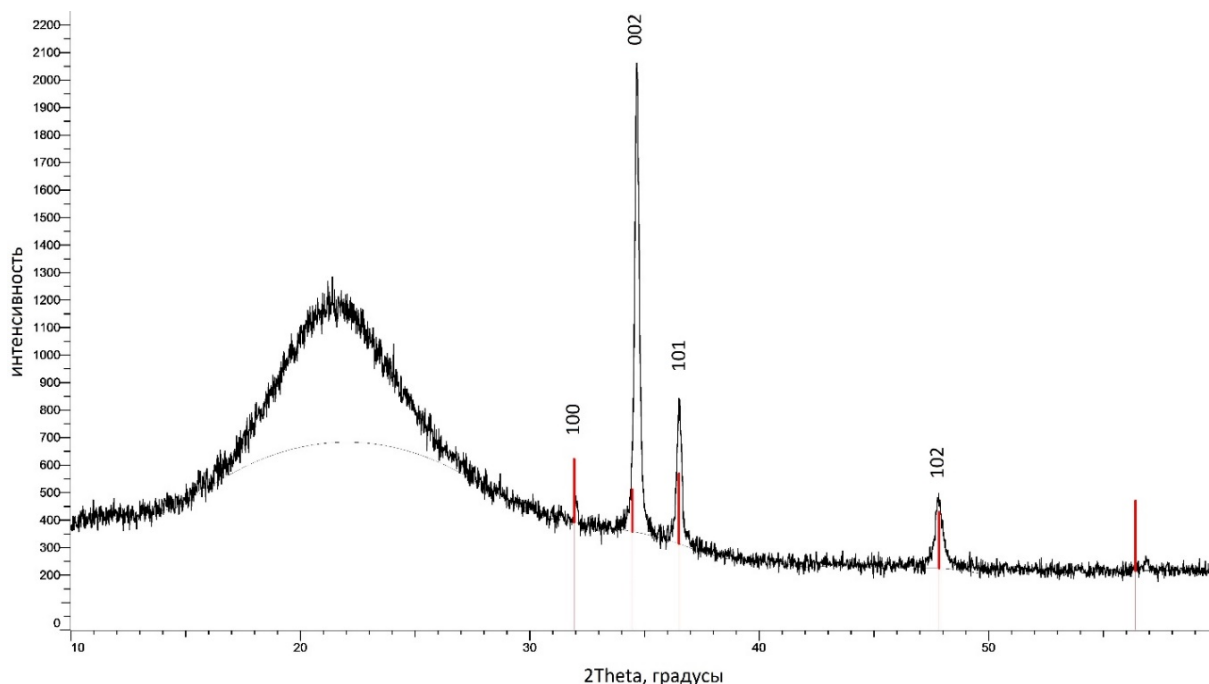


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма пленки ZnO, нанесенной методом спрей-пиролиза на кварцевую подложку

Плавный перегиб кривой интенсивности вблизи значений $2\theta=18-30^\circ$ объясняется использованием аморфной кварцевой подложки.

Исследование спектральных характеристик образцов ZnO на SiO₂ проводилось с использованием спектрофотометра СПЕКС ССП-715-М. Из спектра пропускания (рис. 3) видно, что образец имеет высокую степень прозрачности для ближнего ИК ($\lambda = 750 - 1000$ нм), видимого диапазона длин волн ($\lambda=350-750$ нм) – пропускание составляет порядка 75–90 %. Для ближнего УФ ($\lambda=190-350$ нм) пропускание пленки резко снижается с

уменьшением длины волны проходящего света и на длине волны порядка 190 нм пленки становится непрозрачной.

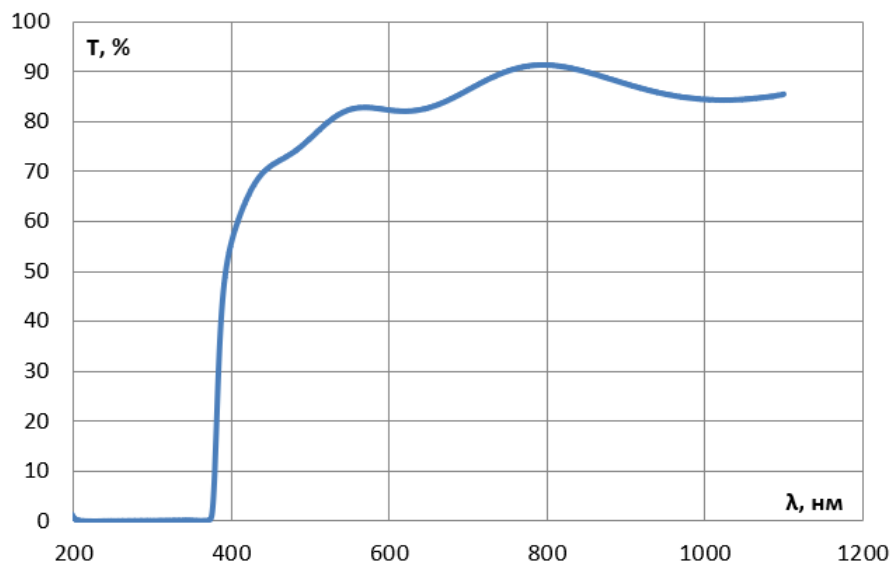


Рис. 3. Спектр пропускания пленки ZnO, нанесенной методом спрей-пиролиза на кварцевую подложку $T, \%$ ($\lambda, \text{нм}$)

По наличию на кривой $T(\lambda)$ незначительных широких перегибов можно сделать оценку толщины образца в пределах 500–600 нм.

Перестраивание спектра пропускания в зависимости поглощения α , отн.ед. от энергии E , эВ и расчеты в масштабах $\alpha^2(E)$ и $\alpha^{1/2}(E)$ (рис. 4) позволяют охарактеризовать образец как прямозонный полупроводник (лучше спрямляется зависимость $\alpha^2(E)$) с шириной запрещенной зоны $\Delta E_g \approx 3,28$ эВ, что несколько меньше, но с табличным значением $\Delta E_g(\text{ZnO}) = 3,36$ эВ находится в пределах известных значений оптической ширины запрещенной зоны [4], для кристаллических структур ZnO с различной ориентацией.

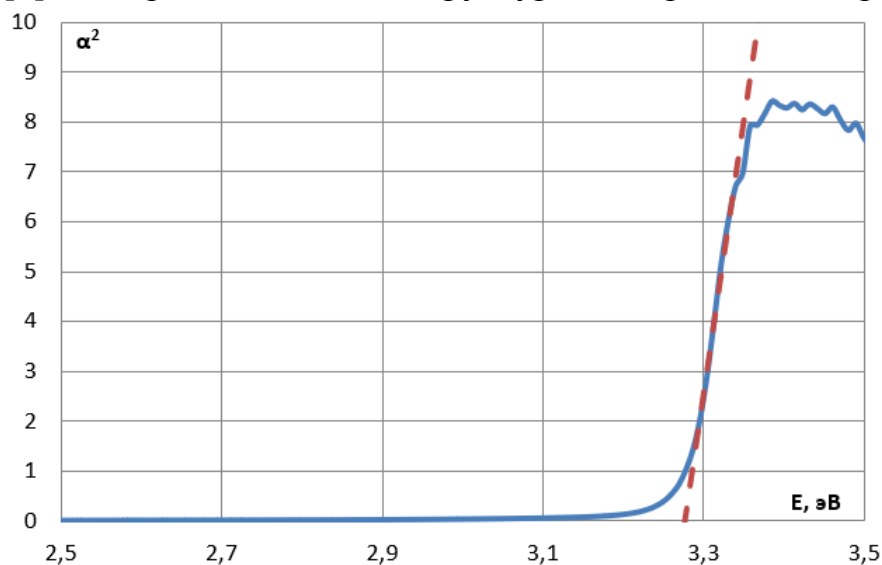


Рис. 4. Спрявление зависимости коэффициента поглощения α^2 (отн. ед.) от энергии E (эВ) для образца ZnO на SiO_2

Таким образом, метод спрей-пиролиза металлооксидных пленок ZnO на кварцевые подложки с дальнейшим отжигом образцов при температуре порядка 500 °С позволяет получать тонкие полупроводниковые пленки (толщина 550 нм) сплошной структуры, характеризующиеся высокой степенью прозрачности (>80 %) в видимом диапазоне длин волн, ближних УФ и ИК. Пленки характеризуются удовлетворительной величиной электросопротивления менее 700 кОм и шириной запрещенной зоны, близкой к табличным значениям для ZnO.

Литература

1. Bhati V.S. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review / V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar // Energy Reports. – 2020. – No. 6. – P. 46-62.
2. Полковников Е.В. Использование пиролитических металлооксидных пленок для изготовления фотоэлектрических преобразователей энергии / В.Е. Полковников, Д.С. Пермьяков, М.А. Белых, Ш.Х. Юлчиев, С.И. Рембеза // Вестник воронежского государственного технического университета. – 2019. – Т. 15. – № 5. – С. 72-77.
3. Morkoc H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoc, U. Ozgur. – Wiley-VCH. – 2009. – 488 p. – ISBN: 978-3-527-40813-9.
4. Guermat N. Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis / N. Guermat, W. Daranfed, K. Mirouh // Annales de Chimie - Science des Materiaux. – 2020. – Vol. 44, No. 5. – Pp. 347-352.

INVESTIGATION OF PARAMETERS OF ZNO THIN METAL OXIDE FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS

Plotnikova E.Yu., Arsentiev A.V., Vinokurov A.A.

Voronezh State Technical University, Voronezh

The electrophysical characteristics of ZnO films deposited by spray pyrolysis on amorphous quartz glass substrates are studied. The composition, structure and thickness of the film, its electrical resistance before and after annealing, and spectral characteristics are determined.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК Ga_2O_3 ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ

*Никифоров С.В.¹, Прытков Д.И.¹, Лисицын В.М.²,
Голковский М.Г.³, Денисова О.В.¹, Денисов Е.И.¹, Ищенко А.В.¹*

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург

²Томский политехнический университет, Томск

³Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

Впервые произведен синтез керамик $\beta-Ga_2O_3$ электронно-лучевым методом. Установлено наличие полосы импульсной катодолюминесценции при 2,75 эВ. Показано, что кривая термолюминесценции полученных керамик описывается суммой вкладов двух элементарных пиков второго порядка кинетики. Рассчитанные значения энергетических глубин ловушек и частотных факторов свидетельствуют о различиях в механизмах формирования люминесцентного отклика керамик, синтезированных электронно-лучевым методом, по сравнению с монокристаллами и керамиками, полученными другими способами.

Монокристаллы и керамики оксида галлия ($\beta-Ga_2O_3$) ($E_g=4,8$ эВ) являются перспективными материалами для силовой электроники, оптоэлектроники, а также при применении в качестве люминофоров в детекторах ядерных излучений [1]. Перспективным методом получения оксидных керамик является их синтез в поле мощного потока высокоэнергетической радиации. Радиационный метод синтеза был успешно реализован для получения керамик на основе YAG:Ce и MgO [2,3]. К достоинствам метода можно отнести отсутствие необходимости добавления каких-либо веществ и дополнительных технологических операций для облегчения процесса формирования новой фазы, а также высокую производительность (около 2 г/с в лабораторных условиях). Целью настоящей работы являлось выяснение возможности синтеза керамики Ga_2O_3 радиационным методом и исследование ее люминесцентных свойств.

Для синтеза керамик исходный порошок Ga_2O_3 (изготовитель – фирма «Ochv», Москва, Россия) подвергался воздействию потока электронов, генерируемого ускорителем ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск), с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности 19 кВт/см². Порошок насыпался в медные тигли с размерами 120×60×40 мм³. Тигель перемещался со скоростью 1 см/с относительно плоскости сканирующего с частотой 50 Гц пучка электронов сечением 1 см². Таким образом, каждый участок поверхности шихты подвергался облучению в течение 1 с. Полное время сканирования всей поверхности шихты составляло 10 с.

Синтезированные указанным выше методом керамики имели вид стеклообразных непрозрачных пластин. Для проведения измерений люминесцентных свойств пластины разрезались на кусочки неправильной формы массой 0,03 г.

Для возбуждения термолюминесценции (ТЛ) образцы облучались при комнатной температуре импульсным электронным пучком (60 А/см^2 , 2 нс) ускорителя «РАДАН-ЭКСПЕРТ» с энергией электронов 130 кэВ. Доза облучения составляла 1–5 кГр на один импульс. Данный ускоритель использовался также для возбуждения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ). ТЛ измерялась при линейном нагреве с помощью ФЭУ-130 с областью спектральной чувствительности 200–650 нм. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводился с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex 600. Энергодисперсионный спектрометр ARL QUANT'X использовался для определения примесного состава образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Анализ рентгеновских дифрактограмм синтезированных керамик показал, что исследуемые образцы представляют собой моноклинную бета-фазу Ga_2O_3 . По данным рентгенофлуоресцентного анализа, исследуемые керамики на 98,5 % состояли из оксида галлия. Также присутствовали примеси Al_2O_3 и SiO_2 в количестве не более 1,5 %.

Для идентификации центров свечения были измерены спектры ИКЛ (рис. 1). Видно, что в спектре присутствует полоса люминесценции с максимумом при 2,75 эВ. Известно, что в монокристаллах и керамиках оксида галлия наблюдается свечение в синей области спектра, обусловленное рекомбинацией между донорами и акцепторами [4]. При этом донорами являются кислородные вакансии, обуславливающие электропроводность *n*-типа. В качестве акцепторов выступают пары вакансий галлия и кислорода [4].

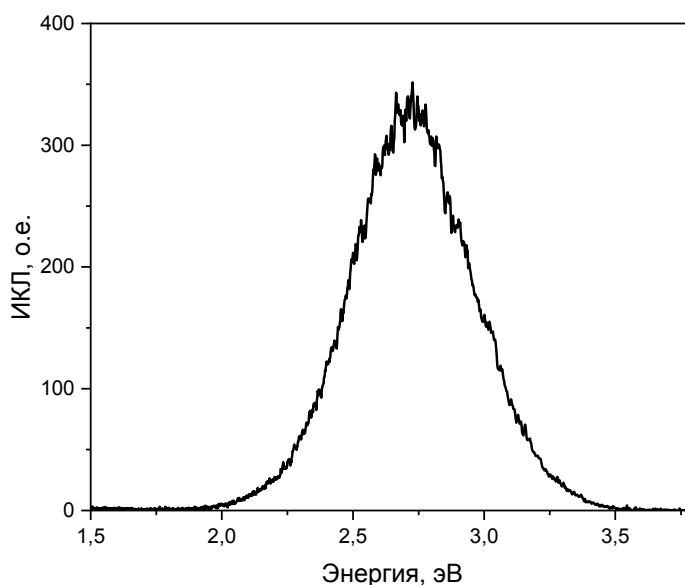


Рисунок 1 – Спектр импульсной катодолюминесценции

Указанные дефекты могут образовываться и в наших образцах в результате мощного высокоэнергетического радиационного воздействия при синтезе. Положение максимума свечения в исследуемых нами керамиках несколько отличается от значения, полученного в работе [4] (2,95 эВ), что может быть связано с вариацией энергетической структуры доноров и акцепторов при различных способах синтеза образцов [5]. Окончательное установление природы центров свечения в исследуемых нами керамиках требует дополнительных исследований.

Методом ТЛ нами были изучены свойства центров захвата в синтезированных образцах. При измерении ТЛ сразу после облучения на кривой ТЛ наблюдалось интенсивное свечение мелких ловушек при $T=300-350$ К. Указанное свечение затрудняет расчет параметров центров захвата, поэтому образцы после облучения выдерживались при $T=50$ °С в течение 5 минут. При этом происходило практически полное опустошение мелких ловушек. ТЛ в этом случае наблюдалась при 330–525 К (рис. 2).

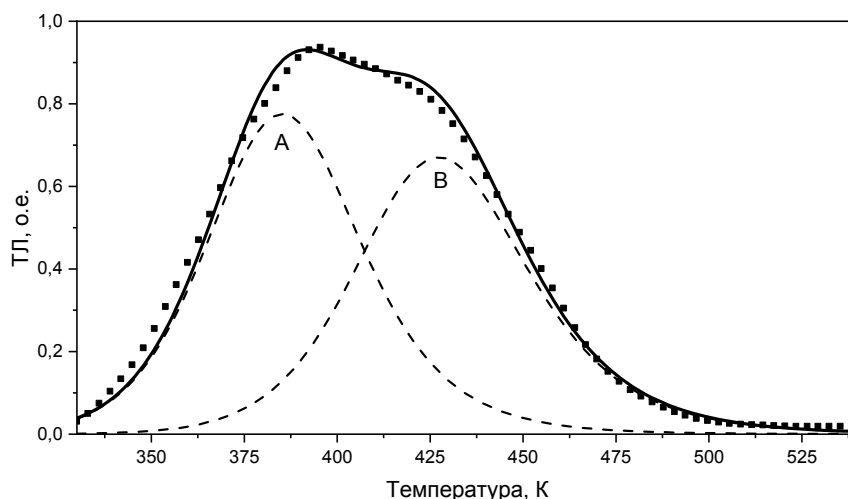


Рисунок 2 – Кривая ТЛ исследуемых керамик при скорости нагрева 1 К/с. Символы – эксперимент, сплошная линия – результат разложения на элементарные пики А и В (пунктир)

Для расчета кинетических параметров ТЛ (энергии активации E , частотного фактора S , порядка кинетики b) нами была использована методика разложения кривых ТЛ на элементарные пики, описанная в работе [6]. Погрешность аппроксимации оценивалась по критерию FOM [7]. Для более достоверного определения кинетических параметров использовались кривые ТЛ, измеренные при различных скоростях нагрева (от 1 до 8 К/с).

Известно, что в расчетах кинетики ТЛ необходимо учитывать температурное тушение люминесценции, которое, согласно литературным данным, наблюдается в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для свечения при 2,64 эВ в интервале $T=350-500$ К [4], совпадающем с температурным диапазоном высвечивания ТЛ в исследуемых нами образцах (см. рис. 2). Ранее было установлено, что при

наличии температурного тушения наблюдается эффект падения светосуммы ТЛ пика с ростом скорости нагрева [8]. По результатам наших измерений, при вариации скорости нагрева от 1 до 8 К/с светосумма пика случайным образом изменялась не более чем на 20 %, что сравнимо с погрешностью дозы облучения и может свидетельствовать об отсутствии температурного тушения ТЛ в наших образцах.

Полученные результаты определения кинетических параметров представлены в табл. Пример разложения кривой ТЛ на элементарные пики при скорости нагрева 1 К/с был приведен на рис. 2.

Таблица. Кинетические параметры ТЛ

Скорость нагрева, К/с	Пик А				Пик В				FOM, %
	T_m , К	E , эВ	S , c^{-1}	b	T_m , К	E , эВ	S , c^{-1}	b	
1,0	385	0,84	$6,1 \cdot 10^9$	1,9	427	0,95	$9,2 \cdot 10^9$	2,0	4,4
2,0	395	0,84	$6,1 \cdot 10^9$	1,9	437	0,95	$9,7 \cdot 10^9$	2,0	3,4
4,0	411	0,84	$4,4 \cdot 10^9$	1,9	452	0,95	$7,8 \cdot 10^9$	2,0	3,5
6,0	431	0,84	$1,8 \cdot 10^9$	1,9	471	0,95	$4,0 \cdot 10^9$	2,0	4,4
8,0	432	0,84	$2,5 \cdot 10^9$	1,9	472	0,95	$5,0 \cdot 10^9$	2,0	4,1

Полученные результаты показывают, что экспериментальные кривые ТЛ хорошо описываются ($FOM < 5\%$) суперпозицией двух элементарных пиков с кинетикой, близкой ко второму порядку. Последний факт указывает на интенсивное протекание процессов повторного захвата носителей в ловушки при термостимуляции [7]. Определенные значения энергий активации ловушек в исследуемых нами керамиках (0,84 и 0,95 эВ) немного превышают рассчитанные в работе [5] (0,18–0,73 эВ), что свидетельствует о различии в энергетической структуре центров захвата. Полученные нами значения частотного фактора (порядка $10^9 c^{-1}$) являются типичными для ловушек, опустошаемых в исследуемом интервале температур. При этом они на несколько порядков превосходят значения, определенные в работе [5] (10^0 – $10^5 c^{-1}$). Отсутствие аномальных значений кинетических параметров ловушек в исследуемых нами керамиках может свидетельствовать о пренебрежимо малом вкладе в процесс ТЛ туннелирования электронов, наличие которого предполагалось ранее в работах [4, 5].

Таким образом, в настоящей работе синтезированы керамики β - Ga_2O_3 в потоке быстрых электронов. Обнаружено, что они характеризуются полосой ИКЛ при 2,75 эВ, предположительно связанной с вакансионными дефектами. Кривая ТЛ полученных керамик описывается суперпозицией двух элементарных пиков с порядком кинетики, близким ко второму. Отличие значений энергий активации ТЛ и частотных факторов в синтезированных нами керамиках от описанных в литературе может указывать на различие механизмов формирования ТЛ отклика, в частности, от-

сутствия заметной роли температурного тушения люминесценции и процессов туннелирования электронов в керамиках, синтезированных электронно-лучевым методом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0014).

Литература

- [1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro. Applied Physics Reviews 5, 011301 (2018).
- [2] В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, А.В. Ермолаев, Д.А. Мусаханов, М.Г. Голковский. Изв. Вузов. Физика, 64 (6), 95 (2021).
- [3] С.В. Никифоров, В.М. Лисицын, Д.В. Ананченко, Я.П. Касаткина, М.Г. Голковский, А.В. Ищенко. Письма в ЖТФ, 48 (11), 8 (2022).
- [4] L. Binet and D. Gourier. J. Phys. Chem Solids, 59 (8), 1241 (1998).
- [5] Y. Usui, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida. J. Lumin. 200, 81 (2018).
- [6] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn. J. Phys. D: Appl. Phys., 31, 2636 (1998).
- [7] R. Chen and S.W.S. McKeever. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. World Scientific, 1997. 559 p.
- [8] A. Mandowski, A.J.J. Bos, E. Mandowska, J. Orzechowski. Radiat. Meas., 45, 284 (2010).

LUMINESCENCE PROPERTIES OF Ga₂O₃ CERAMICS SYNTHESIZED BY ELECTRON-BEAM METHOD

*Nikiforov S.V.¹, Prytkov D.I.¹, Lisitsyn V.M.², Golkovsky M.G.³,
Denisova O.V.¹, Denisov E.I.¹, Ishchenko A.V.¹*

¹Ural Federal University, Ekaterinburg,

²Tomsk Polytechnic University, Tomsk

³Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk

For the first time, β -Ga₂O₃ ceramics were synthesized by the electron-beam method. The presence of a pulsed cathodoluminescence band at 2.75 eV was established. It is shown that the thermoluminescence curve of the obtained ceramics is described by the sum of the contributions of two elementary peaks of the second order of kinetics. The calculated values of the energy depths of traps and frequency factors indicate differences in the mechanisms of formation of the luminescence response of ceramics synthesized by the electron beam method, compared with single crystals and ceramics obtained by other methods.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Sc^{3+} В ДОДЕКАЭДРИЧЕСКОЙ И
ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ПОЗИЦИЯХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ
LuSAG НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Никова М.С., Тарала В.А., Кичук С.Н.

Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь

В работе был синтезирован ряд образцов оптической керамики на основе оксидной композиции $Lu_2O_3 - Sc_2O_3 - Al_2O_3$ с различным содержанием скандия в октаэдрической и додекаэдрической позициях решетки. Проведены исследования теплофизических характеристик полученных образцов. Показано, что теплопроводность снижается при увеличении общей концентрации скандия в составе LuSAG. Кроме этого, с ростом содержания скандия в додекаэдрической подрешетке граната теплопроводность керамики также уменьшается.

Ключевые слова: *оптическая керамика, гранат, LuSAG, LuAG, температура, теплопроводность, теплопроводность.*

Керамические материалы на основе оксидной композиции со структурой граната широко применяются в микроэлектронике, оптике и лазерной технике [1]. Гранаты обладают неограниченными возможностями гомеовалентного изоморфизма, благодаря чему становится возможным создавать различные вариации составов. Кроме этого, число возможных составов увеличивается в результате образования твердых растворов замещения. При замещении катионов в любой из трех катионных кристаллографических неэквивалентных подрешетках граната полностью или частично возникают дефекты в его структуре, которые в значительной мере могут изменять свойства материала. Таким образом, используя изоморфное замещение и контролируемое разупорядочение решеток граната, появилась возможность создавать материалы с ранее недостижимыми свойствами. Получение подобных материалов позволит расширить границы предельных возможностей технических устройств.

Так, введение катиона скандия в подрешетки граната YAG:Yb, приводит к уширению полос в спектре люминесценции, что позволяет получить лазерный материал с ультракороткой длительностью импульсов когерентного излучения в области длин волн 1030–1050 нм. Создание мощных фемтосекундных лазеров связано с рядом технологических сложностей: с одной стороны введение высокой концентрации легирующего иона (Yb^{3+} до 10 ат. %), а с другой стороны получение материала с высокими теплофизическими характеристиками. Перечисленные проблемы решаются при полном изовалентном замещении в матрице граната катионов иттрия на катионы лютеция [2, 3]. Матрица LuAG представляет особый интерес, как

материал для твердотельных лазеров с диодной накачкой, поскольку имеет наименьшую постоянную решетки из редкоземельных гранатов и результирующее кристаллическое поле. Таким образом, исследование влияния концентрации скандия при внедрении в октоэдрической и додекаэдрической подрешетки LuAG на теплофизические свойства является весьма актуальной задачей.

Недавние публикации об успехах получения из оптической керамики с высокой концентрацией скандия в додекаэдрической и октоэдрической позиция стимулируют интерес к изучению влияния концентрации скандия в кристаллической решетке на свойства керамики [4]. В связи с этим целью данного исследования является исследование зависимости теплофизических свойств керамических образцов LuSAG от концентрации скандия в додекаэдрической и тетраэдрической позициях.

Для достижения поставленной цели методом обратного гетерофазного соосаждения были получены керамические порошки. Для синтеза использовали кристаллогидраты солей $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с квалификацией 99,99 %. В качестве осадителя использовали смесь 25 % водного раствора аммиака в шестикратном избытке и 0,45 М водного раствора сульфата аммония. Осаждение вели методом распыления при давлении 0,4 бар. Для консолидации полученных керамических порошков использовали одноосное прессование и вакуумное спекание. Температура вакуумного спекания 1850 °С, время выдержки 10 часов.

В процессе вакуумного спекания было установлено, что концентрация скандия в керамическом порошке влияет на температуру спекания керамики, с увеличением содержания скандия в керамике наблюдали рост температуры вакуумного спекания [4]. Наилучшие результаты были получены для образцов состава: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – образец ЛС-04, $\text{Lu}_{2,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – образец ЛС-05, $\text{Lu}_{2,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Sc}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – образец ЛС-06, $\text{Lu}_{2,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Al}_{1,6}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – образец ЛС-07, $\text{Lu}_{2,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Sc}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – образец ЛС-08, $\text{Lu}_{2,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Sc}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – образец ЛС-09.

Область существования твердых раствором оптимальных составов приведены на рисунке 1.

Керамические образцы были подвергнуты механической обработки: шлифовки и полировки до толщины 2,0 мм. На рисунке 2 приведены снимки полученной керамики.

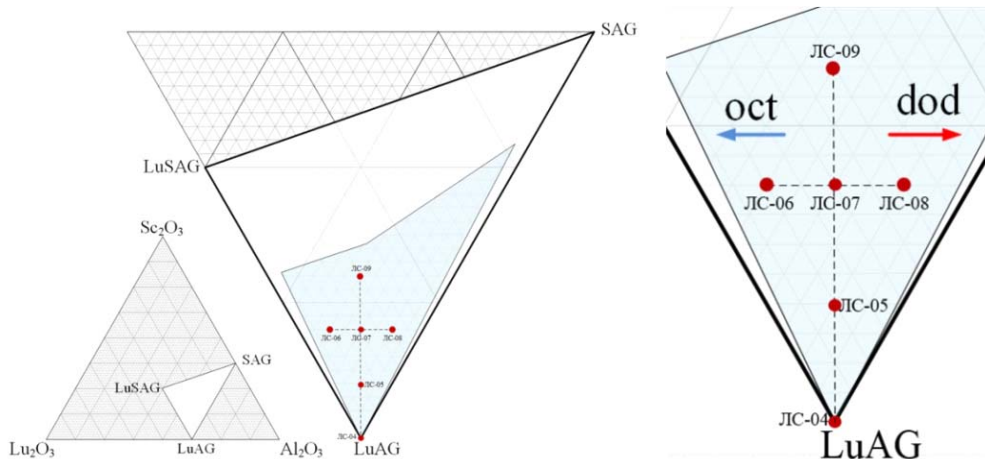


Рисунок 1 – Диаграмма состояния оксидной системы $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

ЛС-04 ЛС-05 ЛС-06 ЛС-07 ЛС-08 ЛС-09



Рисунок 2 – Керамические образцы

Измерение температуропроводности и удельной теплоемкости проводили в диапазоне температур от 25 до 300 °С методом лазерной вспышки при помощи измерителя теплофизических характеристик LFA 467 HyperFlash Netzsch. В качестве программного обеспечения использовался пакет программ NETZSCH Proteus-Thermal Analysis v. 6.1.0. Для проведения испытаний на поверхность исследуемых образцов наносилось углеродное покрытие с толщиной, обеспечивающей полное поглощение падающего излучения. Определение удельной теплоемкости осуществлялось путем проведения измерения температуропроводности относительно эталона, в качестве которого использовался образец «Pyroceram». На основании полученных экспериментальных значений температуропроводности и удельной теплоемкости были рассчитаны значения теплоемкости исследуемых материалов в области температур от 25 до 300 °С. Расчет значений теплопроводности выполнили по уравнению [2]:

$$\lambda(T) = \rho \cdot c_p(T) \cdot a(T), \quad (1)$$

где a – температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$; c_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/\text{г} \cdot \text{К}$; ρ – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

Результаты исследования температуропроводности и зависимость теплопроводности от концентрации скандия в области температур от 25 до 300 °С для образцов ЛС-04, ЛС -05, ЛС -06, ЛС -07, ЛС -08, ЛС -09 приведены на рисунке 3.

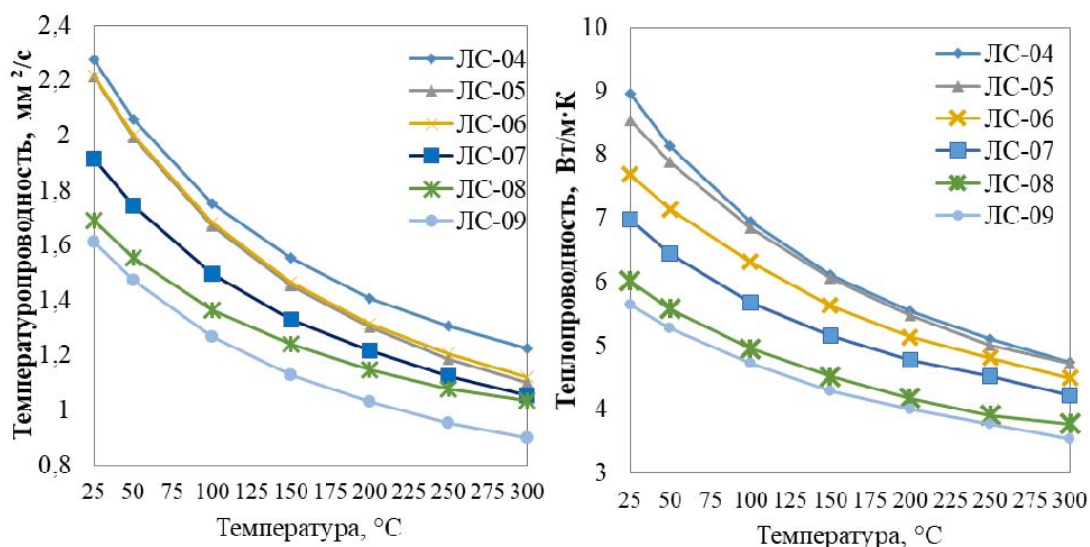


Рисунок 3– Зависимость температуропроводности и теплопроводности от температуры

Как следует из данных рисунка, для всех образцов не зависимо от состава при повышении температуры температуропроводность и теплопроводность монотонно уменьшается. Наиболее значимые изменения теплопроводности были обнаружены для образцов не содержащих скандия. В частности теплопроводность образца LC-04 с ростом температуры от 25 до 300 °C изменялась от 8,9 до 4,7 Вт/м·К, полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [1-3].

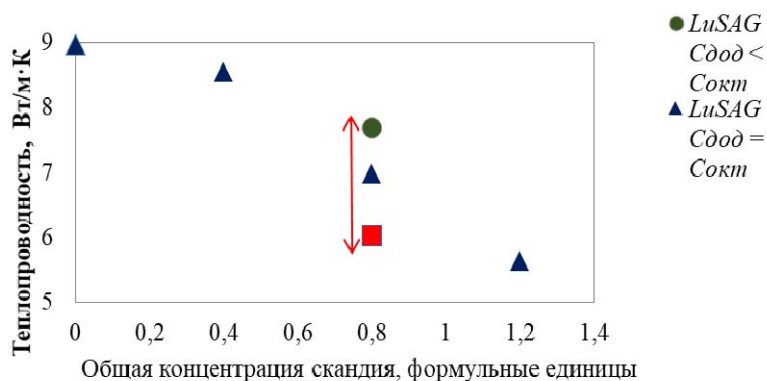


Рисунок 4 – Зависимость теплопроводности керамики состава LuSAG от концентрации скандия в додекаэдрической и октоэдрической подрешетках граната при 25 °C

С увеличением содержания скандия в составе оксидной композиции $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с 0 до 1,2 формульных единиц значения температуропроводности и теплопроводности снижаются. Для образцов LC-06, LC-07, LC-08 с различным содержанием скандия в подрешетках граната наблюдалась тенденция к снижению теплопроводности с перераспреде-

нием доли скандия в сторону увеличения его концентрации в додекаэдрической позиции.

Таким образом, установлено, что теплопроводность в LuSAG снижается при повышении концентрации скандия в оксидной композиции и при внедрении Sc^{3+} преимущественно в додекаэдрическую позицию кристаллической решетки.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ).

Литература

1. Glen A. Sack and D. W. Oliver .Thermal Conductivity of Garnets and Phonon Scattering by Rare-Earth Ions // PHYSICAL REVIEWB / JULY 1971 / NUMBER 2, Vol. 4.
2. Kolja Beil et al. Thermal and laser properties of Yb:LuAG for kW thin disk lasers // OPTICS EXPRESS. September 2010 / Vol. 18, No 20.
3. Yasuhiko Kuwano et al .Crystal growth and properties of (Lu,Y)3Al5O12 // Journal of Crystal Growth. 2004 / No 260, Vol. 7, 159–165.
- 4 Nikova M.S. et al. The scandium impact on the sintering of YSAG:Yb ceramics with high optical transmittance // J. Eur. Ceram. Soc. 2020.

INFLUENCE OF Sc^{3+} CONCENTRATION IN DODECAHEDRAL AND OCTAHEDRAL SITES OF THE LUSAG CRYSTAL LATTICE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF CERAMICS

Chikulina I.S., Vakalov D.S., Kichuk S.N., Tarala V.A.

North Caucasus Federal University, Stavropol

Optical ceramics based on the oxide composition $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ with different scandium content in octahedral and dodecahedral sites of the garnet crystal lattice was synthesized. Studies of the thermophysical characteristics of the obtained samples were carried out. It was shown that the thermal conductivity decreases with an increase in the total concentration of scandium in the LuSAG composition. In addition, with an increase in the scandium content in the dodecahedral sites, the thermal conductivity of ceramics decreased.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ОКР В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ YAG
РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ*Кичук И.В., Вакалов Д.С., Чикулина И.С., Кичук С.Н.*

Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь

В рамках работы были проведены расчеты размера кристаллитов иттрий-алюминиевого граната по формуле Шеррера и методом Ритвельда. Полученные результаты были сравнены с реальными размерами кристаллитов которые определялись по микрофотографиям СЭМ. Показано, что метод Ритвельда позволяет проводить расчет размера кристаллитов с точностью до 3 нм.

Ключевые слова: YAG, ОКР, размер кристаллитов, формула Шеррера, метод Ритвельда

Метод рентгеновской дифракции является одним из основополагающих и наиболее распространенных методов исследования в материаловедении. Это обусловлено относительной простотой его реализации на инструментальном уровне и огромным количеством информации о составе, структуре и свойствах исследуемых материалов. В частности при исследовании нанокристаллических материалов с помощью метода рентгеновской дифракции можно получить сведения о фазовом составе, типе кристаллической структуры, величине межплоскостных расстояний, параметрах элементарной ячейке, а также о величине области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжениях решетки. Когда речь идет о нанокристаллических (порошковых) материалах понятия ОКР и размер кристаллитов, как правило, отождествляются [1].

Наиболее распространенным методом определения размера ОКР является расчет по формуле Шеррера [2]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где K – коэффициент зависящий от формы частиц (для частиц сферической формы $K = 0,9$); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$ нм), нм; β – коэффициент учитывающий влияние инструментального вклада в уширение пиков ($\beta = \text{FWHM}_{\text{эксп.}} - \text{FWHM}_{\text{эт.}}$, где $\text{FWHM}_{\text{эксп.}}$ и $\text{FWHM}_{\text{эт.}}$ – полуширина рентгеновского пика исследуемого образца и эталона, соответственно), θ – угол дифракции.

Как известно [1], уширение дифракционных пиков в нанокристаллических материалах обусловлено малым размером частиц (до 100 нм) и наличием микронапряжений кристаллической решетки. Несмотря на простоту и широкое распространение формула Шеррера имеет один существен-

ный недостаток: при расчете не учитывается вклад микронапряжений в уширение дифракционных линий. Поэтому результаты расчета размера кристаллитов таким способом могут существенно отличаться от реальных размеров. В качестве альтернативного способа расчета можно выделить полнопрофильный анализ методом Ритвельда [1]. Следует отметить, что данный способ расчета реализован, практически в любом ПО, предназначенном для расшифровки и анализа дифрактограмм. По всей видимости, наиболее веским фактором, препятствующим широкому распространению данного способа, является необходимость наличия начальной структурной модели вещества, содержащей сведения о типе и параметрах кристаллической решетки, а также координаты атомов в соответствии с классификацией Вайкофа [3]. В настоящее время существует значительное количество общедоступных ресурсов, где информация необходимая для создания такой модели может быть найдена, практически для любой кристаллической структуры.

В качестве экспериментального образца для сравнения двух методов расчета ОКР был выбран нанопорошок *YAG*. Порошок был получен прокаливанием прекурсора при температуре 1150 °С. Синтез прекурсора осуществлялся путем обратного гетерофазного соосаждения из хлоридных солей металлов [4]. В качестве эталона для определения инструментального вклада в уширение дифракционных пиков был использован порошок, полученный прокаливанием того же прекурсора, но при температуре 1600 °С.

Для получения достоверных результатов было последовательно снято 5 дифрактограмм одного и того же образца в диапазоне углов 2θ от 10 до 90 ° со скоростью 2,67 °. Величины ОКР, рассчитанные по формуле Шеррера и методом Ритвельда, составили $67,6 \pm 1,2$ нм и $89,7 \pm 3,2$ нм, соответственно. Реальный размер кристаллитов оценивался по микрофотографиям (рисунок) и составил величину $91,3 \pm 6$ нм.

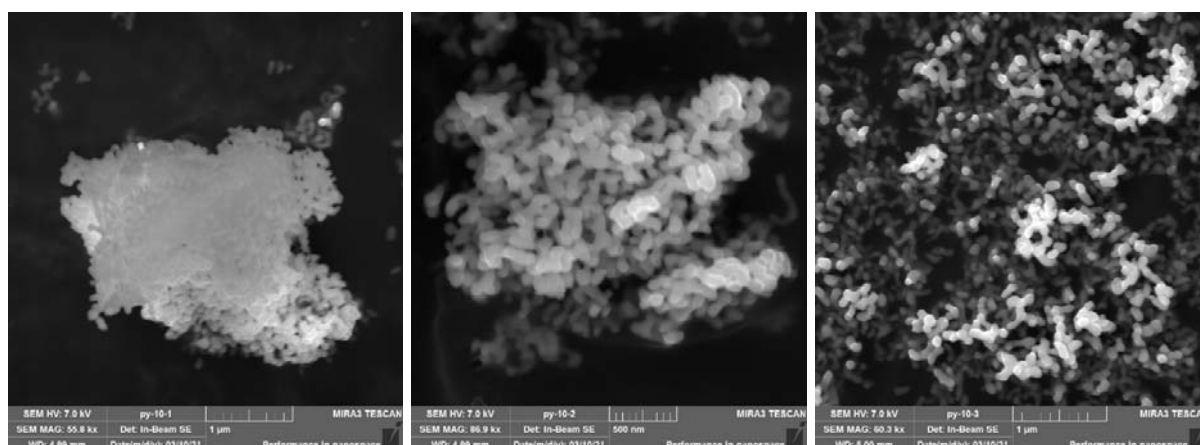


Рисунок – СЭМ микрофотографии порошка *YAG*, полученного прокаливанием прекурсора при 1150 °С

Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, значительно меньше реального размера, в то время как размер, рассчитанный методом Ритвельда, практически с ним совпадает. Таким образом, очевидно, что формулу Шеррера можно применять для грубой оценки размеров кристаллитов, а для более точного расчета лучше использовать метод Ритвельда.

Список использованных источников

1. Чижов П. Приборы и методы рентгеновской дифракции. Учебное пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев и др. – Можайск: Можайский полиграфический комбинат, 2011. – 151 с.
2. Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, 1918, pp 98–100.
3. R.W.C. Wyckoff. Crystal structures V. 1 and 2 / NY, 1963, 1964.
4. A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, V.A. Tarala, E.A. Evtushenko, M.S. Shama, L.V. Tarala, F.F. Malyavin, D.S. Vakalov, V.A. Lapin, D.S. Kuleshov, Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine, Ceram. Int. 45 (2019) 1273–1282.

DETERMINATION OF THE OCD SIZE IN NANOCRYSTALLINE YAG BY VARIOUS X-RAY DIFFRACTION METHODS

Kichuk I.V., Vakalov D.S., Chikulina I.S., Kichuk S.N.

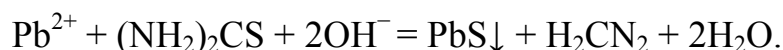
North Caucasus Federal University, Stavropol

As part of the work, the size of yttrium-aluminum garnet crystals was calculated using the Scherrer formula and the Rietveld method. The results were compared with the actual sizes of the crystallites, which were determined by SEM micrographs. It has been shown that the Rietveld method makes it possible to calculate the size of crystallites with an accuracy to 3 nm.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ
ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbSБельцева А.В.¹, Макарук К.С.², Мирошникова И.Н.², Маскаева Л.Н.^{1,3}¹Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва³Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Химическим осаждением на стеклянных подложках получены пленки PbS(Ox) при варьировании концентрации окислителя Ox и PbS(Ox, Red) при использовании комбинации окислителя Ox и восстановителя Red, их толщина составила 240-300 нм. Пленки PbS(Ox) являются поликристаллическими полупроводниками с n-типом проводимости. Введение в реакционную смесь восстановителя приводит к потере огранки, уменьшению зерен и инверсии типа проводимости с "n" на "p". С использованием фрактального формализма показано, что образование пленок PbS(Ox) ($D_t=2.21-2.25$) и PbS(Ox, Red) ($D_c=2.30-2.35$) описывается моделью ассоциации по типу кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

Сульфид свинца PbS – один из наиболее востребованных узкозонных полупроводников, в частности, для создания высокоэффективных устройств преобразования энергии и регистрации излучения в ближнем (до 3.0 мкм) ИК диапазоне спектра [1]. Для получения тонкопленочного PbS традиционно используют как физические, так и химические методы. Особую привлекательность имеет химическое осаждение, отличающееся простотой технологического оформления, возможностью нанесения пленок на поверхности любой формы, высокой производительностью и экономичностью [2]. Пленки PbS химическим осаждением из водных растворов можно синтезировать по реакции



Перспективным приемом, позволяющим получить химическим осаждением фоточувствительные пленки сульфида свинца с управляемыми характеристиками, является дополнительное введение в реакционную смесь окислителей (H_2O_2 , Na_2SO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) либо восстановителей ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), изменяющих тип проводимости с "n" на "p". Однако исследователями не уделяется должного внимания изучению топографии поверхности, играющей определяющую роль в прогнозировании фоточувствительных свойств полупроводниковых пленок. Поиск количественных критериев для описания взаимосвязи процесса формирования пленок PbS и функциональных свойств является актуальной задачей. Поэтому в настоящей работе проведено исследование топологии пленок PbS,

осажденных из аммиачно-цитратной реакционной смеси [2] в присутствии окислителя Ox PbS(Ox) и комбинации окислителя Ox с восстановителем Red PbS(Ox, Red). Эволюцию морфологии этих пленок толщиной от 240 до 300 нм демонстрируют их микроизображения с гистограммами, приведенные на рис. 1.

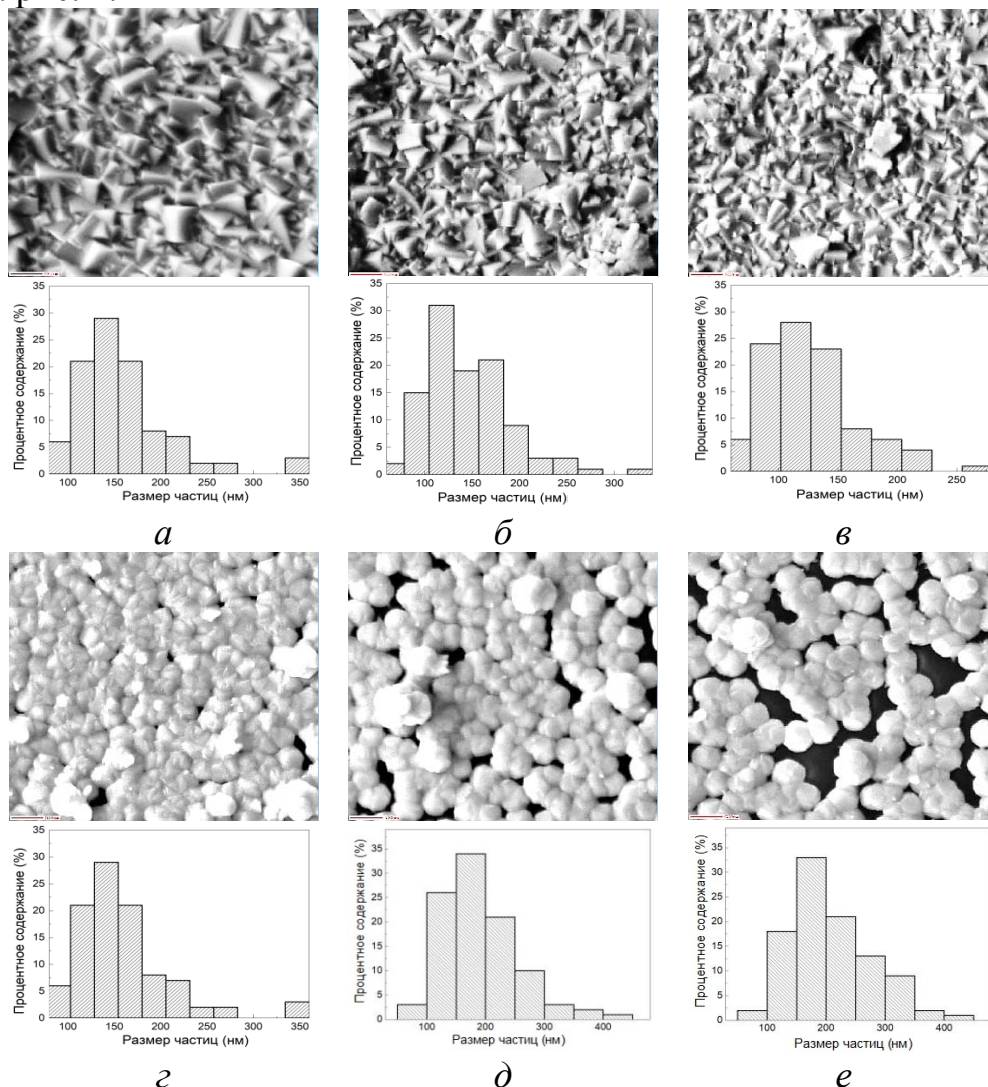


Рис. 1. Микроизображения и гистограммы распределения зерен по размерам в пленках PbS(Ox) (верхние) и PbS(Ox, Red) (нижние), осажденных из растворов, содержащих окислитель Ox, отн.ед.: 0,1 (а, г), 0,2 (б, д), 1,0 (в, е). Концентрация восстановителя Red составила 30 отн.ед.

С повышением концентрации окислителя от 0,1 до 1,0 отн.ед. в реакторе форма кристаллитов в пленках PbS(Ox) не изменяется, однако увеличивается от 6 до 31 % доля наночастиц. Введение восстановителя в реактор приводит к исчезновению огранки кристаллитов, а формирование пленок PbS(Ox, Red) происходит из шарообразных зерен, доля наночастиц в которых снижается с 7 до 2 %. Визуально наблюдаемое на микроизображениях пленок PbS(Ox, Red) отсутствие сплошности покрытия подложки говорит лишь об уменьшении ее толщины на этих участках.

Электронная микроскопия позволила оценить лишь латеральные (в плоскости) размеры и форму зерен в пленках PbS(Ox) и PbS(Ox, Red), поэтому для анализа микрорельефа их поверхности необходима количественная оценка феноменологических параметров (средних значений арифметической шероховатости R_a , квадратичной шероховатости R_q , максимальной высоты профиля, R_z и коэффициента асимметрии R_{sk}). Для этой цели применен метод атомно-силовой микроскопии с использованием зондового микроскопа Ntegra Prima в полуконтактном режиме. На участках сканирования типичных АСМ-изображений пленок PbS(Ox) и PbS(Ox, Red) размерами 2.5×2.5 мкм наблюдаются существенные отличия топологии их поверхности (рис.2).

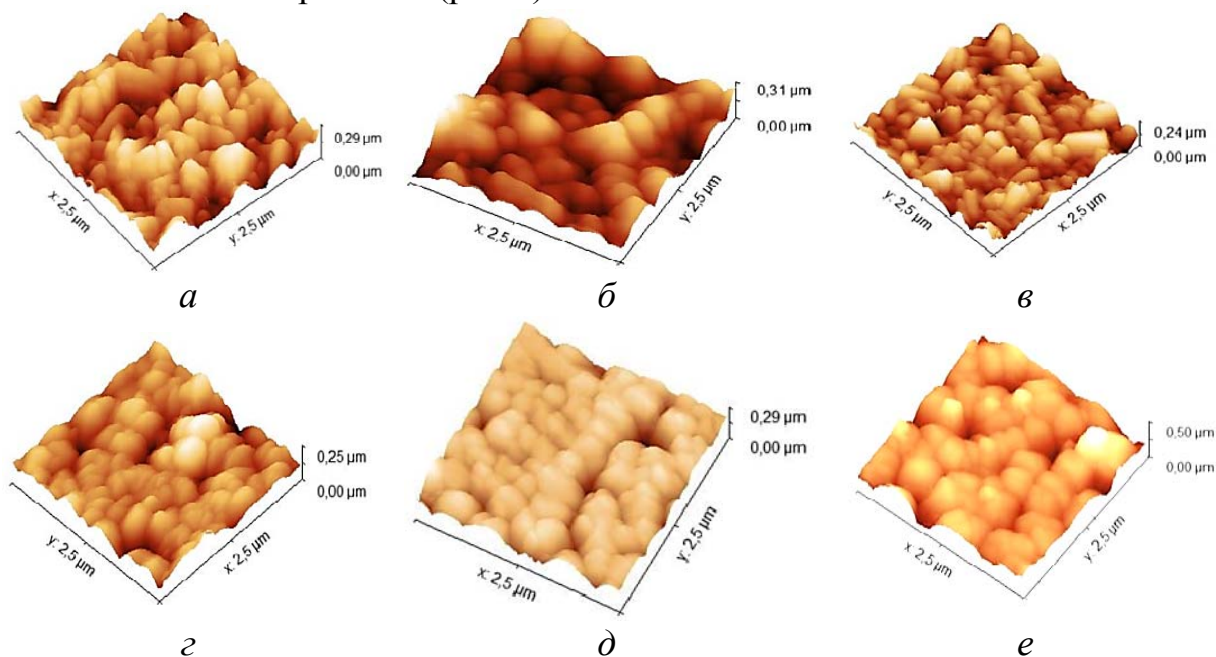


Рисунок 2. Трехмерные АСМ изображения пленок PbS(Ox), осажденных из растворов, содержащих окислитель Ox, отн. ед.: 0,1 (а), 0,2 (б), 1,0 (в), а при дополнительном введении восстановителя Red (30 отн. ед.) пленок PbS(Ox, Red), зарегистрированные в областях сканирования типичных участков размером $2,5 \times 2,5$ мкм

Результаты обработки АСМ-изображений с помощью программного продукта Gwyddion 2.31, заключающейся в оценке статистических амплитудных параметров поверхности пленок PbS(Ox) и PbS(Ox, Red) приведены в табл. Среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q и максимальная высота профиля R_z у пленок PbS(Ox) с повышением концентрации окислителя в реакторе уменьшаются в 2.5-2.3 раза, а у PbS(Ox, Red) наоборот растут. Стоит отметить, что по абсолютной величине пленки PbS(Ox, Red) имеют меньшую шероховатость. Положительные значения коэффициента асимметрии R_{sk} (0,14–0,71) обсуждаемых пленок говорят о наличии более вытянутой правосторонней асимметрии максимальной ординаты зерен. Однако мера скошенности поверхности кристаллитов R_{sk}

пленок PbS(Ox) в 3 раза превышает асимметрию зерен по сравнению с пленками PbS(Ox,Red), свидетельствуя о равномерном распределении глобул по поверхности подложки и образовании более однородной структуры во втором случае. Пленки PbS(Ox) во всем интервале концентраций окислителя сохраняли *n*-тип проводимости при отсутствии фоточувствительных свойств, а введение комбинации легирующих добавок в реактор способствовало инверсии типа проводимости с *n* на *p* и повышению фотоответа пленок PbS(Ox,Red).

Таблица. Параметры микрорельефа типичных участков поверхности АСМ изображений пленок PbS(Ox) и PbS(Ox, Red) размером 2,5×2,5 мкм

Параметр микрорельефа	Концентрация окислителя, отн.ед.					
	пленки PbS(Ox)			пленки PbS(Ox, Red)		
	0,1	0,2	1,0	0,1	0,2	1,0
Средняя арифметическая шероховатость, R_a , нм	83,8	57,37	33,42	26,04	50,67	61,61
Средняя квадратичная шероховатость, R_q , нм	105,9	73,81	41,86	34,03	66,31	78,61
Максимальная высота профиля, R_z , нм	656	454	280	252	538	669
Коэффициент асимметрии, R_{sk}	0,44	0,71	0,52	0,46	0,23	0,14
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, D_c	2,30	2,31	2,36	2,30	2,33	2,35
Фрактальная размерность по методу триангуляции, D_t	2,21	2,23	2,25	2,20	2,25	2,22

Для определения фрактальной размерности поверхности D , характеризующей меру заполнения пространства зернами, проведена компьютерная обработка АСМ изображений обсуждаемых пленок с использованием программы Gwyddion-2.55. Для решения этой задачи использованы метод подсчет кубов D_c и метод триангуляции D_t , основанные на описании формы трехмерного профиля поверхности с помощью геометрических «констант». Форма зерен пленок PbS(Ox) напоминает треугольные призмы, а PbS(Ox, Red) – кубы, надо полагать, что более точными значениями фрактальной размерности соответственно являются $D_t = 2.21-2.25$ и $D_c = 2.30-2.35$. Значение D применительно к механизму формирования исследуемых пленок является результатом процесса, протекающего по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1 [3]. Несмотря на близкие значения фрактальной размерности, топология пленок PbS(Ox) и PbS(Ox, Red) значительно отличается, так как D не может полностью охарактеризовать фрактальную структуру. Зародышеобразование и рост этих

пленок можно представить следующим образом. Первичные кластеры, сформированные из частиц в объеме реактора, закрепляются на поверхности подложки с укрупнением за счет присоединения новых частиц из раствора, роль которых выполняют ионы свинца и серы, промежуточные реакционные комплексы свинца с тиомочевинной. Таким образом, формируется сплошной слой, на котором возможно зарождение новых зерен за счет осаждения или адсорбции микрочастиц из раствора.

Литература

1. P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle. Highly photoresponsive visible light photodetector using nanoPbS thin film on paper. *Optik*. 2021. V.226.№1.P.165933.
2. В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
3. Е. Федер. Фракталы: Пер. с англ.-М.: Мир, 1991. 254 с.

PHENOMENOLOGICAL SURFACE PARAMETERS OF CHEMICALLY DEPOSITED PBS FILMS

Beltseva A.V.¹, Makaruk K.S.², Miroshnikova I.N.², Maskaeva L. N.^{1,3}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Yekaterinburg

²National Research University MPEI, Moscow

³Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry, Yekaterinburg

PbS(Ox) films were obtained by chemical deposition on glass substrates by varying the concentration of the oxidizing agent Ox and PbS(Ox, Red) using a combination of the oxidizing agent and reducing agent Red; their thickness was 240–300 nm. PbS(Ox) films are polycrystalline semiconductors with n-type conductivity. The introduction of a reducing agent into the reaction mixture leads to a loss of faceting, a reduction in grain size, and an inversion of the conductivity type from n to p. Using the fractal formalism, it was shown that the formation of PbS(Ox) ($D=2.21-2.25$) and PbS(Ox, Red) ($D=2.30-2.35$) films is described by the cluster–particle association model (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

ВЗАИМОСВЯЗЬ И ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Мустафаева Д.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Улучшение эффективности преобразования осуществляется на основе совершенствования и разработки новых термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности, зависящий от основных электрофизических свойств материала – электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности, которые зависят от концентрации носителей заряда. Добротность термоэлектрического материала имеет максимум при определенной концентрации носителей заряда.

При создании различных преобразователей необходимо осуществить выбор и совершенствовать традиционные материалы или разработать новые с улучшенными термоэлектрическими параметрами, с целью повышения эффективности преобразования [1-4].

На основе эффектов Зеебека, Пельтье, Томпсона развиты методы термоэлектрического преобразования энергии. Для улучшения эффективности преобразования ведется поиск новых термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности Z , который зависит от σ – электропроводности, S – коэффициента Зеебека, k – теплопроводности. Одним из важных параметров для термоэлектрического материала является электропроводность, которая зависит от e – заряда электрона, n – концентрации носителей заряда, μ – подвижности.

В полупроводниках концентрация и подвижность зависят от температуры. Величина подвижности в полупроводниках определяется характером рассеяния на дефектах кристаллической решетки, которые могут быть вызваны наличием примесей, тепловыми колебаниями кристаллической решетки. В области низких температур, когда рассеяние на ионизированных примесях играет основную роль, а тепловыми колебаниями решетки можно пренебречь, подвижность носителей заряда в полупроводнике пропорциональна $\sim T^{3/2}$. При повышении температуры средняя скорость теплового движения носителей заряда возрастает. При этом вероятностью рассеяния на ионизированных примесях можно пренебречь. Вместе с этим колебания атомов кристаллической решетки увеличиваются. При увеличении рассеяния на фонах длина свободного пробега носителей заряда уменьшается. Эта зависимость для полупроводников имеет вид $\sim T^{-3/2}$.

С повышением температуры, когда вся примесь ионизировалась, а вероятность тепловой генерации носителей заряда за счет собственных атомов еще мала, концентрация не зависит от температуры в широком

диапазоне температур. С дальнейшим увеличением температуры начинают генерироваться собственные носители заряда.

В области низких и высоких температур поведение электропроводности определяется поведением концентрации носителей заряда. В области истощения примеси, когда концентрация не зависит от температуры, подвижность играет основную роль в температурной зависимости электропроводности.

ТермоЭДС определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда и зависимостью подвижности носителей заряда от энергии. Для собственных полупроводников коэффициент термоЭДС обратно пропорционален температуре $\sim 1/T$, в легированных полупроводниках пропорционален $\sim \ln(T^{3/2})$, а в вырожденных полупроводниках прямо пропорционален температуре $\sim T$.

В полупроводниках существуют два основных механизма переноса тепла: упругие колебания решетки и свободные электроны.

Фононная теплопроводность зависит от C – теплоемкости. В области высоких температур $T \gg \Theta_D$ (где Θ_D – температура Дебая) теплоемкость не зависит от температуры, а концентрация фононов растет прямо пропорционально температуре. Коэффициент теплопроводности определяется длиной свободного пробега фононов, которая обратно пропорциональна их концентрации. При $T \gg \Theta_D$ фононная теплопроводность $k_{ph} \sim 1/T$ обратно пропорциональна температуре. При понижении температуры концентрация фононов уменьшается, а длина свободного пробега фононов растет. Теплопроводность достигает максимума. При $T \ll \Theta_D$ длина свободного пробега фононов определяется размерами тела и не зависит от температуры. Вследствие этого температурная зависимость коэффициента теплопроводности определяется температурной зависимостью теплоемкости $C \sim T^3$.

Теплопроводность, как и электропроводность пропорциональна концентрации электронов и длине свободного пробега. Связь электропроводности и электронной теплопроводности описывается законом Видемана-Франца.

Рассмотренные параметры по-разному зависят от концентрации носителей заряда. Добротность термоэлектрического материала имеет максимум при определенной концентрации носителей заряда, и максимум расположен в диапазоне $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Для измерения электропроводности используется четырехконтактный метод, измерение термоЭДС проводится измерением градиента температур ΔT и напряжения ΔU , для измерения ΔT используется медь константановая термопара.

Заключение. На основе эффектов Зеебека, Пельтье, Томпсона развиты методы термоэлектрического преобразования энергии. Повышение эффективности преобразования обеспечивается применением термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности, который

зависит от электропроводности, термоЭДС, теплопроводности. В области низких и высоких температур поведение электропроводности определяется поведением концентрации носителей заряда. В области истощения примеси, когда концентрация не зависит от температуры, подвижность играет основную роль в температурной зависимости электропроводности. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности определяется температурной зависимостью теплоемкости. ТермоЭДС определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда и зависимостью подвижности носителей заряда от энергии. Добротность термоэлектрического материала имеет максимум при определенной концентрации носителей заряда.

Литература

1. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Получение, свойства и применение халькогенидов металлов // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2019. – С. 317-318.
2. Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаев М.Г. Оптимизация физических свойств материала и повышение термоэлектрической эффективности // Материалы XII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2021. – С. 375–379.
3. Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Некоторые требования к преобразователям, работающим в жестких условиях эксплуатации // Машиностроитель, 2002. – № 1. – С.35-36.
4. Мустафаева Д.Г. Некоторые требования к материалам для пленочных термоэлектрических преобразователей // Труды молодых ученых, 2003. – №4. – С.26–31.

INTERRELATION AND DEPENDENCE OF THE MAIN THERMOELECTRIC PARAMETERS OF SEMICONDUCTOR CHALCOGENIDES

Mustafaeva D.G.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The improvement of the conversion efficiency is carried out on the basis of the improvement and development of new thermoelectric materials with a high value of the quality factor, which depends on the basic electrophysical properties of the material – electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, which depend on the concentration of charge carriers. The figure of merit of thermoelectric material has a maximum at a certain concentration of charge carriers.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА АТОМНУЮ СТРУКТУРУ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Чуканова Т.С.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Проведен анализ зависимостей электропроводности кремний-углеродных пленок от концентрации модифицирующего металла. Показано, что для правильной интерпретации зависимости, наряду с учетом изменения химического состава, необходимо учитывать изменения структуры материала или структурно-химическую модификацию.

Введение. Метод химической модификации свойств некристаллических полупроводников был предложен С. Овшинским на основе следующих принципов:

1. Введение примеси в существенно большем количестве, чем при обычном легировании полупроводника, для компенсации высокой плотности собственных состояний в щели подвижности

2. Препятствие перестройки структуры материала в процессе легирования, то есть введение примеси в твердое тело.

В отличие от легирования кристаллических полупроводников, в данном методе количество вводимого материала может достигать десятков ат. %, что вызывает появление дефектов в некристаллическом материале, а в некоторых случаях появление второй фазы. Так при химической модификации кремний-углеродных пленок металлами переходной группы, например, танталом, титаном или гафнием, возникают две фазы: аморфная кремний-углеродная матрица и нанокристаллические карбиды металла. В работах [1–3] подробно исследовано влияние введения переходного металла на фазовый состав и свойства пленок. В результате было выявлено образование кристаллической фазы в виде карбида модифицирующего металла. График концентрационной зависимости электропроводности пленок, модифицированных металлом, имеет вид типичный для перколяционных систем: при малых концентрациях металла плавный рост проводимости, затем небольшой участок, характеризующийся резким ростом электропроводности на несколько порядков величины и третий – проводимость слабо зависит от концентрации металла. Однако не все участки полученных концентрационных зависимостей в исследуемых пленках количественно объясняются в рамках перколяционного механизма. Рассмотрение возможных причин этого и является целью настоящей работы.

Изготовление опытных образцов. Кремний-углеродные пленки с металлом синтезируются методом одновременного плазмохимического разложения прекурсора полифенилметилсилоксана (ПФМС) и магнетронного распыления металла [4]. Напряжение на подложкодержателе в про-

цессе синтеза составляло минус 200 В. Были изготовлены образцы с концентрацией титана от 0,2 до 16 ат. %.

Результаты исследования. Введение в кремний-углеродную пленку металла неизбежно приводит к изменению химического состава материала. При этом важно оценить возможные изменения соотношения исходных компонентов кремний-углеродной пленки. На рисунке 1 а приведены данные об отношении концентраций атомов углерода к атомам кремния в пленках с различным содержанием титана. Как видно из рисунка, указанное отношение лежит в пределах от 3,8 до 4,8, и в пределах погрешности эксперимента не зависит от концентраций титана.

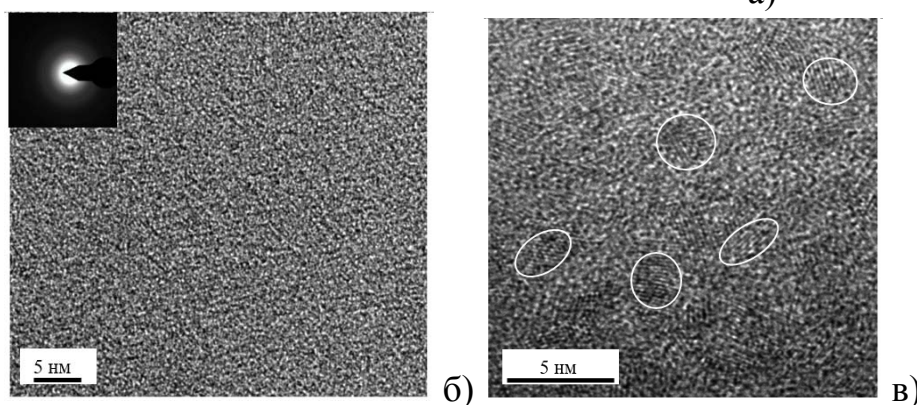
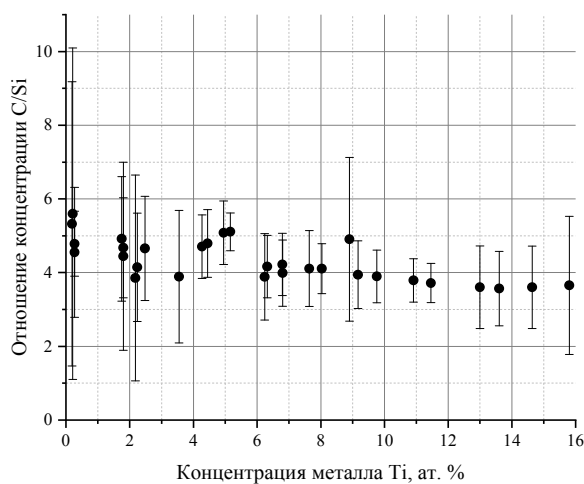


Рисунок 1 – а) Отношение концентраций атомов углерода и кремния в составе в пленке в зависимости от концентрации модифицирующего металла; б) ПЭМВР-изображение и дифракционная картина кремний-углеродной пленки на основе ПФМС с добавлением 2 ат. % титана; в) ПЭМВР-изображение кремний-углеродной пленки на основе ПФМС с добавлением 20 ат. % титана

На рисунке 1 б представлено электронно-микроскопическое изображение среза титансодержащей пленки, при малой концентрации модифицирующего металла – 2 ат. %. Как видно из рисунка признаки периодичности в расположении атомов отсутствуют, а дифрактограмма, представлен-

ная в левом верхнем углу изображения соответствует типичной картине аморфной фазы – диффузионное гало. Однако по мере увеличения концентрации титана в составе пленки (электронно-микроскопическое изображение образца с 20 ат. % титана, представлено на рисунке 1 в), уже можно четко выделить области с упорядоченным расположением атомов (отмечены белым контуром). Эти области представляют из себя нанокристаллы карбида титана. Следует отметить, что отсутствие признаков упорядоченности структуры при малых (до 2 ат. %) концентрациях титана не может быть абсолютным доказательством отсутствия нанокристаллов карбида титана в образце, поскольку их размер может быть ниже порога чувствительности дифракционных методов, и они не будут фиксироваться на электронномикроскопическом изображении как упорядоченная структура. Между тем отсутствие нанокристаллической фазы нанометрового размера следует учитывать при анализе концентрационных зависимостей свойств рассматриваемых кремний-углеродных пленок.

Теперь рассмотрим концентрационную зависимость удельной проводимости пленок на основе ПФМС модифицированных титаном представленную на рисунке 2. На этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для кремний-углеродных пленок, модифицированных танталом из работы [1]. Данные пересчитаны в относительных единицах, за единицу принято значение проводимости пленки на основе ПФМС не модифицированной металлом при комнатной температуре равное $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. По теоретической кривой приближения Бруггемана [5] (пунктирная линия на рисунке 2) до порога перколяции рост электропроводности должен составлять один порядок величины. Однако даже в случае модификации пленки танталом рост в диапазоне концентраций от 9 до 30 ат. % составляет 2 порядка величины [1], что уже больше теоретических значений. У пленки модифицированной титаном также наблюдается схожая зависимость проводимости от концентрации модифицирующего металла на участке до перколяционного скачка. Следует отметить, что концентрации металла, при которых наблюдается перколяционный скачок в случае титана и тантала существенно различаются. Это интересная особенность пленок, модифицированных карбидообразующими металлами, которая требует дальнейшего более подробного исследования.

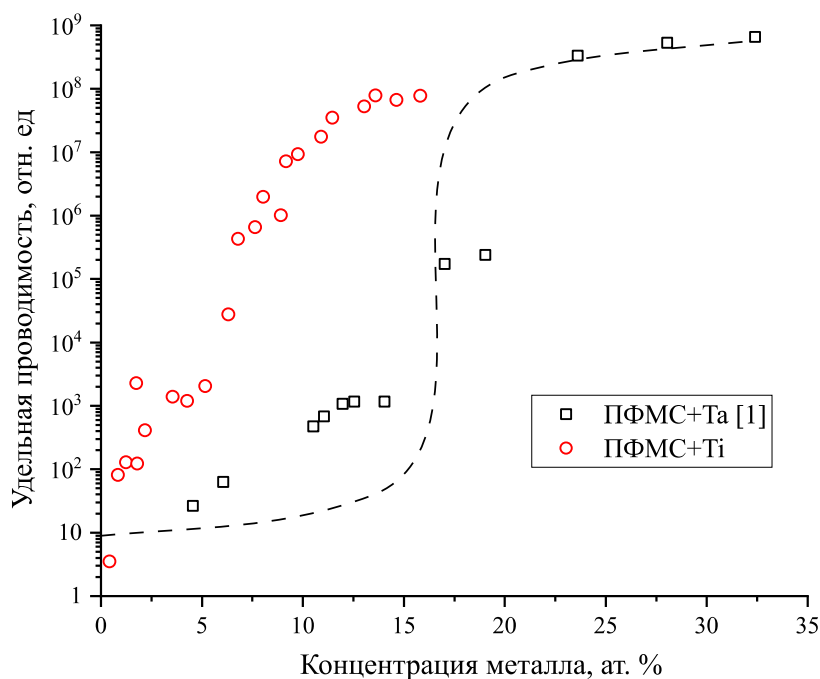


Рисунок 2 – концентрационная зависимость удельной проводимости пленок на основе ПФМС модифицированных титаном и танталом и теоретическая кривая проводимости перколяционной системы для пленок, модифицированных танталом, построенная на основе приближения Бруггемана [1]

В пленках, модифицированных титаном с концентрацией модифицирующего металла менее 5 ат. % наблюдается плавный рост электропроводности на два порядка величины. Как показали электронно-микроскопические исследования срезов пленок с концентрацией металла порядка 2 ат. % в расположении атомов не наблюдается упорядоченности, а дифрактограмма соответствует картине аморфного вещества. Соответственно рост электропроводности обусловлен не столько формированием проводящих нанокристаллов карбида металла, сколько иными причинами. Например, введение металла и образование соединения Me-C приводит к образованию дополнительных оборванных связей за счет изъятия атомов углерода из исходной кремний-углеродной матрицы, то есть растет плотность локализованных состояний и, следовательно, прыжковая проводимость. Это уже изменение структуры пленки при фиксированном химическом составе: концентрация атомов углерода, кремния, кислорода, модифицирующего металла и т.д. в пленке неизменно. Или при введении карбидообразующего металла в пленку наряду с образованием карбида металла растет количество sp^2 -гибридизированных атомов углерода с соответствующим снижением количества sp^3 -гибридизированных. Данные изменения наблюдаются независимо от того какой металл выступает модифицирующим титан или гафний, кроме того, как было показано на рисунке 1 а соотношение C/Si по мере роста концентрации металла в пленке практически не изменено.

Таким образом, можно сделать заключение, что при введении металла переходной группы в состав кремний углеродной пленки изменения физических свойств вызываются не только изменением состава, то есть химической модификацией, но и изменением их атомной структуры, что целесообразно характеризовать как структурно-химическую модификацию свойств.

Литература

1. Barinov A. D. Effect of Nanocrystalline Phase on the Electrical Conductivity of Amorphous Tantalum-Containing Silicon–Carbon Films A. D. Barinov, L.V. Kutuzov, A.I. Popov, and M.Yu. Presnyakov // *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50, No. 9, pp. 939–944.
2. Попов А.И. Управление свойствами алмазоподобных кремнийуглеродных пленок. А.И. Попов, А.Д. Баринов, В.М. Емец, Т.С. Чуканова, М.Л. Шупегин // *Физика твердого тела*, 2020, том 62, вып. 10. с. 1612–1617.
3. Попов, А.И. Влияние переходных металлов на диэлектрические свойства алмазоподобных кремний-углеродных пленок / А.И. Попов, А.Д. Баринов, В.М. Емец, Р. А. Кастро Арта, А.В. Колобов, А.А. Кононов, А.В. Овчаров, Т.С. Чуканова // *Физика твердого тела*, 2021, том 63, вып. 11. с. 1844–1851.
4. Способ получения легированных углеродсодержащих покрытий: пат. 2141006 Рос. Федерация / Б. Н. Пыпкин, М. Л. Шупегин // – 1999.
5. Снарский, А.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: от теории среднего поля до перколяции / А.А. Снарский, И.В. Безсуднов, В.А. Севрюков. – М. : ЛКИ, 2007. – 304 с. – ISBN 978-5-382-00191-3.

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION ON THE ATOMIC STRUCTURE OF SILICON-CARBON FILMS

Chukanova T.S.

National research university “MPEI”, Moscow

The dependences of the electrical conductivity of silicon-carbon films on the concentration of the modifying metal are analyzed. It is shown that for the correct interpretation of the dependence, along with taking into account changes in the chemical composition, it is necessary to take into account changes in the structure of the material or structural and chemical modification.

ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ ИНЕРТНОГО
ГАЗА НА СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА

Хамдохов З.М.¹, Маргушев З.Ч.¹, Калажоков З.Х.^{1,2}

¹Институт информатики и проблем регионального управления
КБНЦ РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
hamdohov@mail.ru

В данной работе установлено, что в процессе бомбардировки пленки интеркалированного графита ионами гелия происходит трансформация КРС-спектра с тремя характерными пиками D, G и T в спектр с двумя пиками D и G, что свидетельствует о перестройки sp^3 -кластеров в более устойчивые sp^2 -кластеры. Средний размер графитоподобных sp^2 -кластеров равен ~ 5 нм.

Исследование графитоподобного материала – интеркалированного графита (ИГ), обладающего уникальными свойствами, представляет научный и практический интерес. Процесс интеркаляции заключается во внедрении примеси между углеродными слоями графита, что приводит к его расслаиванию и формированию нового наноструктурированного материала. При этом существует значительное число веществ, которые можно применить для интеркалирования графита [1-3]. Традиционно ИГ получают путем обработки графита в окислительном растворе азотной и серной кислот [2]. Главное преимущество данного метода заключается в сокращении издержек и несложная модификация свойств при производстве ИГ.

В литературе имеются сведения о перестройке структуры интеркалированного графита в результате нагрева [4]. Однако нет достаточных данных о влиянии ионного воздействия на физические свойства ИК.

В связи с изложенным, целью работы является исследование влияния бомбардировки ионами гелия на спектр комбинационного рассеяния интеркалированного графита.

В данной работе пленки ИК на подложках из нержавеющей стали создавались следующим образом: мелкокристаллические порошки графита и примесей Fe, Ni, Y_2O_3 , Cr, которые широко применяются в качестве катализаторов для синтеза углеродных наноструктур, тщательно перемешивали и полученную смесь заливали раствором, содержащим серную и азотную кислоту в соотношении по весу 10:1 соответственно. Затем полученный осадок промывался в дистиллированной воде и наносился вручную на поверхность подложки. Подложки с нанесенным слоем толщиной ~ 100 мкм просушивались на воздухе при температуре 90 °С в течение 1 часа. В результате этого были получены композитные пленки ИГ, пропитанные ак-

тивными веществами. Образцы облучались ионами гелия с энергией 7 кэВ в течение 15 минут с помощью источника ионного травления типа «Радикал». Спектры комбинационного рассеяния (КРС) пленок были получены с помощью спектрометра N-tegraSpektra с длиной волны лазера 633 нм.

Типичный спектр КРС исходной пленки ИГ показан на рисунке (а). На спектре КРС наблюдаются линии D, G и T: пик D вблизи $\sim 11352 \text{ см}^{-1}$ возникает в образцах с большим количеством структурных дефектов; линия G в области $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ связана с колебанием атомов во взаимно противоположных направлениях в плоскости одного атомарного слоя; пик на $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$, так называемый T пик, обусловлен связями C-C sp^3 [5–7].

Высокая интенсивность линии T указывает на сильную аморфизацию пленок и преобладание в них атомов в sp^3 -состоянии гибридизации.

На рисунке (б) приведен спектр КРС образца, прошедшего обработку ионами гелия. В спектре образца наблюдается исчезновение пика T, что демонстрирует уменьшение содержания sp^3 -фракции и возрастании степени упорядочения структуры пленки.

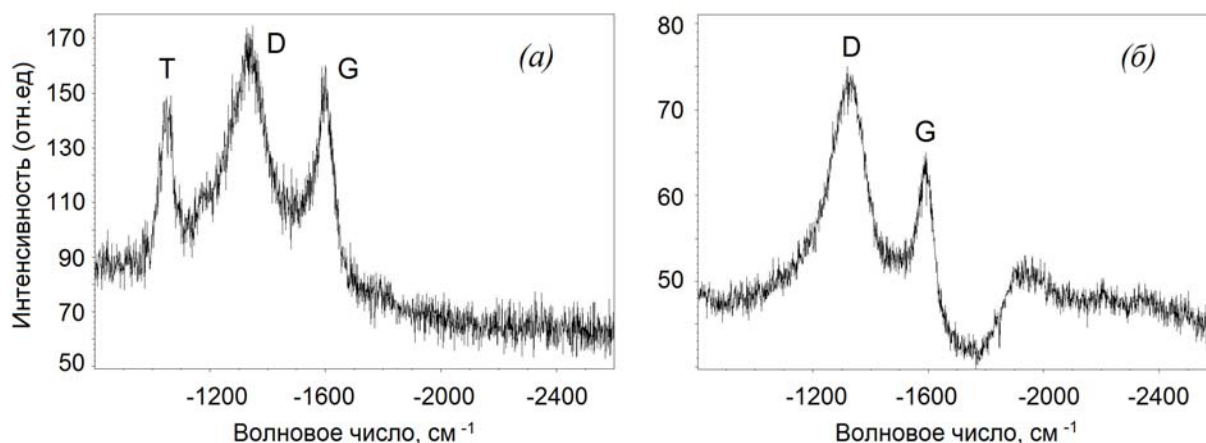


Рисунок. Спектр КРС образца: исходного (а) прошедшего обработку ионами гелия (б)

Преобразование аморфного углерода в графитоподобный можно объяснить тем, что в процессе бомбардировки подвижность атомов углерода sp^3 -кластеров увеличивается и они перестраиваются в более устойчивые sp^2 -связанные графитовые слои [7].

Анализ спектра КРС после облучения по методике, предложенной в работе [8], позволил оценить средний размер углеродного кластера, который равен примерно 5 нм.

Таким образом, установлено, что в процессе бомбардировки пленки ИГ ионами гелия происходит трансформация КРС-спектра исходного образца, свидетельствующая о перестройке sp^3 -кластеров в более устойчивые sp^2 -кластеры.

Литература

1. Н.Е. Сорокина, И.В. Никольская, С.Г. Ионов, В.В. Авдеев. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук, серия хим, № 8. 2005. Т. 54, № 8, с. 1699-1716.
2. И.Г. Черныш, И.Д. Буряя. Исследование процесса окисления графита раствором бихромата калия в серной кислоте //Химия твердого топлива, 1990, №1. С. 125-127.
3. Е.П. Шешин, С.В. Лобанов, И.А. Федоров. Термо- и автоэмиссионные свойства наноструктурированных катодов, изготовленных на основе интеркалированного пирографита // Труды МФТИ. 2017. Т. 9. № 4. С. 39-42.
4. А.Т. Дидейкин, В.В. Соколов, Д.А. Саксеев, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита // ЖТФ. 2010. Т. 80, вып. 9. С. 146-149.
5. Н.Ю. Станкевич, В.Г. Станкевич, Б.Н. Колбасов, А.М. Лебедев, Л.П. Суханов, К.А. Меньшиков. Спектроскопические методы исследования продуктов исследования продуктов эрозии первой стенки Токамака (обзор) // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2022, т. 45, вып. 4. С. 1-29.
6. A.C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon // Phys. Rev. B, vol. 61, № 20, 2000, P. 14095-14107.
7. Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid state communications 143. (2007). P. 47-57.
8. Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. С. 187.

INFLUENCE OF BOMBARDING BY IONS OF AN INRETE GAS ON THE RAM SCATTERING SPECTRUM OF INTERCALATED GRAPHITE

Z.M. Khamdokhov¹, Z.Ch. Margushev¹, Z.Kh. Kalazhokov^{1,2}

¹Institute of Computer Science and Problems of Regional Management of KBSC of the Russian Academy of Science, Nalchik

²Kabardino-Balkarrian State University, Nalchik

hamdohov@mail.ru

In this work, it has been established that during the bombardment of an intercalated graphite film with helium ions, the Raman spectrum with three characteristic D, G and T peaks is transformed into a spectrum with two D, G peaks, which indicates the rearrangement of sp^3 clusters into more stable sp^2 - clusters. The average size of graphite-like sp^2 clusters is ~ 5 nm.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ

СВОЙСТВА $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$ *Рагимов С.С.^{1,2}, Гашимова Н.Н.³*¹Институт Физических Проблем

Бакинского Государственного Университета, Баку

²Институт Физики Министерства Науки и Образования Азербайджана, Баку³Азербайджанский Государственный Университет

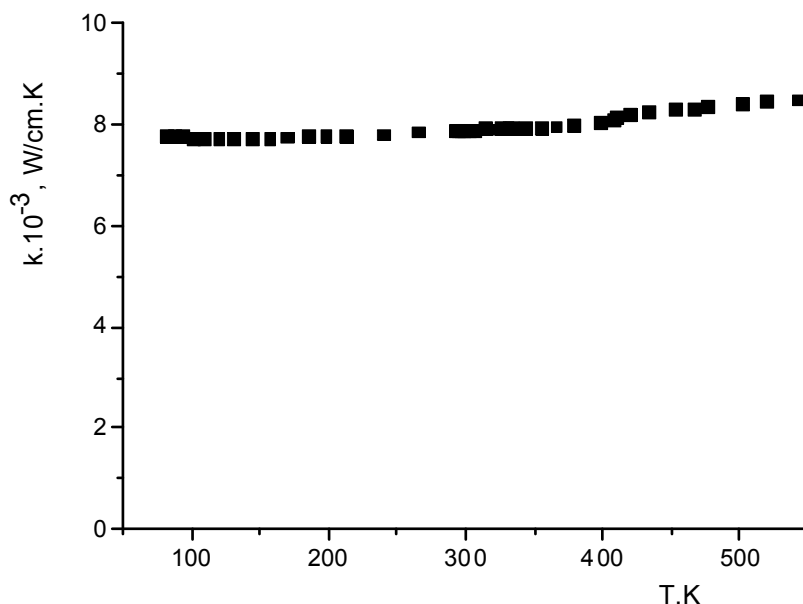
Нефти и Промышленности, Баку

Проведено исследования температурной зависимости теплопроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$ в температурном интервале 80–550 К. Показано, что переход с ростом температуры к упорядоченному и энергетически более выгодному расположению $\text{Ag}^+ - \text{Sb}^{3+}$ теплопроводность увеличивается. На основе спектральных эллипсометрических исследований определена ширина запрещенной зоны $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$.

В данной работе приводятся результаты исследования теплопроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$ в температурном интервале 80–550 К, а также его оптические свойства.

На приведенной ниже рисунке представлена температурная зависимость теплопроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$. Как видно, значение теплопроводности очень мала и наблюдается слабый рост от температуры. Такая же картина раньше была обнаружена на температурной зависимости теплопроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0,7}(\text{PbTe})_{0,3}$ [1]. По значению теплопроводности эти составы близки к AgSbTe_2 [2,3]. В этом случае высокая степень ангармонизма связей Sb-Te, приводит к сильным фонон-фононным взаимодействиям. Оптические моды в AgSbTe_2 имеют низкие частоты и перекрываются акустическими модами [1]. По этой причине низкочастотные оптические и высокочастотные акустические моды могут сильно взаимодействовать. Слабая температурная зависимость теплопроводности может быть связана с малой величиной длины свободного пробега коротковолновых акустических фононов по сравнению с размерами элементарной ячейки. Этот факт свидетельствует об отклонении от чисто фононного механизма переноса тепла. С ростом температуры имеет место нарушения корреляции в движении атомов и групп атомов, занимающих эквивалентные положения в решетке. Это происходит в большинстве случаев из-за больших размеров элементарной ячейки, сложности кристаллической решетки и ангармоничности колебаний. При этом нарушается волновой механизм распространения колебаний в кристалле. В результате этого температурный ход решеточной теплопроводности и ее величина при высоких температурах имеет характер, свойственный аморфным телам. Значение теплопроводности из-за нарушения дальнего порядка, а следовательно уменьшени-

ем длины свободного пробега фононов уменьшается. Известно, что в аморфных телах при относительно высоких температурах длина свободного пробега фононов ограничивается структурными неоднородностями, крайне мала и не зависит от температуры. Поэтому при высоких температурах теплопроводность аморфных тел практически не зависит от температуры и мала по абсолютной величине.



Выше было отмечено, что на температурной зависимости теплопроводности наблюдается слабый рост.

Проведенный анализ показывает, что малое значение и температурный рост теплопроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0.8}(\text{PbTe})_{0.2}$ можно объяснить следующим образом. Известно, что AgSbTe_2 кристаллизуется в кубической фазе со структурой NaCl , где ионы Ag и Sb случайным образом распределены между плотно упакованными слоями ионов теллура. Эффективное рассеяние фононов на сильно разупорядоченной решетке Ag/Sb приводит к понижению значения решеточной теплопроводности. Следовательно, атомные смещения и деформации составляют основной источник фононного рассеяния, и приводит к снижению значения теплопроводности. Случайные распределения приводит к тому, что ионы $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ и $\text{Sb}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$ могут располагаться рядом друг с другом в энергетически невыгодных позициях. Следовательно, в объеме имеются области с упорядоченными и неупорядоченными областями атомов Ag и Sb .

Известно, что халькогениды серебра обладают высокой ионной проводимостью [4]. При повышении температуры ионы серебра перемещаются со своих позиций, тем самым усиливая перестановку кристаллической решетки. В результате кристалл подвергается переход к упорядоченному и энергетически более выгодному расположению $\text{Ag}^+ - \text{Sb}^{3+}$. Вследствие этого значение теплопроводности с температурой растет.

Учитывая тот факт, что ширина запрещенной зоны для термоэлектрических материалов имеет существенное значение, проведено также исследование некоторых оптических свойств. Для определения ширины запрещенной зоны области энергий фотонов 0,07–6,5 эВ. Для описания полученных спектров применены различные теоретические модели [5]. Показано, что на оптические свойства, форму края поглощения и структуру запрещенной зоны существенное влияние оказывает пространственная структурная разупорядоченность кристаллов $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$. На основе анализа полученных спектров и с применением различных методов предворительно определена величина ширины запрещенной зоны $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$, $E_g=0,19$ эВ.

Литература

1. S. S. Ragimov, M. A. Musayev, N. N. Hashimova, *Low Temperature Physics/ Fizika Nizkikh Temperatur*, **48**, 892 (2022), doi: 10.1063/10.0014020.
2. S. S. Ragimov, A. E. Babayeva, and A. I. Aliyeva, *Low Temperature Physics* **44**, 1195 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5062157>.
3. H. Wang, J.F. Li, M. Zou, and T. Sui, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202106, (2008) <https://doi.org/10.1063/1.3029774>.
4. O.L. Kheifets, L.Y. Kobelev, N.V. Melnikova, L.L. Nugaeva, *Tech. Phys.* **52**, 86 (2007). <https://doi.org/10.1134/S106378420701015X>.
5. S. S. Ragimov, V.E. Bagiev, A. I. Aliyeva, A.A. Saddinova, *Semiconductors*, **55**, 928 (2021), <https://doi.org/10.1134/S106378262104014X>.

THERMAL CONDUCTIVITY AND OPTICAL PROPERTIES OF $(\text{AGSBTE}_2)_{0,8}(\text{PBTE})_{0,2}$ *S.S.Ragimov^{1,2}, N.N.Hashimova³*

¹Institute for Physical Problems, Baku State University, Baku

²Institute of Physics of Azerbaijan Ministry of Science and Education, Baku

³Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku

The temperature dependence of the thermal conductivity of $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$ has been studied in the temperature range 80-550K. It is shown that the transition to an ordered and energetically more favorable arrangement of $\text{Ag}^+ - \text{Sb}^{3+}$ with increasing temperature leads to an increase in thermal conductivity. Based on spectral ellipsometric studies, the band gap of $(\text{AgSbTe}_2)_{0,8}(\text{PbTe})_{0,2}$ was determined.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ И ТИП УРОВНЕЙ
ПРИЛИПАНИЯ В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ
ГЕРМАНАТА $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ И СИЛИКАТА $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ВИСМУТА
Багиев В.Э.^а, Рустамов Ф.А., Дарвишов Н.Г., Мамедов М.З.

Бакинский Государственный Университет,
НИИ Физических Проблем, Баку
^аv_bagiev@mail.ru

В данной работе методом термостимулированных токов (ТСТ) исследованы уровни прилипания в монокристаллах германата ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) и силиката $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ висмута. С помощью аналитических формул, для различных типов уровней прилипания произведены расчеты и подгонки к экспериментальным кривым. Определены микроскопические параметры уровней прилипания: глубина залегания, концентрация и сечение захвата для электронов.

Фоторефрактивные кристаллы типа силленита $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$, где $\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$, являются эффективными материалами для голографической записи и хранения информации [1, 2]. В процессе записи и хранения информации в данных кристаллах существенную роль играют примесные центры в их запрещенной зоне. В данной работе нами проведено исследование уровней прилипания методом термостимулированной проводимости (ТСТ) в кристаллах германата ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) и силиката ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) висмута. Исследование проводилось в системе $\text{Me}-\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}-\text{Me}$ ($\text{Me}=\text{Ag}, \text{Al}$). Электроды наносились в сэндвич конфигурации. Толщина образцов 0,1–1 мм, приложенное внешнее напряжение 100–400 В, область температур 90–400 К. Предварительно охлажденные образцы подвергались освещению из области 1–3 эВ, охватывающей собственную и примесную фоточувствительность.

Полученные таким образом кривые ТСТ представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, в монокристаллах германата и силиката висмута, в области температур 90–350 К имеет место сложный спектр с шестью максимумами. Ранее, при анализе кривых ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, для определения параметров уровней прилипания применялись методики учитывающие форму и местоположение максимумов [3, 5]. Однако, наличие множества близкорасположенных пиков ТСТ, приводящих к искажению их формы и местоположения, отражаются на результатах при определении типа, и соответственно параметров уровней прилипания. В данной работе, для анализа пиков ТСТ, проведены расчеты температурных зависимостей токов ТСТ с применением аналитических формул для различных типов уровней прилипания и произведена подгонка к экспериментальным кривым с вариацией трех независимых подгоночных параметров.

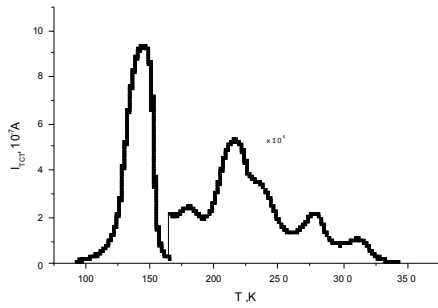


Рис. 1. Кривая ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Внешнее напряжение 100 В, скорость нагрева $b=0,46$ К/с

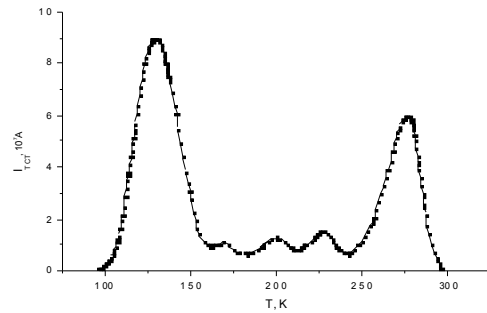


Рис. 2. Кривая ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Внешнее напряжение 360 В, скорость нагрева $b=0,45$ К/с

В пределах модели полупроводника с одним уровнем прилипания (глубиной залегания в зоне проводимости: E_t и концентрацией M) и одним центром рекомбинации (с временем жизни электронов в зоне проводимости относительно рекомбинации: $\tau_{\text{рек}}$) для нахождения температурных зависимостей термостимулированных токов (ТСТ) решают следующую систему дифференциальных кинетических уравнений, для переходов между локальными уровнями и зоной проводимости [4, 5]:

$$\frac{dm}{dt} = -\gamma m N_c e^{\frac{E_t}{kT}} + \gamma(M - m)n, \quad \frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + \gamma m N_c e^{\frac{E_t}{kT}} - \gamma(M - m)n \quad (1)$$

Здесь: n – концентрация электронов в зоне проводимости, m – концентрация электронов на уровнях прилипания, m_0 – их начальное заполнение. $\gamma = S_t \mathcal{G}_e$, S_t – сечение захвата уровней прилипания для электронов. Предполагается, что τ , S_t не зависят от температуры. Если образец нагревается со скоростью b , то температура образца в момент времени t равна: $T = T_0 + bt$.

При этом (1), обычно, решается в трех предельных случаях: “медленных” (β -типа) уровней прилипания, когда: $\gamma(M - m)n \ll \frac{n}{\tau}$ – вероятность захвата электронов уровнями прилипания меньше чем уровнями рекомбинации, бимолекулярного механизма рекомбинации: $\gamma(M - m)n \sim \frac{n}{\tau}$, когда прилипание и рекомбинация электронов равновероятны и “быстрых” (α -типа) уровней прилипания: $\gamma(M - m)n \gg \frac{n}{\tau}$, когда вероятность прилипания больше чем рекомбинации [5, 6]. Для получения удобных формул описывающих кривые термостимулированной проводимости, интегралы полученные решением (1) были вычислены разложением в ряд под интегральной дробью и по членным интегрированием этого ряда [5]. Проинтегрировав и сгруппировав члены в выражениях мы получили формулы ТСТ с

три подгоночными параметрами для трех предельных случаев. Для уровней β -типа:

$$I_{TCT} = A_{(\beta)} \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - C_{(\beta)} T \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) \left[\frac{kT}{E_t} - 2 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^2 + 6 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^3 - 24 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^4 \right] \right\}, (2)$$

где: подгоночные параметры $A_{(\beta)}$, $C_{(\beta)}$, и E_t , $A_{(\beta)} = \left(\frac{s}{d} U \right) e \mu \frac{m_0^2}{M} \tau \gamma N_c$, $C_{(\beta)} = \frac{\gamma}{b} N_c$, S – площадь электрода, d – расстояние между электродами, U – напряжение на образце.

Для бимолекулярного случая:

$$I_{TCT} = \frac{A_{(\text{бимол})} \exp \left(\frac{E_t}{kT} \right)}{\left\{ 1 + C_{(\text{бимол})} T \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) \left[\frac{kT}{E_t} - 2 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^2 + 6 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^3 - 24 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^4 \right] \right\}} (3)$$

Здесь: $A_{(\text{бимол})} = \left(\frac{s}{d} U \right) e \mu \frac{m_0^2}{M} \tau \gamma N_c$, $C_{(\text{бимол})} = \frac{m_0 \gamma}{M b} N_c$.

Для уровня α -типа:

$$I_{TCT} = A_{(\alpha)} \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - C_{(\alpha)} \left(\frac{T}{E_t} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) \left[\frac{kT}{E_t} - 2 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^2 + 6 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^3 - 24 \left(\frac{kT}{E_t} \right)^4 \right] \right\} (4)$$

где $A_{(\alpha)} = \left(\frac{s}{d} U \right) e \mu \frac{m_0}{M} N_c$, $C = \frac{N_c}{M b}$. Для расчета и подгонки к эксперименту, нами были использованы максимумы при $T_{\text{макс.1}}=135$ К, $T_{\text{макс.2}}=285$ К из спектров ТСТ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, а для образцов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ – низкотемпературный максимум при 140 К. Для каждого максимума были применены все три формулы, соответствующие различным типам уровней прилипания. Варьируя параметры A , E_t и C в формуле, описывающей соответствующую модель, была проведена подгонка рассчитанных кривых к эксперименту.

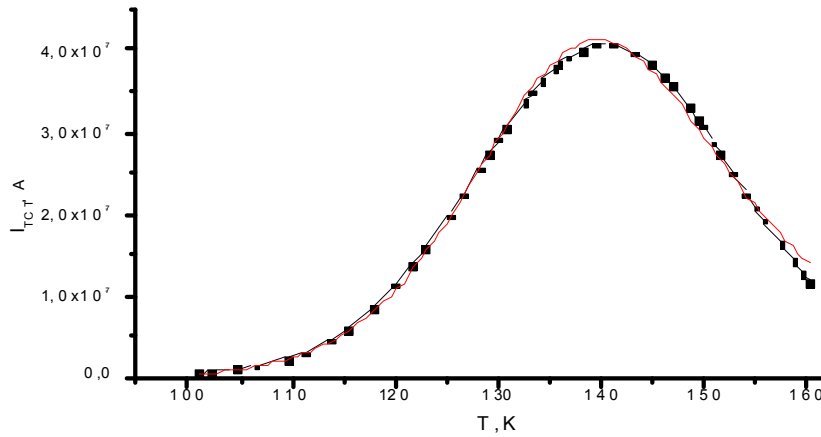


Рис. 3. Низкотемпературный максимум ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Точечная кривая – эксперимент. Гладкая кривая – расчет для модели с бимолекулярным типом уровня прилипания по формуле (3)

Для низкотемпературных максимумов при 135 К для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и 140 К для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ наилучшее совпадение с экспериментом происходит при применении формулы для уровня прилипания с бимолекулярным типом рекомбинации (рис. 3 и 5). Следовательно, уровни прилипания, определяющие низкотемпературные максимумы, являются центрами с бимолекулярным типом рекомбинации. Найденные, при этом значения глубины уровня прилипания $E_{t1}=0,162$ эВ, и $0,161$ эВ, для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ соответственно несколько меньше ранее определенной в [3]. Зная значения параметра $C_{(\text{бимол})}$, согласно $C_{(\text{бимол})} = \frac{m_0 \gamma}{M b} N_c$, мы можем определить сечение захвата для электронов $S_t = \frac{\gamma}{\rho_c}$. При этом, предполагается, что, имеет место «сильное» заполнение уровней прилипания, т.е. $\frac{m_0}{M} \sim 1$. Подставляя $b=0,465$ К/с и $N_c=5,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{см}^{-3}}{\text{К}} (T)^{3/2}$, находим: $S_{t,1}=1,39 \cdot 10^{-20} \text{см}^2$. Далее, вставив в формулу: $C_{(\text{бимол})}$ значение γ , а также, зная значения: $\mu=15,6 \text{ в}^{-1} \text{сек}^{-1} \text{см}^2$, $\tau_{\text{рек}}=2,1$ нс для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $2,9$ нс для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [7], можем найти плотность электронов в начальный момент на уровне прилипания: $m_{o1}=0,94 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$.

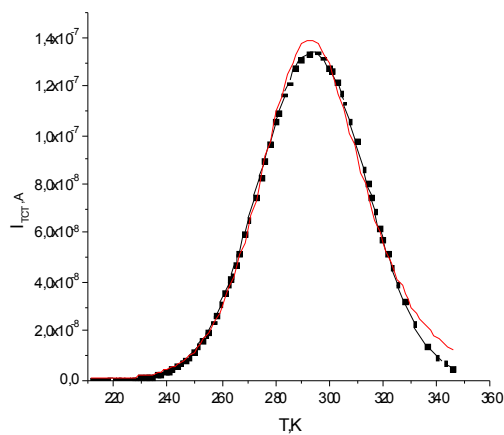


Рис. 4. Высокотемпературный максимум ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Точечная кривая – эксперимент. Гладкая кривая – расчет для модели с бимолекулярным типом уровня прилипания, по формуле (3)

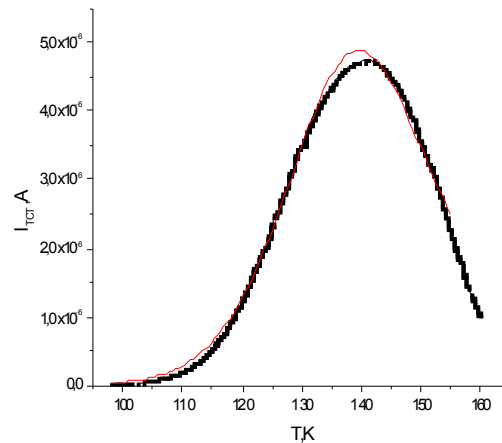


Рис.5 Низкотемпературный максимум ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Точечная кривая – эксперимент. Гладкая кривая – расчет для модели с бимолекулярным типом уровня прилипания, по формуле (3)

Таким же образом, из низкотемпературного пика ТСТ кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ определены сечение захвата $S_1=3,72 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и концентрация соответствующего уровня прилипания $m_0=4,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Исследование максимума ТСТ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при $T=280\text{--}290 \text{ К}$ показало наилучшее описание эксперимента в модели центра с бимолекулярным типом рекомбинации (рис. 4). В результате подгонки к экспериментальному пику были определены глубина залегания уровня прилипания: $E_i=0,502 \text{ эВ}$ и подгоночные параметры $A_{\text{бим.2}}$ и $C_{\text{бим.2}}$. Используя величины μ , $\tau_{\text{рек}}$ и N_{c0} , примененные при анализе низкотемпературного пика ТСТ, с помощью подгоночных параметров найдены сечение захвата электронов на уровень прилипания: $S_2=2,95 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, и начальное заполнение электронами уровня прилипания: $m_{02}=6,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, которое при учете сильного заполнения уровней близко к концентрации центров прилипания. Итак, расчет и подгонка к эксперименту с помощью аналитических формул для различных механизмов захвата и рекомбинации позволяет более корректно определить тип уровня прилипания и ее микроскопические параметры как глубина залегания, сечение захвата для электронов и концентрация.

Литература

1. Макаревич А.В., Шепелевич В.В., Ропот П.И., Навныко В.Н. и др. Письма в "Журнал технической физики". - 2015. - Т. 41, вып. 19, С.46-54.
2. С.Filipic, А.Kios, М.Gajc, D.A.Pavlak et.al. Journal of Advanced Dielectric, v. 5, No 3, (2015), p. (1550023) 1-5.

3. Efendiev Sh.M., Bagiev V.E., Mustafaev E.R. et.al. , Phys.Stat.Sol. (a) 1994, v. 143, p. 413-421.
4. H.D. Dittfeld, J. Voigt. Phys. St. Sol., 3, 1941 (1963).
5. П.Г. Литовченко, В.И. Устьянов, В сб.: Актуальные вопросы физики полупроводниковых приборов. Изд. Минтис, Вильнюс с. 153-171 (1964).
6. S. Maeta and F. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 1712 (1986).
7. В.Э. Багиев, Ф.А. Рустамов, Н.Г. Дарвишов, М.З. Мамедов, и др. Ученые записки, АТУ, Физика, N 1, 2019, с. 34-37.

THERMALLY STIMULATED CURRENTS AND TYPES OF TRAPPING
LEVELS IN PHOTOREFRACTIVE CRYSTALS OF BISMUTH
GERMANATE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ AND BISMUTH SILICATE $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

V.E.Bagiev, F.A.Rustamov, N.H.Darvishov, M.Z.Mamedov

Baku State University, Institute for Physical Problems

The trapping levels in single crystals of bismuth germanate ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) and bismuth silicate ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) were investigated in this work. Calculation and fitting to experimental curves were performed, using analytical formulas, for various types of trapping levels. The microscopic parameters of the trapping levels are determined: the depth, concentration of traps and capture cross-section for electrons.

ИЗУЧЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗА

Антонов А.С., Иванов Д.В., Семенова Е.М., Иванова А.И., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

Рассмотрены закономерности формирования фрактального рельефа наноразмерных пленок железа на поверхности слюды с использованием атомно-силовой микроскопии с целью поиска универсальных характеристик, описывающих его. Определены значения безразмерных величин: параметра соотношения шаговых параметров профиля и исследовательского гибридного коэффициента.

К настоящему времени нами исследованы различные металлические пленки на наномасштабах с целью описания закономерностей формирования фрактального рельефа [1-7]. Несмотря на наличие ряда программных продуктов для определения отдельных параметров рельефа, в том числе фрактальной размерности [8-10] нами активно предпринимаются попытки как моделирования процесса формирования фрактальных металлических пленок [11], так и разработка собственного программного обеспечения настраиваемым пользовательским меню [12, 13]. Такое повышенное внимание исследователей обусловлено, во-первых, уникальными физическими свойствами фрактальных агрегатов на поверхности [14], во-вторых обоснованным предположением, что фрактальная размерность может быть выбрана в качестве универсальной характеристики поверхности [15] или иной относительный параметр, описывающий рельеф поверхности [16].

В данной работе в продолжение исследований [17] мы попробуем применить методику, описанную в [16], с целью возможного поиска универсальных параметров, описывающих фрактальный рельеф. Полученное изображение поверхности островковых пленок железа (рис.) на слюде разбивалось нами на 4 вложенных квадрата, соответственно расчетные параметры определялись для каждой области отдельно. В качестве таких параметров выступали фрактальная размерность поверхности D_f , параметр соотношения шаговых параметров профиля ψ и исследовательский гибридный коэффициент k , зависящий от амплитуды и шага шероховатости нанорельефа. Два последних параметра успешно были апробированы в качестве характеристик фрактального рельефа в [16]. В частности, в результате комплексных исследований на примере ряда образцов показана возможность описания развитого рельефа с использованием именно относительных параметров шероховатости.

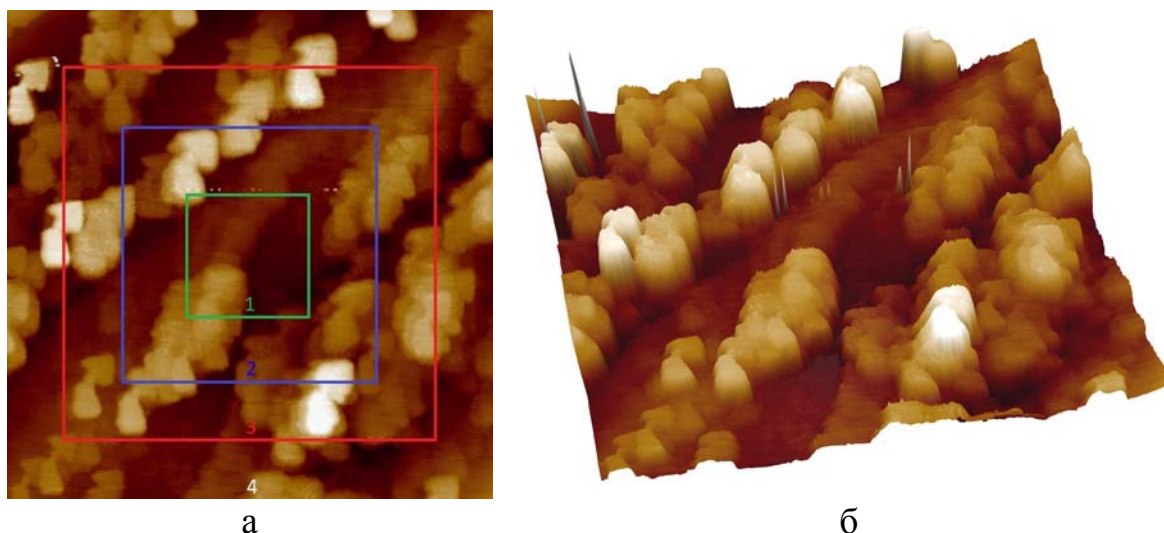


Рис. 1. Изображения островковых пленок железа на слюде: а – поверхность на масштабе 3 мкм с выделенным участками, б – 3D изображение

Мы использовали следующие соотношения $\psi = S / S_m$, $k = R_{3z} / S$, где R_{3z} – параметр «высоты неровностей профиля по трем точкам», S_m – средний шаг неровностей профиля, S – средний шаг между выступами профиля. Рассчитанные значения представлены в Таблице, параметры шероховатости были рассчитаны в ПО [10], фрактальная размерность в ПО [9] (с апробацией в ПО [8, 12, 13]).

Таблица. Параметры для описания фрактального рельефа.

Область	D_f	ψ	k
1	2,31	4,21	0,012
2	2,32	7,29	0,010
3	2,30	7,54	0,013
4	2,34	8,76	0,015

Установлено, что фрактальная размерность D_f и исследовательский гибридный коэффициент k в отличие от параметра соотношения шаговых параметров профиля ψ являются более универсальными характеристиками поверхности. Однако, если для фрактальной размерности этот факт в достаточной мере обоснован [1, 5], то для параметров k и ψ предстоит еще выполнить большой комплекс исследований, в том числе на различных поверхностях и различных масштабах, чтобы можно было говорить об универсальности этих параметров для описания фрактального рельефа.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Литература

1. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.
2. Зыков Т.Ю., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Антонов А.С. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 309-313.
3. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С. Определение фрактальной размерности островковых пленок золота на слюде // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – №41. – Вып. 6. – С. 112-119.
4. Зыков Т.Ю., Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С. Исследование морфологии рельефа поверхности золота на слюде методом сканирующей туннельной микроскопии // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2009. – Вып. 1. – С. 34-41.
5. Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Иванов Д.В., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Романовский В.И., Хорт А.А. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.
6. Ivanov D.V., Antonov A.S., Semenova E.M., Romanovskaia E.V., Afanasiev M.S., Sdobnyakov N.Yu. Determination of the fractal size of titanium films at different scales // Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference «Functional Nanomaterials and High-Purity Substances FNM (2020)». – 2021. – V. 1758. – P. 012013-1-012013-6.
7. Иванов Д.В., Антонов А.С., Семенова Е.М., Иванова А.И., Третьяков С.А., Сдобняков Н.Ю. Получение наноразмерных пленок платины, обладающих фрактальными свойствами // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 73-88.
8. Digital Surf. MountainsSPIP 8. – Режим доступа: <https://www.digitalsurf.com>. – 15.04.2021.
9. Image Analysis P9. Руководство пользователя. – М.: НТ-МДТ СИ, 2019. – 582 с.
10. Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software. – Режим доступа: [www.url: http://gwyddion.net](http://gwyddion.net). – 15.14.2021.
11. Иванов Д.В., Васильев С.А., Сдобняков Н.Ю., Романовская Е.В., Анофриев В.А., Кошелев В.А., Антонов А.С. Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 424-437.

12. Свидетельство № 2023614856 Российская Федерация. FractalSurface 2.0: программа для анализа поверхности на наноуровне / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Б. Кузьмин; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2023613525; заявл. 28.02.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 06.03.2023. – [1] с.
13. Свидетельство № 2021618928 Российская Федерация. FractalSurface: программа для анализа поверхности на наноуровне / Н.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, В.А. Кошелев, А.С. Антонов, Д.В. Иванов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 20216180353; заявл. 27.05.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 02.06.2021. – [1] с.
14. Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 5. – С. 11-15.
15. Иванов Г.С., Брылкин Ю.В. Фрактальная геометрическая модель микроповерхности // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 4-11. DOI: 10.12737/18053.
16. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Столяр И.А. Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al-Mn и Al-Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследований. – 2023. – № 3 – С. 23-29.
17. Иванов Д.В., Антонов А.С., Семенова Е.М., Иванова А.И., Кузьмин Н.Б., Сдобняков Н.Ю. О формировании фрактальных пленок железа // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 108-119.

INVESTIGATION OF THE FRACTAL RELIEF FOR NANOSIZED IRON FILMS

Antonov A.S., Ivanov D.V., Semenova E.M., Ivanova A.I., Sdobnyakov N.Yu.

Tver State University, Tver
nsdobnyakov@mail.ru

Regularities in the formation of a fractal relief of nanosized iron films on a mica surface are considered using atomic force microscopy in order to search for universal characteristics that describe it. The values of dimensionless quantities are determined: the parameter of the ratio of the step parameters of the profile and the research hybrid coefficient.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ И
ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ И
ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ НА ОСНОВЕ Pt И Pd

Самсонов В.М., Непша Н.И., Сдобняков Н.Ю., Романов А.А., Талызин И.В.,
Колосов А.Ю., Савина К.Г., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Пуйтов В.В.

Тверской государственный университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

Исследованы закономерности структурной и поверхностной сегрегации в бинарных и тернарных наночастицах на основе платины и палладия. В качестве допанта в тернарной наночастице использован никель. Поведение наносистем изучалось с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования (методов молекулярной динамики и Монте-Карло), а также двух типов силовых полей: потенциала сильной связи и потенциала погруженного атома.

Однокомпонентные и бинарные металлические наночастицы, включая наночастицы Pt-Pd, называемые также наносплавами, находят применение в различных областях нанотехнологии, включая нанокатализ. По сравнению с однокомпонентными нанокластерами, бинарные наночастицы демонстрируют ряд характерных только для наносплавов явлений, включая сегрегацию, т.е. пространственное разделение компонентов. Более широкий круг явлений открывает и более широкие возможности для практических приложений. В последние годы интерес проявляется и к трехкомпонентным наносплавам. Вместе с тем, при синтезе наносплавов, часто многостадийном, и последующем изучении их структурных характеристик приходится сталкиваться с рядом трудностей. В результате, как правило, имеющиеся экспериментальные данные по сегрегации в бинарных и многокомпонентных наночастицах относятся лишь к отдельным размерам и составам. С этой точки зрения, особую актуальность приобретает дальнейшее развитие и применение методов компьютерного моделирования, включая атомистическое моделирование, т.е. методы молекулярной динамики (МД) и Монте Карло (МК).

Ранее нами для монометаллических наночастиц Pt и Pd нами были изучены структурные превращения, отвечающие плавлению и кристаллизации [1]. В дальнейшем [2] закономерности и механизмы структурных превращений в однокомпонентных наночастицах Pt и Pd, а также в бинарных наночастицах Pt-Pd изучались в МД экспериментах с использованием метода погруженного атома (МПА). Установлено, что в бинарных наночастицах Pt-Pd имеет место сегрегация атомов Pd к поверхности наночастиц, причем эффект поверхностной сегрегации уменьшается с ростом температуры и с уменьшением размера частиц. В [3] показано, что в про-

цессе охлаждения наночастиц Pd-Pt с первоначально равномерным распределением компонент наблюдается формирование смешанной структуры с поверхностным монослоем атомов Pd. В рамках данного исследования осуществлен комплексный подход к атомистическому моделированию, сочетающий применение МД и МК, а также альтернативных силовых полей: МПА и потенциала сильной связи

Атомы Pt и Pd могут входить и в состав перспективных с точки зрения возможных практических применений трех- и четырехкомпонентные наносистем, например Au-Cu-Pd-Pt. В [4] методом Монте-Карло было установлено, что четырехкомпонентные наночастицы на основе этих металлов не имеют склонности к формированию структуры ядро-оболочка, несмотря на то, что для атомов золота характерна тенденция к поверхностной сегрегации. В [4] помимо сегрегации компонентов мы рассматривали также структурную сегрегацию, включая формирование кристаллической ГЦК структуры с включениями ГПУ нанофазы. Очевидно, более детальному исследованию закономерностей и механизмов сегрегации в четырехкомпонентных и пятикомпонентных наносплавах должно предшествовать изучение структурных превращений в трехкомпонентных наночастицах. В последние годы появляются интригующие сообщения о том, что даже малые добавки третьего компонента (допанта) могут радикально изменить закономерности сегрегации двух основных компонентов. Например, в [5] методом первопринципного моделирования было установлено, что примесь углерода может привести к инверсии поверхностной сегрегации в наночастицах Ni-Cu, т.е. к переключению поверхностной сегрегации Cu на поверхностную сегрегацию Ni.

В данной работе Ni выступает в качестве допанта к наносплаву Pt-Pd. Будут представлены результаты атомистического моделирования бинарных Pt-Pd и трехкомпонентных наночастиц Pt-Pd-Ni, содержащих 5 и 20 % атомов Ni. Особое внимание уделено влиянию третьего компонента на сегрегацию первых двух. Кроме того, наши исследования позволят выяснить как влияние выбора силового поля и его параметризации на результаты моделирования, так и степень выполнимости правила [4], в соответствии с которым к поверхности должен сегрегировать компонент, характеризующийся наименьшей поверхностной энергией. В рассматриваемом случае в качестве такого компонента выступает Pd.

Серии компьютерных экспериментов проводились для кристаллизации наночастиц из разупорядоченного состояния с учетом размерной зависимости температуры плавления. Для реализации моделирования методом МК использовалось авторское программное обеспечение [7, 8], для метода МД – широко известный программный комплекс LAMMPS [9].

Результаты распределения по составу распознанных фаз (анализировались конечные конфигурации наночастиц при температуре до 100 К) в

зависимости процентного состава никеля для наночастиц, содержащих 5000 атомов представлены на рис. 1.

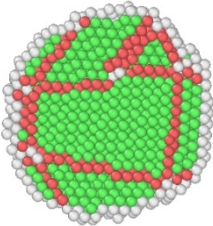
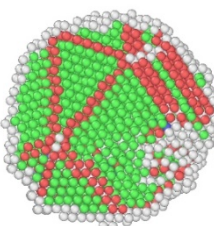
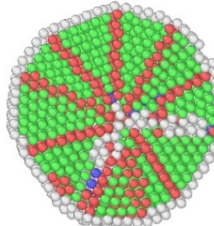
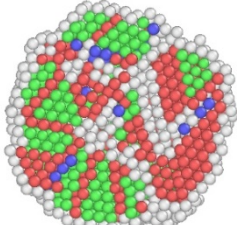
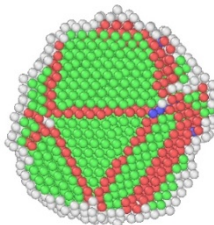
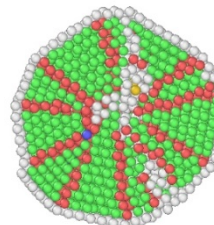
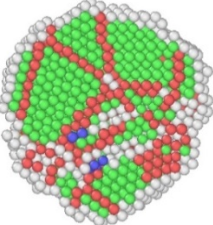
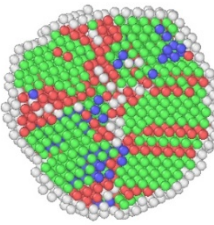
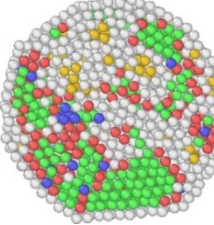
Содержание Ni, %	Метод, ПО, потенциал		
	МК, Metropolis, ПСС	МД, LAMMPS, ПСС	МД, LAMMPS, МПА
0			
5			
20			

Рис. 1. Распознанные фазы в системах Pd-Pd-Ni с различным содержанием Ni при скорости охлаждения 1 К/пс (для МД). Здесь цвет обозначает локальную структуру окружения: зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный – атомы ГПУ структуры, синий – атомы ОЦК структуры, желтый – ИК ядра

Анализ данных показывает, что повышение концентрации допанта никеля при скорости охлаждения 1 К/пс вносит разупорядоченность в распознаваемые структуры, так что при 20 % Ni (при использовании МПА) не происходит кристаллизации НЧ. Также обнаружено, что при скорости охлаждения 0,1 К/пс кристаллизуются все наночастицы. При скорости охлаждения 10 К/пс не кристаллизовалась ни одна наночастица, но с повышением концентрации Ni растет ИК фаза. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что атомы палладия проявляют повышенную тенденцию к сегрегации к поверхности (для ПСС) или полную сегрегацию (для МПА). Приповерхностный слой занимают преимущественно атомы платины. Атомы никеля рассредоточены по всему объему наночастицы, за исключением поверхности (рис. 2).

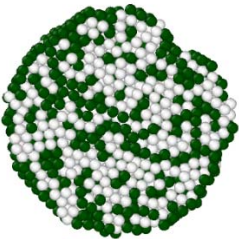
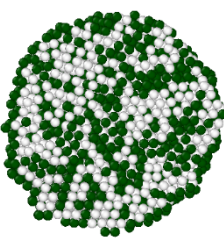

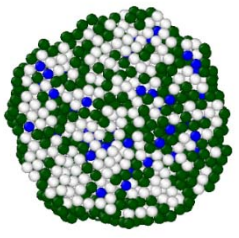
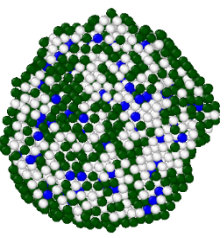
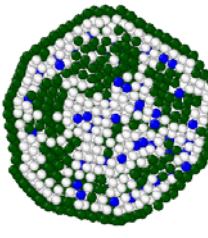
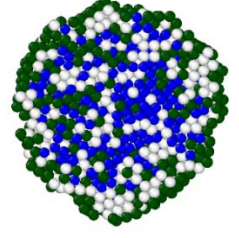
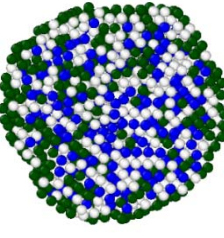
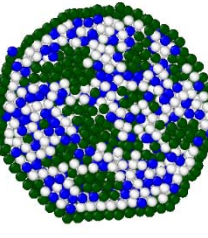
Содержание Ni, %	Метод, ПО, потенциал		
	МК, Metropolis, ПСС	МД, LAMMPS, ПСС	МД, LAMMPS, МПА
0			
5			
20			

Рис. 2. Пример конечных конфигураций систем Pd-Pt-Ni с различным содержанием Ni. Здесь цвет обозначает принадлежность к определенному типу атомов: зеленые – атомы палладия, серые – атомы платины, синие – атомы никеля

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Литература

1. Васильев С.А., Романов А.А., Востров Н.В. и др. Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 436-442.
2. Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al. Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt-Pd nanoparticles // Applied Physics A. – 2022. – V. 128. – Art. no. 826.
3. Колосов А.Ю., Митинев Е.С., Тактаров А.А. и др. Закономерности структурных превращений в биметаллических наночастицах Pd-Pt // Фи-

- зико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 419-434.
4. Вересов С.А., Савина К.Г., Веселов А.Д. и др. К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382.
 5. Chen Y., Yuan Q., Carbon induced segregation of Ni atoms in Cu-Ni alloy // Chemical Physics Letters. – 2022. – V. 806. – Art. no. 139979.
 6. Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu. et al. Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 133. – P. 1207-1217.
 7. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – [1] с.
 8. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г. и др. Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638.
 9. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://www.url:http://lammps.sandia.gov). – 15.04.2023.

INVESTIGATION OF PROCESSES OF STRUCTURAL
AND SURFACE SEGREGATION IN BINARY AND
TERNARY PT AND PD BASED NANOPARTICLES

*Samsonov V.M., Nepsha N.I., Sdobnyakov N.Yu., Romanov A.A., Talyzin I.V.,
Kolosov A.Yu., Savina K.G., Myasnichenko V.S., Sokolov D .N., Puytov V.V.*

Tver State University, Tver
nsdobnyakov@mail.ru

In this work, regularities of structural and surface segregation are studied for binary and ternary platinum and palladium based nanoparticles. Nickel is used as a dopant in the ternary nanoparticle. The behavior of nanosystems is described using alternative methods of computer simulation: molecular dynamics method and Monte Carlo, as well as two types of force fields: the tight binding potential and the embedded atom potential.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ
ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦ $Ti(x)Al(96-x)V_4$

Мясниченко В.С., Базулев А.Н., Ершов П.М.,
Вересов С.А., Серов С.В., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

Проведено исследование закономерностей структурообразования при кристаллизации тернарных наночастиц $Ti(x)Al(96-x)V_4$ в широком диапазоне составов. Установлены, соответствующие температуры кристаллизации. Выявлен наиболее термически стабильный состав.

Прогнозирование структуры металлических кластеров, включая тернарные наносплавы, является важной технологической задачей. Компьютерное моделирование позволяет изучать свойства наночастиц и процессы их получения [1-6]. Тройные частицы чаще всего могут быть рассмотрены как биметаллические, легированные третьим металлом. Тройные наносистемы интересны для создания технологических материалов, так как сохраняют и улучшают характеристики исходных металлов. Для анализа фазовых и структурных превращений, а также оценки температуры фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации, нужно тщательно выбирать потенциал взаимодействия и методику оценки перекрестных параметров взаимодействия [6]. В данной работе в качестве потенциала межатомного взаимодействия нами используется многочастичный потенциал сильной связи [7]. Потенциал сильной связи описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности и адекватно воспроизводит свойства объемных фаз, поверхностных слоев металлов, изолированных наночастиц и сложных наносистем. Параметры потенциала были взяты из работ [7, 8] и в целом соответствуют параметрам, которые были использованы ранее в работах [1-5]. Перекрестные параметры находились с использованием правила Лоренцо-Бертло, успешно апробированного в [6].

В качестве объектов исследования выступали тернарные наночастицы $Ti(x)Al(96-x)V_4$ различного состава (были рассмотрены составы со значениями $x=10, 30, 50, 70, 90$), состоящие из 500 атомов. Размер системы был выбран таким способом, чтобы можно было сравнить результаты расчетов с почти эквивалентным содержанием Ti и Al , но при наличии легирующего элемента V с результатами работ [1-3]. Для моделирования фазовых и структурных превращений использовали метод молекулярной динамики (МД), реализованный в авторском программном обеспечении ClusterEvolution [9]. Диапазон температур составлял от 300 К до 900 К. В серии экспериментов каждый состав нагревался до получения полностью разупорядоченной конфигурации. Далее выбиралась конфигурация, яв-

ляющаяся самой стабильной по величине потенциальной части внутренней энергии. Эта конфигурация в дальнейшем использовалась как исходная для начала моделирования процесса кристаллизации. Скорость нагревания и охлаждения была одинаковой и составляла 0,5 К/пс, что соответствует типичным скоростям для МД-моделирования фазовых переходов [1-6]. Для каждого состава тернарных наночастиц Ti-Al-V проведена серия МД экспериментов по их охлаждению. Температуры кристаллизации идентифицировались не только по скачку на калорической зависимости удельной потенциальной энергии, но и по скачку степени кристалличности. В данном случае под степенью кристалличности понимаем суммарную долю атомов, отнесенных к кристаллическим фазам. Полученные охлажденные конфигурации мы классифицировали по внутреннему строению и степени кристалличности в [9], выделяя пять основных классов по количеству (полу)осей симметрии 5 порядка:

- fcc+hcp – поликристалл, нет элементов симметрии 5 порядка;
- dec – близкий к идеальному декаэдр, присутствует одна ось симметрии 5 порядка;
- ico_full – близкий к идеальному икосаэдр, присутствует шесть осей симметрии 5 порядка;
- ico_part – частичный икосаэдр, в котором частично нарушена симметрия, а также присутствуют тетраэдры ГЦК структуры между полуосями;
- chirality – ассиметричная «скрученная» наночастица, возможно идентифицировать короткие участки полуосей у поверхности.

На рис. 1 представлена оценка вероятности появления описанных выше классов для тернарных наночастиц Ti-Al-V различного состава. Анализ показывает вариабельность [10] внутренней структуры, что доля кристаллических наночастиц (состоящих только из ГЦК и ГПУ атомов локального окружения) практически не меняется до эквиатомного состава для Ti и Al, в дальнейшем резко возрастает, когда соотношение для атомов Ti и Al близко к 1:2, однако при дальнейшем росте содержания Al резко уменьшается (степень кристалличности 0). Близкие к идеальным икосаэдрам наблюдаются при низких концентрациях Al и исчезают при приближении состава для Ti и Al к эквиатомному. При этом доля структур, являющихся частичными икосаэдрами гораздо слабее зависит от состава тернарных наночастиц Ti-Al-V и лишь при высоких концентрациях атомов Al составляет конкуренцию наночастицам с ассиметричным (а также аморфным) строением. Последний класс наночастиц определенно связан с ролью атомов Al в структурообразовании тернарных наночастиц Ti-Al-V. При содержании Al в 86 % почти половина от всех идентифицированных классов относится к классу chirality. Отметим также, что структуры, отвечающие идеальному декаэдру, также демонстрируют существенную зависимость от состава. Максимальная вероятность образования декаэдрической наночастицы определена в 37 % и достигается при содержании 26 % Al. В то вре-

мя как для других составов по атомам Ti и Al доля декаэдров практически не изменяется и составляет около 20 %.

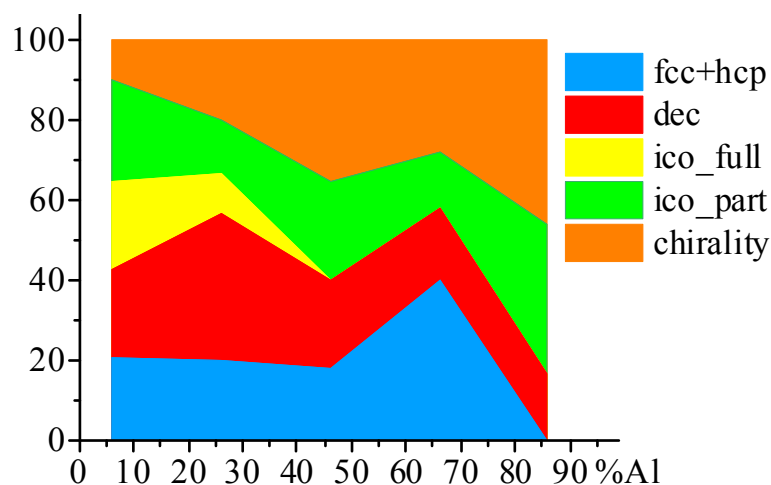


Рис. 1. Частота проявления различных сценариев (η , %) внутреннего строения тернарных наночастиц Ti-Al-V различного состава. Цветовая легенда соответствует выделенным классам по внутренней структуре

Очевидно, что закономерности структурообразования зависят от величины температуры кристаллизации [11], так при наиболее высоких температурах кристаллизации у наносистемы больше возможностей для эволюционирования с учетом выбранной скорости кристаллизации. На рис. 2 представлена концентрационная зависимость температуры кристаллизации для тернарных наночастиц $Ti(x)Al(96-x)V_4$. Ожидаемо, что с ростом доли атомов Ti увеличивается температура кристаллизации, однако зависимость имеет слабый нелинейный характер именно составах, близких к эквипотомному по Ti и Al.

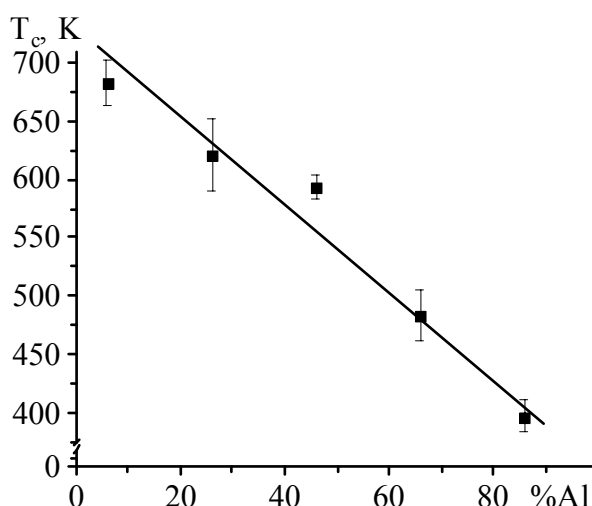


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации от состава тернарной наночастицы $Ti(x)Al(96-x)V_4$

На рис. 3 представлены типичные конфигурации тернарных наночастиц Ti-Al-V, отвечающие конфигурациям при температуре 300 К.

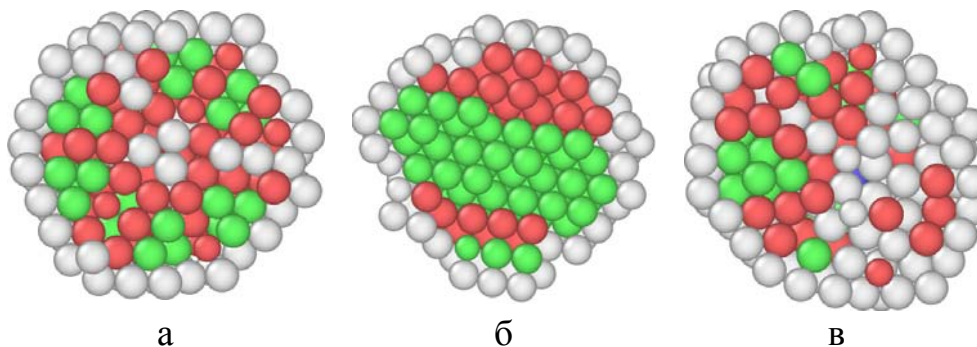


Рис. 3. Примеры сечений конечных конфигураций тернарных наночастиц Ti-Al-V различного состава и структуры: а – Ti₉₀Al₆V₄ (ico_full), б – Ti₇₀Al₂₆V₄ (fcc+hcp), в – Ti₅₀Al₄₆V₄ (chirality). Здесь распознанное локальное окружение в программе OVITO [12]: зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные

Выполненные МД эксперименты подтвердили многообразие структурных превращений в тернарных наночастицах Ti-Al-V [10], в том числе при изменении их состава. Необходимо отметить, что в данном случае мы не учитывали возможность изменения скорости охлаждения системы [4], параметры для оценки ближайшего окружения [5, наличие внешних факторов [11].

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Литература

1. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Соколов Д.Н. и др. Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362.
2. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Давыденкова Е.М. и др. О структурных превращениях в наночастицах титан–алюминий // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 13-16.
3. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M. et al. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters // *Journal of Nano Research*. – 2020. – V. 61. – P. 32-41.
4. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p.
5. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. No 121895. – 9 p.

6. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с.
7. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.
8. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2001. – V. 153. – № 3. – P. 239-255.
9. Свидетельство № 2011615692 РФ. Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВПО «АлГТУ им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
10. Мясниченко В.С., Базулев А.Н., Ершов П.М. и др. Вариабельность локальной структуры ядра тернарной наночастицы $TiAlV$ при кристаллизации // *Физическое материаловедение: X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года): сборник материалов*. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2021. С. 53.
11. Богданов С.С., Мясниченко В.С., Колосов А.Ю. и др. Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430.
12. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.

SIMULATION OF THE INTERNAL STRUCTURE FOR
TERNARY $Ti(x)Al(96-x)V_4$ NANOPARTICLES

*Myasnichenko V.S., Bazulev A.N., Ershov P.M.,
Veresov S.A., Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu.*

Tver State University, Tver
nsdobnyakov@mail.ru

The regularities of structure formation during crystallization of ternary $Ti(x)Al(96-x)V_4$ nanoparticles were studied in a wide range of compositions. The corresponding crystallization temperatures have been established. The most thermally stable composition was revealed.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА
ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МАКРО- К НАНОКРИСТАЛЛУ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики –
филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала

На основе RP-модели нанокристалла рассчитаны поверхностные свойства золота: удельная поверхностная энергия (σ), изохорная и изобарная производные функции σ по температуре, и изотермическая производная функции σ по давлению. Изучено изменение данных поверхностных свойств золота при росте давления от 0 до 80 GPa вдоль трех изотерм 100, 300, 1337 K, а также при росте температуры от 10 до 1340 K вдоль трех изобар: 0, 24, 60 GPa.

Золото Au мало окисляемый, инертный и пластичный металл. Оно имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 220 GPa. Именно поэтому уравнение состояния и барические зависимости свойств макрокристалла ГЦК-Au хорошо изучены и его используют в качестве эталона давления. Его также часто используют для изучения поверхностных и размерных зависимостей различных свойств. В данной работе на основе метода RP-модели, который изложен в [1], изучено изменение поверхностных свойств золота при переходе от макро- к нанокристаллу при различных температурах T и давлениях P .

Уравнение состояния и термоупругие и поверхностные свойства макрокристалла ГЦК-Au были нами рассчитаны в [2] методом, основанным на парном потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса, который имеет вид:

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

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры. Для ГЦК-Au параметры парного межатомного потенциала (1) были нами определены самосогласованным методом в [3], и они имеют следующие значения:

$$r_0 = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, D/k_B = 7446,04 \text{ К}, b = 15,75, a = 2.79. \quad (2)$$

Тогда для кристалла из N атомов в рамках RP-модели можно рассчитать следующие свойства [1, 3]: σ – удельную (на единицу площади) поверхностную энергию грани (100), изохорную ($\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/\partial T)_v$) и изобар-

ную $(\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P)$ производные функции σ по температуре T .

В рамках RP-модели изменение нормированного среднего значения первого координационного числа при изменении числа атомов N или при деформации формы нанокристалла описывается выражением [1, 3]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N, f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3},$$

где $k_n(\infty) = k_n(N=\infty)$ – первое координационное число для макрокристалла, функция формы имеет вид: $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$. Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для нанокристалла пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равно: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6 k_p)$ – параметр структуры. Для ГЦК-Au имеем: $k_n = 12$, $k_p = 0,7405$, $\alpha = 0,70709$.

В данной работе мы, используя параметры потенциала (2), изучили изменение барических и температурных зависимостей поверхностных свойств при переходе от макрокристалла ГЦК-Au к нанокристаллу кубической формы из $N = 306$ атомов (т.е. при $N_{po} = 6$, $f = 1$, $k_n^* = 0,8822$).

На верхних графиках рис. 1 показаны барические (слева) и температурные (справа) зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) σ (в 10^{-3} J/m²). На нижних графиках рис. 1 показаны барические (слева) и температурные (справа) зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в 10^{-3} J/(m² GPa). Сплошные кривые – расчеты для макрокристалла, штриховые линии – результаты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов.

Из рис. 1А и 1В видно, что при $P = 0$ величина σ уменьшается с уменьшением N тем заметнее, чем выше температура. Как видно из рис. 1С и 1D на изотермах при определенном давлении P_σ имеются точки, в которых зависимости $\sigma'(P)_T$ для макро- и нано-кристалла пересекаются: $\sigma'(P_\sigma)_{T,\infty} - \sigma'(P_\sigma)_{T,N} = 0$. В этих точках размерная зависимость функции $\sigma'(P)_T$ изменяется. При $P < P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ растет при уменьшении N , а при $P > P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ уменьшается.

Из литературы известны следующие оценки для поверхностных свойств fcc-Au при $P = 0$ для области $T \gg \Theta$:

$$\begin{aligned} \sigma/(10^{-3} \text{ J/m}^2) &= 1333 [4], 1410 \pm 37 [5], 1363 [6]; \\ \sigma'(T)_P/(10^{-6} \text{ J/(m}^2 \text{ K)}) &= 125 - 156 [4], 500 [6]. \end{aligned}$$

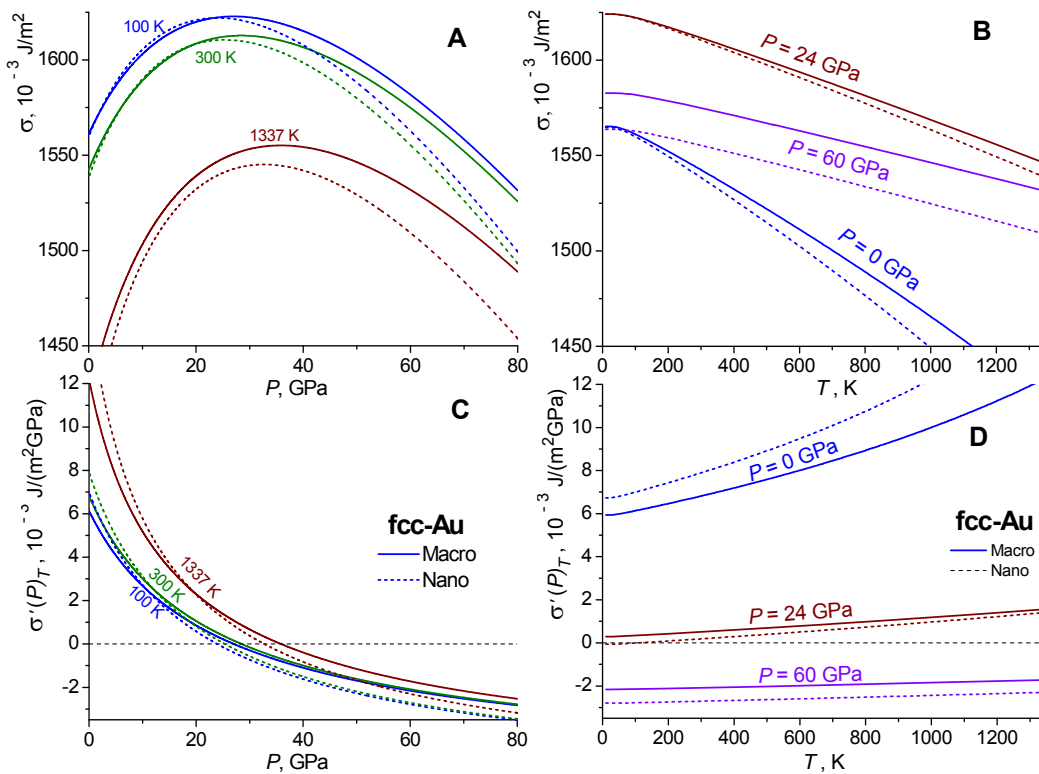


Рис. 1. Поведение удельной поверхностной энергии (верхние графики) и ее изотермической производной по давлению (нижние графики) для ГЦК-Ау. Слева показаны изотермы барической зависимости, а справа изобары температурной зависимости

Из рис. 1А и 1В видно, что при низких температурах и высоких давлениях на изотерме имеются две Р-точки, в которых удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла: $\sigma(N) = \sigma(\infty)$. С ростом температуры эти Р-точки сближаются, и при высоких температурах таких Р-точек на изотерме уже нет. В области, оконтуренной Р-точками величина σ возрастает при изотермо-изобарном уменьшении N . Такое поведение функции $\sigma(P, N)$ обусловлено тем, что при низких температурах с ростом давления поверхностное давление сжимает нанокристалл. Это приводит к более заметному росту функции $\sigma(N)$ с давлением по сравнению с ростом функции $\sigma(\infty)$. Таким образом появляется первая Р-точки и область, где выполняется: $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. С ростом давления функция $\sigma(N)$ достигает максимума при более низком давлении, чем функция $\sigma(\infty)$. Это приводит к образованию второй Р-точки на изотерме. При изобарном росте температуры функция $\sigma(N)$ уменьшается сильнее, чем функция $\sigma(\infty)$. Это приводит к исчезновению области с Р-точками при высоких температурах.

Как видно из рис. 1С и 1D величина $\sigma'(P)_T$ увеличивается при изотермно-изобарном увеличении температуры. При этом температурный рост функции $\sigma'(P)_T$ замедляется с ростом давления.

На рис. 2 показано поведение изохорной и изобарной производных функции σ по температуре (в $10^{-6} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ K})$): верхние графики для $\sigma'(T)_v$, нижние графики для $\sigma'(T)_p$. Из рис. 2 видно, при низких давлениях выполняется $|\sigma'(T)_v| < |\sigma'(T)_p|$. Поэтому нельзя приравнивать функции $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$, как это делается в некоторых работах. Однако при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное. При $T \gg \Theta$ функция $\sigma'(T)_v$ практически не зависит от температуры, а значение $|\sigma'(T)_p|$ тем больше, чем выше температура. При переходе к нанокристаллу величины $|\sigma'(T)_i|$ возрастает при любых P - T -условиях.

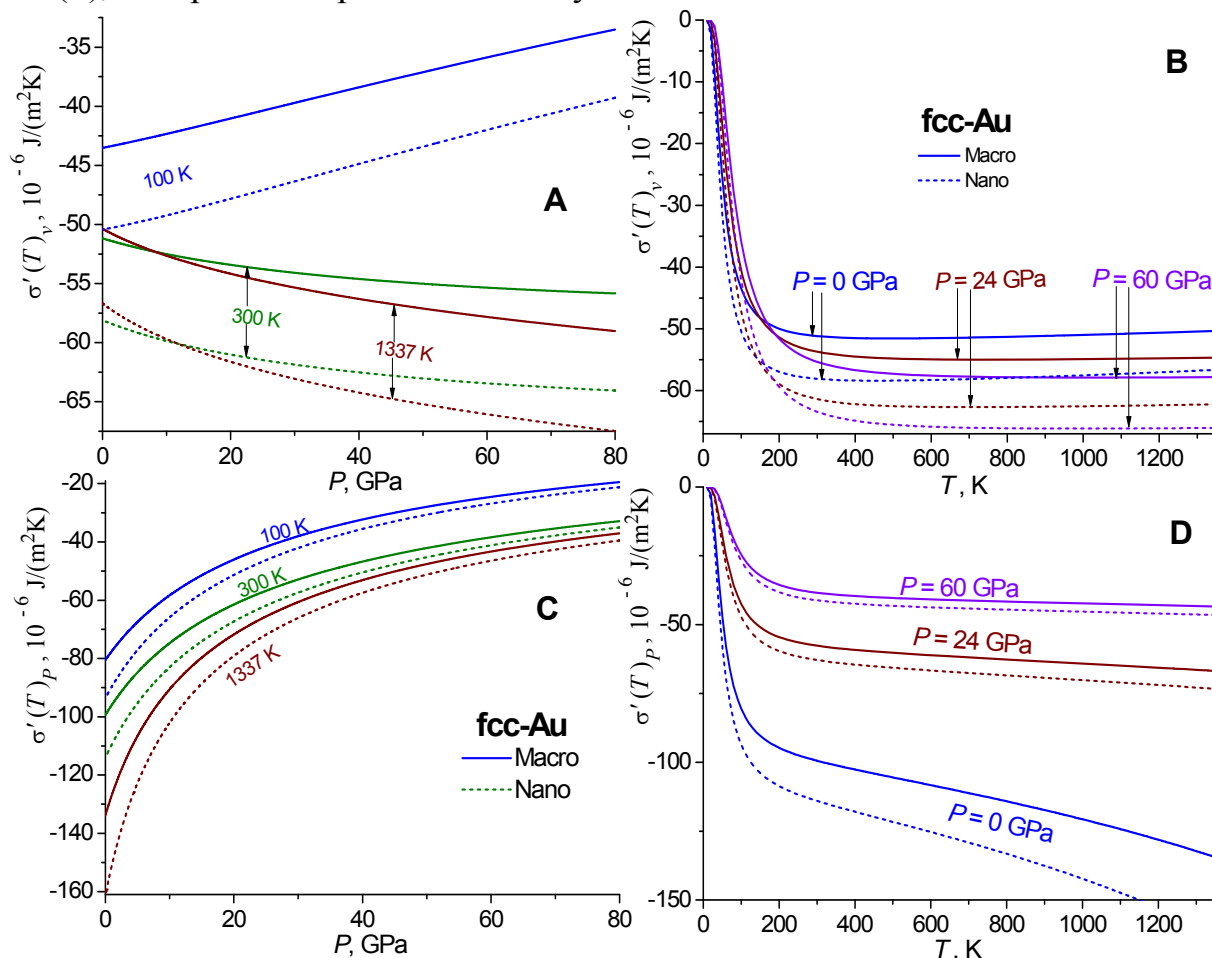


Рис. 2. Поведение изохорной (верхние графики) и изобарной (нижние графики) производных удельной поверхностной энергии по температуре для ГЦК-Au. Слева показаны изотермы барической зависимости, а справа изобары температурной зависимости. Сплошные кривые – расчеты для макрокристалла, штриховые линии – результаты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов

В литературе были предложены различные методы расчета производной функции σ по температуре для макрокристалла при $P = 0$. Однако, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния с учетом поверхности, осталось неясным – является ли предложенное в этих работах выра-

жение для $\sigma'(T)$ изохорной или изобарной производной? Между тем, как видно из рис. 2, различие между функциями $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_P$ существенное, особенно при $P = 0$. В некоторых работах для изобарной или изохорной температурной зависимости удельной поверхностной энергии использовалось линейное приближение следующего вида:

$$\sigma(T) = \sigma(T = 0 \text{ К}) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i, T=0 \text{ К}} T = \sigma(0) + \sigma'(T)_{i, T=0 \text{ К}} \cdot T. \quad (3)$$

Однако, как видно из рис. 2, приближение (3) справедливо только при $T \gg \Theta$ (для $i = v$) и давлениях (для $i = v$ или $i = P$). Использование приближения (3) при низких температурах может приводить как к численным ошибкам, так и к нарушению третьего закона термодинамики.

Литература

1. *Magomedov M.N.* Study of properties of fcc-Au-Fe alloys in macro- and nano-crystalline states under various P - T -conditions // J. Phys. and Chemistry of Solids. 2021. V. **151**. P. 109905. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109905.
2. *Magomedov M.N.* About the gold properties and the approximations used to calculate high-pressure high-temperature properties // Computational Condens. Matter. 2022. V. **31**. P. e00673. DOI: 10.1016/j.cocom.2022.e00673.
3. *Магомедов М.Н.* Зависимость поверхностной энергии от температуры и давления для макро- и нанокристалла // Физика Твёрдого Тела. 2021. Т. **63**, № 9, С. 1415-1428. DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51279.080.
4. *Tyson W.R., Miller W.A.* Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements // Surface Science. 1977. V. **62**. № 1. P. 267-276. DOI: 10.1016/0039-6028(77)90442-3.
5. *Kumikov V.K., Khokonov Kh.B.* On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // Journal of Applied Physics. 1983. V. **54**. № 3. P. 1346-1350. DOI: 10.1063/1.332209.
6. *Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values // Transactions of JWRI. Special Issue (Japan). 2001. V. **30**. P. 287-291. <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>.

CHANGES IN THE SURFACE PROPERTIES OF GOLD IN
THE TRANSITION FROM MACRO- TO NANOCRYSTALS
AT DIFFERENT TEMPERATURES AND PRESSURES

Magomedov M. N.

Institute for Geothermal Problems and Renewable Energy – branch of Joint
Institute for High Temperatures of Russian Academy Sciences, Makhachkala

Based on the RP model of the nanocrystal, the surface properties of gold are calculated: specific surface energy (σ), isochoric and isobaric derivatives of the σ function in temperature, and the isothermal derivative of the σ function in pressure. The change in these surface properties of gold was studied with an increase in pressure from 0 to 80 GPa along three isotherms: 100, 300, 1337 K, as well as with an increase in temperature from 10 to 1340 K along three isobars: 0, 24, 60 GPa.

О РАЗМЕРАХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Жуков Н.Д., Цветкова О.Ю., Ягудин И.Т.

Группа малых инновационных предприятий «НПП Волга», Саратов.

Зародышеобразование коллоидных нанокристаллов (NC) характеризуется возникновением NC с критическим размером $a_{cr} \sim 1-2$ нм. Процесс разрастания зародышей до максимальных размеров a_{max} , определяются свойствами поверхностной энергии NC. Благодаря нелинейной зависимости вероятности встречи NC с прекурсорами они образуют по размерам две группы – с критическим a_{cr} и максимальным a_{max} . На следующих этапах происходят оствальдовское созревание и частичное растворение относительно больших наночастиц. При этом, для случаев несольватирующего раствора продолжается возникновение новых прекурсоров, и создание и разрастание зародышей.

Наиболее изучаемым объектом нанотехнологии являются наночастицы, с характерными для них размерами менее 100 нм, и, в частности, квантовые точки (QD) и квантоворазмерные частицы (QP) [1]. Квантоворазмерные явления определяются совершенством кристаллической структуры наночастицы, называемой в литературе нанокристаллом (NC). Основным современным технологическим способом их получения является коллоидный синтез. В самые последние годы в литературе публикуются результаты исследований, обобщающих вопросы и свойства управляемого синтеза полупроводниковых наночастиц, в том числе получения нанокристаллов кристаллографической точности [2, 3]. Несмотря на большое число работ и публикаций, главная проблема технологии коллоидного синтеза наночастиц большой номенклатуры – получение требуемых размеров и кристаллического совершенства – остается сложной.

В наших предыдущих работах мы исследовали вопросы управления свойствами наночастиц благодаря использованию несольватирующего растворителя [3], получения наночастиц малоизученных вариантов – халькогенидов ртути [4], размерного моделирования процесса синтеза и свойств наночастиц [5]. В данной работе мы продолжаем исследование вопросов управления размерами нанокристаллов с использованием полученных новых результатов.

Формирование полупроводниковых нанокристаллов протекает в две стадии: быстрого образования большого количества зародышей кристаллов при резком смешивании реагентов, создающем большое локальное пересыщение, и последующего относительно медленного контролируемого роста этих кристаллов – оствальдовское созревание. Природа зарождения и роста кристалла регулируется термодинамическими и кинетическими

факторами, к которым относят свойства прекурсоров, исходные концентрации реагентов, скорость смешивания, температуру синтеза, природу координирующего (сольватирующего) и/или инертного растворителя, температуру перекристаллизации [6].

В классической теории зародышеобразования есть важное понятие критического размера зародышей, определяемого, обычно, формулой Гиббса-Томпсона, в основе которой заложен переменный параметр – поверхностная энергия кристалла [7]. Для бинарного полупроводника в рассматриваемом нами случае целесообразно принять в качестве критического зародыша количество атомов кристаллической решетки, когда нанокристалл приобретает квантово-энергетическую структуру и фундаментальное энергетическое свойство полупроводника – ширину запрещенной зоны. Для расчета этих свойств зародыша использовалась теория электронного пропагатора в квантово-химической программе Gaussian с помощью метода OVGf – outer valence Green function и решения уравнения Дайсона-Швингера для функции Грина двойного времени [8]. Расчеты показали, что бинарное соединение атомов оптимально формирует структуру, подобную элементарной ячейке кристаллической решетки, начиная с размеров, равных двум-трем постоянным решетки полупроводника. То есть за критический размер зародыша можно принять величины 1–2 нм. И тогда реальные стабильные нанокристаллы должны иметь размеры более ~ 1,5 нм.

При образовании зародышей нанокристаллов в растворе и последующих изменениях их состояния действуют термодинамические механизмы, описываемые в простых случаях изменением энергии системы кристалла, выраженным потенциалом (энергией) Гиббса ΔG . Для гомогенного раствора и сферической формы зародышей [9]:

$$\pm \Delta G \sim (1/10)\pi kT(M^1 \ln S)a^3 - \pi \gamma^* a^2, \quad (1)$$

где M – молярный объем осаждаемой фазы, a – размер (диаметр) наночастицы, γ^* – удельная поверхностная энергия наночастицы.

В формуле (1) знак «+» отвечает процессу кристаллизации, а «-» – растворения. Случай $\Delta G \sim 0$ соответствует критическому размеру зародыша: $a^* \sim 11\gamma^*M(kT \ln S)^{-1}$.

При условии, что раствор максимально обеднен осаждаемой фазой ($C_{sa} \sim 0$), из формулы (1) следует правило оствальдовского созревания – зародыши размеров $a < a^*$ растворяются, а $a > a^*$ – разрастаются. Необходимо заметить, что при невыполнении условия $C_{sa} \sim 0$, процесс может идти по смешанной модели – созревания и кинетической. Этот случай может реализовываться, на наш взгляд, при использовании несольватирующего растворителя.

Для задачи получения совершенного коллоидного нанокристалла термодинамическое рассмотрение имеет принципиальное значение. Поскольку с ростом нанокристалла его объемная энергия увеличивается, а влияние поверхностной – уменьшается, при некотором размере нанокри-

сталла a_{\max} достигается значение энергии Ван-дер-Ваальса, после чего кристалл будет нарастать неуправляемо, с присоединением атомов и молекул «чужаков». Определение поверхностной энергии нанокристалла является сложной теоретической и практической задачей. В работе [10], например, показано, что при числе атомов $N > 1000$ можно с хорошей точностью считать, что функция зависимости поверхностной энергии тождественна пропорциональной зависимости поверхностного натяжения нанокристалла от числа атомов. Тогда для оценок можно принять, что энергия образования нанокристалла $H_{\text{обр}}$ равна энергии одной электронной связи, умноженной на их число N в нем. Для самого простого варианта кубической решетки ($N \sim (a/a_0)^3$) пересчет на поверхностную энергию E_c приведет к пропорции $E_c/H_{\text{обр}} \sim 6a_0/a_{\max}$. Откуда – $a_{\max} \sim 6a_0(H_{\text{обр}}/E_c)$. Принимая E_c как энергию Ван-дер-Ваальса, вычисляемую из расчета нескольких kT на одну связь [9] и числа связей в элементарной, для наших случаев полупроводников кубической, ячейке, можно оценить наибольшее значение E_c величиной 20 кДж/моль, что примерно соответствует оценкам других авторов, например, [11]. Исходя из этого, можно оценить наибольший размер совершенного нанокристалла a_{\max} для NC всех наших вариантов полупроводников: NC-CdSe (130) – 1 нм; NC-PbS (90) – 16 нм; NC-HgSe (60) – 10 нм; NC-InSb (32) – 6 нм (в скобках указаны значения $H_{\text{обр}}$ в кДж/моль, найденные в справочнике химика – <http://xumuk.ru/encyklopedia>).

Основные данные о процессах синтеза наночастиц полупроводников приведены в наших работах: по сульфиду свинца [3], селениду ртути [4], антимониду индия [12]. Наночастицы халькогенидов кадмия использованы автором работы [13]. Каждая партия образцов контролировалась на случайной выборке наночастиц методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) по стехиометрическому составу и просвечивающей (TEM) – по форме и размерам. Непосредственные измерения размеров наночастиц в коллоидном растворе проводились при помощи лазерного анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd., United Kingdom) с использованием стеклянной кюветы.

Зависимость минимума и максимума размеров наночастиц сульфида свинца на уровне медианной ширины распределения от времени синтеза представлена на рис. *a*. За время синтеза t принимался интервал от начала введения прекурсора серы в раствор до быстрого переноса колбы в холодильник. Из рисунка *a* видно, что в интервале времени от 1,5 до 3,5 минут процесс имеет установившийся законченный характер. При меньшей и большей выдержках размеры наночастиц и их диапазон увеличивались. Процесс, условно, можно представить как трехэтапный: 1 – начальный, в котором происходит зародышеобразование; 2 – основной, когда, собственно, и образуются нужные наночастицы; 3 – завершающий, с некон тропируемым разрастанием и возможной агрегацией наночастиц.

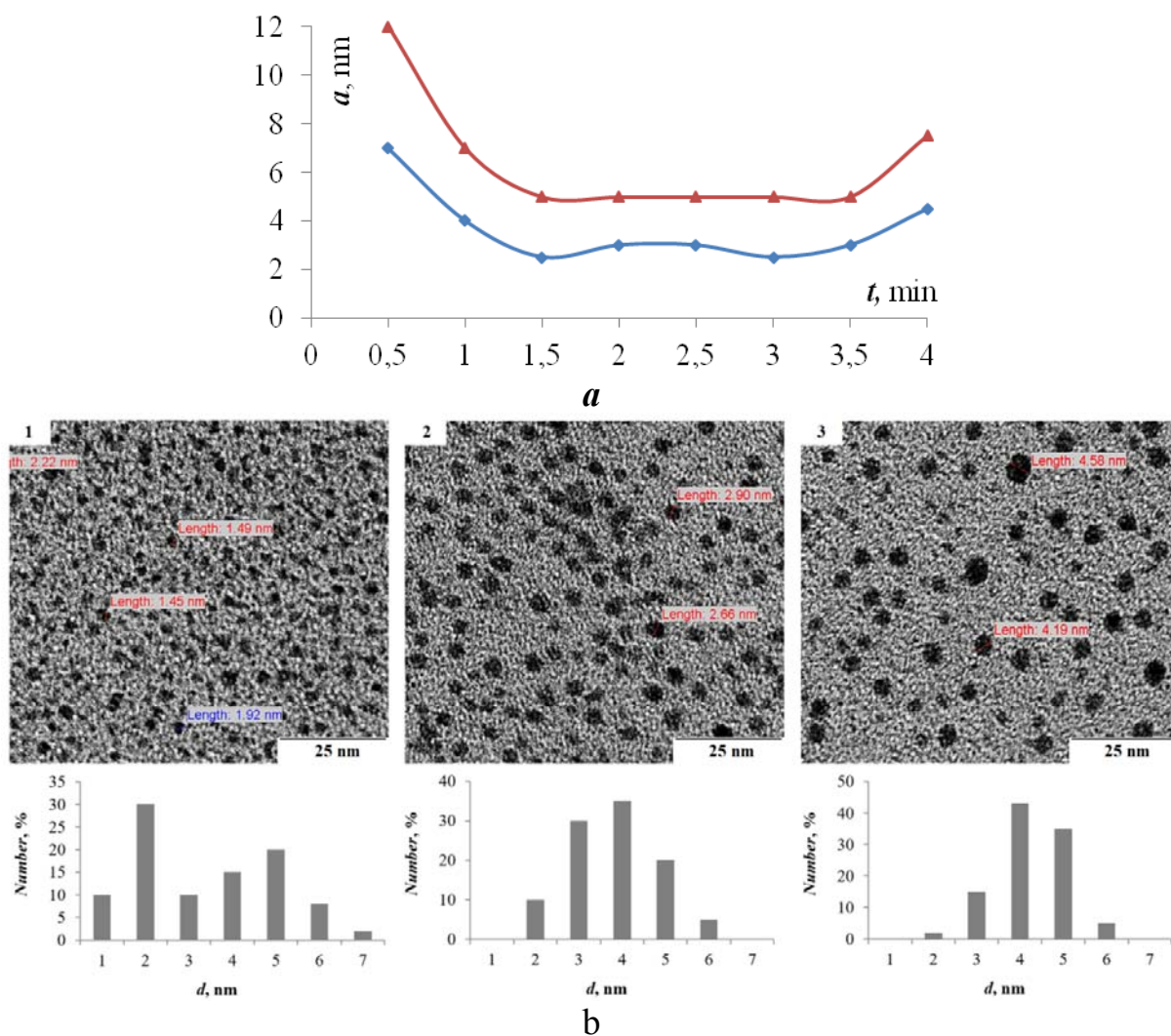


Рисунок. а: Зависимость минимума (нижняя кривая) и максимума размеров наночастиц сульфида свинца на уровне медианной ширины распределения от времени синтеза. б: ТЕМ-фрагменты на трех этапах синтеза – 1 – начало, 2 – кондиция, 3 – завершение

На рис. *b* представлены ТЕМ-фрагменты, соответствующие трем этапам синтеза. На первом (начальном) из них образуются зародыши, возникают две группы наночастиц: 1– с размерами 1–2 нм, собственно, и есть зародыши; 2 – с размерами 2–5 нм. Относительно крупные наночастицы – разросшиеся до нанокристаллов зародыши. Скорость их образования относительно высока, поскольку их концентрация в растворе велика. Но уже на первом этапе происходит обеднение раствора этими прекурсорами, что приводит к заметному замедлению процесса.

Второй этап можно назвать остальдовским созреванием. Однако, необходимо заметить, что в растворе присутствуют зародыши, хотя и в значительно меньших количествах. Кроме того, основная масса относительно крупных наночастиц не увеличивается в размерах и приобретает более четкую полигональную форму. Все это позволяет предположить, что

кроме остальдовского перераспределения происходят другие процессы, в частности – образование новых зародышей, частичное растворение крупных наночастиц и их эпитаксиальное доращивание. На наш взгляд, это становится возможным благодаря тому, что в растворе наряду с процессом синтеза продолжается растворение серы и образование ее активной сольватационной формы. Это происходит благодаря использованию несольватирующего растворителя.

На третьем этапе происходит термодинамически неуправляемый, вандерваальсовский процесс разрастания наночастиц до шарообразной формы. Нанокристаллы приобретают естественную защитную оболочку.

Авторы благодарны доценту НИИ Физики СГУ Клецову А.А. за квантово-химические расчеты и профессору НИИ Химии СГУ Штыкову С.Н. за полезные обсуждения.

Литература

1. С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов // Успехи химии. **85** (12), 1297 (2016).
2. L.Lv, J.Li, Y.Wang et. al. //J.Amer.Chem.Society, **142** (47),19926 (2020).
3. Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков// ФТП, **55** (12), 1203 (2021).
4. Н.Д. Жуков, О.Ю. Цветкова, М.В. Гавриков, А.Г. Роках, Т.Д. Смирнова, С.Н. Штыков // ФТП , **56** (4), 401 (2022).
5. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков // ФТП, **56** (6), 552 (2022).
6. K. Yu, M.Z. Hu, R.Wang et. al. // J. Phys. Chem. C. **114**, 3329 (2010).
7. Д.Н.Израелашвили. Межмолекулярные и поверхностные силы. М: Научный мир. 2011. 457 с.
8. А.А. Клецов. Квантово-механические основы наноэлектроники. Учебное пособие. Саратов, 2013. 101 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/724.pdf.
9. Дубовик А.Ю., Получение коллоидных наноматериалов и исследование их оптических свойств– СПб: Университет ИТМО, 2020. – 52 с.
10. М.Н. Магомедов. Физика твердого тела, **46**(5), 924 (2004).
11. Н.В.Сибирёв, М.А.Тимофеева и др.//ФТТ, **52** (7),1428 (2010).
12. Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков // Письма в ЖТФ, **45** (16), 10 (2019).
13. С.В. Дежуров, А.Ю. Трифонов, М.В. Ловыгин, А.В. Рыбакова, Д.В. Крыльский // Российские нанотехнологии, **11** (5–6), 54 (2016).

ON THE SIZES OF COLLOID NANOCRYSTALS BINARY SEMICONDUCTORS

Zhukov N.D., Tsvetkova O.Yu.

Group of small innovative enterprises "NPP Volga", Saratov

The nucleation of colloidal nanocrystals (NC) is characterized by the appearance of NC with a critical size $a_{cr} \sim (1-2)$ nm. The process of growth of nuclei

up to the maximum size a_{max} is determined by the properties of the surface energy of NC. Owing to the non-linear dependence of the probability of encountering NC with precursors, they form two groups in terms of size: with critical a_c and maximum a_{max} . At the next stages, Ostwald maturation and partial dissolution of relatively large nanoparticles occur. At the same time, for the cases of a non-solvating solution, the emergence of new precursors continues, as well as the creation and growth of nuclei.

БЛОХОВСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

Жуков Н.Д., Гавриков М.В.

Группа малых инновационных предприятий «НПП Волга», Саратов.

В одиночных коллоидных нанокристаллах (NC) CdSe/CdS, PbS, InSb и HgSe путем измерений на сканирующем зондовом микроскопе и анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) исследована токовая неустойчивость в виде квазипериодических пиков, объясняемая в модели блоховских осцилляций. Статистически, процентные доли таких образцов и параметры осцилляций на ВАХ тем выше, чем больше параметр размерного квантования и выше структурное совершенство NC. Возможное практическое использование – генерация и регистрация терагерцевого излучения, модулированного суперкороткими импульсами.

В последние годы проявляется повышенный интерес к теоретическим исследованиям квантовомеханического явления в кристаллах – блоховских осцилляций, в связи с исследованиями низкоразмерных полупроводниковых структур и прогнозируемым практическим применением явления – генерацией терагерцевого излучения, модулированного суперкороткими импульсами [1].

Физическая суть явления заключена в том, что под влиянием внешнего постоянного поля в кристалле электрон в пространстве зонной диаграммы $E(\mathbf{k})$ совершает скачкообразное движение вдоль оси k_x около начала координат в схеме приведенных повторяющихся зон Бриллюэна, совершая колебания на ограниченном отрезке оси вдоль поля. Практическое наблюдение явления оказалось невозможным из-за сильного влияния рассеивающих воздействий дефектов и тепловых колебаний решетки. Появление полупроводниковых низкоразмерных структур, в частности, сверхрешеток, позволило преодолеть влияние кристаллического несовершенства. Влияние же фононной составляющей возможно блокировать в трехмерной квантоворазмерной структуре (квантовой точке, QD) за счет очень слабого взаимодействия электрона с коротковолновыми фононами, доминирующими благодаря их размерному ограничению в QD [2].

Определяющим при этом является получение наночастиц совершенной кристаллической структуры, называемых нанокристаллами (NC). Термин «нанокристалл» в литературе начал широко использоваться не более пяти лет назад, когда пошли исследования полупроводниковых наночастиц разной формы [3]. Получение полупроводниковых нанокристаллов в настоящее время является важной научно-технической задачей. Основным современным способом их технологии является коллоидный синтез.

В данной работе нами проведено исследование нанокристаллов нескольких вариантов полупроводников, имеющих наибольшее использова-

ние в нанотехнологии – селенида кадмия (NC-CdSe с оболочкой CdS), сульфида свинца (NC-PbS), антимонида индия (NC-InSb) и селенида ртути (NC-HgSe). Технологические свойства и особенности изготовления наночастиц можно найти в наших работах [4–6]. Исследование проведено на основе измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) отдельных наночастиц в межэлектродном нанозазоре сканирующего зондового микроскопа [7]. Измерения проведены на большом количестве образцов с обработкой результатов в программе Excel.

Отдельные данные приведены в табл. Используемые параметры полупроводников – ширина запрещенной зоны E_g , отношение эффективной массы электрона m к массе свободного электрона m_0 , постоянная решетки a_0 – взяты из интернет-справочника [<http://xumuk.ru/encyklopedia>].

Таблица – Сводка данных

NC-	E_g , эВ	m/m_0	a_0 , нм	Λ^* , нм	a_n , нм	V^* , В	N	N_0 , %	По типам ВАХ, %					
									1	2	3	4	5	6
InSb	0,17	0,013	0,649	19	4,0-7,0	0,08÷0,8	6÷11	92	27	14	15	9	25	9
HgSe	0,1	0,045	0,585	15	3,5-5,5	0,05÷0,5	6÷9	90	25	12	13	12	27	11
PbS	0,4	0,080	0,593	5,6	3,0-5,5	0,2÷1,4	4÷7	83	22	10	11	11	35	13
CdSe	1,7	0,13	0,430	2,2	2,5-3,5	0,8÷6	4÷8	71	5	2	2	6	57	28

По теории, в условиях блоховских осцилляций электрон колеблется на ограниченном отрезке оси x вдоль поля F_x с амплитудой $a_x \sim E_g(2qF_x)^{-1}$ (q – заряд электрона) и частотой $\nu \sim qF_x a_x/h$ (h – постоянная Планка) [8]. Обратная зависимость от величины поля (энергии) обусловлена адекватностью зависимости длины волны де Бройля для электрона. Размерный интервал колебаний a_x лежит в интервале от размера нанокристалла a_n до постоянной решетки a_0 его полупроводника. Предполагая, что поле в нанокристалле однородно и равно отношению его падения напряжения V^* к размеру a_n , можно провести некоторые оценки по формуле:

$$a_x/a_n \sim E_g(2qV^*)^{-1}, \quad (1)$$

в частности, интервалы допустимых вариаций V^* для наибольших значений a_n см в табл.

Рассматриваемые осцилляции происходят как резонансное колебательное движение электрона на линейной дистанции a_x с отражениями дебройлевской волны от кристаллографических плоскостей, в результате чего на ВАХ должны появиться небольшие пики (пички) тока (рис. 1) величиной, пропорциональной частоте колебаний ν . Число этих пичков N , в идеале, должно быть равно отношению a_n/a_0 (см. табл.). Вольтовое расстояние ΔV_i между соседними пичками, исходя из формулы (1), должно изменяться по формуле:

$$\Delta V_i \sim E_g(2q)^{-1}(a_n - ia_0)/a_0, \quad (2)$$

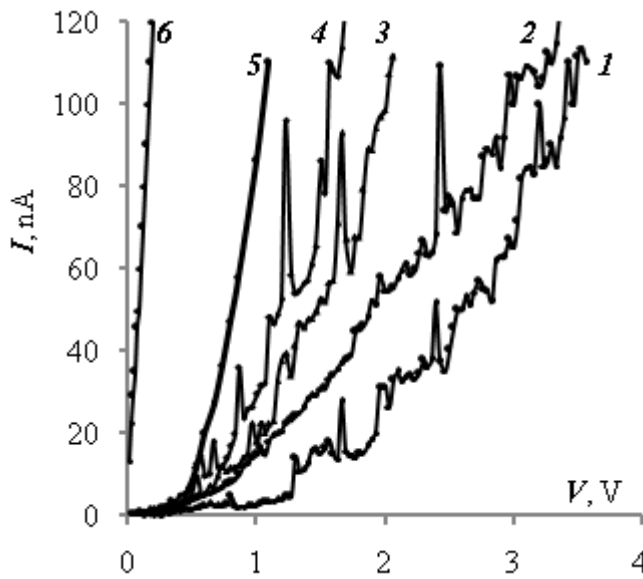


Рисунок 1 – ВАХ: 1 – NC-CdSe; 2 – NC-PbS; 3 – NC-InSb; 4 – NC-HgSe; 5 – тест-микро-InSb; 6 – тест-ITO

где $i \sim 0, 1, 2, \dots, (a_n/a_0 - 1)$ – порядок отраженной электронной волны.

Экспериментально были произведены измерения ВАХ на всех исследуемых вариантах в количествах, для каждого из них, 80–90 штук нанокристаллов в интервале внешнего питающего напряжения до 4 В и тока до 150 нА, но, в каждом случае, в интервале до появления резкого большого токового резонансного пика. Доля числа образцов N_0 с особенностями составила от 60 до 90 % в зависимости от их типа (см. табл.). При этом, она тем больше, чем выше параметр раз-

мерного квантования Λ^* (см. табл.), который вычислялся нами по формуле, подобной выражению для длины волны де Бройля для электрона – $\Lambda^* \sim h(2mE_g)^{-1/2}$.

Все измеренные ВАХ были классифицированы по типам: 1 – рис. 2а и 2б, кривые 1; 2 – рис. 2а и 2б, кривые 2; 3 – рис. 2а и 2б, кривые 3. Процентные доли распределения по типам ВАХ приведены в табл. Как следует из этих данных, рассматриваемое явление лучше проявляется для вариантов NC-InSb и NC-PbS, имеющих сравнительно высокие параметры размерного квантования (Λ^*), но заметно отличающихся между собой по этому свойству. Для варианта широкозонного полупроводника NC-CdSe искомый эффект практически не просматривается. В связи с этими обстоятельствами нами подробно рассмотрены варианты NC-InSb и NC-PbS.

На рис. 2а и 2б представлены типичные ВАХ для NC-InSb и NC-PbS в случаях удовлетворительного соответствия формуле (2). На этих рисунках: величины порядка $i \sim (6 \div 8)$, а интервалы $\Delta V_i \sim (0,08 \div 0,3)$ и $\sim (0,2 \div 0,5)$ В для NC-InSb и NC-PbS, соответственно. С ростом напряжения, интервалы ΔV_i на кр. 3 заметно увеличиваются, на кр. 1 практически не изменяются, либо слегка уменьшаются, а на кр. 2 имеют смешанный характер. Такое поведение мы объясняем тем, что в первом случае (кр. 1) отражение дебройлевской волны происходит от кристаллографических плоскостей внутри нанокристалла; в третьем (кр. 3) – от них же, но с участием его границ; во втором (кр. 2) – в смешанном виде.

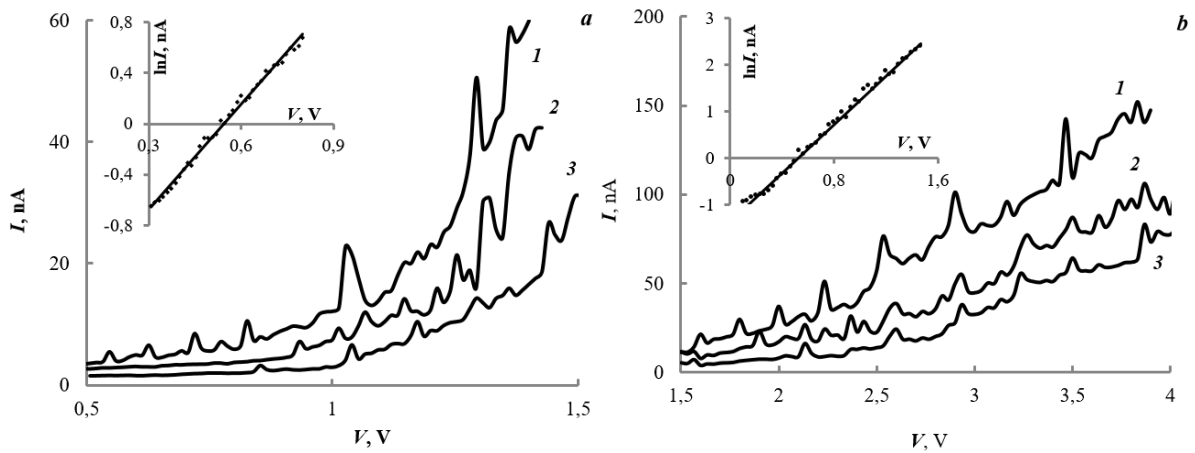


Рисунок 2 – ВАХ разных вариантов (пояснения в тексте)

Образование осцилляций происходит, на наш взгляд, следующим образом. Электрон, двигаясь в NC против поля с ускорением, в модели дебройлевской волны, упруго отразившись от узла решетки, далее движется инерционно по полю, теряя полученный избыток энергии до следующего препятствия на дистанции a_x , совершая колебания на ней с частотой ν . В некотором определенном временном интервале эти колебания могут быть гармоническими и устойчивыми. При этом важно заметить, что измерения проводятся в автоматическом режиме подачи пилообразного напряжения с частотой, на много порядков меньшей ν . Это, вместе с другими факторами, в частности, обеспечивает пропорциональность величин тока пиков частоте ν . С увеличением энергии электрона (напряжения на образце) растет частота ν , уменьшаются длины дебройлевской волны и дистанции a_x . Поэтому, при участии границ нанокристалла, создающих устойчивое упругое отражение, интервал ΔV_i и величина тока пиков заметно увеличиваются (рис. 2a и 2b, кр. 3). В случаях, когда процесс происходит без участия границ NC, устойчивый электронный колебательный процесс происходит на некоей отобранной дистанции ia_0 так, что все параметры процесса меняются незначительно (рис. 2a и 2b, кр. 1). При этом, очевидно, возможен и смешанный вариант (рис. 2a и 2b, кр. 2). По ВАХ рис. 2a и 2b, кр. 1 средние значения ΔV_i 0,15 и 0,4 В, соответственно, для NC-InSb и NC-PbS, что дает для величин числа постоянных решетки $i \sim (3-4)$ для NC-InSb и (4-5) для NC-PbS.

По значениям i и формуле (1) можно оценить величины V_i^* : 0,5 В для NC-InSb и 1,5 В для NC-PbS. Сопоставление этих значений с экспериментами проведем следующим образом. Вероятность туннельного преодоления NC как глубокой, величиной U_0 , протяженной, шириной a_n , квантовой ямы [8]: $\exp[-2a_n(2m)^{1/2}(U_0 - qV^*)^{1/2}/\hbar]$. Полагая, что $U_0 \gg qV^*$ и проведя вычисления (энергия – в электронвольтах, размеры – в нанометрах), получим для вероятности выражение: $\sim \exp[a_n(U_0)^{-1/2}V^*]$. И, полагая, что ток пропорционален этой вероятности, а напряжение полностью падает на рассматриваемой зоне образца ($V^* \sim V$) получим выражение для ВАХ:

$I \sim I_0 \exp[a_n(U_0)^{-1/2} V]$. На рис. 2,а и 2,б на вставках приведены ВАХ, построенные в полулогарифмических координатах. По данным этих рисунков $a_n(U_0)^{-1/2} \sim 2,76$ для NC-InSb и 2,59 для NC-PbS. Тогда для средних значений (см. табл.) a_n 5,5 нм для NC-PbS и 4,5 нм для NC-PbS вычисленные величины $U_0 \sim 4$ eV для NC-PbS и 3 eV для NC-PbS, которые вполне сопоставимы со значениями электронного сродства использованных полупроводников. Исходя из этого, можно считать, что на начальном участке ВАХ, при величинах $V \leq 0,5$ В для NC-PbS и $V \leq 1,5$ В для NC-PbS, ток лимитируется туннельным преодолением барьеров так, что электрон «тратит» на него определенные (найденные) значения энергии. Тогда для следующих участков ВАХ, где действует резонансный механизм транспорта, можно энергию электрона уменьшить на это значение. Исходя из этого, можно оценить величины $V_i^* \sim (0,5-0,8)$ В для NC-PbS и $\sim (1,5-2)$ В для NC-PbS.

Литература

1. V. N. Sokolov, G. J. Iafrate. J. Applied Physics // **115**, 054307 (2014).
2. И.А. Дмитриев, Р.А. Сурис // ФТП, 35 (2), 219 (2001).
3. F. Montanarella, M.V. Kovalenko // ACS Nano, **16** (4), 5085 (2022).
4. Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков // ФТП, 2021, **55** (12), 1203 (2021).
5. Н.Д. Жуков, О.Ю. Цветкова, М.В. Гавриков, А.Г. Роках, Т.Д. Смирнова, С.Н. Штыков // ФТП, **56** (4), 401 (2022).
6. Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков // Письма в ЖТФ, **45** (16), 10 (2019).
7. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков // Письма в ЖТФ, **48** (8), 18 (2022).
8. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы нанoeлектроники* (Логос, М., 2006), 495 с.

BLOCHOV OSCILLATIONS IN COLLOID NANOCRYSTALS

M.V. Gavrikov, N.D. Zhukov

Institute of Physics, Saratov State University, Saratov

In single colloidal CdSe/CdS, PbS, InSb, and HgSe colloidal nanocrystals, the current instability in the form of quasi-periodic spikes, which is explained in the Bloch oscillation model, is studied by scanning probe microscope measurements and analysis of current-voltage characteristics (CVC). Statistically, the percentage of such samples and the parameters of oscillations in the CVC are the higher, the larger the size quantization parameter and the higher the structural perfection of NC. A possible practical use is the generation and detection of terahertz radiation modulated by supershort pulses.

О ВОЗМОЖНОСТИ КВАНТОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ФОТОННОЙ ЗАПУТАННОСТИ В НАНОКРИСТАЛЛАХ АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Жуков Н.Д.

Группа малых инновационных предприятий «НПП Волга», Саратов.

Измерениями на одиночных нанокристаллах (NC) антимиониды индия в межэлектродном нанозазоре сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) получены вольтамперные характеристики (ВАХ) с отдельными резкими пиками, определенными как резонансы проводимости, названной квантовой. Для анализа и интерпретаций использованы развитые в литературе модели квантоворазмерного ограничения волнового процесса электронного транспорта в глубокой протяженной потенциальной яме. На двух одинаковых СЗМ экспериментально исследовано и установлено взаимное влияние излучением на ВАХ в двух образцах статистических ансамблей NC одной партии. Предположено, что этим излучением являются генерируемые NC блуждающие («запутанные») фотоны.

В нанокристалле (NC), как глубокой протяженной потенциальной яме, движение инжектированного в него электрона происходит как размерно ограниченный дебройлевский волновой процесс. При этом проявляются обычные квантовомеханические эффекты – туннелирование и квантовый резонанс [1]. При определенных условиях в NC возможны специфические, даже для квантовой механики, проявления – квантовая проводимость и запутанность.

Квантовая проводимость в линейно протяженном квантоворазмерном проводнике проявляется как баллистический процесс, не сопровождающийся джоулевыми потерями, подобно процессу сверхпроводимости [2]. В последнее время активно ведутся работы по использованию объектов и явлений квантовой проводимости в мемристивных элементах, составляющих основу для альтернативных, в том числе биоинспирированных, вычислительных решений [3].

В последние годы проявляется повышенный интерес к одному из загадочных предсказанных теорией явлений – квантовой запутанности. За эксперименты с запутанными фотонами в 2022 г. присуждена Нобелевская премия. Смысл и оригинальность этой работы заключены в том, что сделана попытка проверить явление экспериментально на наиболее легко реализуемом квантовом физическом объекте – фотонах. Нами сделана попытка аналогичного эксперимента на квантовых точках антимиониды индия, о чем (в условной форме) сообщено в нашей работе [4].

В данной работе представлены результаты продолжений наших исследований в направлениях возможных проявлений квантовой проводимости и фотонной запутанности в наиболее интересном для этого объекте –

квантоворазмерных частицах антимонида индия, имеющих из всех полупроводников наиболее выраженные проявления размерного квантования. Нанокристаллы изготовлены коллоидным синтезом и имели размеры в интервале 3–7 нм с, примерно, гауссовым распределением с максимумом 5 нм. Технология и контроль свойств описаны в нашей работе [5]. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились на сканирующих зондовых микроскопах SOLVERNano (120 нА/5 В) и NANOEDUCATOR (50 нА/2 В) в режиме автоэмиссии из зонда с зазором ~5 нм методами, описанными в нашей работе [1].

Движение электрона через NC описывается решением уравнения Шредингера и дебройлевским волновым процессом. В простом случае одномерного одноэлектронного процесса в глубокой прямоугольной протяженной потенциальной яме на линейной дистанции a_n (одного из размеров NC) значения разрешенных уровней энергии электрона \tilde{E}_{kn} и вероятности K^* прохождения электрона через NC, как протяженный потенциальный барьер, могут быть получены в следующем виде [6]:

$$\tilde{E}_{kn} \sim h^2 k^2 (8ma_n^2)^{-1} \sim 0,37k^2 (m/m_0)^{-1} a_n^{-2}, \quad (1)$$

$$K^* \sim \exp[-4\pi a_n (2m\tilde{E}_{kin})^{1/2}/h] \sim \exp[-4V^*], \quad (2)$$

где: $\tilde{E}_{kin} \sim (\tilde{E}_{kn} - qV)$ – кинетическая энергия электрона; $V^* \sim (k^2 - 2,7Va_n^2 m/m_0)^{1/2}$ – безразмерный параметр, зависящий от напряжения V – разности потенциалов (падения напряжения) на NC; h – постоянная Планка; k – квантовое число; m – эффективная масса электрона в полупроводнике нанокристалла; m_0 – масса «свободного» электрона; \tilde{E}_{kin} , \tilde{E}_{kn} – в электронвольтах, a_n – в нанометрах.

Формулу для ВАХ, когда ток лимитируется вероятностью прохождения электрона через NC можно записать, исходя из формулы (2), в следующем виде:

$$I \propto K^* \sim \exp[-4V^*] \sim I_0 \exp[-4V^*]. \quad (3)$$

Проводимость G можно оценить, продифференцировав ВАХ формулы (3):

$$G \sim dI/dV \sim -4I(dV^*/dV) \sim 5,4(I/V^*)a_n^2 m/m_0 \quad (4)$$

Как следует из формулы (4), условием резонанса проводимости будет $V^* \sim 0$, то есть $k^2 \sim 2,7Va_n^2 m/m_0$.

На рис. 1,а приведены типичные ВАХ, демонстрирующие отдельные большие пики тока, которые мы объясняем как резонансы квантовой проводимости.

На рис. 1,б приведены типичные характеристика дифференцирования ВАХ и, соответственно, пиков проводимости $dI/dV=G$ в зонах наблюдений резонансных пиков тока. Цифрами сверху пиковых кривых указаны величины размеров a_n , вычисленных из условия резонанса $k^2 \sim 2,7Va_n^2 m/m_0$. Эти

величины удовлетворительно соотносятся с данными фактически измеренных размеров с учетом действий резонансных мод 1-го и 2-го порядков.

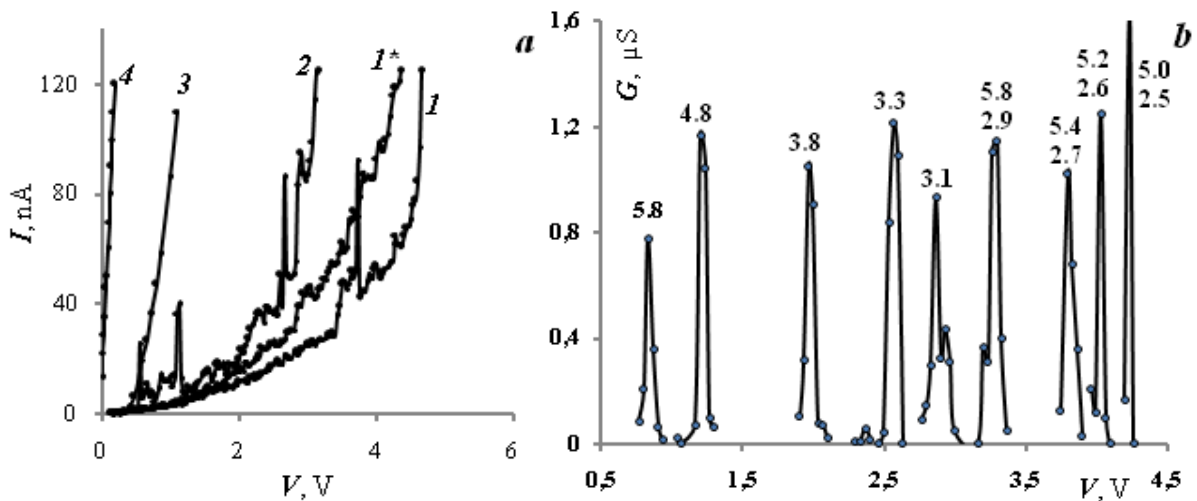


Рисунок 1 – *a*: ВАХ: 1,1*,2–NC-InSb; 3–тест-микро-InSb; 4–тест-ITO; *b* – пики проводимости, цифры над кривыми – вычисленные значения размеров a_n для случаев $k=1$ (нижние) и $k=2$ (верхние)

Анализ показал, что экспериментальные значения G колеблются в пределах $(1-3) \cdot 10^{-6} S$. Сопоставление этих данных с теорией можно выполнить, рассчитав величины дифференциальной проводимости по формуле (5). Расчет показал, что значения G примерно на порядок менее измеряемых в эксперименте. В связи с этим, мы предложили использовать другую модель – квантовой нити [2]. В этой модели с учетом одноэлектронного характера тока $G \sim K^{-1} q^2 / h \sim 4 \cdot 10^{-5} K^{-1} S$, где: q – заряд электрона, K – число квантовых ступенек. В качестве числа квантовых ступенек в единичной NC, можно принять отношение a_n/a_0 , В нашем случае $a_n/a_0 \sim 10$, Тогда должно быть: $G \sim (1-4) \mu S$, что хорошо соответствуют эксперименту.

Величины квантоворазмерного резонанса в условиях конфайнмента в совершенном нанокристалле не зависят от энергетических свойств полупроводника, а определяются параметрами квантовой ямы – глубиной и шириной. При этом, однако, процесс подготовки этого состояния, в виде энергетического перехода электрона из одного в другое резонансное, жестко обусловлен свойствами нанокристалла в виде его совершенной кристаллической структуры, свойств электрона в ней и, связанных с ними, параметров размерного квантования.

Глубокую протяженную потенциальную одномерную яму квантоворазмерной частицы можно рассматривать как одноэлектронный нанорезонатор, к которому применимы две физические модели: квантового осциллятора и электродинамического генератора. В электродинамической модели: электрон ускоряется в поле NC, увеличивая свою энергию, затем отражается от границы и далее пролетает в тормозящем поле, отдавая энергию

в виде электромагнитного излучения. Происходит разогрев неравновесного квазисвободного электрона электрическим полем световой волны [7]. При этом величина поля, оцениваемая в нашем случае, по минимуму, как (10^4-10^5) В/см, на один – два порядка превышает рассчитанные в работе [7] значения минимального предела разогревного действия.

В модели квантового осциллятора частота излучения $\nu \sim \tilde{E}_{kn}/h \sim 5 \cdot 10^{12}$ Гц – при условиях $a_n=5$ нм и $m/m_0=1$ (независимость от свойств полупроводника). Вычисленное по величинам одноэлектронного тока время периода транспорта электрона $(2 \div 5) \cdot 10^{-12}$ с. А частота излучения равно величине $(0,2 \div 0,5) \cdot 10^{12}$ Гц, которую, на самом деле, надо умножить на число колебаний, которое можно найти, зная величину времени пролета электрона.

Нам представляется, что в связи с резонансным состоянием движения единичного электрона в NC-InSb излучение должно быть строго параметризованным и взаимодействовать только со средой, подобной той, которая его произвела. Фотоны, несущие это излучение и зашитую в нем информацию, мы назвали блуждающими, полагая, что они могут быть уподоблены запутанным фотонам. В этом случае должно проявиться взаимодействие двух абсолютно одинаковых нанокристалла, генерирующих одновременно абсолютно одинаковые фотоны, располо женных на некотором расстоянии друг от друга и лишенных всякого взаимодействия очевидного характера – электрического и волнового.

Такой эксперимент проведен нами на двух одинаковых зондовых сканирующих микроскопах NANOEDUCATOR. Сначала проводилось измерение ВАХ каждого образца при отдельном, а затем – при одно временном включении. На каждом из образцов выбирались 25-30 точек (NC) в одинаковой зоне, измерялись ВАХ и проводился статистический анализ. На рис. 2 представлены типичные ВАХ образцов NC-InSb без взаимодействия (кр. 1 и 2) и при их взаимодействии предполагаемым излучением (кр. 1* и 2*). ВАХ с проявлением резонанса (характерными резонансными пиками) существенно относительно сдвинуты (рис. 2,*a*). ВАХ без таковых качественно не изменились (рис. 2,*b*).

В таблице приведены статистические данные изменений ВАХ, из которых следует, что положения пиков (величины напряжения) существенно сдвинулись в сторону больших значений. При этом, по этой же причине и с учетом ограниченности интервала напряжения (не более 2 V), существенно выросла доля ВАХ без пиков.

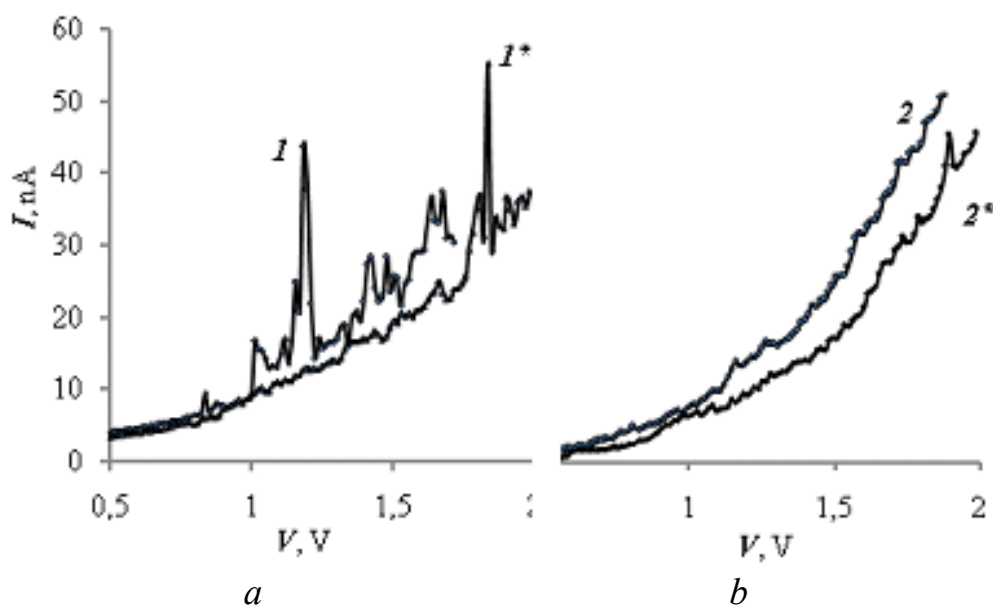


Рисунок 2 – Типичные ВАХ образцов NC-InSb без взаимодействия (1 и 2) и при взаимодействии предполагаемым излучением (1* и 2*).
a – ВАХ с характерными резонансными пиками; *b* – без таковых

Таблица – Статистические данные изменений ВАХ

Измерения ВАХ двух одинаковых образцов по одиночке и вместе	Образец 1		Образец 2	
	одиночн	вместе	одиночн	вместе
К-во ВАХ-точек (NC),	25	25	25	25
из них с сильно выраженными пичками	11	3	12	3
из них же вообще без пичков	4	11	4	11
Среднее напряжение пичков на ВАХ, в скобках количество образцов				
Интервалы на ВАХ: 0.5÷1 V	0,77 (6)	(2)	0,71 (5)	(0)
1÷1.5 V	1,29 (10)	1,56 (8)	1,22 (10)	1,42 (8)
1.5÷2 V	1,71 (5)	1,77 (6)	1,72 (6)	1,92 (6)

Литература

1. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков // Письма в ЖТФ, **48** (8), 18 (2022).
2. Н.Т. Баграев, А.Д. Буравлев и др. // ФТП, **36** (4), 462 (2002).
3. G. Milano, M. Aono, L. Voarino et al //Adv. Mater., **34**, 2201248 (2022)4.
4. Н.Д. Жуков, С.А. Сергеев и др. // Письма в ЖТФ, **47** (22), 37 (2021).
5. Д.В. Крыльский, Н.Д. Жуков // Письма в ЖТФ, **46** (18), 15 (2020).
6. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин, *Основы наноэлектроники* (Логос, М., 2006), с. 495.
7. Л.Е. Воробьев, С.Н. Данилов и др.// ФТП, **37** (5), 604 (2003).

ON THE POSSIBILITY OF QUANTUM CONDUCTIVITY AND PHOTON
ENTANGLEMENT IN INDIUM ANTIMONIDE NANOCRYSTALS

Zhukov N.D.

Group of small innovative enterprises "NPP Volga", Saratov

Measurements on single nanocrystals (NC) of indium antimonide in the interelectrode nanogap of a scanning probe microscope (SPM) yielded current-voltage characteristics (CVCs) with individual sharp peaks identified as resonances of conduction, called quantum conduction. For analysis and interpretations, the models developed in the literature for the quantum-dimensional limitation of the wave process of electron transport in a deep extended potential well are used. On two identical SPMs, the mutual influence of radiation on the $I-V$ characteristics in two samples of NC statistical ensembles of the same batch was experimentally investigated and established. It is assumed that this radiation is the wandering ("entangled") photons generated by NC.

НОВЫЙ ВИД ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr

Азизов И.К., Карданова З.И., Ципинова А.Х.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В нашей статье показано, что поиски действительных причин особого физического поведения галогенидов серебра продолжает оставаться увлекательной задачей для физиков. Несмотря на достигнутые в последние годы успехи все еще существует много не изученных свойств галогенидов серебра. В данной работе исследуется влияние различной активности фотографических желатин на формирование плоских микрокристаллов галогенида серебра AgBr.

Впервые обнаруженное нами явление пластической деформации микрокристаллов (МК) галогенидов серебра (AgBr) под действием света [1–3], нашло широкий отклик в научной литературе. Исследователи уделили особое внимание возможности применения деформационных свойств как датчиков сине-фиолетового излучения, а также для изготовления фотографических материалов для регистрации слабых коротковолновых излучений видимой области спектра.

Целью настоящей работы является выяснение наличия в желатинах различных производителей фотографически активных примесей, влияющих на формирование плоских МК бромида серебра.

Материалы и методика эксперимента

Методика получения МК: 50 мл 1 % раствора AgNO_3 в течении трёх минут вливали в 50 мл одно-нормального раствора KBr при температуре 35 °С. Осадок промывали декантацией и заливали 300 мл 15 % раствора аммиака. Отверстие сосуда закрывалось плотной бумагой, и раствор простаивал 1–2 суток при комнатной температуре, после чего раствор тонким слоем наносили на предметное стекло. Через 1–2 мин на поверхность стекла оседали крупные, диаметром 20–100 мкм, кристаллы (рис. 1). Во избежание оседания более мелких кристаллов избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Готовые препараты промывали дистиллированной водой для удаления растворимых солей.

Для обнаружения влияния различных типов желатин на формирование плоских МК AgBr, одинаковые объемы 6 % растворов фотографических желатин, наносили на стеклянные пластины. Полученные желатиновые пленки сушили при комнатной температуре без доступа воздуха. На высушенные желатиновые пленки и чистую стеклянную пластину наносили равные объемы аммиачного раствора AgBr.

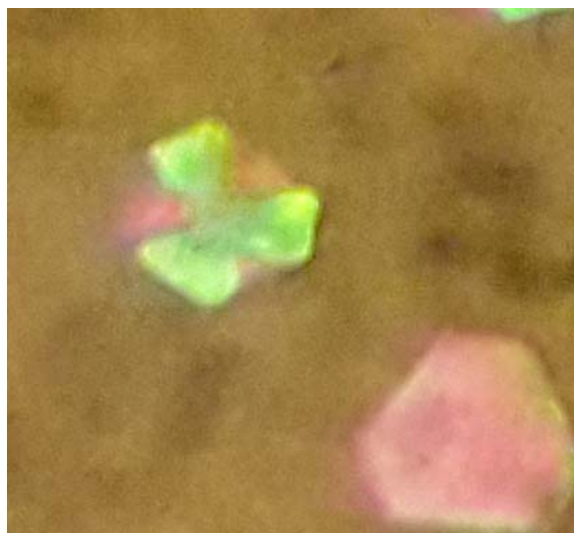


Рис.1. Фотография деформированного микрокристалла на поверхности японской инертной фотографической желатине в отраженном свете

Для исследований брали японскую инертную желатину, российскую инертную желатину, и российскую фотографически активную желатину. К инертным относятся те сорта, которые практически не содержат (аналитически определяемых примесей) сенсibilизаторов или тормозителей и оказывают минимальное влияние на светочувствительность эмульсий. Активные сорта, напротив, сильно влияют на светочувствительность эмульсий даже в процессе их расплавления. Фотографические свойства инертной желатины можно, изменить, добавляя синтетические вещества с нужными свойствами.

Результаты и их обсуждение

При наблюдении за ростом МК, под оптическим микроскопом VELOMET, на поверхности инертной российской фотографической желатине образуются крупные кристаллы и небольшое количество мелких кристаллов различной величины и формы не обнаружены деформирование.

МК, образованные на поверхности фотографически активной желатины, имеют разные толщины и геометрические формы, о толщине судим по интерференционному цвету.

Фотографически активные компоненты, содержащиеся в желатиновой пленке, создали центры скрытого изображения в растущих МК бромида серебра [4–6]. Свидетельством этого является разложение МК бромида серебра под действием актиничного света.

Наблюдая за ростом МК бромистого серебра на поверхности японской инертной желатины обнаружены много деформированных плоских МК. На фотографии рис. 1 отчетливо видны деформированные МК $AgBr$ треугольной формы, чего не наблюдается при синтезе МК на поверхности российской инертной желатины.

Наблюдая за ростом МК бромида серебра, впервые обнаружили, деформацию МК бромистого серебра вдоль трех кристаллографических осей, то есть всестороннее сжатие, под действием сине-фиолетовой части спектра 428–463 нм, фотография на рис. 2.

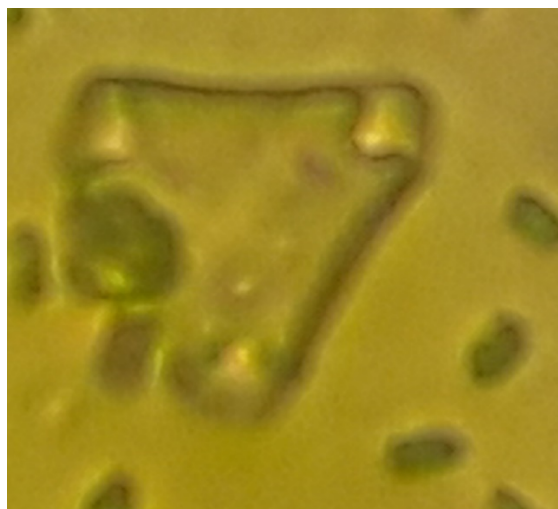


Рис.2. Фотография деформированного микрокристалла, синтезированного на поверхности пленки японской инертной фотографической желатины в проходящем свете

В ранее опубликованных работах [1–3] деформация МК наблюдалась как загибание острых углов МК треугольной формы под действием света, как показано на фотографии. Механизм явления всестороннего сжатия, нуждается в дальнейшем объяснении.

Заключение

Метод синтеза МК галогенидов серебра на поверхности высушенных желатиновых пленок можно применить для определения фотографической активности желатин.

Несенсибилизированное собственное поглощение бромида серебра, максимум которого находится в пределах 428–463 нм, за счет которого происходит деформация, может быть использован в качестве датчика низкоинтенсивного излучения в сине-фиолетовой части спектра, возникающего при регистрации элементарных частиц.

Из проведенных нами экспериментов обнаружен новый вид деформации, всестороннее сжатие МК бромида серебра под действием света. Существует несколько альтернативных механизмов формирования и роста плоских МК, одним из которых является механизм образования плоских МК путем коалесценции изометричных октаэдрических МК. Однако мы получили ряд экспериментальных фактов [1–3], свидетельствующих о существовании ионного механизма роста плоских МК.

Возможно в случае всестороннего сжатия могут сосуществовать конкурентный, ионный и коалесцентный механизмы роста плоских МК.

Литература

1. *Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б.* Оптические явления в плоских МК галогенидов серебра // Кристаллография. - 2002. № 6. С 346-349.
2. *Azizov I.K., Live A.Kh., Khokonov Kh. B.* Optical Phenomena in Planar AgBr Microcrystals // Crystallography Reports. - 2003. - Vol.48. - 32. - P. 311-314.
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. Vol. 57. P. 920-922.
4. *Карданова З.И., Ципинова А.Х., Азизов И.К.* Исследование люминесцентных свойств желатины и ее влияние на люминесценцию микрокристаллов AgBr // Кристаллография, 2022, том 67, №2, с. 299-303.
5. *Карданова З.И.* «Об аномальной фосфоресценции органического полупроводника». Международный научно-исследовательский журнал. Выпуск май 2014.С. 8-9.
6. *Картужанский А.Л., Азизов И.К.* Спектральные и кинетические различия люминесценции фотографических желатин разных типов. // Журнал прикладной спектроскопии. - 1973.Т. 19. № 5. С. 872-876.
7. *Азизов И.К., Белимготов Б.А., Карданова З.И., Лиев А.Х., Ципинова А.Х.* О полупроводниковых свойствах фотографических желатин. Материалы международной научно-технической конференции. «Микро- и нанотехнологии в электронике.» 2009. С. 164-166.

A NEW TYPE OF PLASTIC DEFORMATION OF FLAT AgBr MICROCRYSTALS

Azizov I.K., Kardanova Z.I., Tsipinova A.Kh.

Kabardino-Balkarrian State University, Nalchik

Our article shows that the search for the real causes of the special physical behavior of silver halides continues to be an exciting task for physicists. Despite the successes achieved in recent years, there are still many unexplored properties of silver halides. In this paper, the influence of various photographic gelatin activity on the formation of flat microcrystals of silver halide AgBr is investigated.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ОБРАЗЦОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Изучено влияния отжига при различных термодинамических условиях на спектральные характеристики зеркального отражения свинцово-силикатного стекла С87-2 и боратно-бариевого С78-5.

Состав, структура, химические и физические свойства модификаций стекла определяют множество утилитарных возможностей их применения. Исследованные в работе стекла свинцово-силикатных системы марок используются, в частности, в качестве основных компонентов в технологии изготовления микроканальных пластин, оптоволоконных систем передачи данных и для изготовления рентгеновских фокусирующих линз.

Все полученные дисперсионные зависимости коэффициента отражения были получены на микроскопе-спектрофотометре МСФУ предназначенном для исследований как в проходящем свете, так и в отраженном, а также в широком диапазоне видимой люминесценции.

Управление МСФУ осуществляется от ПК по программе, входящей в состав прибора. Микроскоп характеризуется широкими функциональными возможностями. Программное обеспечение позволяет управлять монохроматором прибора с широким выбором скоростей изменения длин волн. Результаты фотометрирования могут сразу быть подвергнуты математической обработке. Координаты цветности и координаты цвета исследуемых объектов могут быть определены автоматически. Поддерживается банк данных с автоматическим поиском по цветовым характеристикам объектов.

Все исследованные образцы представляли собой полированные стеклянные диски диаметром 24,8 мм и толщиной 0,4 мм и были изготовлены в ВТЦ «Баспик» из исходных стекол. Параметры проведенных нами термообработок приведены в таблице. При изучении отражения от прозрачных тел возможно отражение от обеих границ – на входе светового пучка и на выходе. Для исключения второго отражения и поглощения в образце при исследованиях коэффициента зеркального отражения спектрофотометр фокусировался на верхней плоскости образцов.

Стекло марки С87-2. Образцы 7-37...7-40 были подвергнуты высокотемпературному отжигу в вакууме и на атмосфере при различных температурах. Образец 7-36 не подвергался термической обработке и являлся контрольным. Образцы 7-37 и 7-39 отжигались в течение 5 часов в вакууме ~ 10–5 мм рт. ст. при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Образцы

7-38 и 7-40 отжигались в течение 5 часов на атмосфере, также при температурах 400 и 500 °С, соответственно.

Стекло марки С78-5 представлено образцами 7-51...7-55. Образцы 7-54 и 7-51 были подвергнуты отжигу на атмосфере в течение 5 часов при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Образцы 7-53 и 7-52 отжигались в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при температуре 400 и 500 °С, соответственно, также в течение 5 часов. Образец 7-55 являлся контрольным и не отжигался.

Таблица – Образцы, для исследований дисперсионных зависимостей оптических коэффициентов

Марка стекла	№ образца	Отжиг		
		среда	T, °С	t, час
С87-2	7-36	б е з о т ж и г а		
	7-37	вакуум	400	5
	7-38	воздух	400	5
	7-39	вакуум	500	5
	7-40	воздух	500	5
С78-5	7-50	воздух	500	5
	7-51	воздух	500	5
	7-52	вакуум	500	5
	7-53	вакуум	400	5
	7-54	воздух	400	5
	7-55	б е з о т ж и г а		

Коэффициенты отражения стекла С87-2

Полученные результаты исследования спектральной зависимости коэффициентов зеркального отражения $K_{отр}(\lambda)$ образцов стекла С87-2, отожженных в воздухе при температурах 400 и 500 °С, в сравнении со спектральной зависимостью коэффициента отражения образца, не подвергавшегося температурным воздействиям, представлены на рисунке 1. Как видно, спектр коэффициента отражения образца, отожженного при 400 °С, наиболее сильно отличается от исходно, особенно, в области малых длин волн. Спектр же образца, отожженного при 500 °С, отличается от исходного не более чем на 0,008 и в области длин волн до 700 нм проходит выше, а в области более 700 нм – ниже исходного.

На рисунке 2 показаны аналогичные зависимости для образцов, отожженных в вакууме. Спектр образца 7-38, отожженного при 400 °С, отличается от исходного на величину от 0,02 до 0,027, тогда как различие спектров образцов 7-39 и 7-36 не превышает $\sim 0,008$. Так же, как и в предыдущем, случае сильнее на коэффициент отражения влияет отжиг при 500 °С, а спектры образцов исходного и отожженного при 500 °С пересекаются в той же области длин волн.

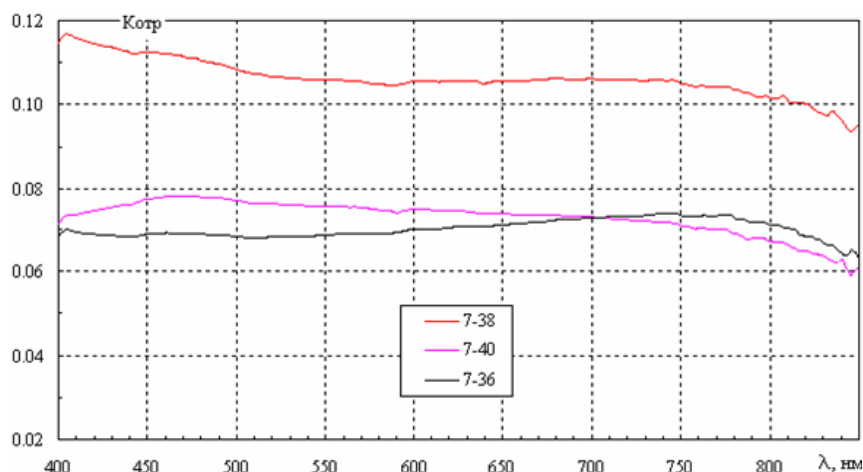


Рисунок 1 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-38) и 500 °С (7-40)

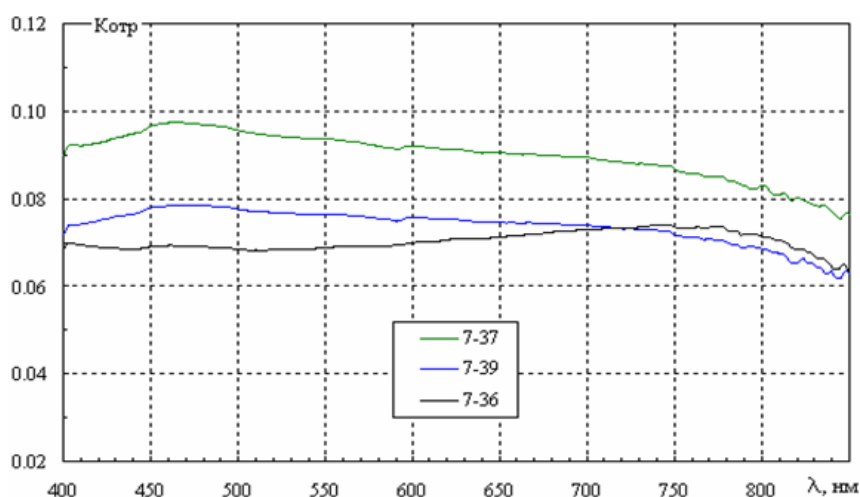


Рисунок 2 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-37) и 500 °С (7-39)

Сравнение коэффициентов отражения образцов, отожженных при температуре 400 °С в различных средах (рисунок 3), показывает, что при отжиге в воздухе коэффициент отражения возрастает сильнее, чем при отжиге в вакууме. Различие между спектральными кривыми отожженных образцов составляет от 0,015 до 0,025. Обращает на себя внимание и различие хода кривых в области 400÷440 нм.

Сравнение спектральных зависимостей коэффициентов отражения образцов, отожженных в вакууме и на атмосфере при 500 °С, представлено на рисунке 4. Видно, что коэффициенты отражения образцов 7-39 и 7-40 практически совпадают, спектральные кривые проходят параллельно. Небольшое отличие наблюдается только в области 820 нм, где на спектре образца 7-39 имеется более выраженный минимум, и в области 845 нм, где более выражен минимум для образца 7-40.

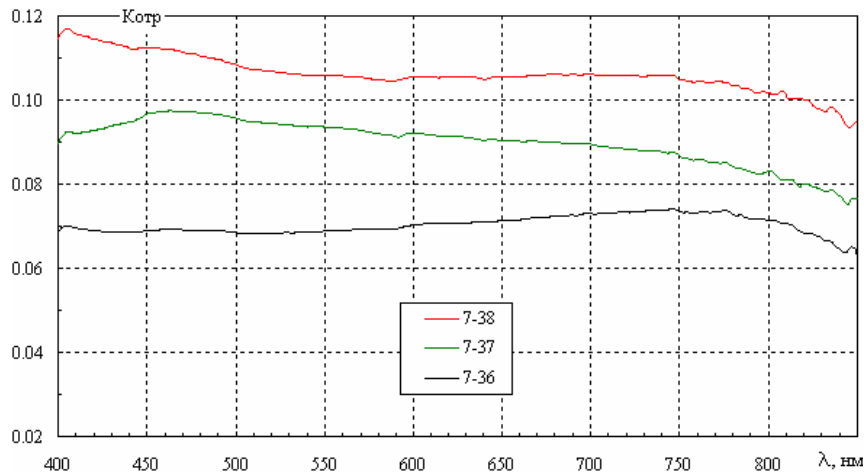


Рисунок 3 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных при 400 °С в вакууме (7-37) и на атмосфере (7-38)

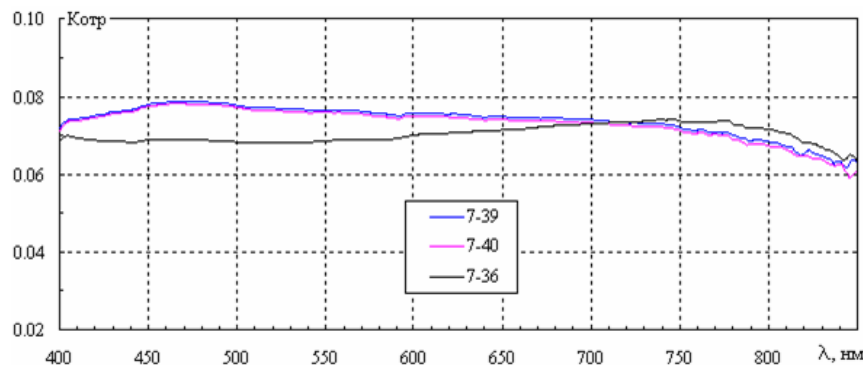


Рисунок 4 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С87-2 исходного (7-36) и отожженных при 500 °С в вакууме (7-39) и на атмосфере (7-40)

Коэффициенты отражения стекла С78-5

Результаты исследования коэффициентов отражения стекла С78-5 показывают, что во всем диапазоне длин волн отражение для образца, отожженного на воздухе при 400 °С, больше, чем для исходного на $0,005 \div 0,01$ (рисунок 5), а для отожженного при 500 °С меньше по сравнению с исходным на $0,005 \div 0,01$. При этом, с повышением температуры, спектральные зависимости сближаются.

Если ход спектров образцов 7-54 и 7-55 практически параллелен, то спектр образца 7-51 по форме отличается от них, особенно в области длин волн до 550 нм. Несмотря на различие хода кривых расположение особенностей (минимумов и максимумов) на спектрах коэффициентов отражения практически совпадает.

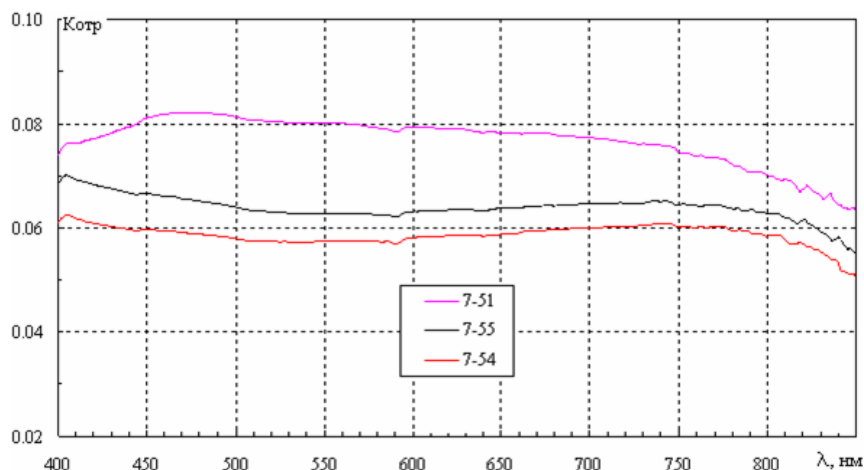


Рисунок 5 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных на атмосфере при 400 °С (7-54) и 500 °С (7-51)

Аналогичные исследования образцов, отожженных в условиях вакуума, при тех же температурах показывают, что расхождение в спектрах коэффициентов отражения составляет от 0,005 до 0,02 (рисунок 6). Так же как и для образцов, отожженных на воздухе, спектр от образца, отожженного в вакууме при 400 °С, располагается ниже, а при температуре 500 °С – выше спектра исходного образца.

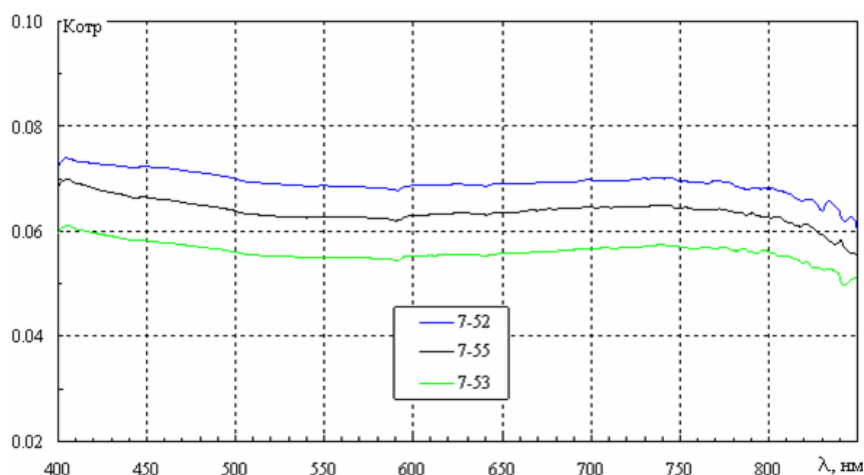


Рисунок 6 – Дисперсионные зависимости коэффициентов отражения образцов стекла С78-5 исходного (7-55) и отожженных в вакууме при 400 °С (7-53) и 500 °С (7-52)

В отличие от атмосферного отжига существенного различия в ходе кривых в области малых длин волн не наблюдается. На протяжении всего изученного диапазона длин волн все три спектра практически параллельны, и расположение особенностей на них почти совпадает до 800 нм. В области длин волн 800÷850 нм в спектрах наблюдаются особенности, расположение которых для трех образцов различно. Так, при длине волны 840 нм на спектре исходного образца наблюдается максимум величиной

~ 0,001, тогда как на спектрах отоженных образцов этой длине волны соответствует минимум такой же величины. Кроме того, при длине волны 830 нм на спектре образца 7-52 наблюдается минимум, отсутствующий на спектре исходного образца и слабо выраженный на спектре образца 7-53.

Таким образом, отжиг при 400 °С понижает, а при 500 °С – повышает коэффициент зеркального отражения боратно-бариевого стекла С78-5 независимо от среды, в которой проводился отжиг.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что температурная обработка при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент зеркального отражения образцов свинцово-силикатного стекла С87-2 по сравнению с необработанным стеклом во всем изученном диапазоне длин волн. Наибольшее изменение коэффициента отражения наблюдается при атмосферном отжиге при 400 °С. Нагрев же до 500 °С менее сказывается на изменении коэффициента отражения, причем влияние среды отжига при этой температуре не выявляется.

Для боратно-бариевого стекла С78-5, независимо от среды, отжиг при температуре 400 °С понижает коэффициент зеркального отражения, а отжиг при температуре 500 °С повышает этот коэффициент.

THE INFLUENCE OF THE SAMPLE HISTORY ON THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE REFLECTANCE COEFFICIENTS OF SOME ELECTRONIC GLASSES

Molokanova O.O., Molokanov O.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The influence of annealing under different thermodynamic conditions on the spectral characteristics of the specular reflection of lead-silicate glass S87-2 and borate-barium glass S78-5 was studied.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОПУСКАНИЯ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ В ДИАПАЗОНЕ 200–1100 нм

Молоканова О.О., Молоканов О.А., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Изучено влияние высокотемпературного отжига в различных термодинамических условиях на дисперсионные зависимости оптического пропускания образцов стекол марок С87-2, С78-4 и С78-5.

Как показывают результаты рентгенодифракционного фазового анализа при технологических воздействиях на стекла происходят локальные фазовые превращения с выделением наноразмерных образований различной природы. Образующиеся новые фазы оказывают влияние на электронную подсистему материалов. Одним из наиболее чувствительных к состоянию электронной подсистемы методов, в подобных случаях, является анализ оптических констант материала. Нами проведено исследование дисперсионных зависимостей оптических констант образцов стекол разных марок после различных термообработок.

Все изученные дисперсионные зависимости оптических констант (коэффициенты пропускания, отражения, поглощения) получены с применением спектрофотометра СФ-26. Исследования проводились в неполяризованном свете в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм.

На рисунках 1-3 представлены результаты экспериментальных исследований дисперсионной зависимости коэффициента пропускания свинцово-силикатных и боратно-бариевого стекол с различной предысторией. Режимы предварительной обработки образцов приведены на рисунках (ТВВ – термо-водородное восстановление, восстанавливающий отжиг в среде водорода).

Как видно из рисунка 1, зависимость коэффициента пропускания стекла С87-2, отожженного в вакууме при 500 °С в течение 5 часов и исходного образцов практически совпадают. Также совпадают и коэффициенты пропускания образцов отожженных на атмосфере при температурах 400 и 500 °С в течение 5 часов. Однако последние имеют более низкие коэффициенты чем в отожженном в вакууме и исходном образцах. Очевидно, отжиг на атмосфере вносит изменения в приповерхностной области стекла, что сказывается на ходе дисперсионной зависимости коэффициента пропускания. Интенсивность прошедшего через образец света начинает заметно повышаться при длинах волн больших 300 нм.

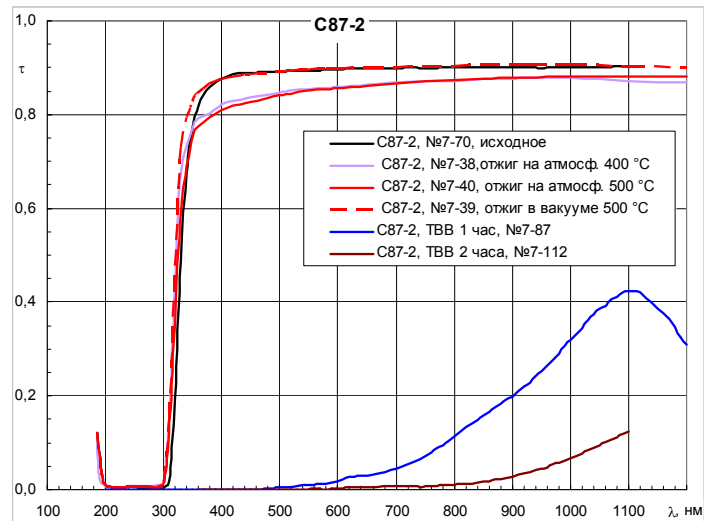


Рисунок 1 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания свинцово-силикатного стекла С87-2 с различной предысторией

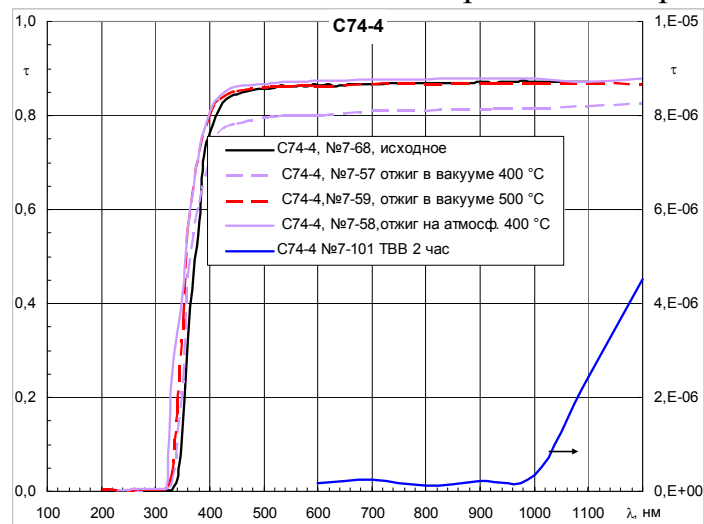


Рисунок 2 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания свинцово силикатного стекла С78-4 с различной предысторией

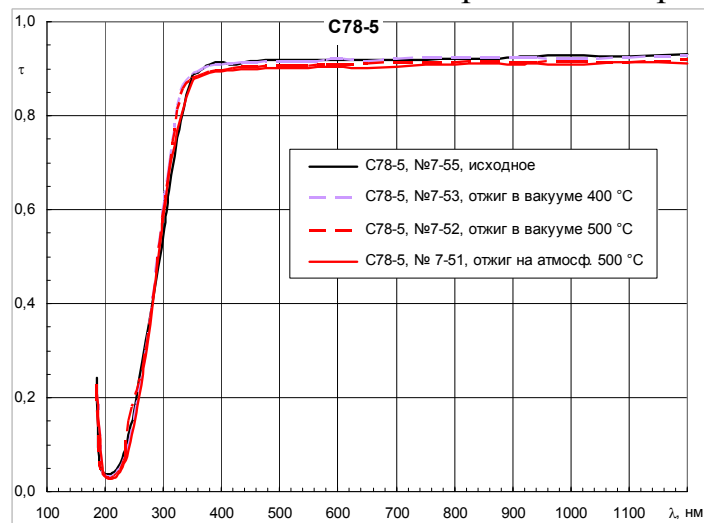


Рисунок 3 – Дисперсионные зависимости коэффициентов пропускания боратно-бариевого стекла С78-5 с различной предысторией

Восстанавливающий отжиг в водороде оказывает существенное влияние на ход зависимости. Как видно из того же рисунка, область длин волн, при которых наблюдается пропускание света, смещается в сторону больших длин волн и заметное пропускание наблюдается при длинах волн больших 600 нм. Также значения коэффициента пропускания значительно ниже, чем в отожженных в условиях вакуума и на воздухе. Кроме того, образец, отожженный в водороде при 450 °С в течение 1 часа, значительно отличается от образца, отожженный в водороде при этой же температуре в течение 2 часов. Увеличение времени восстанавливающего отжига отжига снижает коэффициент пропускания стекла. Последнее свидетельствует о накоплении в ходе отжига восстановленного свинца.

Результаты аналогичных исследований стекла С78-4, приведенные на рисунке 2, показывают, что в этом случае регистрируется хорошее совпадение дисперсионных зависимостей стекол отожженных в течение 5 часов в вакууме при 500 °С, на атмосфере при 400 °С и исходного образца, а на образце, отожженном в вакууме при 400 °С в течение 5 часов, коэффициент пропускания ниже почти на 10 % на всем интервале длин волн. Заметное повышение коэффициента пропускания для исследованных образцов стекла С78-4 наблюдается при длинах волн больших 340 нм.

Восстанавливающий отжиг в водороде этого стекла также сильно снижает коэффициент пропускания и заметное повышение наблюдается при длинах волн больших 1000 нм, при этом интенсивность прошедшего света очень низкая.

На рисунке 3 представлена дисперсионная зависимости коэффициента пропускания боратно-бариевого стекла С78-5 с различной предысторией. Ход кривой для всех исследованных образцов мало отличаются. Заметное увеличение коэффициента поглощения наблюдается при длинах волн больших ~ 200 нм и его возрастание с увеличением длин волн более пологое чем для стекол свинцово-силикатных стекол С87-2 и С78-4.

Заключение. Наибольшее влияние на коэффициент пропускания свинцово-силикатных стекол оказывает восстанавливающий отжиг в среде водорода, что связано с выделением металлического свинца в стеклах С87-2 и С78-4. Влияние отжига на атмосфере и в вакууме на коэффициенты пропускания существенно меньше.

TRANSMITTANCES OF SOME ELECTRONIC
GLASSES IN THE RANGE OF 200–1100 nm
Molokanova O.O., Molokanov O.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The effect of high-temperature annealing under various thermodynamic conditions on the dispersion dependences of the optical transmission of glass samples of the S87-2, S78-4 and 78-5 brands was studied.

СЕКЦИЯ 2
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И
ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

КОНКУРИРУЮЩИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

Филимонов А.В.¹, Вахрушев С.Б.²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

²Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Для понимания формируемой в твердых растворах антисегнетоэлектрик / сегнетоэлектрик несоразмерной фазы, расхождения данных критического рассеяния в парафазе и возникающей сверхструктуре в сегнетоэлектрической фазе, а также возможном межмодовом взаимодействии в окрестности M-точки, проведено детальное исследование фоновых спектров в модельных объектах.

Введение

Антисегнетоэлектрики и их твердые растворы известны почти 70 лет. Долгое время основное внимание привлекали твердые растворы типа $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (ЦТС) в области так называемых морфотропных составов (примерно 50 % цирконата и 50 % титаната свинца), демонстрирующих в районе комнатной температуры сегнетоэлектрические свойства и высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов. В последние два десятилетия центр интересов стал смещаться. Большой интерес стали вызывать соединения, являющиеся антисегнетоэлектриками при комнатной температуре. Причина – широкие перспективы практического применения подобных материалов в качестве:

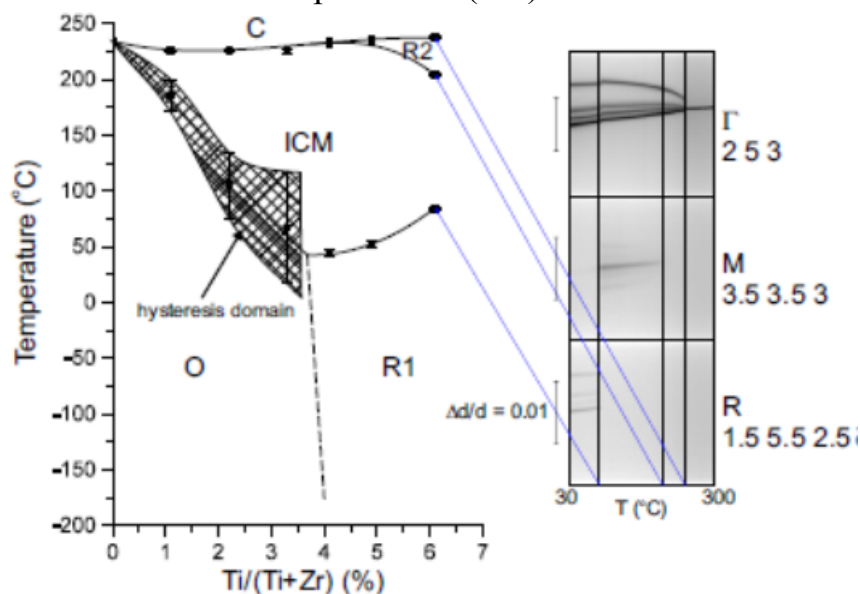
- Материалов для быстрых систем хранения электрической энергии конденсаторного типа. При двойной петле гистерезиса потери энергии при деполяризации оказываются очень малы, поэтому такие устройства оказываются очень эффективными.
- Такие системы оказываются весьма перспективны для создания электрокалорических устройств.
- Систем хранения информации на нанодоменах и, в первую очередь, на доменных стенках.

Основой всех этих применений является крайне высокая «податливость» указанных материалов относительно внешних воздействий, обусловленная сложной мезоскопической структурой этих материалов.

Возможные варианты модуляции решетки

Если посмотреть на уточненную фазовую диаграмму ЦТС (рис. 1) можно увидеть, что в соединениях ЦТС присутствует широчайшая область существования несоразмерной фазы (ICM), которая раньше интерпретиру-

вალაშ პროსტო კაკ სეგნეტოელექტრიკული (სე).



რის. 1. უტოჩნენი ფაზოვი დიაგრამა ცტს

პრი ისლედოვანი ატომი დინამიკი მეთოდ რასეანი სინქროტრონიკული სიხვინი (სი) ვი იკმი ფაზე ნაბლდენი სლოჟნი კარტინა. ვოპერვხი, ნაბლდენი ნეუსტოიჩივოსტი ვი რაიონე ცენტრი ზონი ბრილუენი, ჭო ვი ოპრედელენი სეგნეტოელექტრიკული სოვიტვა. ს დრუგი სტორონი, ნაბლდენი ბოლოში ნაბორი სატელიტოვნი ოტრაჟენი. ეტი სატელიტოვი ოტრაჟენი გოვორენი ნამ ო ტოში, ჭო ფორმირუნენი სტრუქტური ნანომეტროვი მასშტაბი. დალში, ვი ორტორომბიკული ფაზე (ანტისეგნეტოელექტრიკული) ნაბლდენი სუშესტოვანი რაზლიჩნი პარამეტროვნი ორდენი. მი ვიდიმ რაზლიჩნი სუერსტრუქტური ვი ეტი პრივოდენი კ ვოზმოჟნოსტი ვოზნიკნოვენი მოდულიროვნი სტრუქტური.

ვი ტვრდხი რასტოროხი ცტს ნამი ბოლა ობნარუჟენი მოდულიროვი რეშეტკი დუიხ ტიპოვნი:

- (1) – მოდულიროვი სი ვოლნოვი ვექტორი ში ვბლიზი $q_{\Sigma} = (0,25 \ 0,25 \ 0)$ ვი
- (2) – მოდულიროვი მ-ტიპი სი ვოლნოვი ვექტორი q ვბლიზი $q_{\Sigma} = (0,5 \ 0,5 \ 0)$.

რასმოდირი სნაჩლა **მოდულიროვი პერვო ტიპი**.

ვი ჩისტო ცირკონატე სვინი (ცს) პრი ნორმალნი სოვიტოხი ნაბლდენი «სხოპოვიანი» კ სორაზმერნოვი ზნიჩენი q_{Σ} , ობსოვლენი «Umklapp» ვაიმოდეივნიემ [1].

ვი ტოჟე ვრემია, პრილოჟენი გიდროსტატიკული დრავლენი პრივოდენი კ სოსუშესტოვანი სორაზმერნი ვი ნესორაზმერნი მოდულიროვი, ჭო ვიდიო ნა რის. 2 [2].

ვი ვერხნი კარტი რისუნკი პოკაზენი ტემპერატურნი ევოლუციი დიფფუზიონი რასეანი. ჭოროში ვიდიო, ჭო იტო ფორმირუნენი ვი ნესორაზმერნი პოზიციი. ვი ნიჟნი კარტი რისუნკი პრივოდენი დიფრაქტოგრამა პრი 535 კ. ნაბლდენი კომბინაციი პიკოვნი სორაზმერნი ვი ნესორაზმერნი პოზიციიხი.

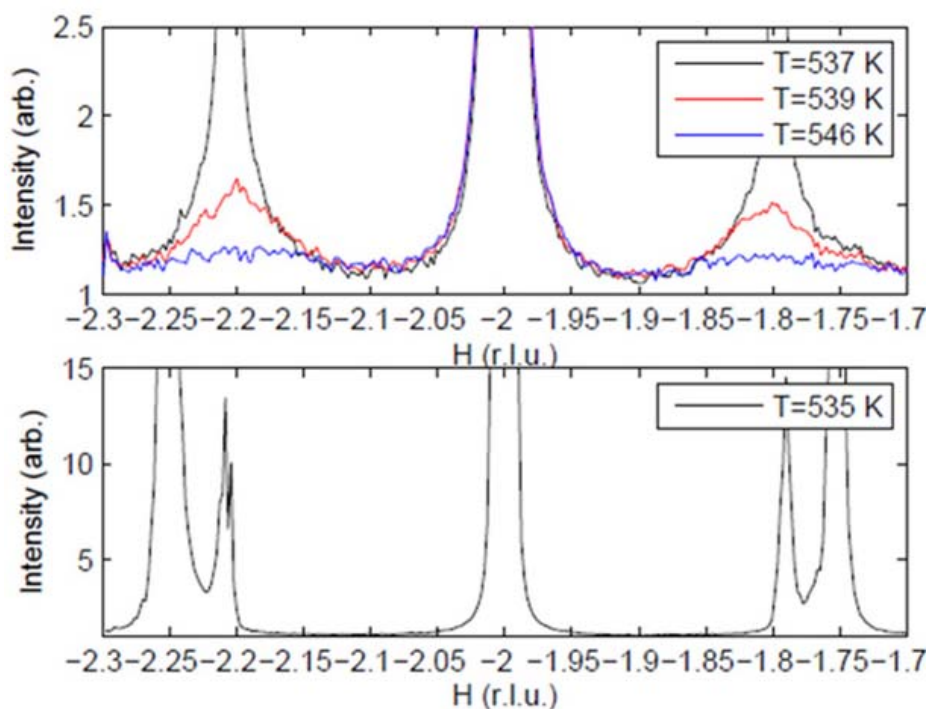


Рис. 2. Одномерные сечения обратного пространства через точку $(-2\ 0\ 0)$ в направлении $(1\ -1\ 0)$

Переход в АСЭ фазу в ЦТС происходит через промежуточную СЭ фазу (в чистом ЦС эта фаза существует в очень узкой температурной области шириной порядка 2 К).

Кристалл при этом разбивается на субмикронные нанодомены, которые при переключении не меняют размер [3]. В неполярной АСЭ фазе 180° домены существовать не могут, однако, может возникать сбой в волне ионных смещений, приводящий к формированию полярных антифазных доменных границ (АДГ). Эти границы имеют размер порядка 2 нм, рассматриваются как перспективная основа для создания сегнетопамяти сверхвысокой плотности. Нам удалось продемонстрировать, что охлаждение кристалла в слабых (относительно поля индуцированного перехода в СЭ фазу) полях позволяет получить регулярную систему АДГ [4].

Модуляция 2-го типа. В промежуточной СЭ фазе наблюдаются сверхструктурные отражения типа $(h+1/2\ k+1/2\ 0)$, что указывает на существование сегнетоэлектрического и антиферродисторсионного параметров порядка. При этом наряду с М-сверхструктурой возникает набор спутанных отражений вокруг М-точки (рис. 3).

Проведенный нами анализ картины рассеяния указал на формирование собственной несоразмерной структуры.

Что касается самого антисегнетоэлектричества, здесь есть флексоэлектрическое взаимодействие между поперечной оптической модой и акустической модой, что может приводить к формированию любых модулированных несоразмерных структур.

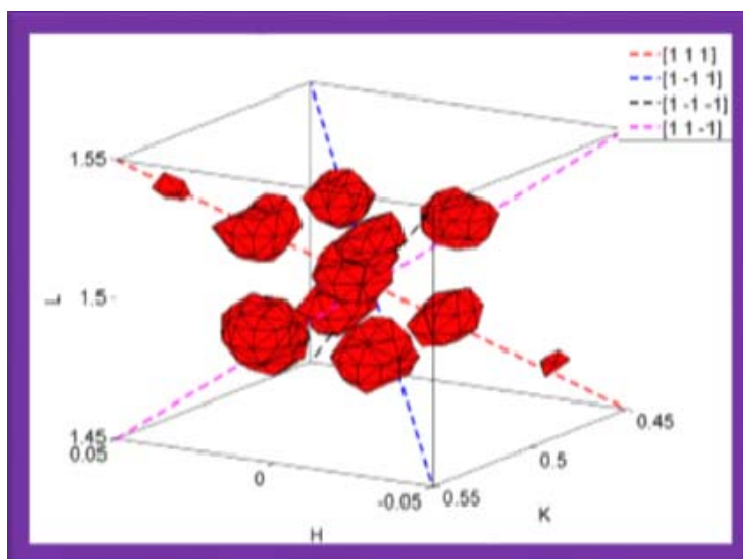


Рис. 3. Трехмерная реконструкция интенсивности рассеяния СИ вокруг узла (0 0.5 1.5)

В результате мы можем описать возникновение антисегнетоэлектричества как результат решеточной нестабильности за счет возникновения флексоэлектрического взаимодействия.

Заключение

Были проведены комплексные исследования ряда твердых растворов антисегнетоэлектрик/сегнетоэлектрик и релаксор/антисегнетоэлектрик. Показано, что во всех исследованных соединениях возникают наноструктурные состояния различного типа. Впервые методом рассеяния СИ выявлено влияние электрического поля на антифазные доменные границы в АСЭ фазе. Для ряда твердых растворов ЦТС продемонстрировано, что промежуточная фаза является смешанной и может быть охарактеризована как несобственная ферриэлектрическая фаза.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Литература

1. A.K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S.B. Vakhrushev, A.V. Filimonov, R.G. Burkovsky, A. Shaganov, D. Andronikova, A.I. Rudskoy, A.Q.R. Baron, H. Uchiyama, D. Chernyshov, A. Bosak, Z. Ujma, K. Roleder, A. Majchrowski, J.-H. Ko, N. Setter. The origin of antiferroelectricity in PbZrO₃ //Nature Communications 2013 4, Article number: 2229.
2. Burkovsky R.G., Bronwald Yu., Andronikova D., Wehinger B., Krisch M., Jacobs J., Gambetti D., Roleder K., Majchrowski A., Filimonov A.V., Rudskoy A.I., Vakhrushev S.B., Tagantsev A.K. Critical scattering and incom-

mensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO₃ under pressure // Scientific Reports. 2017. 7, 41512

3. N.V. Andreeva, N.A. Pertsev, D.A. Andronikova, A.V. Filimonov, N.G. Leontiev, I.N. Leontyev, and S.B. Vakhrushev. Domain structures and correlated out-of-plane and in-plane polarization reorientations in Pb(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃ single crystal via piezoresponse force microscopy // AIP ADVANCES 6, 095211 (2016).
4. S.B. Vakhrushev, D.Andronikova, Iu. Bronwald, E.Yu.Koroleva, D. Chernyshov, A.V. Filimonov, S.A. Udovenko, A.I. Rudskoy, D. Ishikawa, A.Q.R Baron, A. Bosak,, I.N. Leontiev, A.K. Tagantsev. Electric field control of antiferroelectric domain pattern // Physical Review B. 103, 214108 (2021)

COMPETING INTERACTIONS IN FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS

Filimonov A.V.¹, Vakhrushev S.B.²

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg

²Ioffe Institute, St. Petersburg

To understand the antiferroelectric/ferroelectric incommensurate phase formed in solid solutions, the discrepancy between the critical scattering data in the paraphase and the emerging superstructure in the ferroelectric phase, and also the possible intermode interaction in the vicinity of the M-point, a detailed study of the phonon spectra in model objects was carried out.

РОЛЬ ИНТЕРФЕЙСА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Молоков А.Ю., Сысоева А.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Исследованы диэлектрические свойства и структура исходных и модифицированных углеродом и TiO_2 нанокomпозитов (НКМ) на основе 6 нм пористых стекол с внедренным KNO_3 и $NaNO_2$. Обнаружено, что модификация поверхности углеродом приводит к изменению фазового состава KNO_3 , а оксидом титана – к увеличению содержания кристаллической фазы $NaNO_2$. Модификация поверхности углеродом уменьшает диэлектрическую проницаемость и проводимость композита, а оксидом титана их увеличивает. Основной вклад в диэлектрический отклик обоих НКМ вносит зарядовая поляризация на границах раздела. Оценена DC-проводимость, и определены энергии активации.

Нанокomпозитные материалы (НКМ) на основе нанопористых матриц с внедренными сегнетоэлектриками представляют интерес в связи с широкими перспективами практического применения этих материалов при разработке новых подходов в электронике, устройствах хранения информации, прикладной медицине и биологии и т. п. Известно, что размерный эффект может принципиально менять физические свойства материалов. Существуют различные способы приготовления НКМ, и одним из них является внедрение веществ в нанопористые стекла (PG). К преимуществам нанопористых стекол следует отнести возможность получать матрицы с различными средними, но контролируемыми, диаметрами пор в диапазоне от 3 до 400 нм, изменяя параметры термообработки исходного щелочно-боросиликатного стекла [1, 2]. В то же время, помимо размерного эффекта, на свойства НКМ существенно влияет наличие границы раздела «матрица – внедренный материал». Модифицируя интерфейс, можно также менять макроскопические свойства НКМ в целом, и этот подход был реализован в ряде работ [3–5].

Нами была исследована структура и диэлектрические свойства нанокomпозитов на основе пористых стекол с модифицированной поверхностью с внедренными сегнетоэлектриками. В первую группу входили: 6 нм пористое стекло (PG6); пористое стекло PG6 с внедренным углеродом (PG6+C); KNO_3 в 6 нм пористом стекле (KNO_3+PG6) и KNO_3 в пористом стекле с углеродом ($KNO_3+PG6+C$). Пористые стекла были получены травлением боросиликатного стекла после процедуры фазового разделения. Углерод в поры вводили путем пропитки стекла раствором сахара с последующим отжигом. Процент заполнения углеродом составлял около 15 %. Согласно нашим исследованиям структуры и малоуглового рассеяния нейтро-

нов матриц PG6+C, углерод покрывает внутреннюю поверхность пор тонким аморфным слоем [6]. Нитрат калия вводился из водного раствора. Процент заполнения KNO_3 в безуглеродном нанокompозите составил 75 %, а в карбонизированном образце – 39 % пустого пористого пространства.

Вторая группа образцов – НКМ на основе пористых стекол с диоксидом титана с внедренным нитритом натрия. В данную группу образцов входят: 6 нм пористое стекло (PG6); пористое стекло с диоксидом титана ($\text{PG6}+\text{TiO}_2$); NaNO_2 в пористом стекле ($\text{NaNO}_2+\text{PG6}$); нитрит натрия в пористом стекле с диоксидом титана ($\text{NaNO}_2+\text{PG6}+\text{TiO}_2$). Диоксид титана вводился из 20 % раствора тетраизопропилортотитаната в изопропанолe с последующим гидролизом и отжигом. Заполнение оксидом титана составило 11 % от объема пор. Нитрит натрия вводился из раствора. Заполнение NaNO_2 в образце составило 59 % от объема пор.

Образцы представляли собой прямоугольные пластины размером 8 мм×5 мм и толщиной 0,6 мм. Для проведения диэлектрических исследований на поверхности образцов напылялись золотые электроды толщиной около 80 нм с подслоем хрома 4 нм для лучшей адгезии. Исследование диэлектрического отклика проводилось в диапазоне измерительных частот $3 \cdot 10^6$ –0,1 Гц и температурной области 300–450 К при охлаждении. Все измерения проводились на диэлектрическом спектрометре с криосистемой Novoscontrol BDS80. Исследования структуры НКМ проводились на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction на длине волны $\lambda=0,70926 \text{ \AA}$ ($\text{K}\alpha_1$ линия молибдена) в диапазоне углов 2θ 5–43° при комнатной температуре. Измерения проводили в геометрии «на прохождение», площадь засветки образцов и их толщина была одинаковой во всех случаях. Вклад фона от аморфного диоксида кремния SiO_2 , из которого состоит каркас матрицы, определяли из дифрактограммы пустой матрицы.

Анализ рентгенограмм первой группы образцов показал, что при комнатной температуре наблюдается сосуществование параэлектрической α -фазы и сегнетоэлектрической γ -фазы KNO_3 . В НКМ $\text{KNO}_3+\text{PG6}$ преобладает α -фаза, в НКМ $\text{KNO}_3+\text{PG6}+\text{C}$, наоборот, ведущую роль играет γ -фаза. На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости исходного стекла, карбонизированного стекла, стекла с нитратом калия и карбонизированного стекла с нитратом калия. Видно, что на низких измерительных частотах в температурной области выше 400 К значения ϵ' и σ' композита $\text{KNO}_3+\text{PG6}$ на несколько порядков больше, чем для $\text{KNO}_3+\text{PG6}+\text{C}$.

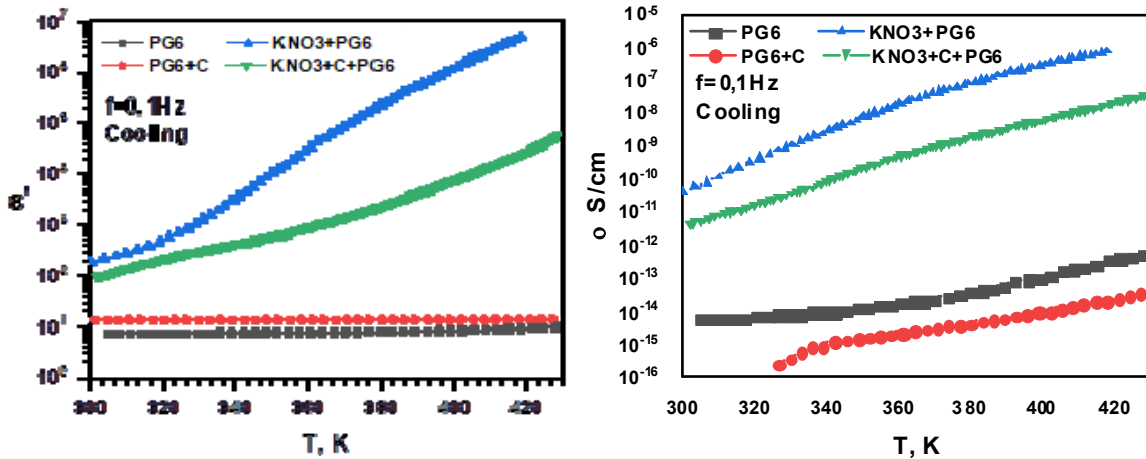


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ' НКМ PG6, PG6+C, KNO₃+PG6 и KNO₃+PG6+C при охлаждении на измерительной частоте 0,1 Гц

Анализ температурных и частотных зависимостей диэлектрического отклика позволил нам выявить два релаксационных процесса. Первый дает основной вклад в диэлектрический отклик безуглеродного композита, и $\Delta\epsilon$ этого процесса увеличивается при нагреве от 10^5 до 10^7 , характерные времена этого процесса τ составляют порядка секунд. Мы связываем этот процесс с поляризацией заряда на границах пор. Аналогичный процесс релаксации существует и в НКМ с углеродом, но он гораздо слабее и существенно медленнее, т.е. модификация интерфейса существенно влияет на этот процесс. Второй релаксационный процесс в KNO₃+PG6 на 3 порядка слабее и имеет почти постоянное значение $\Delta\epsilon$. Время релаксации увеличивается с 10^{-5} до 10^{-2} с при охлаждении. В KNO₃+PG6+C это делается на 6 порядков медленнее. Мы полагаем, что этот процесс соответствует прыжковой проводимости в кластерах KNO₃ и между соседними кластерами.

Мы оценили DC-проводимость НКМ и определили энергии активации, которые составили порядка 1 эВ для обоих нанокompозитов, что соответствуют типичной энергии прыжков ионов калия. Карбонизация поверхности стекла приводит к уменьшению проводимости НКМ во всем исследованном температурном диапазоне. Энергия активации незначительно меняется в районе 360 К в обоих НКМ, что связано с фазовым превращением и появлением α -фазы KNO₃.

Структурные исследования второй группы образцов (с нитритом натрия и модификацией диоксидом титана) показали, что в образцах присутствует только кристаллическая фаза нитрита натрия (пиков от диоксида титана TiO₂ обнаружено не было), то есть TiO₂, как и углерод, находится в аморфном состоянии. Установлено, что интегральная интенсивность дифракционных пиков НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ существенно больше, чем таковая для образца PG6 + NaNO₂. Данный факт свидетельствует об увеличении процента кристаллической фазы нитрита натрия в порах модифици-

рованного НКМ, по сравнению с содержанием этой фазы в НКМ, в котором нет диоксида титана.

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ' на частоте 0,1 Гц при охлаждении. Из сравнения данных зависимостей видно, что добавление диоксида титана увеличивает ϵ' и σ' этих стекол во всей исследованной температурной области.

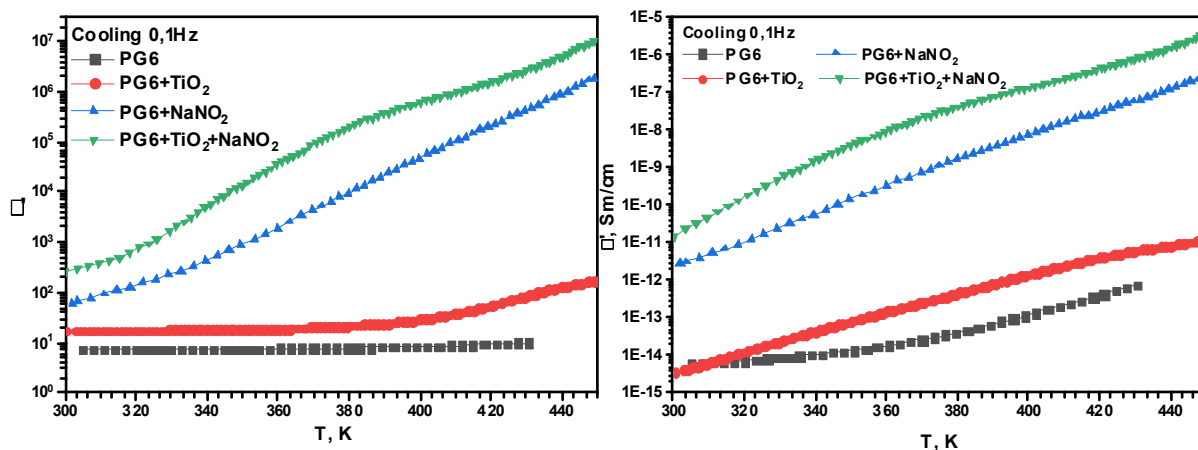


Рис. 2 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ' PG6, PG6+TiO₂, PG6+NaNO₂ и PG6+TiO₂+NaNO₂ на частоте 0,1 Гц при охлаждении

Был проанализирован диэлектрический отклик обоих композитов и выделено два релаксационных. Установлено, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит релаксационный процесс, связанный с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц), причем в НКМ с диоксидом титана этот релаксационный процесс выражен более ярко, ввиду увеличившегося объема кристаллического нитрита натрия в порах НКМ. Второй релаксационный процесс мы связали с прыжковой проводимостью ионов натрия по каналам. В НКМ, содержащем TiO₂, этот процесс выражен с такой же силой, но он протекает гораздо быстрее, что указывает на возможное увеличение количества каналов проводимости и/или уменьшение длины прыжка, вследствие модификации поверхности пор диоксидом титана. Была получена DC-проводимость обоих НКМ. Обнаружено, что модификация поверхности диоксидом титана приводит к увеличению на порядок DC-проводимости НКМ во всем исследованном интервале температур. Энергия активации композита, содержащего TiO₂, оказывается несколько меньше, т. е. модификация поверхности, по-видимому, облегчает прыжковую проводимость ионов натрия.

Таким образом мы показали, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит зарядовая поляризация на границах раздела, которой можно управлять путем модификации внутренних поверхностей пор.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00260, <https://rscf.ru/project/23-22-00260/>».

Литература

- [1]. Enke D., Janowski F., Schwieger W., *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 19 (2003), doi:10.1016/s1387-1811(03)00329-9.
- [2]. Elmer T. H., Nordberg M. E., Carrier G. B., Korda E. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 171 (1970), doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12064.x.
- [3]. Kikukawa T., Kuraoka K., Kawabe K., Yashida K., Hirao K., Yazawa T., *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 504 (2004), doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00504.x.
- [4]. Yazawa T., Miyamoto S., Yusa S., Jin T., Mineshige A., *Mater. Res. Bull.*, **48**, 4267–4270 (2013) doi:10.1016/j.materresbull.2013.06.061.
- [5]. Dvoyashkin M., Romanova E. E., Einicke W.-D., Gläser R., Kärger J., Valiulin R., *Adsorption*, **17**, 93 (2011), doi:10.1007/s10450-010-9294-2.
- [6]. A. Udovenko, A. A. Naberezhnov, S. A. Borisov, A. A. Sysoeva, M. V. Tomkovich, A. Kh. Islamov and A. I. Kuklin, Saint Petersburg Polytechnic Univ. J. Phys. Math. **14**, 114 (2021), doi:10.18721/JPM.14408.

INTERFACE EFFECT IN NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON POROUS GLASSES

Koroleva E.Yu., Naberezhnov A.A., Molokov A.Yu., Sysoeva A.A.

Ioffe Institute, Saint-Petersburg

Structure and dielectric properties of nanocomposites (NCM) based on 6 nm porous glasses (initial and modified by carbon and TiO₂) with embedded KNO₃ and NaNO₂ have been studied. It is found that surface modification by carbon leads to changes in KNO₃ phase state, but by titanium oxide - to increase in NaNO₂ crystalline phase content. Carbonization of porous glass reduces the NCM's permittivity and conductivity, while interface modification by titanium oxide leads, on the contrary, to their increase. The main contribution in dielectric response in these NCMs is due to the charge polarization on the interfaces. The DC conductivity and activation energies are estimated.

МЕЖМОДОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И НЕСОБСТВЕННЫЙ
СЕГНЕТИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ РЕЛАКСОР/АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИК PMN-PSN
Вахрушев С.Б.¹, Бронвальд Ю.А.¹, Петрухно К.А.¹, Филимонов А.В.²

¹Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

Для выявления процессов перестройки в твердых растворах релаксор/антисегнетоэлектрик PMN-PSN проведен анализ температурной эволюции брэгговского и диффузного рассеяния рентгеновского излучения. Форма линии диффузного рассеяния в окрестности M-точки Зоны Бриллюэна позволяет сделать вывод о существовании мягкой моды, связанной с разворотами кислородных октаэдров, взаимодействующей с акустическими колебаниями решетки. Одновременная конденсация результирующей смешанной моды и мягкой сегнетомоды приводит к формированию состояния, которое может быть охарактеризовано, как несобственное сегнетоэлектрическое.

Введение

Сегнетоэлектрики релаксоры находят применение в высокоэффективном хранении и преобразовании энергии, поскольку они обладают высокими диэлектрическими постоянными. В отличие от классических сегнетоэлектриков, средняя структура многих релаксоров остается центросимметричной при всех температурах, поэтому сегнетоэлектрический отклик связан с локальными отклонениями от этой средней структуры. Релаксоры демонстрируют очень сложную иерархическую структуру, что является ключевым моментом физики релаксоров. $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) является первым открытым и наиболее изученным релаксором. Вопрос химического упорядочения в соединениях типа PMN является одним из наиболее широко обсуждаемых. Ключевым моментом является соотношение между композиционным и позиционным порядком в этих. Одним из основных препятствий на пути к решению этого вопроса является сложность экспериментального контроля химического порядка в релаксорах. Такой контроль, хотя и не полный, может быть достигнут в соединениях 1:1, таких как $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), однако в более интересных с физической и практической точки зрения соединениях 1:2 (PMN-подобных) это довольно сложно. Наиболее прямой способ контроля твердый раствор соединений 1:1 и 1:2 [1] Примером может служить $\text{PMN}_{1-x}\text{PSN}_x$. Однако, хотя возможность управления диэлектрическим откликом в твердых растворах

PMN-PSN подтверждена, их структура остается практически неисследованной. С целью получения данных о структуре на различных пространственных масштабах мы исследовали поведение брэгговского и диффузного рассеяния синхротронного (рентгеновского) излучения на монокристалле PMN67% - PSN33% (PMNPSN33).

Экспериментальные результаты.

На рис. 1 приведены двумерные сечения обратного пространства кристалла ($h k 0$) плоскостью при 500 К и 200 К.

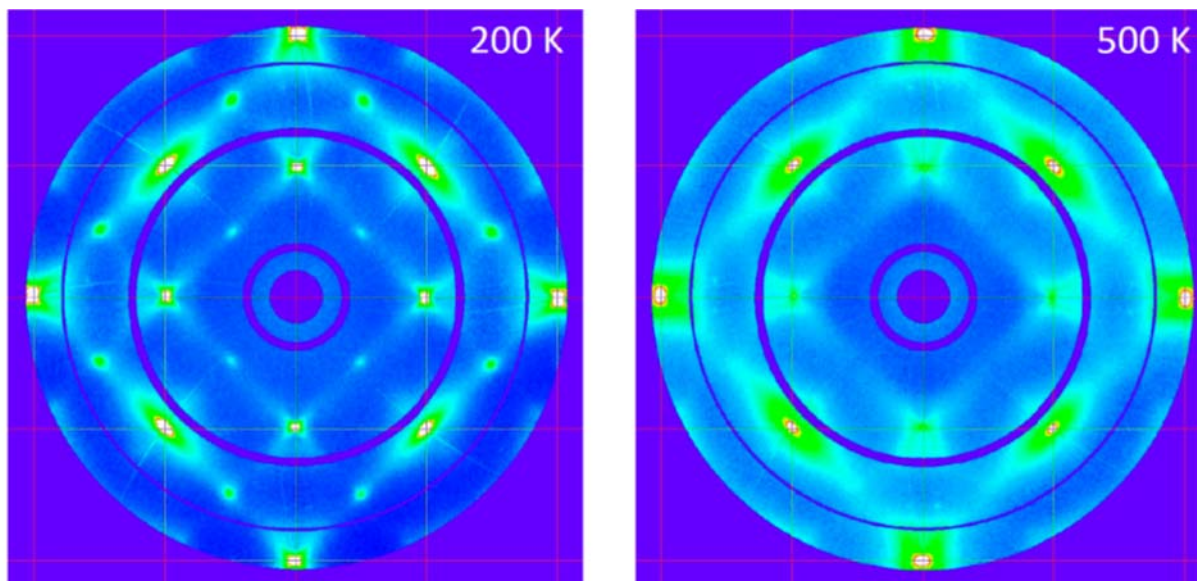


Рис. 1. Сечение обратного пространства кристалла PMN-PSN33% плоскостью ($h k 0$) при 200К (a) и 500К (b)

При 500 К мы видим набор брэгговские и диффузное рассеяние вокруг этих пиков (бабочкообразное вокруг отражений типа $(h00)$ и $(0h0)$ и эллипсоидальное вокруг отражений типа $(hh0)$, которое может быть соотнесено с критическими сегнетоэлектрическими флуктуациями. Наряду с этим наблюдается диффузное рассеяние, сконцентрированное в окрестности сверхструктурных позиций М-типа $(h+1/2 k+1/2 0)$ в случае $(h \neq k)$ (красный кружок). Специфический закон погасания позволяет предположить связь указанного рассеяния с антиферродисторсионной кислородной модой с симметрией M_3 .

Понижение температуры приводит к резкому изменению картины рассеяния. При 200 К диффузное рассеяние в окрестности брэгговских узлов существенно ослабевает, и возникают сверхструктурные отражения М-типа $(h+1/2 k+1/2 0)$. В отличие от предшествующего диффузного рассеяния специфические для M_3 моды законы погасания отсутствуют.

Нами был проведен подробный анализ поведения диффузного рассеяния. На рисунке 2 показана температурная эволюция интенсивности диффузного рассеяния в окрестности узла обратной решетки $(-1 -1 0)$.

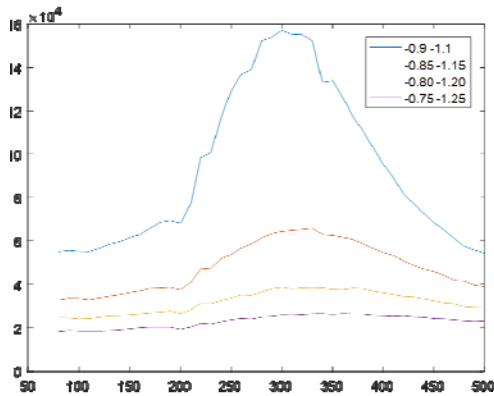


Рис. 2. Температурная эволюция интенсивности диффузного рассеяния в окрестности узла $(-1 -1 0)$

Полученные экспериментальных кривые напоминают температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Положение максимума зависит от величины приведенного волнового вектора, что характерно для нелоренцевой формы зависимости $I(q)$.

Для анализа поведения диффузного рассеяния в районе сверхструктурных М-позиций были построены одномерные сечения вдоль линий, соединяющих узлы (200) и (020) (рис. 4а) и (-100) и (010) (рис. 3б).

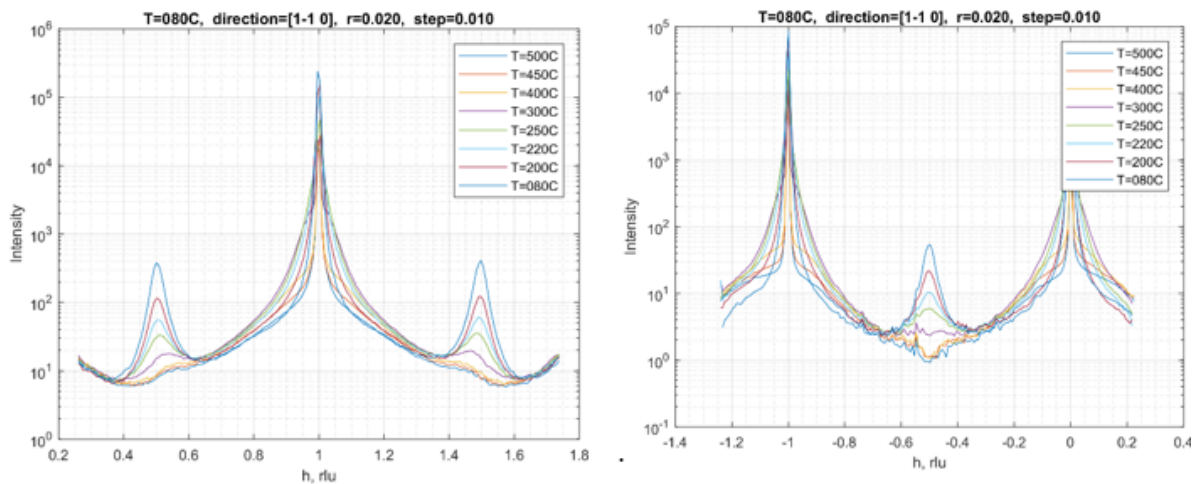


Рис. 3 Температурная эволюция картины рассеяния на линиях вдоль направления $[1-10]$, проходящих через узел (110) (а) и через узлы (100) и (010) (б)

Поведение диффузного рассеяния в М-точке напоминает наблюдавшееся в чистом цирконате и свинца и твердых растворах цирконата/титаната свинца. В нашей недавней работе, мы проанализировали динамику решетки в твердом растворе PZT2.4 [2] и показали, что при наличии мягкой кислородной антиферродистосионной моды с симметрией $M3$ возникает неизбежное взаимодействие этой моды с акустическими колебаниями на границе Зоны Бриллюэна. Диффузное рассеяние может быть представлено, как интеграл по переданной энергии от функции рассеяния $S(Q,E)$, имеющей в этом случае вид:

$$S(\vec{Q}, E) = F_A^2 \text{Im}(G_{11}) + F_O^2 \text{Im}(G_{22}) + [F_A^* \text{Im}(G_{12}) F_O + F_A \text{Im}(G_{12}) F_O^*],$$

здесь F_A и F_O – неупругие структурные факторы акустической и кислородной мод, соответственно, матрица G – описывает динамический отклик

системы двух взаимодействующих мод. В окрестности симметричных М-точках F_O и интерференционный вклад практически зануляются, однако происходит изменение диффузного рассеяния за счет перенормировки динамической матрицы при отклонении от М-точки. Из наблюдаемой картины диффузного рассеяния можно сделать вывод, что в высокосимметричной фазе происходит смягчение антиферродисторсионной кислородной M_3 -моды, взаимодействующей с поперечными акустическими колебаниями. Такое взаимодействие приводит к формированию смешанной моды, включающей антиполярные смещения тяжелых катионов и развороты кислородных октаэдров.

Анализируя температурную эволюцию картин рассеяния можно видеть, что пик в асимметричной позиции диффузного рассеяния сдвинутый относительно М-точки при высоких температурах смещается в М-точку ниже 300 К, при этом возникает пик в симметричной позиции и интенсивность обоих отражений монотонно растет при охлаждении. Можно сделать вывод, что в районе 300 К происходит фазовый переход с возникновением параметра порядка, характеризуемого волновым вектором $q_m=(0,5\ 0,5\ 0)$.

Выводы

В кубической фазе происходит постепенный рост сегнетоэлектрических флуктуаций, аналогичный наблюдаемому в чистом PMN.

Наблюдаемая в районе М-точки картина диффузного рассеяния указывает на конденсацию мягкой АФД моды, взаимодействующей с поперечными акустическими колебаниями. При температуре ≈ 225 К в части объема кристалла происходит фазовый переход предположительно в моноклинную фазу. Начиная со 150 К фазовый переход завершается во всем объеме кристалла, при этом кристалл разбивается на «нанодомены» с характерным размером ≈ 30 нм.

М-сверхструктурные отражения возникают как в «асимметричных», так и в «симметричных» позициях, позволяет соотнести их со смешанным параметром порядка, включающим антиполярные и неполярные смещения ионов. Учитывая, что указания на существование антисегнетоэлектрической мягкой моды в парафазе отсутствуют можно говорить о несобственном сегнетиэлектрическом переходе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>

Литература

1. Raevskii, I. P., et al. "Growth and study of single crystals of solid solutions of ferroelectric-relaxors $(1-x)$ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - (x) $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ with different degrees of compositional order." *Crystallography Reports* 48.3 (2003): 461-465.

2. Vakhrushev,S; Filimonov,A; Petroukhno,K; Rudskoy,A; Udovenko,S; Leon-tyev,I; Bosak,A, “Mode Coupling at around M-Point in PZT”, 2022, Materi-als, v.15, 1 ArtNo: #79 (1-9).

MODE COUPLING AND IMPROPER FERRIELECTRIC TRANSITION
IN RELAXOR/ANTIFERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS PMN-PSN

S.B. Vakhrushev, Iu.A. Bronvald, K.A. Petroukhno A.V. Filimonov

Ioffe Institute, St. Petersburg

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg

s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

The temperature evolution of the Bragg and diffuse X-ray scattering was analyzed to reveal the structure changes in the PMN-PSN relaxor/anti-ferroelectric solid solutions. The shape of the diffuse scattering line in the vicinity of the M-point of the Brillouin zone suggests the existence of a soft mode related to the tilt of oxygen octahedra, interacting with the acoustic lattice vibrations. The simultaneous condensation of the resulting mixed mode and the soft ferroelectric mode leads to the formation of a state that can be characterized as an improper ferrielectric.

МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА
ИНТЕРФЕЙСЕ «ПЛЕНКА PbS–ПОДЛОЖКА»

Поздин А.В.¹, Маскаева Л.Н.^{1,2}, Марков В.Ф.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург

²Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Химическим осаждением на подложках из ситалла, кремния (111) и плавленого кварца синтезированы пленки PbS. Сканирующей электронной микроскопией выявлены особенности морфологии синтезированных пленок. Анализом электронно-микроскопических изображений пленок PbS показано, что природа подложки влияет на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка. Расчетом в приближении к двухслойной структуре показано, что на интерфейсе “пленка PbS–кварц” возникают максимальные механические напряжения сжатия ($-360,2$ кН/м²).

Поликристаллические тонкие пленки PbS в настоящее время вызывают всеобщий интерес, в основном благодаря потенциальному применению в качестве материалов для инфракрасных детекторов, солнечных элементов, оптических переключателей [1-3]. Пленки PbS могут быть получены как физическими, так и химическими методами [4]. Один из привлекательных методов получения тонких пленок является химическое осаждение. Химическое осаждение из раствора предлагает простой, экономичный и промышленно масштабируемый способ изготовления высококачественных полупроводниковых пленок без необходимости использования высоких температур осаждения и дорогостоящих вакуумных установок [5].

Известно [1, 5, 6], что морфологические и структурные особенности осажденных слоев в значительной степени определяются условиями их получения, в частности, составом реакционной смеси, температурой и продолжительностью процесса. Исследованиями показали, что химическая и топографическая природа подложка оказывает заметное влияние на морфологию и микроструктуру пленки и, следовательно, на электрические и оптические свойства слоев [5, 7]. Но, несмотря на значительный прогресс в химическом осаждении пленок PbS на различных подложках, в литературе отсутствуют сведения о влиянии материала подложки на механические напряжения, создаваемые на границе «пленка – подложка».

В связи с этим, настоящая работа, в определенной мере восполняющая этот пробел, посвящена исследованию влияния природы материала подложки на морфологию пленок PbS, а также оценке механических напряжений $\sigma_{\Delta\alpha}$, возникающих в двухслойной структуре «пленка PbS – подложка».

Тонкопленочные слои PbS получали методом химического осаждения из цитратно-аммиачной реакционной смеси при фиксированных концентрациях $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NH_4OH и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [5]. В качестве материала подложки для осаждения в работе использовали плавный кварц, ситалл марки СТ-50-1 и монокристаллический кремний с ориентацией (111). Химическое осаждение пленок проводили на предварительно обезжиренные подложки в течение 90 минут при 353 К в жидкостном термостате «ТС-ТБ-10».

Толщину пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре *Линника МИИ-4М*.

Для исследования морфологии и элементного состава пленок использовали сканирующий электронный микроскоп *Scanning Electron Microscope Tescan Vega 4 LMS*.

Объектом исследования являлись пленки PbS толщиной от 630 до 485 нм с хорошей адгезией к подложкам. На рисунке 1 приведены электронно-микроскопические изображения пленок PbS, осажденных на подложки из кремния (а), ситалла (б), и плавного кварца (в).

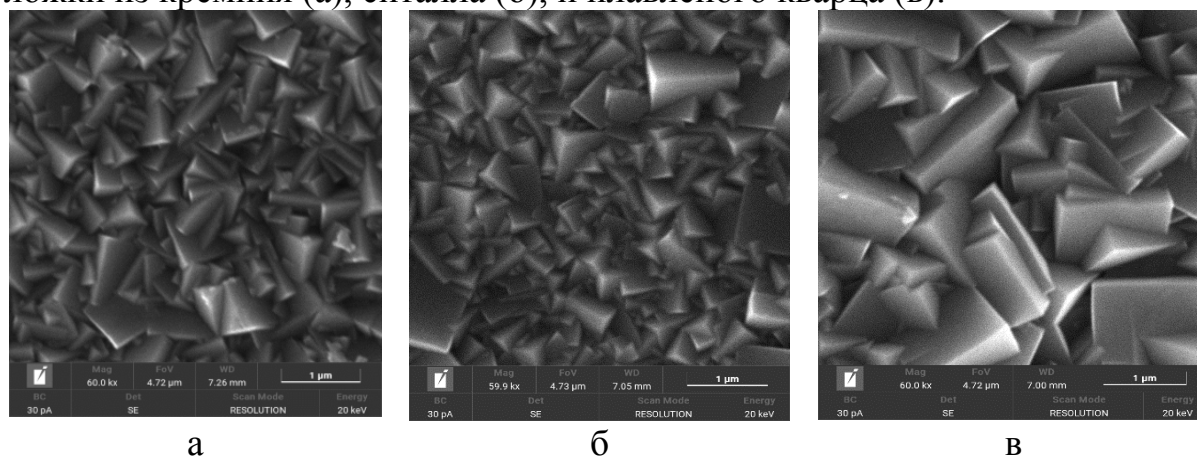


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных при 353 К в течение 90 мин на подложках из кремния с ориентацией (111) (а), ситалла (б), плавного кварца (в)

Анализ электронно-микроскопических изображений пленок (рис. 1) показывает, что природа подложки влияет на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка PbS. Пленка индивидуального сульфида свинца на кремнии с ориентацией (111) (рис. 1а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограненных кристаллитов со средним размером 0,5–0,9 мкм. Уменьшение среднего размера кристаллитов PbS наблюдается на ситалловой подложке. Ситалл СТ-50-1, представляющий стеклокерамический материал с полукристаллической структурой, содержит “каталитические добавки”, которые вызывают появление большого количества центров кристаллизации и создают условия для образования мелкокристаллической структуры. Поэтому тонкопленоч-

ный слой состоит из хорошо ограненных кристаллитов со средним размером 0,4–0,8 мкм (рис. 1б). На плавленном кварце пленка PbS образована из крупных кристаллитов. Это обусловлено тем, что плавленный кварц представляет аморфный материал, не имеющей активных центров зародышеобразования. Поэтому тонкопленочный слой PbS, полученный на поверхности плавленного кварца, формируется из достаточно крупных кристаллитов со средним размером 0,8–1,3 мкм, а между ними расположены зерна (0,25–0,31 мкм) (рис. 1в).

В связи с развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров оптоэлектронных устройств актуальной становится проблема возникающих напряжений на межфазных границах осажденной пленки с подложкой. В публикации [8] отмечается, что в процессе роста металлических, оксидных и полупроводниковых пленок развиваются значительные напряжения, обусловленные различием характеристик пленки и подложки (постоянных кристаллических решеток, модулей упругости, коэффициентов термического расширения). Под действием механических напряжений, возникающих на границе раздела пленки и подложки, возможна деградация тонкопленочного покрытия при различных внешних воздействиях в процессе их эксплуатации.

Поэтому можно констатировать, что существует необходимость оценки пластической деформации $\sigma_{\Delta\alpha}$ тонких пленок, определяемой конкуренцией между изменениями их поверхностной энергии и энергии деформации. Для установления механических напряжений, возникающих на интерфейсе “пленка PbS – подложка (ситалл, кремний, кварц)”, нами был проведен их расчет в приближении двухслойной структуры по формуле [9]:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6 \cdot E_{\text{PbS}} \cdot (\alpha_{\text{подл.}} - \alpha_{\text{PbS}}) \cdot h_{\text{PbS}} \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{PbS}}) \cdot (3h_{\text{подл.}} - 4h_{\text{PbS}})}$$

где E_{PbS} – модуль Юнга для сульфида свинца PbS ($E_{\text{PbS}} = 70,2$ ГПа) [9]; $\alpha_{\text{подл.}}, \alpha_{\text{PbS}}$ – температурные коэффициенты расширения подложки и пленки ($\alpha_{\text{PbS}} = 19 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) [6]; ΔT – разность температур; ν_{PbS} – коэффициент Пуассона пленки ($\nu_{\text{PbS}} = 0,38$) [8]; $h_{\text{подл.}}, h_{\text{PbS}}$ – толщины подложки и пленки, соответственно, при условии, что $h_{\text{подл.}}$ много больше.

Сведения о температурных коэффициентах расширения α и толщинах подложки $h_{\text{подложки}}$ и пленки h_{PbS} , необходимые для расчетов механических напряжений, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температурный коэффициент расширения α и толщина подложки $h_{\text{подложки}}$, используемые для расчета механических напряжений

Тип подложки	Ситалл	Кремний	Кварц
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ [10]	5	2,62	0,56
$h_{\text{подложки}}, \text{мм}$	0,51	0,4	0,31
$h_{\text{PbS}}, \text{нм}$	630	495	485

Результаты расчетов упругих механических напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения на интерфейсе “пленка PbS – подложка”, приведены в таблице 2. Видно, что значения механических напряжений имеют отрицательный знак, означающий, что пленки PbS, осажденные на различные подложки, подвергаются механическим напряжениям сжатия.

Таблица 2. Механические напряжения $\sigma_{\Delta\alpha}$ в структуре “пленка PbS – подложка”

Тип подложки	Кварц	Ситалл	Кремний (111)
Механические напряжения, кН/м^2	-360,2	-215,4	-247,64

Стоит обратить внимание, что, механические напряжения пленки сульфида свинца, химически осажденного на кварце, примерно в 1.5 выше, чем при нанесении ее на ситалл или кремний. Это связано с большим различием температурного коэффициента расширения пленки PbS ($\alpha_{\text{PbS}} = 19 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) и кварцевой подложки ($0,56 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), а также их толщин.

Литература

1. F. Göde, E. Güneri, F.M. Emen, V. Emir Kafadar, S. Ünlü. Synthesis, structural, optical, electrical and thermoluminescence properties of chemically deposited PbS thin films. Journal of Luminescence. 2014. V. 147. P. 41–48. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.10.050.
2. S. Günes, K.P. Fritz, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, S. Kumar, G.D. Scholes. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2007. V. 91. P. 420–423. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.016.
3. C. Rajashree, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. Influence of Al doping on the structural, morphological and opto-electrical properties of spray deposited lead sulfide thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2016. V. 2016. P. 7876–7882. DOI: 10.1007/s10854-016-4778-9.
4. Z. Mamiyev, N.O. Balayeva. PbS nanostructures: A review of recent advances. Materials Today Sustainability. 2023. V. 21. P. 100305. DOI: 10.1016/j.mtsust.2022.100305.

5. В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург. УрО РАН. 2006. 218 с.
6. A. El madani, R. Essajai, A. Qachaou, A. Raidou, M. Fahoume, M. Lharch. The temperature effect on the physical properties of PbS thin films produced by the chemical bath deposition (CBD) technique. Adv. Mater. Proces. Techno. 2021. V. 8. P. 3413–3242. DOI: 10.1080/2374068X.2021.1970986.
7. Alex P. Gaiduk, Peter I. Gaiduk, Arne Nylandsted Larsen. Chemical bath deposition of PbS nanocrystals: Effect of substrate. Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3791–3795. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.122.
8. А.Р. Шугуров, А.В. Панин. Механизмы периодической деформации системы “пленка – подложка” под действием сжимающих напряжений. Физическая мезомеханика. 2009. Т. 12. № 3. С.23–32.
9. Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфалибекова. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных полупроводниковых структурах. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2002. № 2. С. 13–14.
10. J.W. Marvin. Handbook of Laser Science and Technology. CRC Press LLC. 2003. 499 p.

MECHANICAL STRESSES ON THE
INTERFACE «PBS FILM – SUBSTRATE»
Pozdin A.V.¹, Maskaeva L.N.^{1,2}, Markov V.F.^{1,2}

¹Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg

²Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia, Ekaterinburg

PbS films were synthesized by chemical deposition on substrates of sitall, silicon (111) and fused quartz. Scanning electron microscopy revealed morphological features of synthesized films. The analysis of electron microscopic images of PbS films shows that the nature of the substrate affects the architecture and dimensions of the crystallites from which the film is formed. The calculation in approximation to the two-layer structure shows that maximum mechanical compression stresses (-360.2 kN/m^2) occur at the interface “PbS – quartz film”.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПНИКТИДЫ МАРГАНЦА:
T-P ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АРСЕНИДА МАРГАНЦА
Арсланов Т.Р.^{*1}, Ханов Л.Н.¹, Ашуров Г.Г.¹, Риль А.И.²

¹ФБГУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

*arslanovt@gmail.com

Представлено экспериментальное исследование удельного сопротивления и намагниченности арсенида марганца при гидростатическом давлении с целью развития его актуальной T-P фазовой диаграммы. Полученные результаты подтверждают ранние выводы исследований нейтронной дифракции о формировании орторомбической ферромагнитной фазы MnAs выше 2 ГПа в области комнатной температуры. Показано, что в диапазоне прикладываемых высоких давлений до 8,5 ГПа данная фаза остается стабильной.

Введение

Соединения пниктидов марганца образуют устойчивую связь между элементами 15-й подгруппы (подгруппа азота) N, P, As, Sb, Bi и элементом 7-й группы Mn. Поскольку марганец обладает электронной конфигурацией $4s^23d^5$, т.е. имеет пять неспаренных валентных электронов на d оболочке, то в результате гибридизации с тремя p электронами элементов подгруппы азота, образуемые соединения проявляют магнетизм. В числе известных соединений пниктидов марганца (MnN, MnP, MnAs, MnSb, MnBi) арсенид марганца, MnAs, занимает особое место в связи с его большим потенциалом в технологии энергоэффективного и экологически безопасного охлаждения, связанного с магнитокалорическим эффектом [1]. Кроме того, в последние десятилетия MnAs активно рассматривается в качестве перспективного кандидата для приложений спинтроники, благодаря реализации спин-поляризованных эффектов в гибридных полупроводниковых гетероструктурах на основе MnAs/GaAs. [2, 3].

Большинство уникальных свойств MnAs происходят из-за особенностей его магнитных превращений в связке со структурными изменениями, а также богатой магнитной фазовой диаграммы. Объемный MnAs обладает гексагональной структурой NiAs-типа (α -MnAs фаза), которая с возрастанием температуры трансформируется в орторомбическую структуру MnP-типа (β -MnAs-фаза) при $T_C=313$ К со скачкообразным изменением объема ~ 2 %. Этот структурный переход сопровождается магнитным превращением из ферромагнитной α -фазы в парамагнитную β -фазу с появлением скрытой теплоты и выраженным термальным гистерезисом. Параметр орторомбического искажения в T_C близок к 1 и с дальнейшим повы-

шением температуры постепенно понижается, приводя к восстановлению гексагональной структуры (γ -MnAs фаза) при $T_i \sim 398$ К через фазовый переход второго рода.

На сегодняшний день актуальная фазовая диаграмма температура–давление (T - P) арсенида марганца представлена в работах [4] и [5]. Из основных выводов этих работ следует, что ферромагнитная гексагональная α фаза становится не стабильной до давлений 4,6 кбар и орторомбическая β фаза преобладает во всем диапазоне температур. Между давлениями 3 и 4,6 кбар и температурах ниже 230 К формируется орторомбическая структура с дальним антиферромагнитным порядком и, по-видимому, сосуществует с ферромагнитным порядком до ~ 50 К. В области комнатной температуры парамагнитная орторомбическая β фаза все еще остается стабильной до 20–25 кбар и может перейти в ферромагнитное состояние при более высоких давлениях [6]. Таким образом, исходя из имеющихся в литературе данных [4–6] следует, что магнитная фазовая T - P диаграмма MnAs изучена в пределе относительно небольших давлений и определение границ орторомбической ферромагнитной фазы приводит к естественной необходимости повышения диапазона высоких давлений. Исследования арсенида марганца в области более высоких давлений принимают особую значимость в свете недавнего обнаружения необычной сверхпроводимости при $T_{SC} \approx 1$ К в MnP при $P \sim 8$ ГПа [7, 8].

В настоящей работе приводятся результаты исследования удельного сопротивления и намагниченности MnAs до давлений 8,5 ГПа, которые указывают на возникновение ферромагнитной орторомбической фазы выше 2,5 ГПа в области комнатной температуры.

Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические образцы MnAs были получены вакуумно-ампульным методом из высокочистых составляющих элементов (As и Mn), взятых в стехиометрическом соотношении. Измерения транспортных и магнитных свойств при высоком давлении были выполнены в установке «Тороид» в пределе гидростатического нагружения до 9 ГПа и в области комнатных температур [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а показана температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ MnAs в интервале 77–350 К. Кривые $\rho(T)$, измеренные в режиме нагрева и охлаждения при $T < 300$ К указывают на преобладания металлического типа проводимости, характерного для MnAs. Резкий рост ρ при $T > 300$ К соответствует началу фазового превращения из α -MnAs в β -MnAs фазы и обратно.

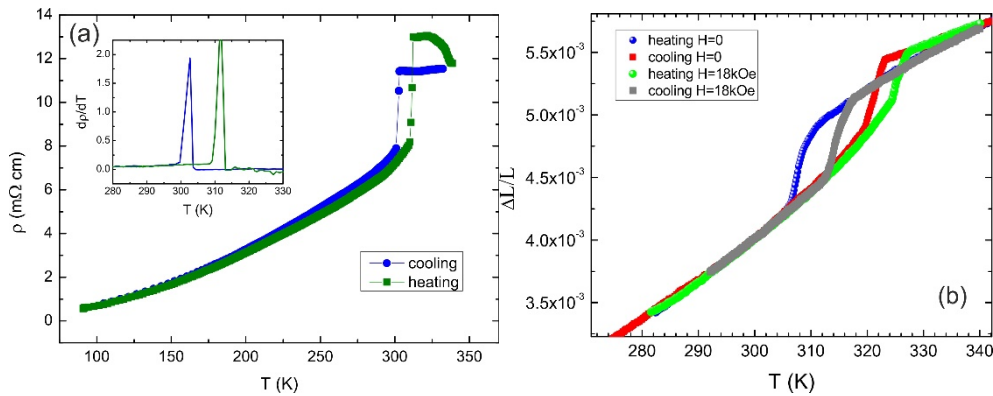


Рис. 1 (а) Температурная зависимость удельного сопротивления MnAs, измеренная в режиме нагрева и охлаждения. На вставке показана область определения T_C , как производная $d\rho/dT$. (б) Зависимость теплового расширения от температуры в нулевом поле и в поле 18 кОе

Определенные температуры Кюри $T_C \approx 313$ К и $T_C \approx 303.4$ К для кривых нагрева и охлаждения (вставка к рис. 1а), соответствуют значениям температурной зависимости намагниченности MnAs [10]. Наличие термального гистерезиса между кривыми $\rho(T)$ нагрева и охлаждения с шириной $\Delta T \sim 9$ К свидетельствует также о магнитном превращении первого рода и хорошо согласуется данными работы [11]. Подобным образом зависимость теплового расширения MnAs демонстрирует гистерезисное поведение в области T_C , которое начинает заметно смещаться в область высоких температур с приложением магнитного поля 18 кОе (рис. 1б).

Поведение удельного сопротивления от давления $\rho(P)$, показанное на рис. 2а, указывает о фазовом превращении из ферромагнитной гексагональной фазы в орторомбическую парамагнитную фазу при незначительном давлении ~ 0.12 ГПа (вставка к рис. 2а). Данный переход имеет хорошую воспроизводимость и согласуется с результатами работы [4]. Аналогичным образом поведение изотермической намагниченности $M(P)$ также указывает на переход в парамагнитное β - MnAs состояние при этом давлении (рис. 2б). Повышение диапазона давления выше 2 ГПа позволило нам регистрировать второе превращение из парамагнитного орторомбического состояния в ферромагнитное состояние той же кристаллической структуры (рис. 2). В частности, можно видеть на зависимости $M(P)$ генерацию сигнала при давлении около 2.3 ГПа, а из зависимости $\rho(P)$ наличие максимума (купола) и дальнейшее монотонное изменение убывание ρ до 8.5 ГПа. Новая ферромагнитная фаза высокого давления в MnAs также идентифицировалась методом нейтронной дифракции [12], однако, нейтронный спектр был получен при фиксированном давлении (3.8 ГПа), что не позволило бы более детально установить область давления при которой данная фаза возникает.

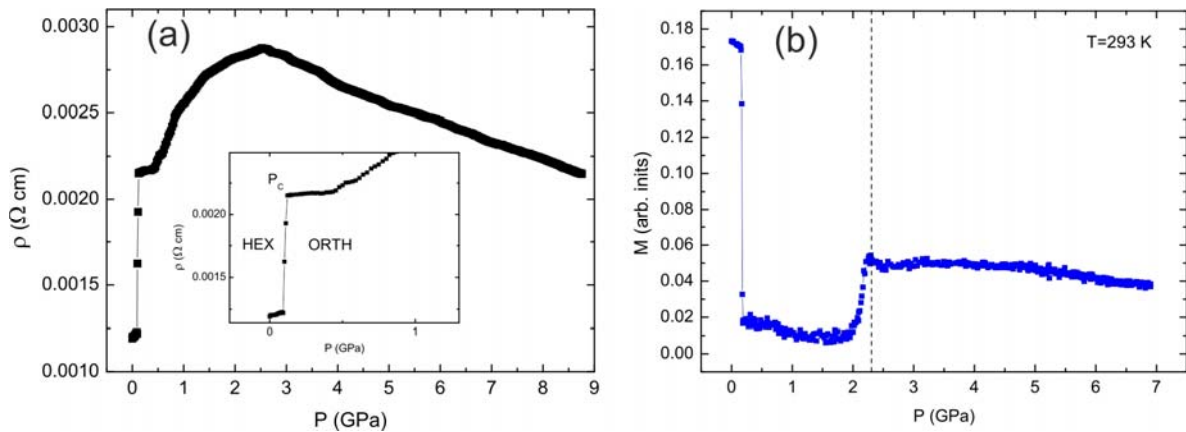


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления (а) и намагниченности (б) от давления. Вставка в (а) показывает область превращения из гексагональной фазы в орторомбическую

Заклучение

По исследованиям изотермической намагниченности и удельного сопротивления в условиях высокого давления было показано появление новой орторомбической фазы высокого давления в MnAs. Появление данной фазы фиксировалось при давлении 2,3 ГПа в области комнатных температур без дальнейших заметных изменений с увеличением давления, что указывает о ее стабильности до 8,5 ГПа. Полученные результаты исследований представляют существенное продвижение в развитии актуальной на данный момент T - P магнитной фазовой диаграммы MnAs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00324).

Литература

1. A. de Campos, D. L. Rocco, A. M. G. Carvalho, L. Caron, A. A. Coelho, S. Gama, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, P.J. von Ranke, and N. A. de Oliveira, *Nat. Mater.* **5**, 802 (2006).
2. P.N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S.E. Barnes, and S. Maekawa, *Nature (London)* **458**, 489 (2009).
3. M. Tanaka, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 327 (2002).
4. J.B. Goodenough and J.A. Kafalas, *Phys. Rev.* **157**, 389 (1967).
5. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).
6. I.F. Griбанov, É.A. Zavadskioe, and A.P. Sivachenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **5**, 1219 (1979) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **5**, 577 (1979)].
7. J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, W.Wu, J. P. Sun, F. K. Lin, J. L. Luo, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117001 (2015).
8. Y. Wang, Y. Feng, J.G. Cheng, *et al.* *Nat Commun* **7**, 13037 (2016).

9. L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, and V.V. Brazhkin, High Pressure Res. **24**, 371 (2004).
10. T.R. Arslanov, L.A. Saypulaeva, A.G. Alibekov, X.F. Zhao, A.I. Ril, and S.F. Marenkin, Applied Physics Letters **120**, 202406 (2022). [supplementary material]
11. A.T. Satya E.P. Amaladass, and A. Mani, Mater. Res. Express **5**, 046104 (2018).
12. V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, K.M. Podurets, B.N. Savenko, and V.A. Somenkov, Crystallography Reports **48**, 54-57 (2003).

FUNCTIONAL MANGANESE Pnictides:
T-P PHASE DIAGRAM OF MANGANESE ARSENIDE
T.R. Arslanov¹, L.N. Khanov¹, G.G. Ashurov¹, A.I. Ril²

¹Amirkhanov Institute of Physics, DFRC RAS, Makhachkala

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow

An experimental study of the resistivity and magnetization of manganese arsenide under hydrostatic pressure is presented in order to develop its current T-P phase diagram. The obtained results confirm early conclusions of neutron diffraction studies on the formation of an orthorhombic ferromagnetic MnAs phase above 2 GPa and at room temperature. This phase remains stable in the range of applied high pressures up to 8.5 GPa.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ
MnAs И MnSb ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Ашууров Г.Г.¹, Арсланов Т.Р.¹, Джалолиддинзода М.²,
Залибеков У.З.¹, Риль А.И.², Лосанов Х.Х.³*

¹ФБГУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

³Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

*arslanovt@gmail.com

В работе изучено влияние высокого давления на транспортные свойства гибридных систем, состоящих из магнитных включений MnAs и MnSb в матрице полупроводников ZnGeAs₂ и GaSb. В данных структурах отмечается доминирование металлического типа проводимости, а также смещение области начала структурного превращения, связанного с полупроводниковой матрицей. Данные эффекта Холла для GaSb+30 % MnSb указывают, на то, что знак коэффициента Холла остается неизменным в измеряемом диапазоне давлений.

Введение

Интерес к гибридным структурам «полупроводник–ферромагнетик» обусловлен возможностью дизайна гранулированных материалов с эффектами гигантского магнетосопротивления, магнитного туннельного перехода и спин-поляризованного состояния, ориентированных на развития спиновой электроники [1-3]. В отличие от традиционных гетероструктур с чередующимися магнитными и немагнитными слоями, гранулированные структуры состоят из магнитных металлических включений, помещенных в матрицу полупроводника. Ферромагнитные включения на основе соединений марганца (MnAs, MnSb) в полупроводниковой матрице обладает высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 300$ К), что с практической точки зрения играет важную роль для эффективной работоспособности наноустройств в области комнатных температур. Как показано на примере гранулированных структур на основе MnAs и GaAs, спин-зависимый транспорт может быть в значительной степени оптимизирован в зависимости от размеров кластеров, их формы и характера самоорганизации [1, 4], поскольку нановключения MnAs выступают в качестве множественных каналов спиновой поляризации.

Уникальное поведение транспортных и магнитных свойств гибридных структур на основе MnAs и MnSb было установлено из недавних экспериментов при высоким давлении [5,6]. Из основных выводов этих исследований следует, что свойства магнитных включений могут отличаться от

объемного соединения, а наибольший интерес представляет область структурного превращения, связанная с полупроводниковой матрицей [7]. В этой связи, актуальной задачей являются изучение влияния металлических включений на электротранспортные и структурные свойства гибридных структур. В настоящей работе рассмотрены системы $\text{ZnGeAs}_2 + 20\% \text{ MnAs}$ и $\text{GaSb} + 30\% \text{ MnSb}$, в которых наличие магнитных включений приводит к заметному изменению электронного транспорта, регистрируемого по данным удельного сопротивления и эффекта Холла под давлением.

Результаты и их обсуждение

Измерения удельного сопротивления базового полупроводникового соединения ZnGeAs_2 и композитной системы $\text{ZnGeAs}_2 + 20\% \text{ MnAs}$ проводилось 6-ти (4-х) контактным методом (рис. 1а) в аппарате высокого давления «Тороид» до 8 ГПа [8].

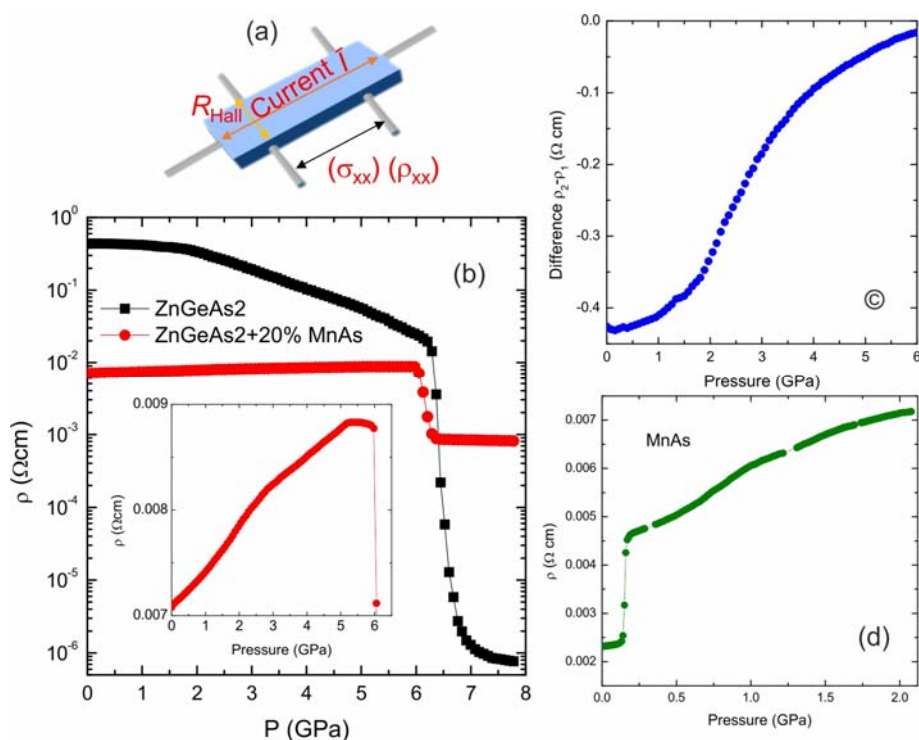


Рис. 1. Схематическое изображение образца с шестью контактами (а). Логарифмическая барическая зависимость удельного сопротивления ZnGeAs_2 и $\text{ZnGeAs}_2 + 20\% \text{ MnAs}$ (b). Вставка в (b) демонстрирует зависимость $\rho(P)$ композита в обычном масштабе. Разница между кривыми $\rho_2(P)$ для $\text{ZnGeAs}_2 + 20\% \text{ MnAs}$ и $\rho_1(P)$ для ZnGeAs_2 (c). Зависимость $\rho(P)$ объемного MnAs (d)

На рис. 1b приведена зависимость удельного сопротивления от давления $\rho(P)$ при $T=293 \text{ K}$ для обоих составов. Базовое соединение ZnGeAs_2 демонстрирует плавное убывание удельного сопротивления ρ_1 в ходе компрессии и в области давления $P \approx 6,5 \text{ ГПа}$ резко убывает более чем на три по-

рядка, что связано с наступлением структурного перехода из структуры халькопирита ($I42d$) в кубическую разупорядоченную структуру ($F\bar{4}3m$) [7]. В $ZnGeAs_2 + 20\% MnAs$ удельное сопротивление ρ_2 , напротив, повышается с ростом давления, указывая о доминировании металлической проводимости из-за MnAs включений, но далее начинает падать при $P=6$ ГПа, отмечая аналогичное проявление структурного перехода матрицы $ZnGeAs_2$. На рис. 1с, показано поведение вклада MnAs включений, определенное как разница между $\rho_2(P) - \rho_1(P)$. Рисунок 1d демонстрирует зависимость $\rho(P)$ объемного соединения MnAs измеренного до давления 2 ГПа. Из сравнения двух последних барических зависимостей можно заключить, что в композитной структуре $ZnGeAs_2 + 20\% MnAs$ металлический характер проводимости, реализуется за счет влияния в основном MnAs-включений, которые проявляют схожую тенденцию роста $\rho(P)$ с объемным аналогом.

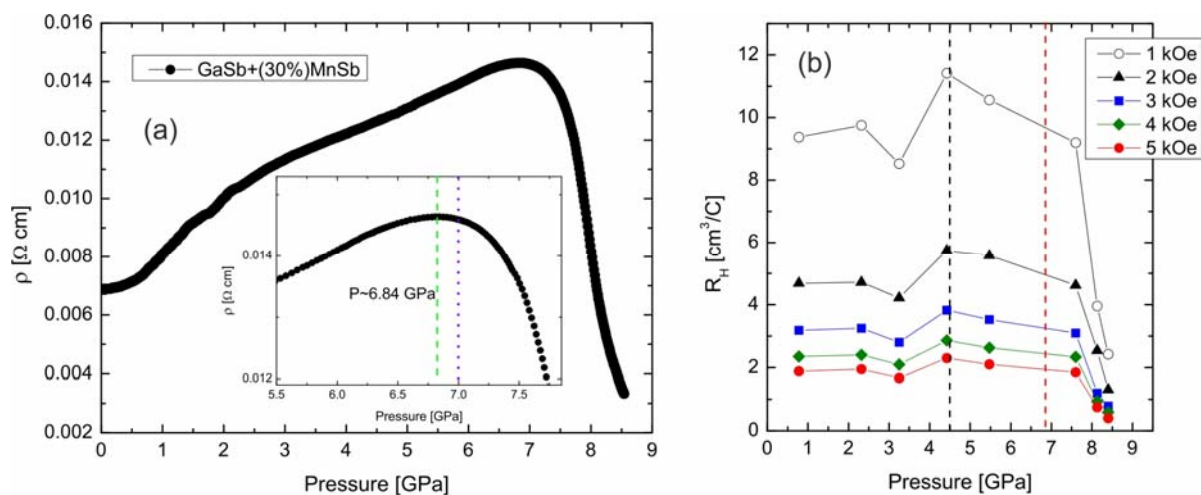


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от давления (a) и коэффициента Холла в магнитных полях до 5 кЭ (b) для GaSb + 30 % MnSb при $T=293$ К

Барическое поведение удельного сопротивления и коэффициента Холла структуры GaSb + 30 % MnSb представлены на рис. 2. Зависимость $\rho(P)$ демонстрирует похожее поведение, как и в случае композита $ZnGeAs_2 + 20\% MnAs$, однако в случае структурного превращения GaSb резкое падение удельного сопротивления, начинаемое с 7 ГПа не показывает логарифмического изменения, что может свидетельствовать о незавершенности фазового превращения в пределах измеряемого диапазона давления [9]. В GaSb + 30 % MnSb имеет место смещение точки начала структурного превращения ($P \sim 6,84$ ГПа), так как в базовом GaSb это превращение начинается при 7 ГПа (вставка к рис. 2а). Из зависимости коэффициента Холла, представленной на рис. 2b определена концентрация носителей заряда $p=1/R_H e$, изменяющаяся от 10^{18} до 10^{19} $см^{-3}$ в поле 5 кЭ. При этом знак коэффициента Холла R_H остается постоянным в диапазоне давлений до 8,5 ГПа, в то время как в GaSb сообщается об инверсии знака с p -типа на n -тип при давлении 4,5 ГПа [9]. В районе давлений ~ 3 ГПа, вы-

явлена особенность, связанная минимумами R_H (незначительным повышением концентрации дырок), которые с увеличением магнитного поля постепенно исчезала.

Заключение

Таким образом, для гибридных композитов $ZnGeAs_2 + 20\% MnAs$ и $GaSb + 30\% MnSb$ показано изменения типа проводимости, от полупроводникового, характерного для базовых материалов матрицы, к металлическому. При этом установлено, что наличие $MnAs$ и $MnSb$ приводит к незначительному смещению начала фазового превращения. Поведение знака коэффициента Холла отмечает сохранение p -типа проводимости в $GaSb + 30\% MnSb$ во всем интервале давлений, включая область структурного перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00324).

Литература

1. P.N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S.E. Barnes, and S. Maekawa, *Nature (London)* **458**, 489 (2009).
2. M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, and S. Tatarenko, *Nat. Mater.* **5**, 653 (2006).
3. P.N. Hai, Y. Sakata, M. Yokoyama, S. Ohya, and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **77**, 214435 (2008).
4. M.T. Elm, P.J. Klar, S. Ito, and S. Hara, *Phys. Rev. B* **83**, 235305 (2011).
5. A.V. Kochura, R.G. Dzhamamedov, B. Mekhiya, L.N. Oveshnikov, T.R. Arslanov, V.V. Rodionov, M. Alam, A.P. Kuzmenko, A.B. Davydov, and B.A. Aronzon, *AIP Advances* **12**, 035330 (2022).
6. T.R. Arslanov, L.A. Saypulaeva, A.G. Alibekov, X.F. Zhao, A.I. Ril, and S.F. Marenkin, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 202406 (2022).
7. T.R. Arslanov, L. Kilanski, S.L'opez-Moreno, A.Yu. Mollaev, R.K. Arslanov, I.V. Fedorchenko, T. Chatterji, S.F. Marenkin, and R.M. Emirov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 125007 (2016).
8. L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, and V.V. Brazhkin, *High Pressure Res.* **24**, 371 (2004).
9. G. Zhang, B. Wu, J. Wang, H. Zhang, H. Liu, J. Zhang, and C. Gao, *Scientific reports*, **7**(1), 1-8. (2017).

PHASE TRANSITIONS AND TRANSPORT PROPERTIES OF HYBRID
STRUCTURES BASED ON MNAS AND MNSB AT HIGH PRESSURE

G.G. Ashurov¹, T.R. Arslanov¹, M. Dzhalloliddinzoda²,
U.Z. Zalibekov¹, A.I. Ril², Kh. Kh. Losanov³

¹Amirkhanov Institute of Physics, DFRC RAS, Makhachkala

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow

³Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The effect of high pressure on the transport properties of hybrid systems consisting of MnAs and MnSb magnetic inclusions embedded in the semiconductor matrix of ZnGeAs₂ and GaSb has been studied. In these structures, the metallic type of conductivity as well as a shift of the onset of structural transformation associated with the semiconductor matrix are observed. Hall effect measurements for GaSb+30%MnSb indicate that the sign of the Hall coefficient remains unchanged in the measured pressure range.

РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ
ФЕРРИТ ВИСМУТА / ОКСИД ТИТАНА, АДАПТИВНОСТЬ ФАЗЫ
АУРИВИЛУСА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПЛЕНКА-ПОДЛОЖКА

Рамазанов Ш.М., Гаджиев Г.М., Гумметов А.Э., Селимов Д.А.

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала
ramazanv@mail.ru

Методом атомно-слоевого осаждения получены пленки BiFeO_3 на поверхности нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{Nt})/\text{Ti}$, после термической обработки на границе раздела пленка-подложка самоорганизуется фаза Ауривиллиуса. Исследования мемристивных свойств полученных образцов показали нелинейный характер ВАХ. Переключение в полученной структуре было достигнуто при малых напряжениях $U=1$ В. Основные требования к энерго-независимой памяти следующего поколения начинаются с масштабированности (<10 нм) и уменьшения тока переключения (<100 μA).

Введение

С развитием новых методов определения характеристик и технологий получения образцов, а также открытием сегнетоэлектрического и антиферромагнитного поведения в пленках BiFeO_3 (BFO) в последние два десятилетия послужило толчком к применению тонких мультиферроидных пленок для устройств нового поколения в котором сочетается свойства как сегнетоэлектрика так и полупроводника [1].

Слоистые сегнетоэлектрики, часто называемые естественными сверхрешетками, обладают функциональными возможностями, превосходящими функциональные возможности классических сегнетоэлектрических перовскитных соединений из-за их сильно анизотропной структуры. Семейство соединений висмута со слоистой структурой Ауривиллиуса привлекло большое внимание из-за замечательных характеристик мультиферроика, отсутствия свинца/усталости и высокой температуры Кюри T_c . Эти оксиды имеют слоистую структуру перовскита, в которой флюоритоподобные слои $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ чередуются с перовскитоподобными блоками $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. В ультратонком режиме пленки со структурой Ауривиллиуса демонстрируют плоскую поляризацию с периодическим расположением сегнетоэлектрических доменов, что с одноосной сегнетоэлектрической анизотропией приводит к номинально заряженным доменным стенкам [2]. Слоистая фаза Ауривиллиуса можно назвать бесконечно адаптивными структурами, в котором каждый состав упорядочивается в сверхрешетку. Эти превосходные свойства делают его потенциальным приложением в качестве энергонезависимых запоминающих устройств с произвольным доступом (RRAM). Мемристоры являются одним из наиболее перспективных

элементов современной микроэлектроники, обладая такими уникальными свойствами как квазинепрерывное изменение проводимости и длительное сохранение резистивных состояний [3]. Искусственно модулированная структура в фазе Ауривилиуса формирует одномерный периодический потенциал существенно влияющий на энергетический спектр электронов. Подобное квазистабильное состояние по всему объему позволит работать при низком напряжении (<1 В), что важно для снижения вклада тепловых эффектов в нанoeлектронных устройствах.

Образцы и методика эксперимента

Пленки ВFO выращивалась методом атомно-слоевого осаждения (АСО) ALDCERAM ML-200. В качестве подложки использовалась титановая пластина с предварительно полученными электрохимическим методом нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{Nt})$. Метод АСО позволяет получать пленки со 100 % конформностью, что актуально для выбранной системы. Толщина слоя $\text{TiO}_2(\text{Nt})$ составляла $\sim 2,5$ мкм. В качестве источников прекурсоров использовали $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ (трис(1-метокси-2-метил-2-пропокси)висмут) и ферроцен $\text{Fe}(\text{cp})_2$. В методе АСО прекурсоры доставлялись в камеру с помощью газоносителя N_2 чистотой 99,999%. Температурный интервал испарения $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ составлял 135–145 °С, температура испарения ферроцена составляла 90 °С. АСО BiO_x состоял из импульса прекурсора $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ длительность 1,2 с, далее продувка N_2 напуск импульса O_3 – 5 с, в промежутке между цикла проводили продувку азотом в течении 15 с. Затем были применены циклы АСО FeO_x . Длительность импульса прекурсора $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – 2 с. Количество подциклов напуска каждого прекурсора составляло 90. На всем этапе эксперимента входные и выходные газопроводы поддерживались при температуре 150 °С. Подложка располагалась на расстоянии 4–5 см от входа. Реактор равномерно нагревался до 250 °С. После проводили термическую обработку полученных образцов на воздухе при температуре 660 °С в течении 1 часа. Для проведения электрических измерений контакты наносили методом магнетронного распыления на поверхность, а нижним электродом служила титановая подложка.

Результаты и их обсуждение

После отжига полученной структуры $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{FeO}_x/\text{TiO}_2(\text{Nt})$ в системе самоорганизуется основные фазы Ауривилиуса 5–6 слоями и ВFO, это происходит из-за перераспределения атомов $\text{Fe} \rightarrow \text{Ti}$ в пленке ВFO [4]. Как видно из рисунка 1 на границе раздела пленка-подложка ВFO/ $\text{TiO}_2(\text{Nt})$ формируется слоистая фаза Ауривилиуса. Анализ характера зависимости средней толщины перовскитоподобного слоя от числа слоев в блоке показывает, что, начиная с $n=5$, значения промежуточного перовскитоподобного слоя становятся приблизительно равными соответствующему структурному параметру ВFO, при $n>5$ наблюдается резкое уменьшение термиче-

ской устойчивости соединений и приближение системы к состоянию, близкому к безразличному равновесию [5].

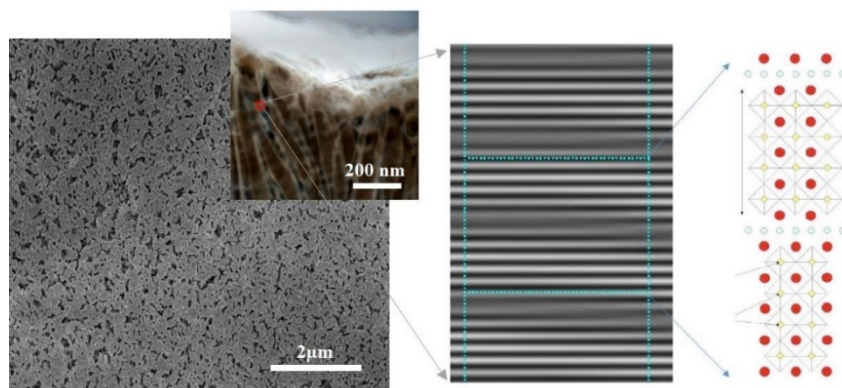


Рисунок 1. СЭМ изображение и скол структуры (на вкладке), выделенная область на вкладке – структура Ауривилиуса

В мемристорной структуре изменение сопротивления происходит при перемещении границы между обогащенной и обедненной дефектами областями. При приложении смещения резистивное переключение сопровождается образованием проводящих каналов (филаментов) за счет окислительно-восстановительных реакций (ОВР) происходит изменение степеней окисления и перераспределение анионов и катионов. Расчеты показали, что соотношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ в структуре составляет 10,6:1. При наличии в структуре ионов Fe^{2+} будут индуцироваться кислородные вакансии необходимые для поддержания электронейтральности системы, согласно механизму Крегера-Винка: $2Fe^{3+} + 1/2O_o \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + V_o$.

Кислородные вакансии уменьшают собственные дефекты на поверхностях частиц, которые являются хорошо известным центром захвата для рекомбинации носителей. Этот эффект способствует электронно-дырочно-му разделению. Появление Ti^{3+} вызвано тем, что атомы Fe частично замещают атомы титана в TiO_6 октаэдрах. Аналогично переходу $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, как было описано выше, при переходе $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ замена приводит к усилению сегнетоэлектрической остаточной поляризации. А также происходит усиление гибридизации $Bi\ 6s$ электронов с $2p$ оболочкой кислорода что способствует к генерации и усилению подвижности дырок и сдвигу край валентной зоны.

Управляя возникающими электрическими неустойчивостями в нестабильном состоянии можно понять механизмы переключения. Известно, что возникновение *S*-образной ВАХ связано с появлением филаментов (металлических каналов) область отрицательного дифференциального сопротивления $dV/dI < 0$, где возможна модуляция диэлектрической фазы способствующей пробоем. *N*-образная ВАХ приводит к доменам сильного поля, область отрицательной дифференциальной проводимости где возникают механизмы резонансного туннелирования между металлическими прослойками кластеров сквозь диэлектрик. Происходит формирование ло-

кальных структурных неоднородностей (зарядовые ловушки), опустошение ловушек способствует скачку тока и резкому возрастанию концентрации свободных носителей, происходит термический выброс захваченных электронов в зону проводимости, т.е. внутренний эффект Шоттки.

Управление мемристором осуществлялось подачей напряжения в соответствии $V(t) = M(q(t))I$, где M – мемристанс с единицей измерения Ом. Мемристанс для $R_{ON} \ll R_{OFF}$ вычисляется по формуле [3]:

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t) \right)$$

где μ_V – подвижность примеси, D – толщина пленки. Защемление гистерезиса имеет тенденцию перехода к прямой линии и зависит как от амплитуды, частоты и длительности подачи периодического сигнала. Сопротивление образца в высокоомное (ВО) состояние $R = 1,4$ ГОм, при $U \rightarrow 46$ В постепенно переходил в низкоомное (НО) состояние вплоть до 1,4 Ом. Были проведены частотные измерения ВО состоянии где обнаружен переход в омическое состояние при частотах более 0,5 кГц. На рисунке 2а показано как при подаче двунаправленного треугольного сигнала с повышением частоты $I(t)$ становится нелинейным, появляется гистерезис. ВАХ типа «восьмерки» проявляется при НО состоянии (рисунок 2б) при $R=33$ Ом.

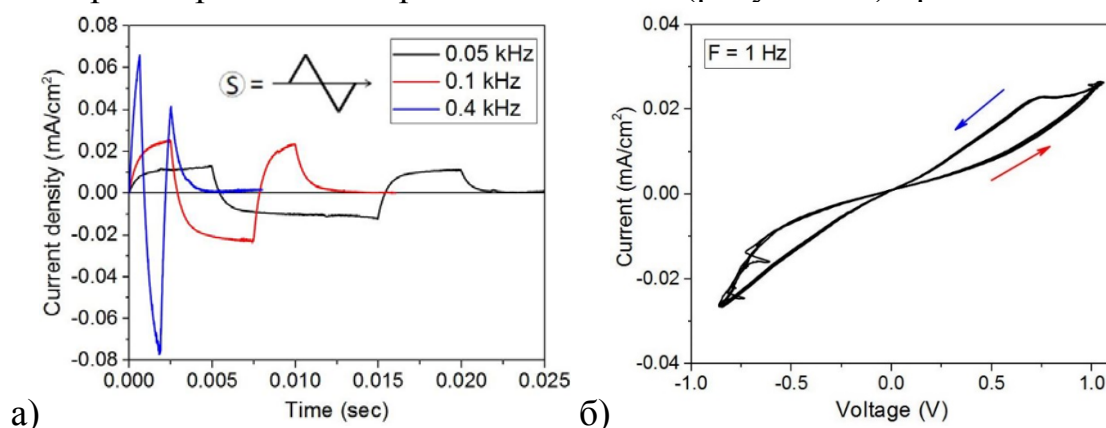


Рисунок 2. Изменение тока от времени при подаче двунаправленного треугольного импульса (а), ВАХ полученной структуры мемристора при частоте сигнала 1 Гц (б)

Как видно из рисунка 2б мемрестивные свойства предлагаемой структуры можно переключать при малых напряжениях до 1 В. В процессе формирования проводящие нити в полупроводниковом состоянии через изолирующий слой (Vi-O) испытывает мягкий пробой, который вызывает резкий скачок тока с последующим изменением напряжения на нагрузочном резисторе. Было обнаружено, что ток увеличивался а напряжение на образце снижалось что исключало жесткий пробой в микроструктуре диэлектрика. Увеличение и уменьшение проводимости металлической нити внутри слоя диэлектрика во время восходящей и нисходящей фазы возни-

кает в результате высвобождения электронов, захваченных в потенциальных ямах описываемых механизмом проводимости Пула-Френкеля, что благоприятно для тепловой обратной связи.

Заключение

Методом АСО получены гетероструктуры ВFO/TiO₂(Nt)Ti. После термической обработки при температуре 660 °С при фазовом превращении анатаз-рутил происходит перераспределение атомов Fe/Ti. В образце формируются локальные неоднородности, центры захвата заряда. В структуре Ауривилиуса одномерная фазовая модуляция обладает адаптивными свойствами, которая в свою очередь откликается на внешнее воздействие и перестраивает всю систему. Полученная гетероструктура обладает мемристивными свойствами, с возможностью переключения при напряжении до 1 В. Вклад в проводимость при высвобождении зарядовых ловушек можно описать эффектом Пула-Френкеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-22-00421).

Литература

1. J. Wang et al., Science 299, 1719-1722 (2003).
2. E. Gradauskaite, et al., Adv. Mater. Interfaces 7, 2000202 (2020).
3. D. Strukov et al., Nature 459, 1154 (2009).
4. F. Orudzhev, S. Ramazanov et al., Nanomaterials, 10, 2183 (2020).
5. Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров, Наносистемы: физика, химия, математика, 2 (3), С. 93–101 (2011).

RESISTIVE SWITCHING IN A BISMUT/TITANIUM FERRITE HETEROSTRUCTURE, ADAPTABILITY OF THE AURIVILLIUS PHASE AT THE FILM-SUBSTRATE INTERFACE

Ramazanov Sh.M., Gajiev G.M., Gummetov A.E., Selimov D.A.

Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala
ramazanv@mail.ru

BiFeO₃ films on the surface of TiO₂(Nt)/Ti nanotubes were obtained by atomic layer deposition; after thermal treatment, the Aurivillius phase self-organizes at the film-substrate interface. Studies of the memristive properties of the obtained samples showed the nonlinear nature of the I(V). Switching in the resulting structure was achieved at low voltages U=1V. The key requirements for next-generation non-volatile memory start with scalability (<10 nm) and reduced switching current (<100 μA).

СЕКЦИЯ 3
ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ
И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ
ФОРМИРОВАНИЯ ЗАТВОРОВ МДП-СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Черкесова Н.В.¹, Мустафаев Г.А.¹, Мустафаев А.Г.²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства,
Махачкала

Проведено исследование по выбору оптимального материала для формирования затворов МДП-структур на основе тугоплавких металлов, показана температурная зависимость упругих напряжений в пленках W и Mo в зависимости от температуры отжига. Показано, предотвратить каналирование можно путем нанесения фосфоросиликатного стекла или формирования WO_x на поверхности W. Установлено, что пленка фосфоросиликатного стекла (PSG) толщиной 60 нм способствует эффективному предотвращению каналирования. Разработан технологический процесс формирования самосовмещенных МДП ПТ с Wзатвором с использованием ионной имплантации и последующим восстановлением SiO_2 .

По мере уменьшения размеров элементов ИС возрастают требования по снижению удельного сопротивления материалов, используемых в качестве контактов и межсоединений [1, 2]. Применение поликремния и различных силицидов металлов не удовлетворяет технологов, в связи с чем возрос интерес к использованию для этих целей таких тугоплавких металлов, как Mo и W. В процессе высокотемпературных термообработок в окисляющей среде эти металлы подвержены окислению и могут приводить к изменению характеристик границы раздела металл/ SiO_2 . В работе описываются результаты исследований по выбору оптимального материала для формирования затворов МДП-структур на основе тугоплавких металлов и явления, происходящие на границе раздела металл/ SiO_2 , в частности при высокотемпературных термообработках в окисляющей среде.

При выборе материала затвора предпочтение следует отдать W [3, 4], так как по сравнению с Mo он обладает лучшей адгезией к SiO_2 и в гораздо меньшей степени изменяет свойства подзатворного окисла после высокотемпературного отжига. Химический анализ приповерхностных слоев, проведенный с помощью метода электронной спектроскопии, показал, что при термообработке структур Mo/ SiO_2 /Si при 1000°C толщина слоя SiO_2 уменьшилась до 14 нм при первоначальной его толщине более 17 нм. Для аналогичных структур W/ SiO_2 /Si такого уменьшения толщины окисла не наблюдалось.

Свободная энергия для формирования окислов W и Mo менее отрицательна по сравнению с SiO_2 , причем для окислов Mo она менее отрица-

тельна, чем для окислов W. С этой точки зрения W должен скорее вступать в реакцию, чем Mo. Можно объяснить наблюдаемые результаты лучшей адгезией W к SiO₂, но адгезия, кроме всего прочего, зависит и от упругих напряжений в пленках.

Наблюдаемое экспериментально различие в реакционной способности Mo и W по отношению к SiO₂ возможно позволяют объяснить результаты исследований по химической активности этих металлов при отжиге в различной атмосфере. Так, например, на поверхности структуры Mo/SiO₂/Si обнаружено наличие окислов Si даже при отжиге в вакууме 10⁻⁵ Па. Отжиг в N₂ не приводил к изменению толщины пленок SiO₂, в то время как отжиг в H₂ вновь выявил повышенную реакционную активность Mo и отсутствие изменений в структурах W/SiO₂/Si. Поэтому одним из возможных факторов, влияющих на реакционную способность Mo, может являться наличие адсорбированных молекул H₂ на межфазной границе Mo/SiO₂. Все же для окончательного выяснения этого вопроса необходимо провести дополнительные исследования.

Перед тем, как использовать W в качестве материала для затворов, необходимо выяснить, как происходит каналирование ионов легирующих примесей через W при использовании технологии самосовмещения и как происходит окисление W в ходе последующего отжига.

Пленки W осаждали методом плазменного распыления [5]. Было установлено, что они имели поликристаллическую структуру с размером зерен ~50 нм и ориентацией (110). Электронная оже-спектроскопия не обнаружила в пленках никаких примесей, кроме наличия тонкого окисла на границе раздела. После тестовых испытаний структур в них могли появляться подвижные ионы Na, которые приводили к сдвигу напряжений плоских зон на 0,05–0,1 В. Поверхностное сопротивление пленок W толщиной 350 нм составляло 0,2–0,3 Ом/квadrat, после отжига в H₂ или N₂ при температуре 1000 °C в течение 30 мин.

На рис. 1 показана температурная зависимость упругих напряжений в пленках W и Mo в зависимости от температуры отжига. Видно, что напряжения сжатия в пленках W после отжига при 1000 °C переходят в растягивающие напряжения. Наблюдаемое различие в значениях упругих напряжений в пленках W и Mo, по-видимому, и является причиной, обуславливающей различную адгезию этих пленок к SiO₂. Причиной, определяющей степень адгезии, является способ осаждения пленок, так как при плазменном распылении атомы, попадающие на поверхность структуры, имеют большую энергию по сравнению с другими методами. Формирование топологического рисунка на W проводилось реактивным ионным травлением с помощью SF₆. Скорость травления составляла 2,5 нм/с.

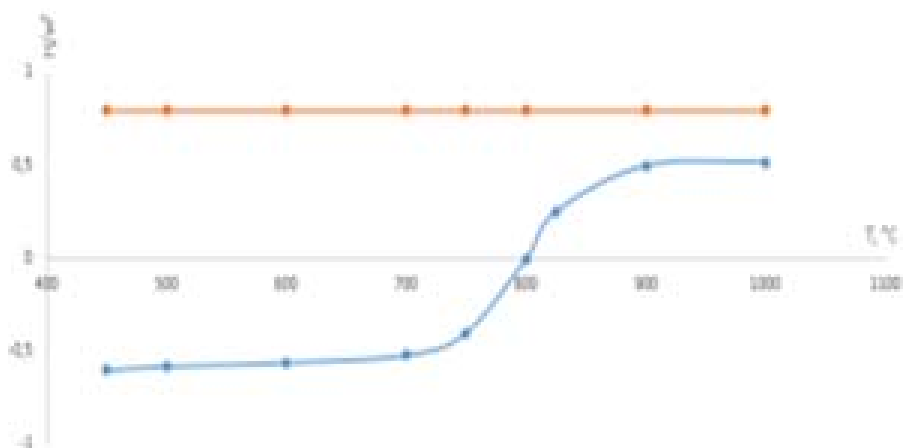


Рис. 1. Температурная зависимость упругих напряжений в пленках W и Mo в зависимости от температуры отжига: верхняя – Mo, нижняя – W

При снятии ВФХ установлено, что пленки W лучше геттерируют ионы As^+ по сравнению с пленками Mo. Инверсия наблюдалась только в тонких пленках W, хотя неожиданный сдвиг в напряжении плоских зон обнаружен и в толстых пленках (340 нм). Это обусловлено каналированием ионов As^+ через затвор.

Профили распределения As по глубине, полученные методом вторично-ионной масс-спектропии, представлены на рис. 2. На рис. 2,а представлен профиль для случая W затвора - заметно каналирование. Предотвратить каналирование можно путем нанесения фосфоросиликатного стекла или формирования WO_x на поверхности W. Установлено, что пленка фосфоросиликатного стекла (PSG) толщиной 60 нм способствует эффективному предотвращению каналирования (рис.2,б). Увеличение концентрации P в стекле улучшает защитные свойства, однако приводит к сдвигу напряжения плоских зон из-за диффузии P через SiO_2 в Si.

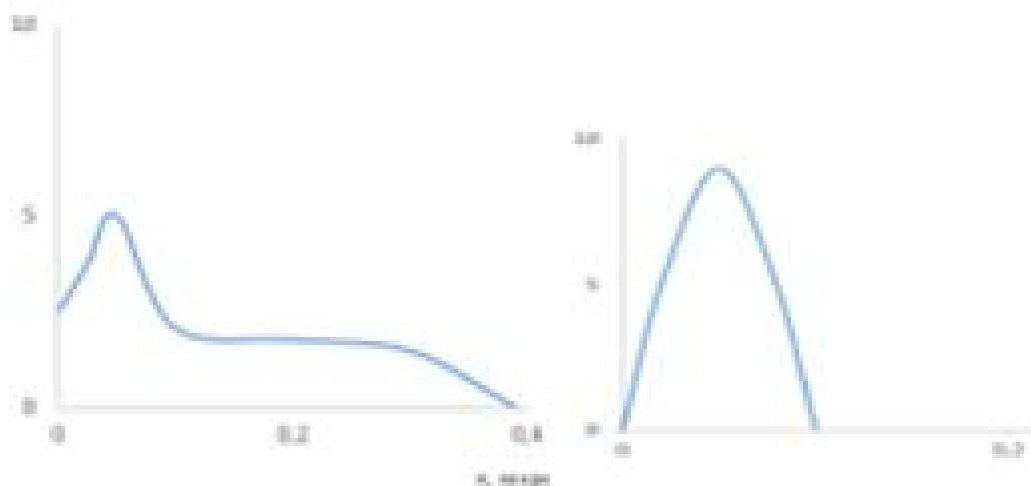


Рис. 2. а – Профиль распределения As по глубине, полученный методом вторично-ионной масс-спектропии, для случая W затвора. б – Профиль распределения As по глубине пленки фосфоросиликатного стекла, полученный методом вторично-ионной масс-спектропии

Формирование WO_x путем анодного окисления в HNO_3 такой же толщины, что и пленка фосфоросиликатного стекла, также хорошо предотвращает каналирование As^+ . Более того, формирование топологического рисунка легче проводить по структуре WO_x/W , чем по структуре фосфоросиликатное стекло/ W , а после ионной имплантации WO_x можно легко восстановить до W . Однако, вследствие меньшей стабильности WO_x по сравнению с фосфоросиликатным стеклом при высокой температуре в пленках W иногда наблюдается возникновение неоднородностей. Тем не менее, при использовании любого из этих покрытий не было обнаружено ухудшения проводимости пленок W .

Для того, чтобы формировать СБИС, необходимо предотвратить окисление W в ходе высокотемпературного отжига. В тоже время желательно, чтобы в ходе этих термообработок происходило окисление Si вокруг электрода затвора. С этой целью исследовалось поведение пленок W при отжиге в различной среде. Отжиг в азоте, содержащем менее 10^{-3} об. % O_2 при высокой температуре не приводит к изменению состава пленки. При использовании H_2 при отжиге структур пленки W лучше противостоят окислению.

Для того, чтобы предотвратить восстановление SiO_2 , в H_2 добавляют H_2O . При концентрации H_2O в H_2 более 10^{-4} % пленки SiO_2 стабильны. Было установлено, что путем подбора парциальных давлений H_2O и H_2 можно контролировать протекание реакций окисления/восстановления в системе W/WO_x . При этом W не окисляется даже в тех случаях, когда парциальные давления компонентов газовой равны, а пленки SiO_2 стабильны при отношении парциальных давлений P_{H_2O}/P_{H_2} от 10^{-6} до 10^{-1} при 1000 °C и увеличиваются по толщине по мере отжига.

Это свойство может быть использовано при формировании МДП-структур с затворами на основе W . Отжиг в среде с соответствующей концентрацией H_2O в H_2 может привести к увеличению толщины SiO_2 вокруг затвора и улучшению его электрофизических свойств, не приводя к окислению W .

Были сформированы МДП ПТ с затвором на основе W [6]. Для создания использовали подложки (100) Si p-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом см. Толщина подзатворного окисла составляла 20 нм. Пленки W на затворе имели толщину 350 нм и поверхностное сопротивление $0,2$ – $0,3$ Ом/квadrat. Пороговое напряжение при смещении на подложке – 3 В составляло $0,5$ В, а разброс его от среднего значения практически не отличался от разброса для приборов с поликремниевыми затворами. Напряженность пробивного поля в подзатворном окисле была выше 8 МВ/см, что также сравнимо и даже несколько выше, чем в ПТ с поликремниевым затвором. При этом отжиг в атмосфере H_2 , содержащей $5,5$ % H_2O , при температуре 900 °C после формирования затвора приводит к повышению пробивных напряжений.

В результате проведенных исследований в качестве материала для затворов СБИС на основе МДП-структур был выбран W. При этом особое внимание уделено реакциям, происходящим на межфазной границе металл/SiO₂. Разработан технологический процесс формирования самосовмещенных МДП ПТ с W затвором с использованием ионной имплантации и последующим восстановлением SiO₂ вокруг затвора за счет отжига структуры в среде, состоящей из H₂ и H₂O состав которой подобран таким образом, что W не окисляется. Такой, технологический процесс может успешно конкурировать с процессами формирования СБИС, в которых для создания затворов используются силициды металлов.

Литература

1. Mustafaev, G.A. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products/ G.A. Mustafaev, A.I. Khasanov, N.V. Cherkessova, A.G. Mustafaev. - The text is direct // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences. - 2020. - P. 12048.
2. Мустафаев, Г.А, Черкесова Н.В. Силициды тугоплавких металлов для изделий микро- и нанoeлектроники: учебное пособие / Г.А. Мустафаев, Н.В. Черкесова. - Нальчик, 2021. – 95 с.
3. Мустафаев Г.А, Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Хасанов А.И. Применение силицида вольфрама как токопроводящего материала для металлизации // Известия Чеченского госуниверситета, № 4, 2017, с. 36-40.
4. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Хасанов А.И., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Формирование малоразмерных контактов на основе слоя вольфрама // Материалы Международной научно-практической конференции «Современные методы исследования и диагностики поверхности», Грозный, 2021 г., с. 70-75.
5. Патент № 2550586 Российская Федерация. Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Мустафаев, Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. Бюл. № 13, 2015.
6. Патент № 2757176 Российская Федерация. Способ изготовления силицидных контактов из вольфрама / Мустафаев, Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А. Г.: опубликовано 11.10.2021 г. Бюл. № 29.

SELECTION OF THE OPTIMAL MATERIAL FOR THE FORMATION OF GATES OF THE TIR STRUCTURES BASED ON REFRACTORY METALS

Cherkesova N.V.¹, Mustafaev G.A.¹, Mustafaev A.G.²

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

A research was conducted on the selection of the optimal material for the manufacture of gates of MD structures based on refractory metals, the temperature dependence of elastic stresses in W and Mo films in regard to the annealing temperature was exhibited. Evidence indicates that channeling can be obstructed by using phosphosilicate glass or creating WO_x on the surface of W. It was established that a 60nm thick phosphosilicate glass (PSG) film is efficient in preventing channeling. A formation process of self-displaced MDP PT with a shutter that utilizes ion implantation and SiO₂ recovery has been established.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ
АМОРФНЫХ СЛОЕВ a-GaAs НА Si ПОДЛОЖКЕЧеркесова Н.В.¹, Мустафаев Г.А.¹, Мустафаев А.Г.²¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик²Дагестанский государственный университет
народного хозяйства, Махачкала

Проведено исследование влияние быстрого температурного отжига на рекристаллизацию в твердой фазе имплантированных ионами слоев GaAs и тонких слоев GaAs, выращенных методом МЛЭ на Si подложке. Оценка эффекта твердофазной эпитаксии проводилась с помощью интерференционных измерений оптического отражения и измерений микро-рамановского рассеяния. Показано, что избыточное облучение при высоких мощностях приводит к деградации поверхности GaAs, и обусловлено испарением As. Скорость роста температуры 105-106°C/с, является эффективным для твердофазной эпитаксии слоя GaAs, а быстрая эпитаксиальная рекристаллизация в твердой фазе слоев a-GaAs может быть достигнута за время меньше 10 мс при лазерном облучении высокой мощности.

Твердофазная эпитаксия является важным методом низкотемпературного отжига ионно-имплантированных слоев Si, позволяющим провести рекристаллизацию аморфизированного материала [1, 2]. В работе исследовано влияние быстрого температурного отжига на рекристаллизацию в твердой фазе имплантированных ионами P⁺ слоев GaAs и тонких слоев GaAs, выращенных методом МЛЭ на Si подложке. Оценка эффекта твердофазной эпитаксии осуществлялась с помощью интерференционных измерений оптического отражения от свободной поверхности и границы раздела a-GaAs/кристаллический GaAs и измерений микро-рамановского рассеяния.

Исследовано 2 типа образцов: слои a-GaAs, полученные в результате имплантации ионов P⁺ с энергией 50 кэВ, доза $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в подложку GaAs (100) n- типа, легированную Si; слои a-GaAs, аморфизированные имплантацией P⁺ структуры GaAs/Si, выращенной МЛЭ [3]. В первом случае концентрация P и толщина слоя a-GaAs составляли $3,6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 80 нм, соответственно. Во втором случае в структуру, изготовленную двухступенчатым способом МЛЭ (буферный слой на Si (100) толщиной 25 нм при 250 °С и рабочий слой GaAs при 580 °С толщиной около 75 нм) имплантация ионов P⁺ осуществлялась в трех различных условиях: образец А: двойная имплантация с энергией 50 кэВ, доза $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и 70 кэВ, доза $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; образец Б: 50 кэВ, $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и образце В: 30кэВ, $1,4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Толщины слоев a-GaAs в образцах А, Б и В были 100, 65 и 30 нм, соответственно. В образцах Б и В максимальная концентрация P составляла $3,6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Лазерный отжиг проводился в течение очень короткого вре-

менного интервала и защитного покрытия имплантированных слоев не требовалось. Лазерный луч фокусировался до размера 80×40 мкм. Время облучения слоев a-GaAs/GaAs составляло 1,5 мс (мощность 3,7 Вт) и 150 с при мощности 0,7 Вт. Для системы GaAs/Si использованы мощности от 4 до 10 Вт и время облучения от 0,5 с до 10 мс. Избыточное облучение при высоких мощностях приводит к деградации поверхности GaAs, что обусловлено, по всей вероятности, испарением As.

Скорость перемещения и качество границы раздела аморфное/кристаллическое состояние в процессе облучения лазерным пучком исследованы методом оптического отражения. При малых мощностях облучения ($< 2,2$ Вт) в изменяющемся во времени сигнале оптического отражения, заметны минимум и максимум, возникшие в результате интерференции лучей, отраженных от свободной поверхности и границы раздела a-GaAs/кристаллический GaAs, что подтверждает твердофазный рост с относительно плоской границей аморфное/кристаллическое состояние. Рост начинается на границе раздела, которая со временем смещается к поверхности. Расчеты по минимумам и максимумам отражения показали, что граница сдвинулась до 65,5 нм от поверхности. Величина амплитуды сигнала зависит от качества границы раздела. Найдено, что с увеличением мощности лазерного облучения шероховатости границы раздела растут.

Спектры рамановского рассеяния снимались в условиях, когда правилами отбора для GaAs (100) поперечный оптический фонон запрещен. Однако запрещенный поперечный оптический фонон наблюдался в образцах, отжигавшихся при низких мощностях лазерного пучка в течение длительного времени. Это свидетельствует о том, что плохая кристалличность рекристаллизованного слоя обусловлена дефектами. Интенсивность продольного оптического фонона (при мощностях лазерного пучка 0,7–3,7 Вт, что соответствует интервалу температур 280–570 °C) увеличивается с ростом мощности. При лазерном отжиге необходимо выполнение следующего условия: при высокой мощности – малое время облучения. Так, при облучении в течение 1,5 мс мощностью 3,7 Вт температура образца оказывается выше 570 °C. Это относительно высокая температура, но она заметно меньше 700 °C, которая обычно используется при МЛЭ и термическом отжиге. При облучении мощностью 3,7 Вт интенсивность поперечного оптического фонона становится выше, чем поперечного оптического фонона, получаемого на химически травленной подложке GaAs. Одновременно происходит существенное уменьшение интенсивности поперечного оптического фонона (падает практически до нуля). Этот экспериментальный факт свидетельствует о идеальном восстановлении кристалличности слоя в результате твердофазного эпитаксиального роста. Таким образом, данные изменяющегося во времени оптического отражения и микро-рамановского рассеяния свидетельствуют об эффективном улучшении процесса твердофазной эпитаксии при относительно высоких температурах и малых вре-

менах, хотя качество границы раздела и ухудшается с ростом мощности лазерного облучения [4].

В оптимальных условиях отжига атомы As и Ga в аморфном слое оказавшиеся на границе раздела, легко перемещаются и с высокой степенью вероятности занимают соответствующие места в матрице. При двухступенчатом процессе отжига (низкотемпературная эпитаксия с последующим быстрым отжигом при высокой температуре) кристалличность слоя значительно хуже, чем при одном быстром отжиге. Этот факт подтверждает предположение, что твердофазная эпитаксия при низких температурах инициирует образование нарушенных связей As-As и Ga-Ga и других несовершенств, которые при второй стадии отжига удаляются не полностью, что и обуславливает плохую кристалличность эпитаксиального слоя.

Скорость роста температуры при 3,7 Вт составляет 105–106 °C/с. Следовательно, такой быстрый рост температуры оказывается весьма эффективным для твердофазной эпитаксии слоя GaAs. При обычном отжиге в печи скорость нарастания температуры не превышает 102 °C/с. В этих условиях при низких температурах заканчивается рост в твердой фазе, однако образующиеся при этом дефекты полностью не могут быть удалены даже при высоких температурах.

Попытки получить высококачественные слои GaAs/Si быстрой твердофазной эпитаксией при высоких температурах привели к следующим результатам. Для образца А при лазерном нагреве происходит образование поликристаллического слоя, поскольку при ионной имплантации аморфируется слой GaAs и часть Si-подложки. В образцах Б и В в спектрах оптического отражения наблюдались четкие интерференционные максимумы после лазерного отжига, что свидетельствует о эпитаксиальном росте в твердой фазе. Наилучшие условия для такого роста – 10 Вт, 10 мс для образца Б и 9,5 Вт, 10 мс для образца В. Одновременно происходит и улучшение кристалличности структуры GaAs/Si, полученной МЛЭ. Запрещенный поперечный оптический фонон наблюдался в выращенной структуре GaAs/Si и его интенсивность составляла 45 % от интенсивности фонона, что является следствием высокой плотности дислокаций. В образцах В и Б после лазерного отжига интенсивность фонона становится выше, что свидетельствует об улучшении кристалличности, которое значительно лучше для образца В.

Таким образом, быстрая эпитаксиальная рекристаллизация в твердой фазе слоев a-GaAs может быть достигнута за время меньше 10 мс при лазерном облучении высокой мощности. Практически идеальное восстановление кристалличности a-GaAs достигается на подложке GaAs и улучшение кристалличности по сравнению с исходным состоянием получается в тонких МЛЭ слоях для GaAs в системе GaAs/Si.

Литература

1. Мустафаев, Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы: учебное пособие / Г. А. Мустафаев, Н. В. Черкесова. - Нальчик: КБГУ, 2016. - 89 с.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А. Г., Черкесова Н.В. Способ отжига полупроводниковых структур. Патент РФ 2567117, 2015. Бюл. № 31.
3. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Способ формирования легированных областей полупроводникового прибора. Патент РФ. 2476955, 2013. Бюл. № 6.
4. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А., Мустафаев А.Г. Влияние технологических факторов на дефектность структур кремний на сапфире // Электроника и электротехника. 2017. - № 1. - с.7-15.

LOW-TEMPERATURE ANNEALING OF ION-IMPLANTED AMORPHOUS a-GaAs LAYERS ON Si SUBSTRATE

Cherkesova N.V.¹, Mustafaev G.A.¹, Mustafaev A.G.²

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

An examination of the effect of rapid temperature annealing on recrystallization in ion-implanted GaAs layers and thin GaAs layers grown on a Si substrate via the MBE method was conducted. The impact of solid-phase epitaxy was determined by interference measurements of optical reflection and micro-Raman scattering. Data indicates that extreme exposure to high energy radiation will cause deterioration of the GaAs surface due to the evaporation of As. The heat rate of 105-106 °C/s is suitable for the epitaxial growth of GaAs layers, and fast epitaxial recrystallization of a-GaAs layers can be reached in a short amount of time, around 10 ms, when exposed to high-power laser light.

ЛЕГИРОВАННЫЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОБЛАСТИ БАЗЫ

Панченко В.А., Черкесова Н.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Показано возможность формирования области базы транзисторов с применением легированного слоя поликристаллического кремния, а изготовленные приборы имели практически постоянную величину коэффициента усиления по току h_{FE} независимо от уровня тока коллектора. Показано, что уровень собственных шумов возрастает с увеличением как энергии, так и дозы внедренных ионов, а технология может быть использована для изготовления приборов с высоким уровнем легирования определенных областей, включая биполярные интегральные схемы и СВЧ мощные транзисторы.

В работе описано формирование области базы кремниевых p-p-n транзисторов с применением легированного слоя поликристаллического кремния.

На кремниевых подложках (n-тип, 4,5 Ом·см) с ориентацией (111) выращивали маскирующий слой окисла [1], в котором вытравливали окна для формирования базы.

Затем на подложку осаждали слой нелегированного поликристаллического кремния [2], толщиной 0,15 мкм и проводили ионное внедрение бора [3]. Энергия ионов составляла 25, 30 и 50 кэВ, что соответствует глубине проникновения 87, 117 и 187 нм; дозу облучения варьировали в пределах от $4 \cdot 10^{14}$ до 10^{15} см⁻². После этого проводили диффузию бора из поликристаллического кремния в подложку и в слое поликристаллического кремния вытравливали окна для формирования эмиттера с помощью диффузии фосфора. Диффузию бора проводили в атмосфере азота сначала при температуре 950 °С (коэффициент диффузии бора в поликристаллическом кремнии много больше, чем в монокристаллическом материале), затем при 1100 °С; такая последовательность обеспечивает подавление неравномерности легирования, обусловленной неоднородностью слоя поликристаллического кремния по толщине [4]. Для сравнения были изготовлены транзисторы с применением обычной диффузии бора и с помощью ионного внедрения бора непосредственно в подложку через тонкий маскирующий слой окисла; в последнем случае энергия и доза составляли 50 кэВ и $4,5 \cdot 10^{14}$ см⁻².

На рис. 1 показаны профили распределения бора в слое поликристаллического кремния (до $x=0,15$ мкм) и материале подложки в результате ионного внедрения при различной энергии, от поверхности слоя поликристаллического кремния.

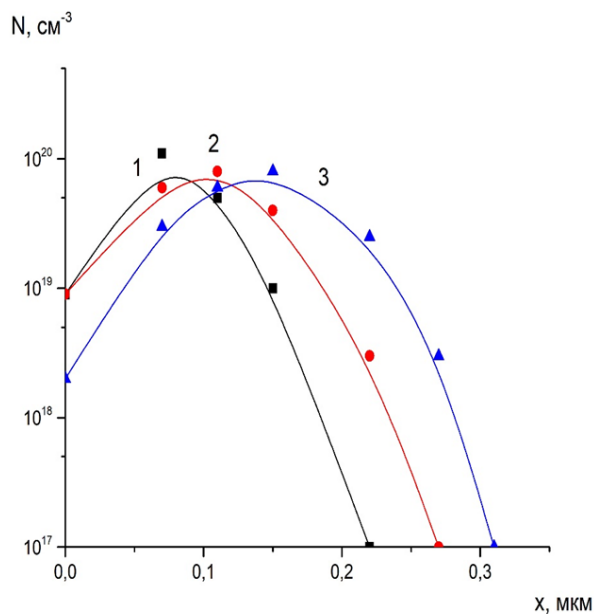


Рис.1. Профили распределения бора в слое поликристаллического кремния (0,15 мкм) и материале подложки в результате ионного внедрения при различной энергии (1 – 25 кэВ, 2 – 30 кэВ, 3 – 50 кэВ); X – глубина от поверхности слоя поликристаллического кремния

На рис. 2 показана зависимость сопротивления слоя базы от дозы облучения в результате внедрения бора для разных энергия ионов; низкотемпературная (950 °С) диффузия продолжалась 50 мин и последующая высокотемпературная диффузия – 120 мин, в среде азота. После диффузии проводили окисление базы (20 мин при 1100 °С в атмосфере увлажненного кислорода). Глубина перехода коллектор-база составляла 1,5 мкм. Неравномерность сопротивления слоя базы не превышала $\pm 1,5$ %.

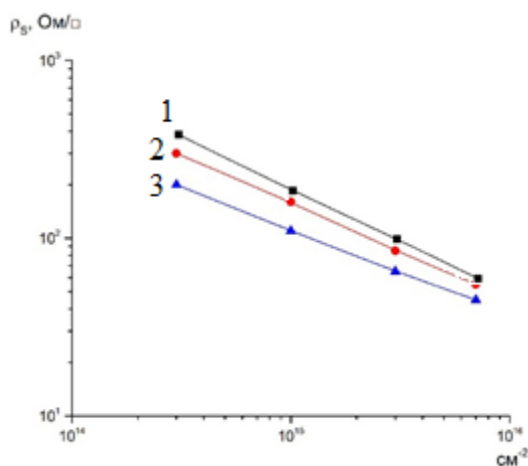


Рис. 2. Зависимость сопротивления слоя базы от дозы облучения: 1 – 25 кэВ, 2 – 30 кэВ, 3 – 50 кэВ

В отличие от транзисторов, область базы которых формировали с помощью только высокотемпературной диффузии либо только с помощью

ионного внедрения, изготовленные с применением технологии диффузии бора из слоя легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния приборы имели практически постоянную величину коэффициента усиления по току h_{FE} независимо от уровня тока коллектора: отношение значений h_{FE} при уровнях тока коллектора 100 мкА и 10 мА для трех указанных методов равно, соответственно, 0,7, 0,35 и 0,9. Для приборов, изготовленных с применением технологии диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния при формировании области базы не образуется слой боросиликатного стекла, поскольку ее поверхность закрыта поликристаллическим кремнием, и в процессе диффузии не образуются центры генерации – рекомбинации [5]. Далее, при использовании технологии применением диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния окисляется слой поликристаллического кремния, а не поверхность подложки; в результате этого достигается более высокая, чем при высокотемпературной диффузии (с использованием в качестве источника нитрида бора), поверхностная концентрация носителей. Поэтому для приборов, сформированных с использованием технологии диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния для формирования области базы, характерны меньшая глубина слоя обеднения и меньшая степень обеднения и слабую зависимость коэффициента переноса от уровня обеднения.

В таблице показана изменения токов утечки коллекторного (1) и эмиттерного (2) переходов от энергии внедренных ионов транзисторов сформированного с применением технологии диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния для формирования области базы. Возрастание уровня утечек для высокой энергии ионов обусловлено показанным на рис. 1 проникновением ионов в материал подложки [6, 7].

Таблица. Изменения токов утечки коллекторного (1) и эмиттерного (2) переходов от энергии внедренных ионов

Ток утечки, $1 \cdot 10^{-11}$ А	25 кэВ	30 кэВ	50 кэВ
1	0,6	0,4	1,0
2	0,07	0,05	0,3

На рис. 3 показана зависимость уровня собственных шумов от частоты при разных уровнях внедренных ионов для транзисторов, сформированных с применением технологии диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния для формирования области базы. Уровень собственных шумов возрастает с увеличением как энергии, так и дозы внедренных ионов. Вместе с тем, уровень

собственных шумов почти не зависит от размеров прибора, особенно, при малой энергии внедренных ионов; с увеличением размеров прибора заметно возрастает лишь уровень импульсных шумов, обусловленных относительно большими дефектами кристаллической структуры.

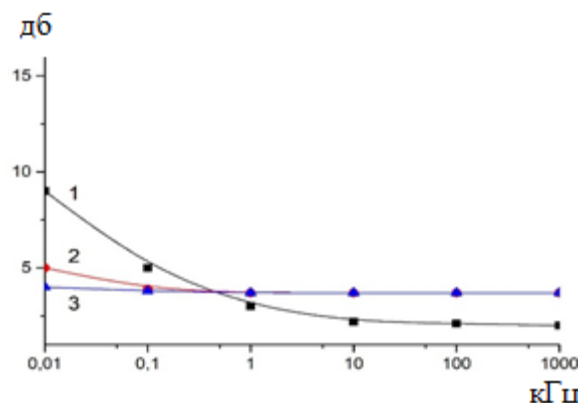


Рис. 3. Зависимость уровня собственных шумов от частоты при разных уровнях внедренных ионов: 1 – 50 кэВ, 2 – 30 кэВ, 3 – 25 кэВ

Технология с применением диффузии бора из слоя, легированного с помощью ионного внедрения поликристаллического кремния для формирования области базы может быть использована для изготовления различных кремниевых приборов с высоким уровнем легирования определенных областей, включая биполярные интегральные схемы и СВЧ мощные транзисторы.

Литература

1. Патент № 2539801 РФ. Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния / Мустафаев, Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. 27.01.2015. Бюл. № 3.
2. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Влияние условий осаждения поликремния на характеристики приборов // Материалы V Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», Нальчик, 2012, С. 72-74.
3. Патент 2734060 РФ. Способ изготовления полупроводникового прибора / Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г., 12.10.2020, Бюл. № 29.
4. Патент 2476955 РФ. Способ формирования легированных областей полупроводникового прибора / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. 2013. Бюл. № 6.
5. Тешев Р.Ш., Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г., Влияние конструкции биполярного транзистора на коэффициент усиления // Материалы докладов международного научно-методического семинара «Флуктуационные и деградиационные процессы в полупроводниковых приборах», Москва. 2012, С. 101-103.

6. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Панченко В.А. Влияние технологии изготовления $p-n$ -перехода на токи утечки. Материалы VII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» Нальчик, 2015 г.
7. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Панченко В.А., Мустафаев А.Г. Влияние технологических факторов на дефектность структур кремний на сапфире // Электроника и электротехника. - 2017. - №1. - С. 7-15.

ALLOY POLYCRYSTALLINE SILICON TO FORM THE BASE AREA

Panchenko V.A., Cherkesova N.V.

Kabardino-Balkar State University, Nalchik

It has been demonstrated that a transistor base section can be created with an alloyed layer of polycrystalline silicon, and the manufactured devices had h_{FE} current gain values that were nearly constant regardless of the amount of the collector current. Research has demonstrated that the amount of intrinsic noise rises with a growth in energy and dosage of embedded ions, and the methodology can be used to fabricate gadgets with a high level of doping of particular areas, such as bipolar integrated circuits and microwave high-power transistors.

ALUMINUM INCORPORATED ZnS THIN
FILMS PREPARED BY CO-SPUTTERING*Zhuk Siarhei, Smirnov Aliaksandr, Stepanov Aliaksei*

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

ZnS based thin films have been received considerable attention from the research community recently owing to its tunable optical, electronic and structural properties. These properties enable application of the films in optoelectronics devices such as thin film solar cells and photodiodes. In addition, Zn(O,S) thin films were found to be a good choice for a buffer layer in chalcogenide and kesterite thin film solar that allow replacing toxic CdS buffer layer and tuning band offset at the hetero-interface. In this manuscript, the effect of air-annealing on structural, optical and electrical properties of sputter-deposited Al incorporated ZnS thin films is studied in detail.

Key words: *Zn(O,S), sputtering, thin films, Al incorporation.*

Introduction. ZnS based thin films are the promising candidates for the usage in optoelectronic devices as the material is characterized by direct band gap of 3.7 eV and can be synthesized by various methods such as sputtering, chemical bath deposition, sol-gel spin coating [1,2]. However, doping of ZnS or anion substitution is often required to tune optical and electronic properties of the thin film to make the material suitable for specific applications [3, 4]. Ga doped ZnS thin films were used to fabricate UV photodetector with improved sensitivity [5]. Xue *et al.* reported fabrication of Al doped ZnS through sulfuration of sputter-deposited Al doped ZnO thin films [6]. Substitution of S with O provides additional opportunities as the substitution allows to control optical and electronic properties of the film [3]. Moreover, Zn(O,S) thin films are extensively studied as Cd-free buffer layer for kesterite and chalcopyrite solar cells [7,8]. In this study the effect of air annealing on property of Al incorporated ZnS thin films prepared by co-sputtering is studied.

Experimental. Prior to sputter deposition, plain quartz substrates were cleaned using ultrasonication in soapy water, acetone, ethanol and de-ionized water. Denton Discovery-18 sputtering system was used for the thin films deposition. Thereafter, ZnS thin films were deposited on the substrate by RF sputtering of 99.99% purity ZnS target at 50W. Aluminum incorporated ZnS thin films were grown by co-sputtering of ZnS and Al targets at RF and DC sputtering power of 50W and 12.5W, respectively. In both cases the deposition was carried out for 12 min at working pressure of 4.3 mTorr while Ar was used as a working gas. The measured deposition rate of ZnS thin film was found to be 4.66 nm/min. Then the samples were annealing on a hot plate in air at 500°C for 20 min and 60 min. Thickness of the films was measured using Dektak Surface

Profiler. Structural properties of the thin films were studied using X-ray diffractometry (Bruker D8). X-ray photoelectron system was used to measure surface composition of the synthesized thin films. UV-Vis-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3600) was used to study transmittance and reflectance spectra. Sheet resistance of the samples was measured with four point probe system.

Results and discussion. X-ray photoelectron spectroscopy analysis was performed to study surface composition of as-deposited Al incorporated ZnS thin films. The measured spectra in Zn2p and S2p regions are presented in figure 1. Two peaks corresponding to Zn2p_{3/2} and Zn2p_{1/2} located at binding energy 1020eV and 1043eV were detected. Peak splitting is 23eV. Thus, Zn is present in +2 oxidation state [9]. Sp_{3/2} and Sp_{1/2} peaks were observed during S scan at binding energies of 159.8eV and 160.7 eV. The measured peak separation is 0.9eV reveals oxidation state of (-2) for S [9]. Although peaks related to Al2p or Al2s were not observed, there are peaks located at binding energies of 88eV and 138eV which may be associated with Al2p and Al2s plasmons respectively owing to plasmonic properties of Al nanoparticles. Thus, Al integrated ZnS thin films were synthesized.

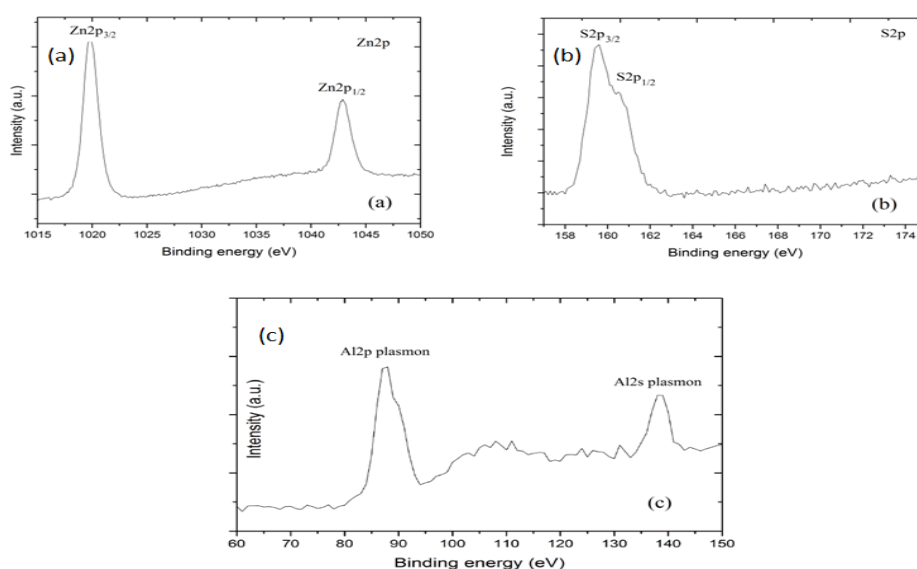


Figure 1: XPS spectra of co-sputtered sample for (a) Zn2p, (b) S2p, (c) Al.

X-ray diffraction spectra of the as-deposited thin films with and without Al incorporation are presented in figure 2a,b. Main peak located at 21.22° is originated from the quartz substrate according to ICDD PDF-4+ XRD database. Thin film sample exhibits peak at 28.76° which is related to ZnS (111) diffractive plane. Furthermore, the calculated average grain size is 2.11 nm as calculated using the Scherrer equation. Thus, the as-deposited ZnS is nanocrystalline. Al incorporation into ZnS thin films caused further decrease in crystallinity of ZnS thin films. Nonetheless, the co-sputtering did not result in the shift of (111) ZnS peak. Moreover, annealing in air for 20 min led to blend of ZnS and ZnO

phases, as shown in figure 2c. It is worth mentioning that ZnO phase became dominant while ZnS phase is suppressed owing to air annealing for 60 min.

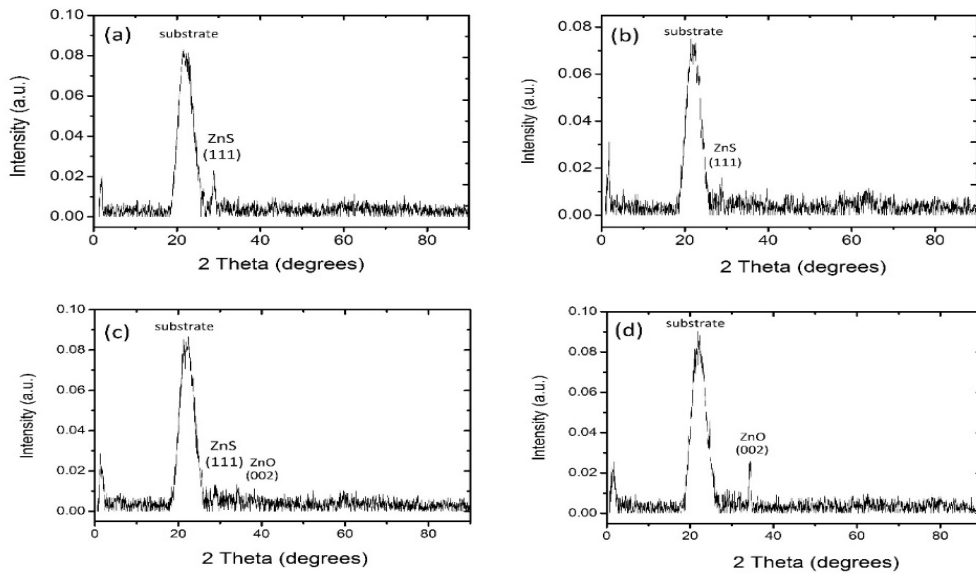


Fig. 2: XRD spectra of (a) as-deposited ZnS thin films, (b) as-deposited Al-incorporated ZnS thin films, and Al-incorporated ZnS thin films annealed in air at 500°C for (c) 20 min and (d) 60 min.

XPS analysis of the annealed sample was carried out to study change in surface composition of the films. The XPS spectra of the sample in the S2p and O1s regions are presented in figure 3. It has been revealed that S content at the surface of the film decreases with annealing time (Figure 3a). Thus, it can be concluded that Al incorporated Zn(O,S) thin films were synthesized in this study. Moreover, the sample annealed for 60 min didn't exhibit S2p related peak which clearly indicates absence of S at the surface of the sample. In contrast, Figure 3b demonstrates increase in O content as a result of thermal oxidation.

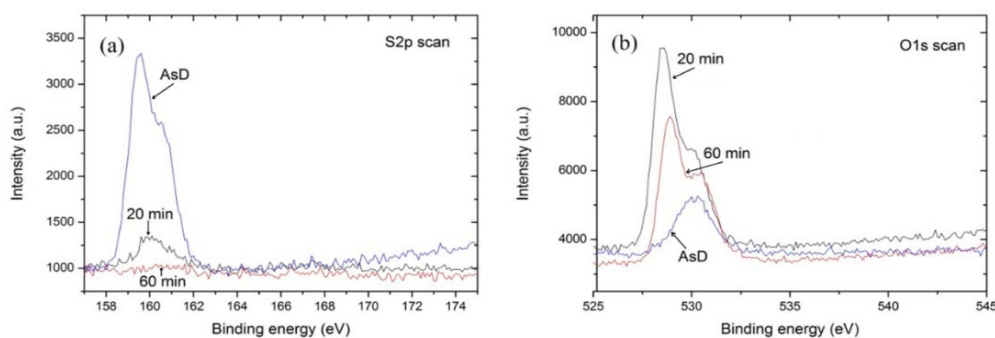


Figure 3: XPS spectra showing change of (a) S-content and (b) O-content of as-deposited and air annealed Al incorporated ZnS thin films.

Air annealing of the Al incorporated ZnS thin films resulted in significant increase of the average transmittance in the wide spectral range with the increase of the thermal processing time (figure 4). The possible explanation for this is improved crystallinity of the thin film owing to the annealing at 500°C.

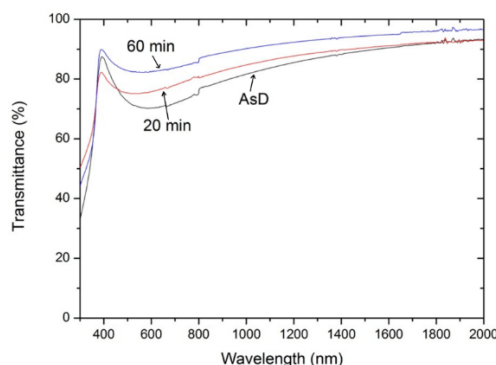


Figure 4: Transmittance spectra of as-deposited and Al incorporated ZnS thin films annealed at 500°C for 20 min and 60 min.

The measured sheet resistance of as-deposited Al incorporated ZnS thin film was over $1 \cdot 10^9$ Ohm/square which is out of the measurement range of the used four point probe measurement system. This is consistent with the high resistivity of ZnS thin films. On the other hand, it has been revealed that increase of the annealing time from 20 min to 60 min caused decrease of sheet resistance from $1.07 \cdot 10^6$ Ohm/square to $8.87 \cdot 10^4$ Ohm/square. The possible explanation for this that Al acts as a dopant in Zn(O,S) thin films. Increment of the thermal treatment time led to the transformation of ZnS into Zn(O,S) where Al atoms could more effectively substitute Zn in the crystal lattice.

Conclusion. Thermal oxidation of sputtered Al incorporated ZnS thin films was found to be an effective way to synthesize Al doped Zn(O,S) thin films. Transmittance of the films increases with the annealing time. Furthermore, sheet resistance of Al incorporated ZnS thin films decreases drastically with the increasing annealing time.

Acknowledgements. We would like to thank Dr. Wong Ten It and Dr. Ren Yi from IMRE for their assistance in XRD and XPS characterization. In addition, we thank Prof. Wong Kin Shun Terence from NTU for the fruitful discussion.

References

- [1] Y. Zhang et al. Appl. Surf. Sci. 2010, 256, 6871-6875.
- [2] B.R. Koo et al. J. Adv. Eng. Tech. 2015, 8, 201-204.
- [3] R.E. Brandt et al. Appl. Phys. Lett. 2014, 105, 263901.
- [4] A. Jrad et al. J. Luminence, 2016, 173, 135-140.
- [5] Y. Yu et al. J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 3583.
- [6] S. Xue et al. Phys. Scr, 2013, 88, 015803.
- [7] J.H. Choi et al. J. Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16, 5378-5383.
- [8] A. Grimm et al. Phys. Status Solidi RRL, 2010, 4, 109-111.
- [9] B.T. Jheng et al. Sol. Energy Mat. And Sol. Cells, 2014, 128, 275-282.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ $ZnS:Al$, ПОЛУЧЕННЫЕ
МЕТОДОМ СОРАСПЫЛЕНИЯ

С. Жук, А. Смирнов, А. Степанов

Белорусский Государственный Университет
Информатики и Радиоэлектроники, Минск

В последнее время ZnS и материалы на их основе вызывают значительный интерес благодаря возможности изменения их оптических, электронных и структурных параметров в широких пределах. Это позволяет их эффективное использование в таких оптоэлектронных приборах, как, например, солнечные и фоточувствительные элементы. Кроме того, тонкие пленки $Zn(O,S)$ могут с успехом использоваться в качестве буферных слоев в солнечных элементах на основе халькогенидов и кестеритов вместо токсичных CdS слоев. В данной статье представлены результаты детального исследования влияния температурной обработки на воздухе при атмосферном давлении на структурные, оптические и электрические свойства тонких пленок $ZnS:Al$, полученных сораспылением.

Ключевые слова: $Zn(O,S)$, распыление, тонкие пленки, Al .

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНООБРАБОТКИ НА
ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Рахаткулов И.Ф., Кичук С.Н., Вакалов Д.С., Чикулина И.С.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

В рамках исследования были проанализированы зависимости интенсивности люминесценции от различных режимов механоактивации. Показано что, длительность механической обработки влияет на цветовые параметры, фазовый состав, интенсивность люминесценции. Установлены оптимальные режимы механоактивации, позволяющие получить высокие показатели интенсивности люминесценции при сохранении цветовых параметров.

Ключевые слова: *электролюминофор, сульфид цинка, механоактивация.*

Электролюминофоры на основе сульфида цинка нашли повсеместное применение при получении электролюминесцентных панелей, а также гибких и мобильных дисплеев. Панели и дисплеи используются в качестве наружной и внутренней рекламы, сигнальной дорожки в бортовых системах самолетов, для подсветки приборов в автомобилях и т.д. Основными преимуществами электролюминесцентных дисплеев и панелей являются: бюджетность, возможность изготовления на гибких подложках, возможность получения дешевых больших экранов[1].

Одной из главных задач при изготовлении панелей и дисплеев является уменьшение энергопотребления при сохранении высокого уровня светоотдачи. Для решения этой задачи необходимо синтезировать люминофоры, имеющие равномерный слой проводящего покрытия на поверхности, что требует совершенствования технологий синтеза[2].

Люминофоры синтезировали по твердофазной технологии. В качестве основы применяли сульфид цинка квалификации ХЧ для оптических целей с чистотой не менее 99,99 %, в качестве активатора – ацетат меди моногидрат квалификации ХЧ, источник серы – сера квалификации ОСЧ, со-активатор – хлорид алюминия квалификации ОСЧ, в качестве плавней использовали хлорид аммония квалификации ХЧ и хлорид калия квалификации ХЧ.

Твердофазный синтез люминофора состоит из следующих стадий: 1) взвешивание сульфида цинка; 2) механообработка сульфида цинка с добавлением спиртового раствора в планетарной мельнице; 3) взвешивание в определенных соотношениях активатора и со-активатора; 4) растворение и добавление при перемешивании на магнитной мешалке растворов активатора

тора и соактиватора; 5) сушка суспензии с сульфидом цинка, активатором и со-активатором; 6) взвешивание плавней; 7) совместный просев всех компонентов шихты, включая плавни, сульфид цинка, активатор и со-активатор.

Основным этапом при получении электролюминофора твердофазным методом является механоактивация шихты. Важность данного этапа связана с образованием дефектов в основании – сульфид цинка, с целью формирования люминесцентных центров и структуры, необходимой для получения определенного фазового соотношения, способствующего оптимальному распределению на поверхности основы люминофора проводящего нестехеометричного слоя сульфида меди.

В таблице 1 показаны основные параметры образцов, полученных при различной длительности механообработки.

Таблица 1 – Основные физико-химические параметры люминофоры в зависимости от длительности механообработки

№	Время обработки, мин	Яркость, кд/м ²	Цветовые параметры		Фазовый состав		D50, размер частиц, мкм
			X	Y	сфалерит, %	вюрцит, %	
Z-1	0	3,2	0,2822	0,2375	100	0	10
Z-1-1	5	5,6	0,2583	0,3334	96	4	12
Z-1-3	10	11,2	0,2993	0,3952	90	10	14
Z-1-4	20	50	0,3119	0,4212	90	10	23
Z-1-5	30	25	0,2821	0,4654	60	40	15

*Яркость(кд/м²) измерена при возбуждении 100 В, 400 Гц.

1) Увеличение длительности механообработки до 20–25 минут увеличивает интенсивность электролюминесценции. При увеличении длительности механообработки до определенного уровня увеличивается количество дефектов, необходимых для формирования активаторных уровней, ответственных за интенсивность люминесценции.

2) Длительность механообработки влияет на цветовые параметры, сдвигая цветовые координаты в область зеленого насыщенного света. Цветовые параметры определяются количеством активных активаторных уровней в люминофоре, определяющих не только интенсивность, но и цвет свечения. При увеличении количества уровней активатора в основании люминофора, цветовые координаты свечения сдвигаются в зеленую область

3) При увеличении длительности механообработки до 30 минут происходит резкий спад электролюминесценции. Резкий спад электролюминесценции при увеличении длительности механообработки до 30 минут объясняется появлением большого количества мелкой ультрадисперсной

фракции с размером менее 1 мкм, что приводит к увеличению поверхностного отражения и уменьшению количества активаторных уровней.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ).

Литература

1. Казанкин О.Ф., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. – Ленинград, 1975.
2. Адамантов И.Е. Электр люминесцентный дисплей на основе печатной электроники // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 9. – С. 9–13.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MACHINING ON THE OPTICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF AN ELECTROLUMINOPHORE BASED ON ZINC SULFIDE

Rakhatkulov I.F., Kichuk S.N., Vakalov D.S., Chikulina I.S.

North Caucasus Federal University, Stavropol

As part of the study, the dependences of luminescence intensity on various modes of mechanical activation were analyzed. It has been shown that the duration of machining has influence on the color parameters, phase composition, luminescence intensity. Optimal modes of mechanical activation have been established, which allow to obtain high luminescence intensity indicators while preserving color parameters.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ
КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ПУТЕМ ВАРЬИРОВАНИЯ
ЧАСТОТЫ АКСИАЛЬНОГО ПОЛЯ ПРИ ИХ СИНТЕЗЕ

Баринов А.Д., Попов А.И., Емец В.М., Чуканова Т.С., Афанасьев А.А.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Исследованы зависимости электропроводности, микротвердости и модуля упругости аморфных алмазоподобных кремний-углеродных пленок от частоты поля при их синтезе. Показано, что проводимость образцов изменяется в пределах 5 порядков от $1 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹см⁻¹ и имеет не-монотонный характер с максимумом в области 0,2–0,5 МГц. Аналогичный характер зависимости наблюдается и у механических свойств. С целью определения структуры пленок исследованы спектры комбинационного рассеяния.

Введение. Аморфные алмазоподобные кремний-углеродные пленки хорошо показали себя в качестве защитных покрытий в различных областях: медицине, автомобилестроении, оптоэлектронике и пр. В основном работы посвящены механическим свойствам пленок: коэффициент трения, износостойкость, упругость и пр. Есть сообщения и работы по управлению электропроводностью пленок методами структурной и химической модификации [1, 2]. Химическая модификация пленок осуществляется введением в них иного химического элемента по отношению к элементному составу пленки. Структурная же предполагает изменение атомной структуры материала без изменения химического состава. Указанный метод модификации предполагает управление свойствами пленок путем варьирования параметров технологического процесса: напряжения смещения подложкодержателя, давление инертного газа в рабочей камере, температура подложек. Однако для всех указанных методов постоянной, как правило, оставалась частота генератора напряжения, подаваемого на подложкодержатель (1,76 МГц). Влияние этого параметра практически не изучено. В данном докладе обсуждаются результаты исследования влияния частоты аксиального поля при синтезе кремний-углеродных пленок на их свойства.

Изготовление образцов. Алмазоподобные кремний-углеродные пленки синтезировались методом плазмохимического разложения кремнийорганического прекурсора — полифенилметилсилоксана (ПФМС), химическая формула которого $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Нанесение пленок производилось при приложении к подложкодержателю высокочастотного потенциала минус 200 В при варьировании частоты от 0,1 до 1,9 МГц. Аргон в рабочую камеру не добавлялся.

Для исследования механических свойств пленки напылялись на подложки из монокристаллического кремния. Для исследования электропро-

водности подложкой служил ситалл с напыленным методом магнетронного распыления нижним контактом из нержавеющей стали. Сверху методом термического осаждения формировался круглый металлический электрод из алюминия диаметром от 5 до 8 мм. Толщина пленок варьировалась от 0,5 до 1,5 мкм.

Методика исследования. Контроль химического и фазового состава полученных пленок проводился на растровом электронном микроскопе Vega II SBU с энергодисперсионным детектором Inca x-Act при ускоряющем напряжении 5 кВ. Содержание элементов определялось как среднее из 5 измерений для каждого образца, каждое из которых проводилось в течение 50 с.

Исследование спектров комбинационного рассеяния проводилось на рамановском конфокальном микроскопе inVia Qontor (Renishaw) с длиной волны излучения 532 нм. Измерения проводились на решетке 2400 мм^{-1} . При измерениях использовалось три аккумуляции спектра, время одной аккумуляции для всех образцов составляло 10 с, мощность лазера – 1 мВт.

Исследование электропроводности осуществлялось при помощи многофункциональной установки для электрофизических исследований ASEC-03E (ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова, Россия). Измерения проводились в диапазоне температур от 300 до 520 К.

Исследования механических свойств пленок осуществлялось на нанотвердомере NHT2-TTX (CSM Instruments SA) с алмазной пирамидой Берковича в качестве индентора. Максимальная нагрузка составляла 5 мН. Значение характеристик для каждого образца рассчитывались как среднее из не менее, чем 5 испытаний.

Результаты исследования. На рисунке 1 приведены зависимости электропроводности исследуемых материалов от частоты аксиального поля при синтезе в диапазоне температур от 300 до 520 К. Отчетливо виден максимум зависимости при частоте генератора 0,4 МГц. В диапазоне частот от 0,1 до 0,4 электропроводность возрастает на 4 порядка величины. После этого при частотах до 1 МГц происходит монотонный спад на 1–3 порядка в зависимости от температуры. Дальше до частоты 2 МГц проводимость практически остается постоянной.

Исследование элементного состава показало, что для пленок, осажденных при всех частотах, он оставался постоянным в пределах погрешности эксперимента. Соотношение атомов углерода и кремния $[C]/[Si]$ в пленках лежало в пределах от 5,3 до 5,7. Это позволяет предположить, что на электропроводность влияют структурные изменения в пленках. Ввиду того, что пленки относятся к алмазоподобным, содержание углерода в них велико (60–70 ат. %), электропроводность будет определяться гибридизацией углерода, а именно долей sp^2 -связей.

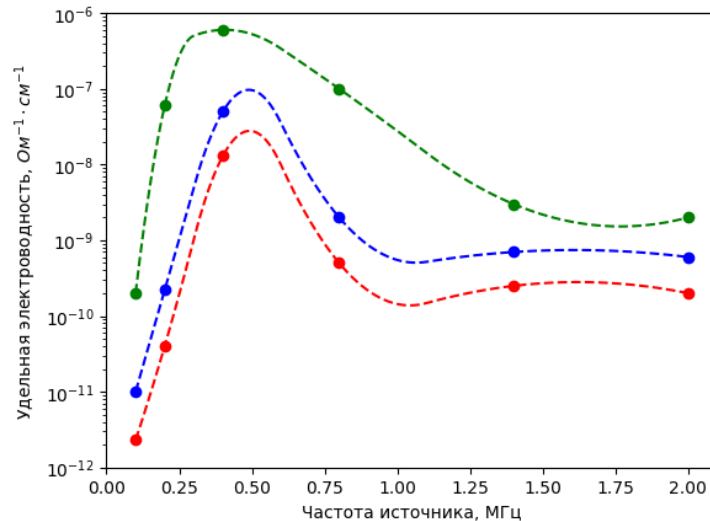


Рисунок 1 – Зависимость электропроводности кремний-углеродных пленок от частоты аксиального поля

Состояние атомов углерода определялось методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Известно, что пик аморфного углерода для лазерного излучения в видимом спектре определяется G-пиком в области частот $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ и D-пиком в области частот $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$. Оба пика характеризуют sp^2 -связи углерода. На рисунке 2 представлен типичный рамановский спектр пленок и положение D- и G-пика, а также отношение площадей под ними в зависимости от частоты аксиального поля. Каждый пик раскладывался по функции Гаусса. Анализ эволюции рамановского спектра с изменением частоты напыления пленок проводился на основе модели из работы [3].

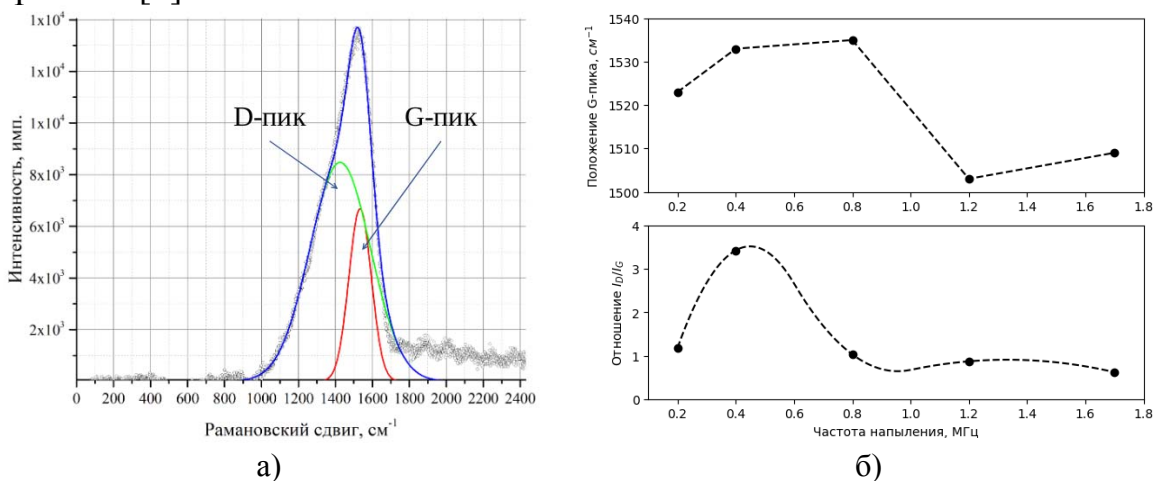


Рисунок 2 – Типичный рамановский спектр (а) и изменение положения G-пика и отношения I_D/I_G в зависимости от частоты аксиального поля (б)

В диапазоне частот напыления от 0,2 до 0,4 МГц наблюдается сдвиг положения G-пика в область высоких частот (сдвиг вправо), а также увеличение отношения I_D/I_G . Согласно работе [3] это соответствует уменьшению содержания sp^3 -фракции в случае, когда ее менее 20 %. Это объясняет

рост электропроводности в указанном диапазоне частот. При частотах до 1,7 МГц наблюдается монотонное уменьшение отношения I_D/I_G . При этом G-пик сначала до 1,2 МГц сдвигается в область меньших частот, а затем сдвигается вправо в область больших частот. Такое поведение I_D/I_G и положения максимума G-пики свидетельствует о переходе sp^2 -гибридизации углерода в sp^3 с содержанием последней более 20%. Изменение содержания sp^2 -фракции коррелирует с уменьшением электропроводности в диапазоне частот от 0,4 до 2 МГц.

Зависимость механических свойств (микротвердость и модуль упругости) демонстрирует идентичное поведение при изменении частоты аксиального поля (рисунок 3). Увеличение частоты от 0,1 до 0,4 МГц приводит к росту микротвердости и модуля упругости до 11 и 80 ГПа соответственно. При дальнейшем увеличении частоты до 1 МГц происходит монотонный спад указанных параметров практически в 2 раза, после чего наблюдается стабилизация величин вплоть до 1,5 МГц.

Данный факт интересен тем, что увеличение содержания sp^2 -фракции в области частот от 0,1 до 0,4 МГц должно приводить не к возрастанию, а к уменьшению микротвердости и модуля упругости, так как механические свойства аморфного углерода определяются уменьшающейся долей sp^3 -фракции. То есть более высокой проводимости пленки должны соответствовать низкие микротвердость и модуль упругости. Таким образом, концентрационная зависимость механических свойств должна была иметь минимум в области частот 0,2-0,4 МГц.

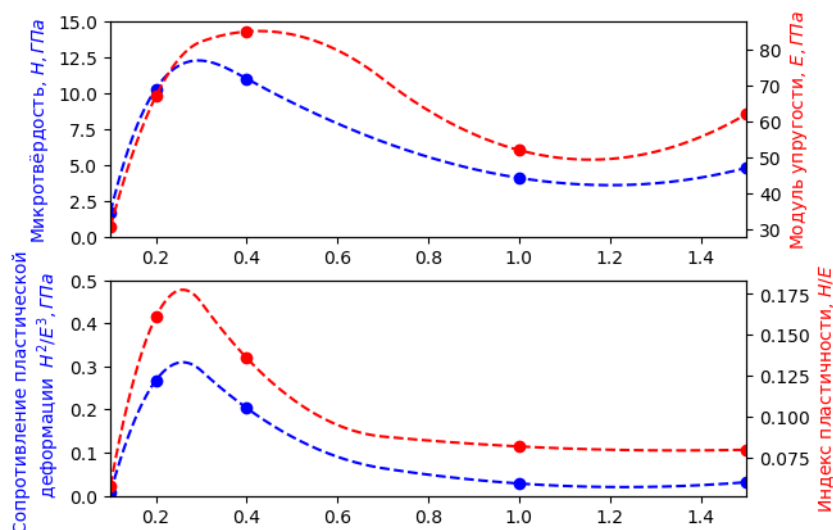


Рисунок 3 – Зависимость микротвердости и модуля упругости (а) и сопротивления упругой деформации и индекса пластичности (б) от частоты аксиального поля

Указанное противоречие разрешается следующим. Аморфный углерод существует в различных формах. Одной из них является форма стек-

лоуглерода (стеклоподобного углерода) [4]. Эта форма предполагает графитоподобную структуру углерода, графитовые плоскости, которые ограничены в размерах и переплетены между собой. Наличие переплетений обеспечивает высокие механические свойства, а графитоподобная структура определяет высокую электропроводность.

В результате проделанной работы можно сделать **закключение** о том, что варьирование частоты аксиального электрического поля в процессе синтеза кремний-углеродных пленок является эффективным методом изменения электрических и механических свойств при сохранении химического состава материала. Определен диапазон частот, в котором можно варьировать свойства (от 0,1 до 0,8-1 МГц), а также диапазон, в котором технологический процесс более стабилен – при частотах выше 1 МГц. При этом изменение свойств определяются структурой пленки, которая при частотах аксиального поля 0,2 – 0,4 МГц близка к структуре стеклоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-29-00864, <https://rscf.ru/project/22-29-00864/>.

Литература

1. М.А. Величко, Ю.П. Гладких. Научные ведомости Белгородского национального исследовательского университета. Серия Математика. Физика. 6 (227) 42 (2016)
2. А.Д. Баринов, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков. Неорганические материалы. 53 7 (2017)
3. A.C. Ferrari, J. Robertson. Physical review B, v. 61, N. 20, 2000.
4. V. Uskokovic. Carbon trends 5 (2021) 100116.

CHANGING THE PHYSICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON-CARBON FILMS BY VARYING THE FREQUENCY OF THE AXIAL FIELD DURING THEIR SYNTHESIS

Barinov A.D., Popov A.I., Yemets V.M., Chukanova T.S., Afanasyev A.A.

National research university MPEI, Moscow

The frequency dependences of electrical conductivity, microhardness and elastic modulus of amorphous diamond-like silicon-carbon films are investigated. It is shown that the conductivity of the samples varies within 5 orders of magnitude from $1 \cdot 10^{-12}$ to $5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and has a non-monotonic character with a maximum in the range of 0.2–0.5 MHz. A similar nature of dependence is observed in mechanical properties. Raman scattering spectra have been studied in order to determine the structure of films.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ И ФОРМИРОВАНИИ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР ЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Повышение степени элементной интеграции вызывает возрастание требований к качеству проведения операций, которые назначают геометрические параметры получаемых элементов. Обеспечение требований, предъявляемых к размерам и характеристикам изделий осуществляется применением плазмохимических и ионно-плазменных методов обработки, которые способствуют улучшению анизотропии процесса травления, увеличению разрешения, варьированию скорости процессов, их анизотропии и селективности. Процессы травления в плазме реализуется в виде ионно-стимулированных и ионно-лучевых процессов, которые сочетают химические и физические эффекты воздействия на обрабатываемый материал.

Технологический процесс изготовления интегральных микросхем включает последовательность повторяющихся типовых операций: нанесение покрытий и функциональных слоев, литографию, травление и очистку поверхности, диффузию и ионное легирование.

При повышении степени интеграции интегральных микросхем повышаются требования к качеству проведения операций, которые непосредственно определяют геометрические параметры получаемых элементов [1–4]. Важнейшими из таких операций являются операции размерного травления: вскрытие окон в экспонированной фоторезистивной маске для последующего размерного травления нижележащего слоя, размерное травление моно- и поликристаллического Si, диэлектрических пленок SiO₂ и Si₃N₄, а также пленок металлов (Al, Cu, Au, W, Mo и др.), используемых для создания межэлементных соединений, контактов, промежуточных и согласующих слоев.

Плазмохимические и ионно-плазменные методы позволяет существенно улучшить анизотропию процесса травления, увеличить его разрешение, с помощью которого можно получать структуры заданной конфигурации и нужных размеров [5]. Меняя состав плазмообразующего газа, параметры разряда можно в широких пределах варьировать скорости целевых процессов, их анизотропию и селективность в соответствии с требованиями, предъявляемыми к размерам и характеристикам изделий.

Технологические процессы травления в плазме реализуется в виде ионно-стимулированных и ионно-лучевых процессов, которые сочетают химические и физические эффекты воздействия на обрабатываемый материал. Широко применяются реактивное ионное, лазерно- и фото стимулированные процессы. Физическое распыление активирует поверхность материалов, по-

вышая скорость химических реакций, ослабляют химические связи поверхностных атомов, увеличивая скорость их поверхностного распыления.

При плазменном травлении обрабатываемый образец помещается непосредственно в область химически активной плазмы, располагаясь на специальном подложкодержателе, и находится под плавающим потенциалом. Основными частицами, участвующими в процессе плазменного травления и влияющими на него, являются свободные атомы, радикалы, ионы и электроны. Химически активные частицы, т.е. свободные атомы и радикалы, вступают в химическую реакцию с поверхностными атомами материалов и удаляют поверхностные слои в результате образования летучих продуктов реакции, а электроны и ионы активируют эту реакцию, увеличивая скорость травления.

Для получения стабильных результатов травления необходима высокая точность поддержания рабочих параметров от цикла к циклу. В процессе плазменного травления подложки вследствие рекомбинации на их поверхности заряженных частиц с выделением энергии, бомбардировки заряженными и нейтральными частицами, химической реакции, воздействия излучения плазмы нагреваются до 400 °С.

Плазменное травление характеризуется операционными и выходными параметрами: давление газа; расход газа; скорость травления; показатель анизотропии травления; разрешающая способность; селективность травления; равномерность травления; температура подложки в процессе травления.

При ионно-плазменном травлении удаление поверхностных слоев материалов осуществляется за счет физического распыления ионами инертных газов или других ионов, химически не реагирующих с обрабатываемым материалом. При этом он находится в контакте с зоной плазмы, а необходимая энергия ионов обеспечивается подачей на материал отрицательного смещения. Для ионной очистки поверхности материалов используют ионы с энергией до 100 эВ, а для ионного травления – до 1000 эВ.

Высокая эффективность очистки поверхности материала от различных загрязнений и адсорбированных газов, возможность интеграции в одной вакуумной камере с процессами и устройствами осаждения делают ионно-плазменное травление незаменимым для предварительной очистки подложек в одном вакуумном цикле перед нанесением функциональных слоев.

Удаление поверхностных слоев при ионно-лучевом травлении осуществляется в результате физического распыления энергетическими ионами инертных газов или ионами, которые химически не реагируют с обрабатываемым материалом. При этом поверхность обрабатываемого материала не контактирует с плазмой, которая выполняет роль источника ионов. При проведении реактивного ионно-плазменного травления обрабатываемые образцы находятся в контакте с плазмой и размещаются на электроде, подключенном к источнику. Удаление материала происходит как за счет физического распыления ускоренными ионами химически активных газов,

так и в результате химических реакций между свободными атомами и радикалами, образующими в плазме, и поверхностными атомами обрабатываемого материала. Физическое распыление активирует поверхность материала, повышая скорость химических реакций, ослабляют химические связи поверхностных атомов, увеличивая скорость физического распыления.

При проведении процессов травления в условиях неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы процессы взаимодействия с поверхностью стимулируются потоками ионов, электронов и излучением плазмы. В процессе травления можно управлять параметрами.

Фотонно-стимулированное травление и очистка материалов связана с воздействием излучения: на газовую фазу с генерацией радикалов или возбуждением газовых молекул; на адсорбированный слой с генерацией в нем радикалов и стимуляцией процессов десорбции и испарения; на материал с возбуждением его электронов, решетки и нагреванием локальных областей. Преобладание теплового механизма травления материалов характерно для излучений в инфракрасной и видимой областях спектра. Для излучения малой плотности мощности в ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра характерен диффузионно-рекомбинационный механизм травления.

Процессы электронно-стимулированного травления характеризуются малыми скоростями, поскольку электронный поток вызывает преимущественно десорбцию частиц с поверхности и применяется для очистки их поверхностей. При радикальном травлении скорость процесса при электронной стимуляции значительно возрастает, что связано с эффективной очисткой активных центров. В технологии микроэлектроники ионно-стимулированное травление используется наиболее интенсивно, значительно увеличивается скорость травления за счет вклада химической составляющей, повышается селективность травления материалов.

В процессе ионно-стимулированного газового травления можно управлять анизотропией травления и формой профиля получаемых элементов, варьируя угол падения на поверхность материала потоков ионов и химически активного газа. Выбором соответствующих комбинаций материал – ион – химически активный газ можно достичь значительных значений показателя анизотропии и получить высокое разрешение. Ионно-стимулированное газовое травление позволяет получать структуры субмикронных размеров с самым большим отношением глубины травления к ширине элемента.

Заключение. Технологический процесс изготовления изделий электроники содержит последовательность операций: нанесение покрытий и функциональных слоев, литографию, травление и очистку поверхности, диффузию и ионное легирование. При повышении степени элементной интеграции повышаются требования к качеству проведения операций, которые назначают геометрические параметры получаемых элементов. Плазмохимические и ионно-плазменные методы позволяют улучшить анизо-

тропию процесса травления, увеличить его разрешение, варьировать скорости процессов, их анизотропию и селективность в соответствии с требованиями, предъявляемыми к размерам и характеристикам изделий. Технологические процессы травления в плазме реализуется в виде ионно-стимулированных и ионно-лучевых процессов, которые сочетают химические и физические эффекты воздействия на обрабатываемый материал.

Литература

1. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов // Нано- и микросистемная техника, 2022. – Т. 24. – № 5. – С. 237-240.
2. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Технологические принципы формирования приборных структур с воспроизводимыми параметрами // Нано- и микросистемная техника, 2020. – Т. 22. – № 9. – С. 489-492.
3. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Элементно-технологическая и конструктивная интеграции при создании микроэлектронных приборных структур // Наноиндустрия, 2020. – Т. 13. – № 2 (95). – С. 108-113.
4. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Воспроизводимость параметров приборных структур в технологии интегральной электроники // В сборнике: Инновационные технологии в электронике и приборостроении. сборник докладов Российской научно-технической конференции с международным участием Физико-технологического института РТУ МИРЭА. Москва, 2020. – С.158-160.
5. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.

ION-PLASMA PROCESSES IN PROCESSING MATERIALS AND FORMING ELECTRONICS INSTRUMENT STRUCTURES

Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

An increase in the degree of elemental integration causes an increase in the requirements for the quality of operations that assign the geometric parameters of the resulting elements. Ensuring the requirements for the dimensions and characteristics of products is carried out using plasma-chemical and ion-plasma processing methods that improve the anisotropy of the etching process, increase resolution, vary the speed of processes, their anisotropy and selectivity. Plasma etching processes are implemented in the form of ion-stimulated and ion-beam processes, which combine the chemical and physical effects of exposure to the material being processed.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ
ФОРМИРОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов и формирования приборных структур обеспечивается на основе магнетронной системы распыления, которая позволяет наносить пленки с высокой равномерностью по толщине. Высокая скорость распыления достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля и распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующихся в плазме аномального тлеющего разряда.

Основной элементной базой микроэлектроники являются интегральные схемы (ИС), представляющие собой функциональные микроминиатюрные узлы электронной аппаратуры. В интегральных схемах элементы и соединительные проводники изготавливаются в едином технологическом цикле на поверхности или в объеме материала основания (подложки), имеют герметизацию и защиту от внешних воздействий.

Соединения в полупроводниковых ИС выполняются напылением металлического проводника на защитный слой кристалла полупроводника. В пленочной ИС все элементы и соединения выполняются в виде пленок, нанесенных на диэлектрические подложки. Элементы тонкопленочных схем (толщиной менее 1 мкм) наносятся на подложку преимущественно методами вакуумного напыления. Элементы толстопленочных схем (толщина обычно более 1 мкм) наносятся на подложку методами шелкографии.

В совмещенной интегральной микросхеме все элементы и соединения выполнены на поверхности или в объеме подложки из полупроводникового материала полупроводниковых и пленочных схем.

Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов и формирования приборных структур с воспроизводимыми параметрами обеспечивается на основе комплексного подхода с учетом элементно-технологического и конструктивной интеграции при создании микроэлектронных приборных структур [1–4].

Одна из наиболее применяемых технологий осаждения функциональных покрытий в оптике, микро- и наноэлектронике является магнетронное распыление. Магнетронные системы распыления позволяют наносить пленки с высокой равномерностью по толщине. Реактивным распы-

лением с помощью магнетронной системы можно получать нитриды, оксиды, карбиды, сульфиды и другие соединения различных металлов. В качестве реактивного газа, вступающего в химическое соединение с металлом, используют кислород, азот, аммиак, этилен, метан, ацетилен, сернистый газ и другие.

Методом реактивного распыления меди в среде H_2S получают пленки полупроводникового соединения CuS , используемые в производстве фотоэлементов и солнечных батарей.

Вакуумные технологии осаждения такие, как газотермическое, плазмохимическое, молекулярная эпитаксия и другие уступают магнетронному осаждению при создании проводящих и диэлектрических тонкопленочных материалов для электроники. Основной недостаток этих технологий заключается в протекании неоднородных газовых потоков в вакуумном объеме, что приводит к повышению пористости пленки и неравномерному распределению осаждаемых элементов по ее толщине. Кроме этого, при химическом осаждении из газовой фазы в результате плазменно-ассистированного пиролиза смеси реагентов наблюдается осаждение примесей, которые ухудшают физико-химические свойства получаемых пленочных материалов.

Достоинствами магнетронных распылительных систем как инструмента ионно-плазменной технологии являются:

- возможность получать пленки металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков;
- высокая скорость осаждения (до нескольких мкм/мин) и ее регулирование в широких пределах;
- сохранение соотношения основных компонентов при распылении сложных веществ;
- высокая чистота пленок;
- возможность изменения структуры и свойств пленок за счет потенциала смещения на подложке, давления и состава газовой среды, одновременного распыления нескольких мишеней и других способов;
- высокая адгезия пленок к подложке;
- низкая пористость пленок даже при малых толщинах;
- возможность проведения процесса в реактивной среде разреженного газа, что позволяет получать пленки нитридов, карбидов, оксидов и других соединений;
- высокая равномерность элементного состава осаждаемой пленки по толщине.

Указанные преимущества обеспечивают создание с высокой повторяемостью тонких пленок заданного состава без примесей и дефектов и с высокой стабильностью электромеханических параметров (микротвердостью, удельного сопротивления и др.).

В магнетронных системах используются неоднородные скрещенные электрическое и магнитное поля. Электрические параметры разряда в магнетронной системе зависят от рабочего давления, величины и конфигурации магнитного поля, конструктивных особенностей распылительной системы. Магнетронные системы относятся к системам ионного распыления, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (аргона), образующихся в плазме аномального тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

В рабочей зоне магнетрона электрическое поле перпендикулярно, а магнитное поле тангенциально поверхности катода мишени. Электроны плазмы имеют составляющую дрейфовой скорости перпендикулярную векторам как электрического, так и магнитного полей.

Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны совершают движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – отрицательно заряженной поверхностью мишени, отталкивающей их. Электроны будут дрейфовать параллельно поверхности мишени по замкнутым циклоидальным траекториям.

Большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение атома рабочего газа, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления, и скорости осаждения пленки.

Увеличение времени нахождения электрона вблизи катода-мишени приводит к возрастанию концентрации плазмы до $10^{11}-10^{12}$ см⁻³, что обеспечивает плотность ионного тока на распыляемую поверхность катода-мишени до 1 А/см² и более.

Создание магнитной ловушки у распыляемой поверхности мишени ведет к увеличению скорости распыления в плазменных распылительных системах. В магнетронных распылительных системах имеет место ослабление бомбардировки подложки высокоэнергетическими вторичными

электронами. Это обусловлено тем, что в магнетронной распылительной системе вторичные электроны захватываются магнитной ловушкой и в результате большого числа столкновений с атомами газа теряют значительную часть своей энергии. Достигшие подложки электроны незначительно увеличивают ее температуру.

Основными рабочими параметрами магнетронных распылительных систем являются напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность, величина индукции магнитного поля и рабочее давление. От величины и стабильности данных параметров, которые взаимно связаны между собой, зависят стабильность разряда и воспроизводимость процесса нанесения пленок.

Заключение. Магнетронная система распыления позволяет наносить пленки с высокой равномерностью по толщине. Высокая скорость распыления достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля и распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующихся в плазме аномального тлеющего разряда. Ионно-плазменные технологии используются при формировании изделий электроники. Соединения в полупроводниковых интегральных микросхемах выполняются напылением металлического проводника на защитный слой кристалла полупроводника. Элементы и соединения в пленочных интегральных микросхемах выполняются в виде пленок, нанесенных на диэлектрические подложки, методами вакуумного напыления.

Литература

1. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов // Нано- и микросистемная техника, 2022. – Т. 24. – № 5. – С. 237-240.
2. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Технологические принципы формирования приборных структур с воспроизводимыми параметрами // Нано- и микросистемная техника, 2020. – Т. 22. – № 9. – С.489-492.
3. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Элементно-технологическая и конструктивная интеграции при создании микроэлектронных приборных структур // Наноиндустрия, 2020. – Т. 13. – № 2 (95). – С.108-113.
4. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Воспроизводимость параметров приборных структур в технологии интегральной электроники // В сборнике: Инновационные технологии в электронике и приборостроении. сборник докладов Российской научно-технической конферен-

ции с международным участием Физико-технологического института РТУ МИРЭА. – Москва, 2020. – С. 158-160.

ION-PLASMA TECHNOLOGIES IN THE
FORMATION OF ELECTRONICS PRODUCTS
Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

An increase in the efficiency of microelectronic technology in the creation of functionally integrated elements and the formation of device structures is provided on the basis of a magnetron sputtering system, which makes it possible to deposit films with a high uniformity in thickness. A high sputtering rate is achieved by increasing the ion current density by localizing the plasma near the sputtered target surface with the help of a strong transverse magnetic field, and sputtering of the material occurs due to the bombardment of the target surface with working gas ions formed in the anomalous glow discharge plasma.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
СЕРИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА
ПОВЕРХНОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

Патапович М.П., Чинь Н.Х., Малец М.А., Латцевич Н.А.

Белорусская государственная академия связи, Минск

Проведен послойный анализ многокомпонентных сплавов, а также изучена возможность напыления нанопленок, содержащих в своем составе олово, на поверхность металла при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра LSS-1. Показана возможность напыления нанопленок для создания газочувствительных сенсоров.

Широкое использование полупроводниковых оксидов металлов в качестве активных элементов химических газовых сенсоров обусловлено рядом их уникальных свойств, таких как высокая реакционная способность поверхности и каталитическая активность к составу газовой фазы. С течением времени появлялись новые усовершенствования процесса получения таких материалов, которые находят применение в и других областях различных областях науки и техники. Следовательно, развитие методов синтеза наночастиц с требуемыми свойствами является очень важной практической задачей. Для изготовления таких структур наиболее часто используется лазерный синтез [1, 2], важным достоинством которого является точный контроль скорости осаждения частиц, шероховатости, однородности. Минимальная степень деструкции образца при импульсной лазерной абляции оказывается важной при анализе микронеоднородностей и исследовании тонких слоев вещества [1–3].

Для производства различных изделий можно использовать такой материал как железо, входящее в большинства магнитных сплавов. Чистое железо имеет довольно ограниченное применение. Его используют при изготовлении сердечников электромагнитов, как катализатор химических процессов. Данный химический элемент применяется в качестве анода в железо-никелевых и железо-воздушных аккумуляторах. Кроме того, железо и его сплавы являются важнейшими конструкционными материалами в технике и в промышленном производстве. В частности, из сплавов железа изготавливаются почти все конструкции в машиностроении и тяжелой промышленности, а магнитная окись железа - важный материал в производстве устройств долговременной компьютерной памяти. Наконец, сплавы железа (чугун и сталь) составляют основу современной техники.

Еще одним элементом, входящим в состав нанопленок, необходимых для развития микроэлектроники, является олово. В промышленности этот элемент применяется для изготовления тары из луженого железа (белой жести), а также используется в припоях для электроники и домовых трубопроводах. Таким образом, целью данной работы стало создание нанопленок, содержащих железо и олово, на поверхности металла, а также проведение послойного анализа многокомпонентных сплавов сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха [1].

При изучении состава приповерхностной лазерной плазмы, образованной вблизи поверхности металла, использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами, где частота повторения импульсов достигает 10 Гц, а максимальная энергия излучения каждого из сдвоенных импульсов достигает 80 мДж. Размер сфокусированного пятна составляет примерно 50 мкм при длине волны 1064 нм. Следовательно, изменение количества вещества, поступающего в абляционную плазму, происходит за счет увеличения площади лазерного пятна на поверхности с одновременным уменьшением плотности потока излучения, что может быть достигнуто механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра относительно фокуса лазерного луча на определенное расстояние. Соответственно, выделяется три типа расфокусировки: нулевая, положительная и отрицательная, что позволяет изменять плотность потока излучения при неизменных остальных параметрах. В частности, в ходе данного эксперимента при изменении параметра расфокусировки от нуля до 5 мм она уменьшалась более чем на два порядка.

После ряда проведенных предварительных исследований были выбраны оптимальные режимы работы и длины волн аналитических линий (для железа – 438,426 нм; для олова – 452,56 нм).

Чтобы оценить результат воздействия сдвоенных лазерных импульсов на поверхность металла, необходимо изучить зависимость интенсивности спектральных линий химических элементов от номера и числа импульсов. В качестве примера, на рис. 1, приведен послойный анализ (зависимость интенсивности линий железа и олова от номера лазерных импульсов) полученных нанопленок. При этом энергия первого импульса составляла 49 мДж, второго – 46 мДж. Временной интервал между импульсами равнялся 10 мкс, параметр расфокусировки – 3 мм, а общее число сдвоенных импульсов в серии составляло 70.

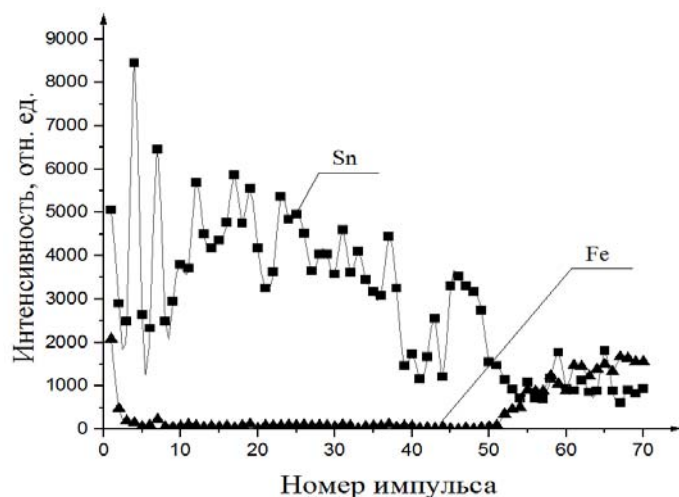


Рис.1. Зависимость интенсивности спектральных линий олова (452,72 нм) и железа (438,587 нм) от номера лазерных импульсов

С целью демонстрации возможности создания наноструктур методом напыления частиц железа и олова на металлическую поверхность напыления частиц олова на рабочую металлическую поверхность, был исследован результат воздействия серии лазерных импульсов на мишень. На рис. 2 представлено изображение (с увеличением в 300 раз) поверхности сплава после воздействия серии сдвоенных лазерных импульсов (а), а также фрагмент полученной структуры (б). Энергия накачки лазера при этом составляла 20 Дж.

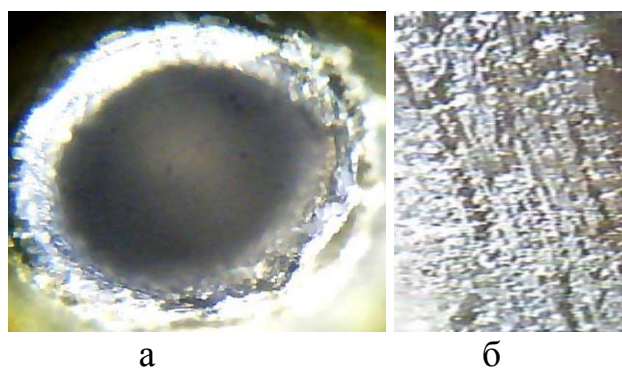


Рис. 2. Изображение поверхности: а – металла после воздействия серии лазерных импульсов (а) и б – напыленной нанопленки

Таким образом, использование сдвоенных лазерных импульсов позволяет разрабатывать эффективные методы управления спектром лазерного факела и снижать доли высокоэнергичных ионов. Все это помогает решить задачу получения однородных сплошных нанопленок неравновесного состава с различными структурными характеристиками, так как при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей и микрокапельной фракции от первого импульса, давления

ударной волны, обусловленные действием второго импульса. При этом негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения может быть снижено до приемлемого.

Литература

1. Ильин, А.П. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, А.В. Коршунов, Л.О. Роот. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 212 с.
2. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. - М. ВИНТИ. 1990. - 107 с.
3. Григорьянц, А.Г. Основы лазерной обработки материалов / А.Г. Григорьянц. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.

STUDY THE POSSIBILITY OF CREATING GAS-SENSITIVE SENSORS UNDER THE ACTING OF A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES ON THE SURFACE OF MULTICOMPONENT ALLOYS

Patapovich M.P., Trinh Ngok Hoang, Malets M.A., Laptsevich N.A.

Belarusian State Academy of Communications, Minsk

A layer-by-layer analysis of multicomponent alloys has been carried out, and the possibility of deposition of nanofilms containing tin in their composition on metal surface under the action of dual laser pulses on a target in an air atmosphere has been studied. The experiments were carried out using a laser two-pulse multichannel atomic emission spectrometer LSS-1. The possibility of obtaining nanofilms for creating gas-sensitive sensors is shown.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАНАЛЬНОГО
СЛОЯ $In_xGa_{1-x}As$ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО
ПРОВОДИМОСТИ В ПСЕВДОМОРФНЫХ ТРАНЗИСТОРАХ
С ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ ЭЛЕКТРОНОВ

Гладышев А.Г.^{1,2}, Новиков И.И.^{1,2}, Василькова Е.И.¹, Пирогов Е.В.¹,
Шубина К.Ю.¹, Папылев Д.С.³, Соболев М.С.¹, Егоров А.Ю.^{1,2}

¹СПбАУ им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург

²ООО «Коннектор Оптикс», Санкт-Петербург

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург

В работе представлены результаты серии экспериментов по оптимизации химического состава канального слоя $In_xGa_{1-x}As$, в псевдоморфных транзисторах с высокой подвижностью электронов и двухсторонним легированием с целью увеличения проводимости канального слоя. Значение мольной доли $InAs$ в канальном слое $In_xGa_{1-x}As$ варьировалось в диапазоне 16–26 %. Показано, что наибольшей проводимостью обладают канальные слои с мольной долей $InAs$ 22 %.

В настоящее время в области частот 10-100 ГГц и мощностей до 10 Вт псевдоморфные транзисторы с высокой подвижностью электронов на подложке GaAs (от англ. pHEMT) являются основной элементной базой для создания радиотехнических систем [1]. Стремление к улучшению приборных характеристик и возрастающая конкуренция со стороны приборов на основе GaN требует от разработчиков искать новые способы повышения эксплуатационных свойств СВЧ приборов на основе GaAs. Для расширения частотного диапазона GaAs транзисторов помимо оптимизации конструкции необходимо добиться как можно большей проводимости канального слоя, характеризующейся в области низких полей произведением подвижности электронов μ на их поверхностную концентрацию N_s .

Одним из способов увеличения проводимости канала является увеличение мольной доли $InAs$ в канальном слое $InGaAs$. Увеличение мольной доли $InAs$ в материале приводит не только к увеличению разрыва зоны проводимости на гетерогранице $InGaAs/AlGaAs$, но и к увеличению подвижности в материале. Однако рассогласование параметров решеток между $InAs$ и GaAs составляет 11 %, что накладывает ограничение на диапазон возможных составов и толщин слоя $InGaAs$ при его осаждении на GaAs и требует проведения поиска оптимального состава канального слоя.

В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования влияния состава канального слоя $InGaAs$ псевдоморфных транзисторов с высокой подвижностью электронов с двусторонним дельта-легированием канала (DpHEMT) на его проводимость.

Экспериментальные образцы гетероструктур DpHEMT (C1-C13) были выращены на многоподложечной промышленной установке молекулярно-пучковой эпитаксии Riber49 на полуизолирующих подложках GaAs (100). Все образцы изготавливались при скорости роста GaAs около 0,17 нм/с, температура роста слоев кроме канального была 560 °С, а соотношение потоков As и элементов III группы не менее 5:1. Рост канального слоя InGaAs проходил при температуре 520 °С.

Конструкция образцов DpHEMT состояла из буферной гетероструктуры GaAs/Al_{0,23}Ga_{0,77}As толщиной 440 нм, канального слоя InGaAs, расположенного между нелегированных нижним и верхним барьерными слоями Al_{0,23}Ga_{0,77}As толщиной 100 нм и 24 нм, слаболегированного ($5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) барьерного слоя GaAs толщиной 17 нм и контактного слоя GaAs толщиной 10 нм, легированного кремнием до уровня $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Легирование канального слоя осуществлялось двумя дельта-слоями кремния, отделенными от канала двумя спейсерными слоями Al_{0,23}Ga_{0,77}As толщиной 7 нм. Толщина и легирование контактного слоя были подобраны таким образом, чтобы не вносить существенного влияния на измерения параметров канального слоя, но при этом обеспечивать омический контакт.

Изготовленные образцы исследовались методами фотолюминесценции (ФЛ), рентгеновской дифракции, методом Холла, бесконтактным вихретоковым методом. Для измерения спектров ФЛ использовалась установка RPM2000 компании Nanometrics с YAG:Nd лазером (532 нм). Рентгеновские кривые качения измерялись на дифрактометре X'Pert Pro фирмы PANanalytical. Для измерения слоевого сопротивления образцов вихретоковым методом применялась установка LEI1510 фирмы Lehighton. Измерение образцов методом Холла проводилось на установке HMS-3000 фирмы Esoria.

Для выращенных образцов C1-C13 мольная доля InAs в канале варьировалась в диапазоне 16–26 %. Были изготовлены образцы C1 – C3 с канальным слоем In_{0,16}Ga_{0,84}As, C4 – C6 с канальным слоем In_{0,22}Ga_{0,78}As и C7 – C13 с канальным слоем In_{0,26}Ga_{0,74}As. В образцах C1 – C3 толщина канального слоя составляла 12 нм. Учитывая возрастание рассогласования постоянных решетки подложки GaAs и канального слоя InGaAs по мере увеличения содержания индия, в образцах C4 – C6 и C7 – C13 толщина канала была уменьшена до 10 нм и 9 нм, соответственно.

Контроль изменения химического состава слоя канала тестовых гетероструктур проводилось по значению пика спектра ФЛ. При возрастании содержания индия в канальном слое происходит увеличение длины волны его ФЛ, поэтому положение максимума ФЛ канального слоя соответствует его химическому составу. Результаты измерений показали, что образцы по положению пика ФЛ канального слоя разделены на группы в соответствии с мольной долей InAs. Для канальных слоев с мольной долей InAs 16, 22 и 26 % пик ФЛ канала лежал в диапазоне 985–990 нм, 1020–

1025 нм и 1040–1045 нм, соответственно, что хорошо соотносится с данными измерений спектров ФЛ рНЕМТ гетероструктур различного состава и толщины, приведенными в статьях [2, 3]. Для определения абсолютных значений содержания индия в канальных слоях тестовых гетероструктур были проведены измерения рентгеновских кривых качания образцов С1, С6 и С9. Результаты измерений показали, что указанных образцах молярная доля InAs в канальном слое составила величину 16,1, 22,3 и 25,8 %, соответственно, что хорошо соотносится с номинальными значениями.

Для предварительной оценки параметров канальных слоев были проведены измерения слоевого сопротивления в 17 различных точках каждой из гетероструктур DrНЕМТ. Результаты измерений слоевого сопротивления для всех изготовленных образцов сведены в таблицу. Видно, что слоевое сопротивление имеет минимальные значения для гетероструктур С4 – С6 с молярной долей InAs 22 %. Следует также отметить, что все исследуемые гетероструктуры характеризуются высокой однородностью распределения величины слоевого сопротивления по площади подложки – среднеквадратичное отклонение составило величину менее 3 %.

Для измерения концентрации и подвижности носителей заряда в канале тестовых гетероструктур использовался метод Холла. Измерение концентрации и подвижности носителей заряда проводилось при двух значениях тока 100 и 1000 мкА на двух кусках квадратной формы со стороной примерно 10 мм, выколотых из каждого образца. Затем полученные результаты усреднялись по четырем значениям. Полученные данные для гетероструктур DrНЕМТ, а также величина проводимости канала, равная произведению подвижности и слоевой концентрации электронов, сведены в таблицу.

На рисунке приведена зависимость проводимости канала от молярной доли InAs в канальном слое для исследуемых гетероструктур DrНЕМТ. Как следует из представленных данных, максимальные значения проводимости канала достигаются для содержания индия около 22%. Значения проводимости для канала с молярной долей InAs 16 % в среднем на 10 % меньше. Для каналов с содержанием индия 26% наблюдается резкое уменьшение проводимости (в 1,5 раза по сравнению с каналом с содержанием индия 22 %). Это может объясняться влиянием напряжения сжатия рассогласованного по параметру решетки с GaAs слоя канала, приводящем к сильной неоднородности состава и толщины (корrugации) канального слоя даже при небольших толщинах и, как следствие, уменьшению подвижности электронов из-за рассеяния на неоднородностях.

Таблица – Результаты измерений параметров гетероструктур
DrHEMT вихретоковым методом и методом Холла

№ образца	Подвижность электронов в канале, (см ² /(В·с))	Слоевая концентрация электронов в канале, 10 ¹² см ⁻²	Проводимость канала, мСм	Слоевое сопротивление, Ом/кв.
C1	7950	2,91	3,70	278,4
C2	7800	3	3,74	271,0
C3	8320	2,78	3,70	271,6
C4	7770	3,17	3,94	259,0
C5	7169	3,5	4,01	249,8
C6	7750	3,15	3,91	257,2
C7	4630	3,36	2,49	397,0
C8	5240	3,22	2,70	370,0
C9	4940	3,26	2,58	394,7
C10	5970	3,5	3,34	282,0
C11	5953	3,31	3,15	295,0
C12	7400	3,31	3,92	268,5
C13	7820	3,06	3,83	253,6

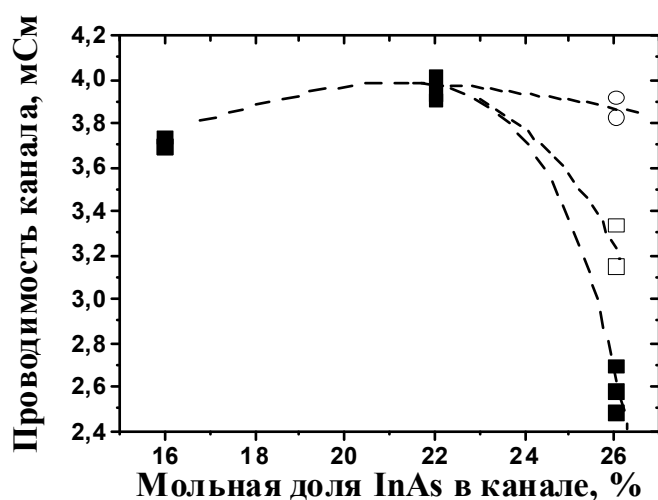


Рисунок – Зависимость проводимости канала гетероструктур DrHEMT от мольной доли InAs в канальном слое, выращенном при температуре 520 °C (закрашенные квадраты), 510 °C (незакрашенные квадраты) и 500 °C (незакрашенные круги)

Для снижения корrugации канального слоя были изготовлены образцы C10-C11 и C12-C13, температура роста канала In_{0,26}Ga_{0,74}As в которых была снижена до 510 °C и 500 °C, соответственно. Понижение температуры роста позволило существенно повысить проводимость канального слоя. Однако значения проводимости канала с мольной долей InAs 26 % не превысили максимальную величину проводимости, достигнутую для каналь-

ных слоев $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{As}$. Возможно, дальнейшее снижение температуры роста канала приведет к дальнейшему росту проводимости. Для проверки этой гипотезы предполагается проведение дополнительных исследований.

Таким образом, проведено исследование влияния состава канального слоя InGaAs на его проводимость в гетероструктурах DpHEMT . Показано, что максимальное значение проводимости канала достигается в слоях I-GaAs с мольной долей InAs около 22 %. Снижение температуры роста сильно напряженных канальных слоев является эффективным методом снижения их корrugации и, как следствие, увеличения подвижности электронов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования № FSRM-2022-0002 (0791-2022-0002) и субсидии Министерства промышленности № 020-11-2021-1162.

Литература

1. Gaska R. et al. /Appl. Phys. Lett. 72, 707 (1998)
2. Lin D. Y. et al. /Jour. of Appl. Phys. 85, 8235 (1999)
3. Brierley S. K. et al. J. Appl. Phys. 74, 2760 (1993)

OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ CHANNEL LAYER TO INCREASE ITS CONDUCTIVITY IN PSEUDOMORPHIC TRANSISTORS WITH HIGH ELECTRON MOBILITY

Gladyshev A.G.^{1,2}, Novikov I.I.^{1,2}, Vasilkova E.I.¹, Pirogov E.V.¹, Shubina K.Yu.¹, Papylev D.S.³, Sobolev M.S.¹ and Egorov A. Yu.^{1,2}

¹Alferov University, St. Petersburg

²LLC "Connector Optics", St. Petersburg

³ITMO University, St. Petersburg

The paper presents the experimental results on optimizing the chemical composition of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ channel layer in double-side delta-doped pseudomorphic transistors with high electron mobility. The value of the mole fraction of InAs in the channel layer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ varied in the range of 16-26%. It is shown that channel layers with a mole fraction of InAs of 22% have the highest conductivity.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Гавриков М.В., Глуховской Е.Г., Ягудин И.Т., Жуков Н.Д.

Институт физики Саратовского госуниверситета, Саратов

Технологией пленок Ленгмюра-Блоджетт изготовлены слоистые (от одного до пяти монослоев) наноструктуры коллоидных квантовых точек (QD) с высокой степенью упаковки и сплошности, что подтверждено снимками на просвечивающем электронном микроскопе. Исследована квантовая проводимость дебройлевского волнового резонанса линейных цепочек QD поперек слоев на сканирующем зондовом микроскопе. В определенных интервалах напряжения наблюдалась характерная особенность зависимости тока от числа монослоев: для четного – значения тока уменьшались, для нечетного – увеличивались, что объяснено моделью квантовой нити для всей цепочки QD.

Научные и практические проблемы создания элементной базы для развивающихся в последние годы направлений наноэлектроники продолжают быть актуальными. Развитие технологий изготовления наноструктур сделало возможными исследования и разработки базовых элементов в виде систем упорядоченных квантовых точек (QD) в одном и нескольких монослоях [1]. Кроме прикладного значения этих исследований они вызывают большой научный интерес с точки зрения фундаментальных физических эффектов и теории происходящих в них процессов [2]. Даже относительно простые системы, включающие лишь несколько конфигуративно расположенных QD, демонстрируют большое число эффектов, не всегда имеющих прямые аналоги в объемных материалах [3].

Принципиальное значение имеют технологические способы изготовления наноструктур как на основе традиционной микроэлектроники, так, в особенности, и новых приемов молекулярной электроники [4].

Формирование плотноупакованной моно и многослойной пленочной наноструктуры проводилось нами методом пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), основанном на свойствах амфифильности молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и самоорганизации их на границе раздела фаз «газ-жидкость», что позволяет получать плотно упакованный монослой [5]. В работе отработана технология получения многослойной (от одного до пяти) пленочной ПЛБ-наноструктуры.

Для получения пленочной структуры с квантовыми точками использовалась установка KSVNimaLBTroughKN2002, которая позволяет формировать, исследовать и переносить плавающие монослои (МС). МС формировались на поверхности водной субфазы в результате самоорганизации молекул органической матрицы – амфифильных молекул поверхностно-

активных веществ (ПАВ). В качестве органической матрицы в нашем случае выступала арахидоновая кислота. Рабочий раствор представлял собой смесь молекул органической матрицы и наночастиц различного состава. Для приготовления смеси готовили растворы арахидоновой кислоты в хлороформе с концентрацией 10^{-3} М. Его смешивали с раствором QD с подбираемой экспериментально концентрацией так, чтобы сформировать монослой. Как правило, в растворе присутствует некоторый избыток молекул стабилизатора (олеиновой кислоты), однако это не мешает формированию плотно упакованного МС.

Для уточнения механических свойств МС и выявления состояния плотной упаковки молекул и QD он предварительно исследовался методом изотерм сжатия. Для этого раствор смеси ПАВ и наночастиц в хлороформе по каплям наносили на поверхность водной субфазы. Спустя время, необходимое для испарения растворителя, слой сжимали подвижными барьерами. Скорость движения барьеров при сжатии составляла 20 мм/мин. При сжатии регистрировались положения барьеров (по которым рассчитывалась площадь, занимаемая МС) и поверхностное давление, измеряемое весами Вильгельми. Анализировали зависимости поверхностного давления от площади МС и определяли давление, необходимое для поддержания в момент переноса МС. В наших случаях для переноса МС выбирали давление в диапазоне 10–12 мН/м.

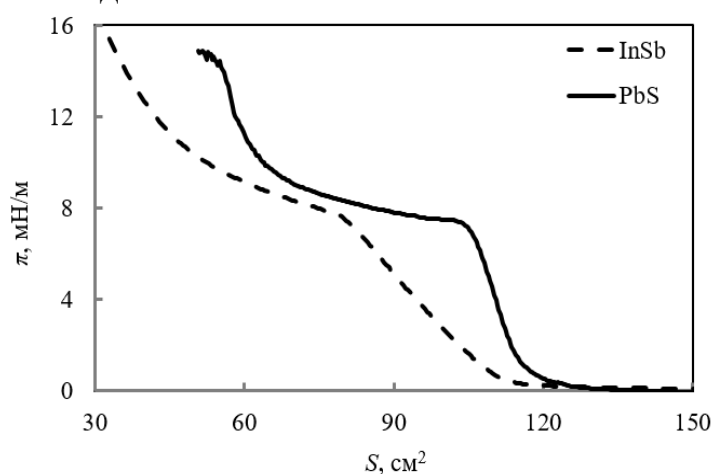


Рисунок 1 – Изотермы сжатия монослоев QD-InSb и QD-PbS.

Изотермы сжатия монослоев квантовых точек приведены на рис. 1.

При достижении нужной плотности пленочной матрицы с наночастицами их монослой переносился на поверхность твердой подложки с нано ячейками – путем контакта поверхности горизонтально ориентированной подложки с монослоем, либо путем погружения

вертикально ориентированной подложки через горизонтальную границу раздела газ-жидкость с сформированным на ней монослоем. Плотность наночастиц в монослое может быть подобрана таким образом, что они будут достаточно равномерно на расстоянии друг от друга, заданном путем подбора технологических параметров. Качественная оценка плотности межслойного расположения проводилась по воспроизводимости измеряемых вольтамперных характеристик (ВАХ) и данным аналогичных технологических исследований других авторов [6].

Полученные монослои были исследованы методами просвечивающей электронной (ПЭМ) и сканирующей зондовой (СЗМ) микроскопии. ПЭМ- снимки полученных монослоев приведены на рис. 2 – сформированные монослои имели высокие сплошность и степень упаковки.

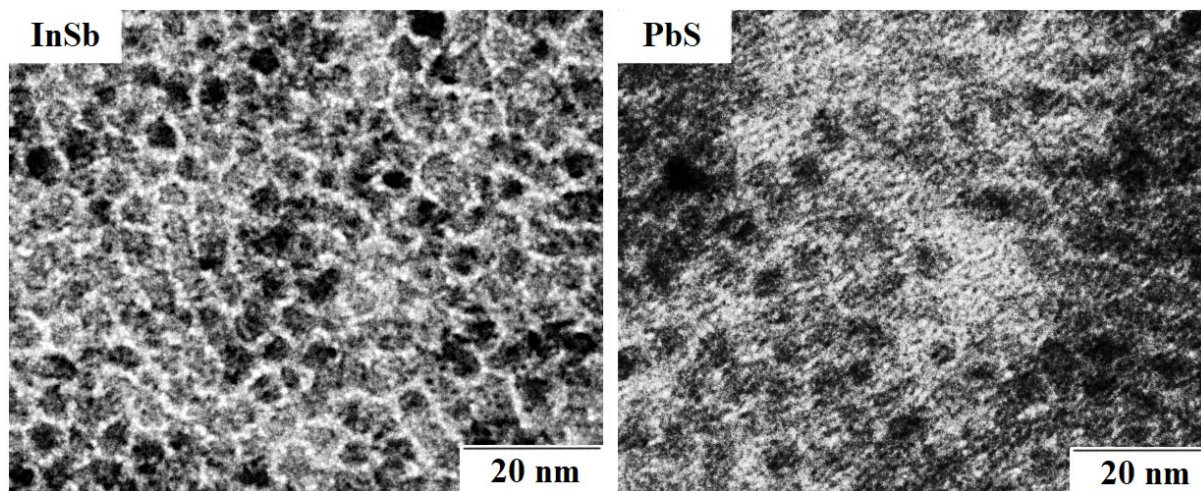


Рисунок 2 – ПЭМ-снимки фрагментов монослоя квантовых точек в ПЛБ-монослое

На рис. 3 приведена типичная картина зависимости пиков квантовой проводимости линейных цепочек QD в монослоях от их числа N в энергетических зонах резонанса, которую мы объясняем в модели квантовой нити [7, 8].

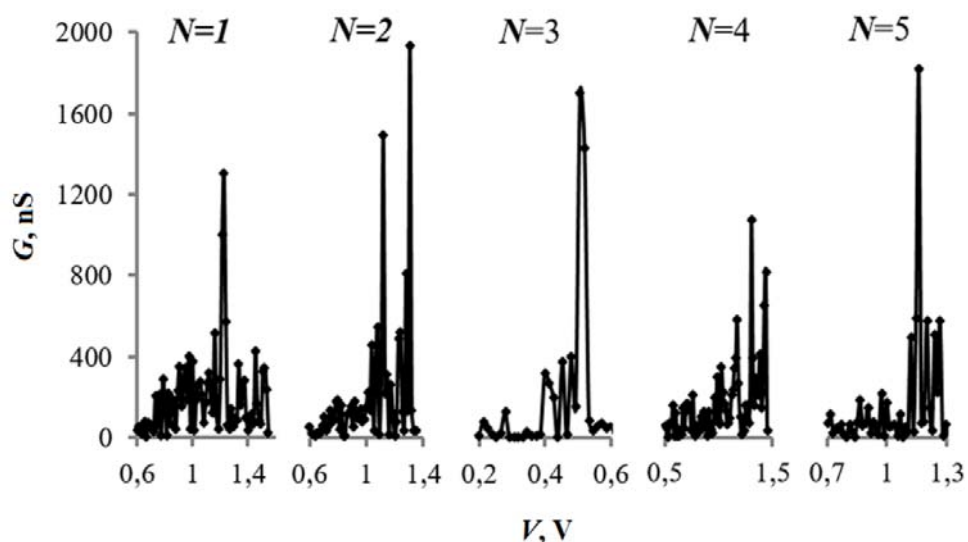
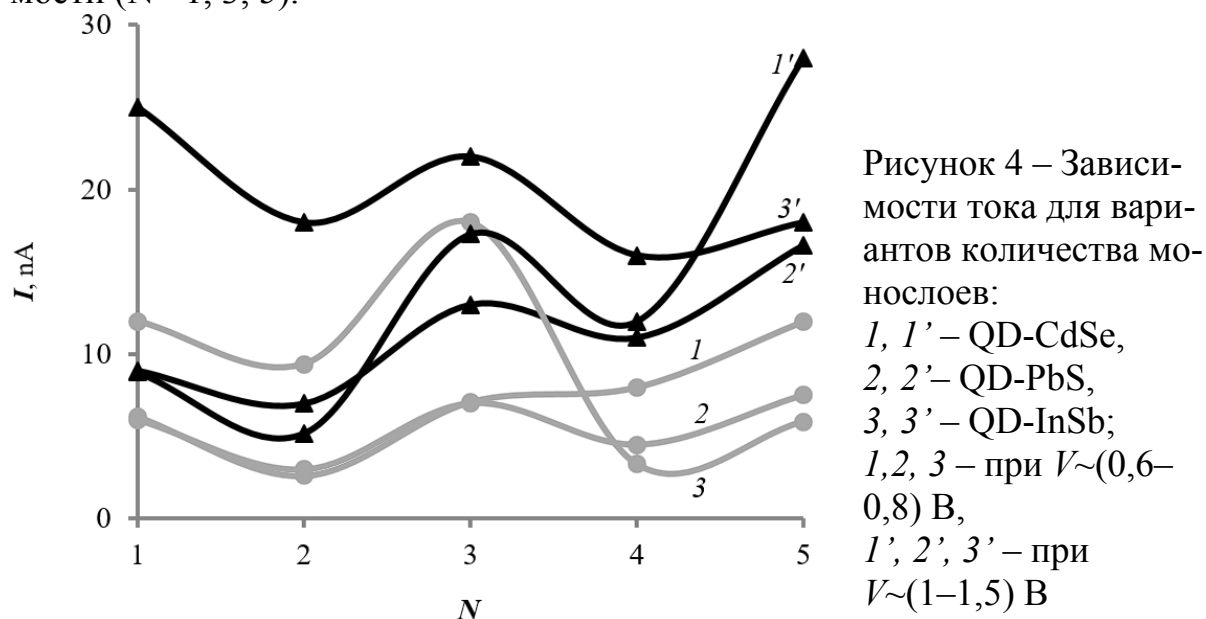


Рисунок 3 – Пики квантовой проводимости цепочек QD-InSb в слоях их разного числа N

В определенных интервалах напряжения наблюдалась характерная особенность зависимости ВАХ от числа монослоев N в образцах: для их четного числа – значения тока уменьшались, для нечетного увеличивались (рис. 4). При четном числе N электронное взаимодействие между QD проявляется слабо. Они действуют, как бы, независимо. Поэтому ток через QD последовательно двух или четырех слоев уменьшается, как через последовательно включенные сопротивления, на зависимостях наблюдаются про-

валы тока для N , равным двум или четырем. Для случаев нечетных чисел N (1, 3 и 5) QD в межслойной линейке действуют согласованно как единая квантовая нить, и наблюдается «идеальная» картина квантовой проводимости ($N=1, 3, 5$).



Для объяснения такого случая мы предположили, что простую линейную последовательность QD нужно рассматривать как единую квантовую нить с потенциальными барьерами в узлах – точках расположения QD. Пренебрегая тонкими эффектами взаимодействия электронов с решеткой, можно полагать, что возможен резонанс электронного волнового процесса в случаях целого числа полуволн де Бройля на всю длину квантовой нити. Для нечетного числа точек N число промежутков – четное, образуя четное число с интерференцией дебройлевских полуволн, поэтому именно в этом случае создаются условия предпочтительного образования резонанса. При этом сам электронный процесс вдоль квантовой нити можно рассматривать как одноэлектронную зарядовую волну. Представляется весьма интересным создание теории такого волнового процесса подобно тому, как это сделано для макроскопического случая волн пространственного заряда [9].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-73-20057)

Литература

- [1] M. Alizadeh-Ghods, M. Pourhassan-Moghaddam, A. Zavari-Nematabad, B. Walker, N. Annabi, A. Akbarzadeh. Part. Part. Syst. Charact., **36**, 1800302 (2019).
- [2] V.S. Protsenko, A.A. Katanin. Phys. Rev. B., **99** (16), 165114 (2019).
- [3] I. Ozfidan, A.H. Trojnar, M. Korkusinski, P. Hawrylak. Solid State Commun., **172**, 15 (2013).
- [4] A.J.K. Al-Alwani, K.I. Kosolapova, A.S. Chumakov et al. Usol'tseva, E.G. Glukhovskoy. BioNanoSci., **8** (4), 1081 (2018).

- [5] I.A. Gorbachev, S.N. Shtykov, G. Brezesinski, E.G. Glukhovskoy. SpringerScience+ BusinessMediaNewYork, **7**, 686 (2017).
- [6] M. Iizuka, Yu. Shidara, A. Fujimori. Graduate School of Sci. and Eng., Saitama University, MATEC Web Conf., (Japan), **97**, 1 (2017).
- [7] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков. Размерное моделирование синтеза и проводимости коллоидных квантовых точек. ФТП, **56** (6),552 (2022).
- [8] Н.Т. Баграев, А.Д. Буравлев, Л.Е. Клячкин. Квантованная проводимость в кремниевых квантовых проволоках. ФТП, **36** (4), 462 (2002).
- [9] В.В. Брыксин, П. Кляйнерт, М.П. Петров. Теория волн пространственного заряда в полупроводниках с отрицательной дифференциальной проводимостью. ФТТ, **45** (11), 1946 (2003).

FORMATION AND INVESTIGATION OF MULTILAYER
NANOSTRUCTURES OF COLLOID QUANTUM DOTS

M.V. Gavrikov, E.G. Glukhovskoy, I.T. Yagudin, N.D. Zhukov

Institute of Physics, Saratov State University, Saratov

Layered (from one to five monolayers) nanostructures of colloidal quantum dots (QD) with a high packing and continuity were fabricated using the Langmuir-Blodette film technology, which was confirmed by images on a transmission electron microscope. The quantum conductivity of the de Broglie wave resonance of linear QD chains across the layers was studied using a scanning probe microscope. In certain voltage intervals, a characteristic feature of the dependence of the current on the number of monolayers was observed: for an even one, the current values decreased, for an odd one, they increased, which is explained by the quantum wire model for the entire QD chain.

ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРИЛЕНА

Березов А.В., Валиева Д.Т., Дзагоев А.Т., Туриев А.М.

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

В работе приводятся результаты исследования топографии поверхности органических пленок на основе молекул производных перилена PTCDA, PTCDI, осажденных на проводящие подложки из электротехнической меди и полупроводниковые кристаллы арсенида галлия (100) методом центрифугирования. Получены АСМ картины сканирования области фокального пятна до и после облучения лазерным импульсом. Обнаружено, что в фокальной области происходит увеличение и некоторая стабилизация размеров наноструктур на поверхности.

Полупроводниковые органические пленки на основе молекул фталоцианинов металлов (MPC) и производных перилена (PTCDA, PTCDI), успешно используются при создании различных оптоэлектронных устройств, что связано как с высокой технологичностью этих материалов, так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных солнечных элементов [1, 2]. Основополагающее значение для фотоэлектрических параметров пленок на основе органических молекул производных перилена, имеет структурное совершенство используемых пленок и 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 на поверхности, сформированных в результате действия на пленки MPC многократного импульсного лазерного излучения. Предполагалось, что при облучении пленок лазерным излучением с длиной волны, попадающей в область фундаментального поглощения, будет происходить реструктуризация пленки.

В настоящей работе использовались пленки, полученные методами центрифугирования из растворов различной концентрации [3]. Пленки наносились на проводящие подложки из электротехнической меди и полупроводниковые кристаллы арсенида галлия (100). Перед облучением пленки отжигались при температуре 450 К в течении 30 минут. Источником излучения служил одномодовый рубиновый лазер ($\lambda = 694$ нм) работающий в двух режимах: в режиме модуляции добротности (длительность импульса 50 нс) и в режиме свободной генерации (пакет импульсов общей длительностью 0,05–1,5 мс).

Исследование морфологии пленок производилось с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA-Aura отечественной фирмы NT-MDT. АСМ измерения пленок проводились в полуконтактном режиме сканиро-

вания с использованием кремниевых кантилеверов. Лучшее латеральное разрешение было реализовано на кантилеверах (NSG 01 DLC) с радиусом кривизны кончика иглы 10 нм. Однородность поверхности оценивалась сравнением картин сканирования многоходовыми методиками. Использовались режимы фазового контраста при полуконтактном и модуляции силы при контактном методе сканирования.

Обнаружено, что в фокальной области происходит увеличение и некоторая стабилизация размеров наноструктур на поверхности. Исключение составляет переходная область, на которой наблюдаются различные стадии формирования структур на поверхности при лазерном облучении.

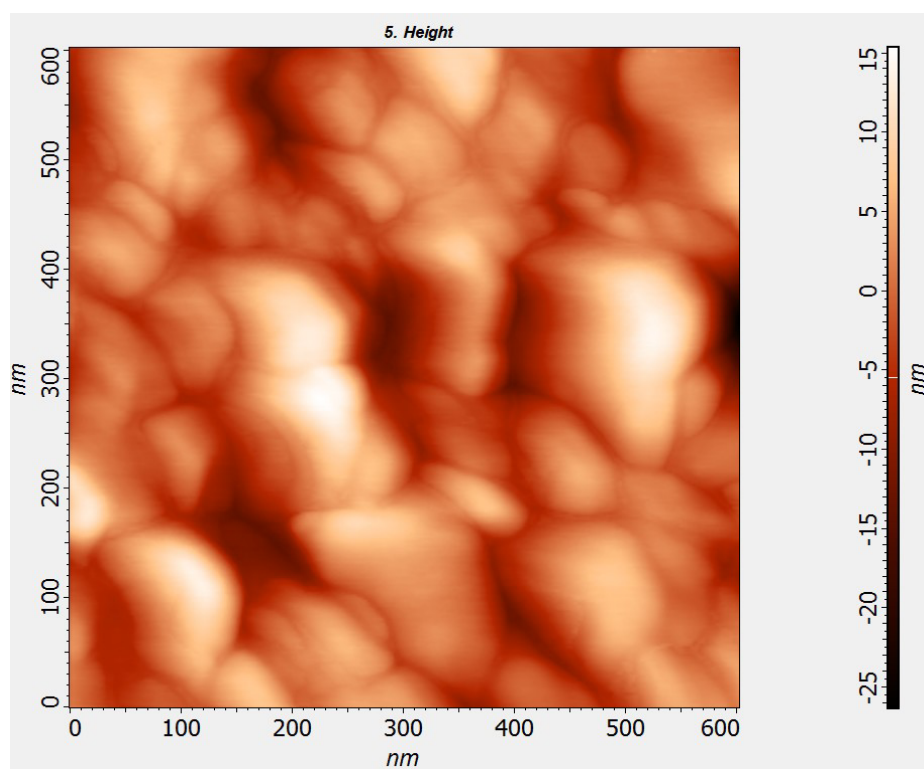


Рис. 1. Топография поверхности пленки PtCDA, осажденного на поверхность арсенида галлия (111)

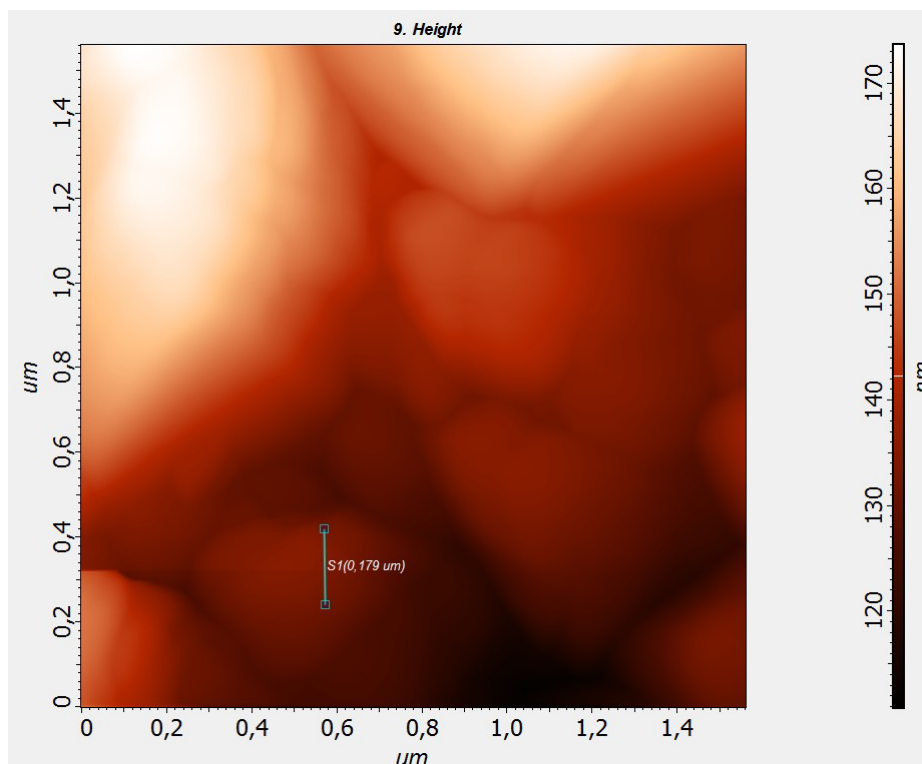


Рис. 2. Топография поверхности пленки РТСДИ после облучения лазерным излучением $\lambda = 694$ нм и длительностью импульса 50 нс

Работа выполнена в рамках проекта № 2019-220-07-8022 Минобрнауки РФ с использованием оборудования аналитического ресурсного центра **"Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники"** 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. Turiev A.M., Tvauri I.V., Shanaeva A.T. // Study of desorption products under laser irradiation of the surface of organic films, Nano Hybrids and Composites. 2020. T. 28. C. 84-90.

LASER STIMULATED MODIFICATION OF
THIN FILMS OF PERYLENE DERIVATIVES

A.V. Berezov, D.T. Valieva, A.T. Dzagoev, A.M. Turiev

North Ossetian State University, Vladikavkaz

The paper presents the results of a study of the topography of the surface of organic films based on molecules of perylene derivatives PTCDA, PTCDI, deposited on conductive substrates of electrical copper and semiconductor gallium arsenide crystals (100) by centrifugation. AFM scan patterns of the focal spot area were obtained before and after irradiation with a laser pulse. It has been found that in the focal region there is an increase and some stabilization of the sizes of nanostructures on the surface.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Гончаров И.Н.^{1,2}, Козырев Е.Н.¹, Ванеева Д.Д.¹,
Дедегкаева Л.М.¹, Касумов Ю.Н.^{1,2}

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

²Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Целью данной работы являлось исследование возможности получения аналогов матрицы, используемой в качестве пироэлектрической мишени в составе электронно-оптического преобразователя, как прибора наблюдения в условиях ближнего, среднего и дальнего инфра-красного диапазона. Приведены некоторые итоги изготовления и исследования данной мишени, выполненной на основе упорядоченной пористой структуры оксида алюминия с внедренным в её поры триглицинсульфатом.

Пористую матрицу на основе структуры оксида алюминия с осажденным в ней триглицинсульфатом возможно применять в качестве основного элемента (пироэлектрической мишени) электронно-оптического преобразователя (ЭОП) с соответствующим рабочим диапазоном длин волн. Данное изделие может использоваться в качестве эффективного приемника и усилителя сигнала в тепловизионной аппаратуре наблюдения.

Прибор представляет собой соединение в едином вакуумном блоке пироэлектрической мишени и ЭОП с вторично-эмиссионным умножителем пространственно-распределенных потоков электронов – микроканальной пластины (МКП). Он схематически представлен на рисунке 1. Фотокадод, подсвечиваемый светодиодами, формирует сплошной поток фотоэлектронов, которые далее ускоряются положительным электрическим полем и поступают к пиромишени. Пиромишень осуществляет требуемую модуляцию электронного потока в соответствии с тепловым воздействием на неё объекта. МКП обеспечивает усиление электронного сигнала до 10^4 раз. Наблюдение оптического изображения объекта можно будет вести через катодолюминесцентный экран.

Пороговая чувствительность пиромишени может составить $\leq 10 \div 30 \cdot 10^{-3}$ К.

Для наблюдения в ИК диапазоне сегодня используются спектральные области длин волн в ближнем $\lambda=0,7 \div 2,5$; средневолновом – $3 \div 5$ и дальнем – $8 \div 14$ мкм диапазонах инфракрасной области спектра, которые соответствуют окнам прозрачности атмосферы и спектру излучения большинства тел [1]. В последнее время существенно возрос интерес к приборам, способным эффективно работать одновременно в нескольких окнах прозрачности атмосферы и, в частности, к неохлаждаемым приборам на основе сегнето- и пироэлектрических преобразователей [2].

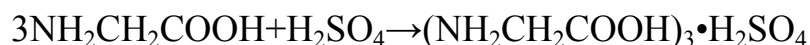
За рубежом ведутся интенсивные разработки твердотельных матричных приемников тепловых изображений, работающих одновременно в ближнем, средневолновом и дальнем ИК диапазонах. Это позволяет совместить в одном устройстве преимущества, каждого из указанных диапазонов.

В рамках данной работы решается актуальная проблема создания на базе спектрально неселективных пироэлектрических материалов неохлаждаемых приемников ИК изображений, предназначенных для выполнения задач наблюдения и наведения в условиях существенно ухудшенной видимости или полного ее отсутствия. Спектральный рабочий диапазон такого прибора может включать в себя три области (три окна) прозрачности атмосферы 0,7÷2,5, 3÷5 и 8÷14 мкм. Данные устройства позволят осуществлять наблюдение в каждом из указанных областей спектра, как независимо, так и реализовать двух (трех) зональные устройства без глубокого охлаждения, работающие одновременно в различных областях ИК спектра.

Предлагаемое изделие функционирует по принципу классического (фотоэмиссионного) ЭОП с прямым переносом, а изображение можно наблюдать непосредственно на его люминесцентном экране (рисунок 1). Здесь электронный поток, эмитируемый вспомогательным источником электронов (вспомогательным фотокатодом), подвергается пространственной модуляции электрическими зарядами сегнето- или пироэлектрической мишени, возникающими под действием теплового изображения. Электронное изображение усиливается микроканальной пластиной и визуализируется катодолюминесцентным экраном в комфортной для наблюдения желто-зеленой области спектра. К основным достоинствам изделия можно отнести относительную простоту конструкции.

Происходит непосредственная передача электронного изображения одновременно со всей поверхности мишени. Это позволяет увеличить рабочий диаметр пиромишени, снизить шумы, сократить расходы на изготовление модулирующей матрицы, а также блока питания изделия. Использование пиромишени радикально повышает механическую устойчивость такого тепловизора по сравнению с болометрическими тепловизорами и, как следствие, расширяет области военного применения.

В качестве сегнетоэлектрического материала, позволяющего пористой структуре матрицы реагировать на тепловое излучение следует использовать осаждаемый на нее триглицинсульфат [3]. Это кристаллический сегнетоэлектрик сводородными связями, который получают из глицина и серной кислоты с дальнейшей кристаллизацией из этанола:



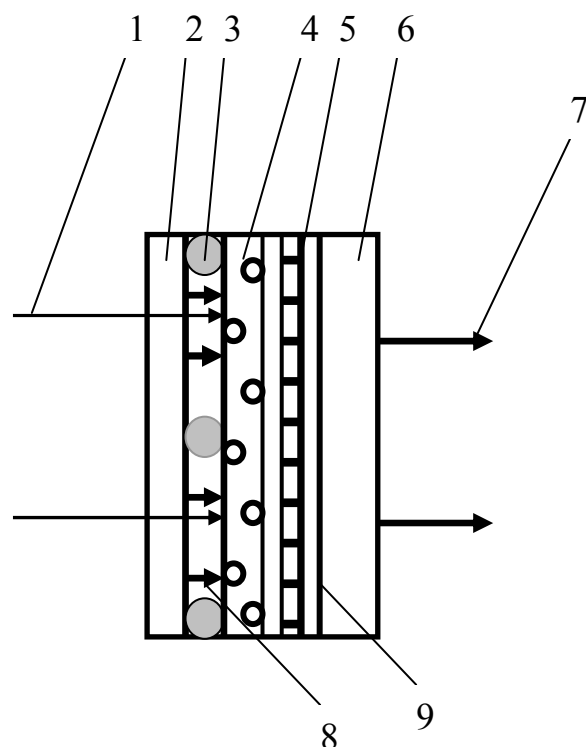


Рисунок 1 – Схема преобразователя оптического изображения пироэлектрических преобразователей [2]. 1 – внешнее тепловое излучение; 2 – фотокатод; 3 – светодиоды для облучения катода; 4 – пироэлектрическая матрица; 5 – микроканальная пластина; 6 – катодолюминесцентный экран; 7 – выходное оптическое излучение; 8 – фотоэлектроны; 9 – вакуумный блок изделия

Данный кристаллический материал способен испытывать сегнетоэлектрический фазовый переход типа порядок-беспорядок при температуре 49 °С, при этом точечная группа симметрии изменяется. Он обладает свойством кристаллов, имеющих естественную электрическую поляризацию, содержать большие электрические поля. Величина его спонтанной поляризации составляет 2,8 мкКл/см² при 20 °С.

В качестве матрицы для осаждения на неё триглицинсульфата в данной работе использовалась упорядоченная пористая анодная структура оксида алюминия (ПАОА). Анодирование проводилось на лабораторной установке с использованием источника постоянного тока.

Анодом в электролитической ванне служила алюминиевая пленка (из алюминия А-99), размещенная в специальной кассете, предохраняющей от воздействия раствора нерабочие поверхности образца. Катодом – графитовый электрод. Электролит состоял из раствора фосфорной кислоты Н₃РО₄ в воде в соотношении 1:10, соответственно. Поддерживаемый источником питания ток анодирования ≈ 0,3 мА, время анодирования 0,5 ч., температура раствора около 7 °С.

В момент начала анодирования происходило увеличение напряжения и наблюдался рост толщины барьерного слоя. При условии скорости роста ПАОА больше скорости растворения в электролите толщина структуры увеличивается. На рисунке 2 представлено фото одной из полученных подобным образом упорядоченных пористых структур, выполненное с помощью электронного микроскопа с увеличением 17000. Видно, что диаметр пор в среднем составляет порядка $1,5 \div 2$ мкм.

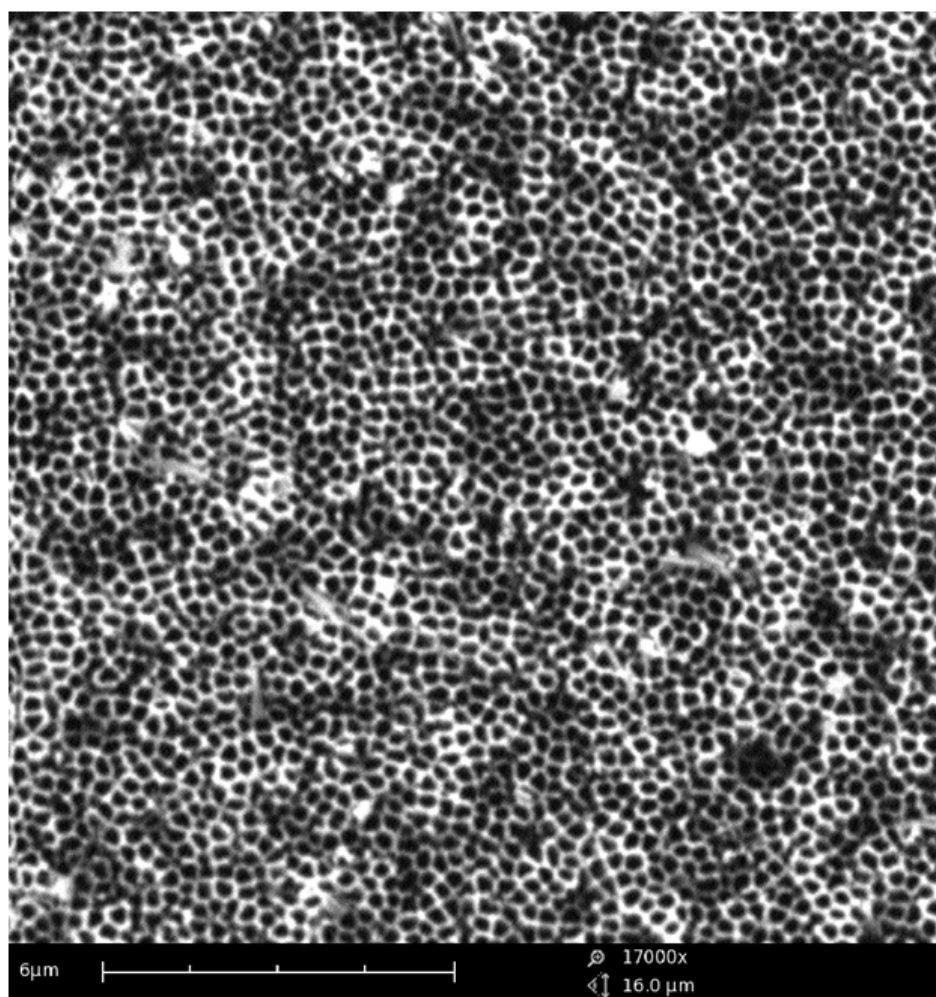


Рисунок 2 – Вид сверху образца НПАОА

Подробный режим анодирования данного образца № 10 был таков:

Время	I, mA	U, V	t, °C
12:48	0,31	0,95	8,2
12:53	0,31	1,52	7,4
12:58	0,31	1,54	6,7
13:03	0,31	1,59	6,3
13:08	0,31	1,60	6,2
13:13	0,31	1,60	6,1
13:18	0,31	1,56	6,3

Кроме наблюдений с помощью микроскопа структура была подвержена исследованию на спектрофотометре Specord 250 Plus. Двухлучевой спектральный фотометр предназначен для осуществления измерений в пределах спектра от 190 до 1100 нм степени пропускания, поглощения и отражения жидких и твердых проб со спектральным разрешением 4 нм. Оптическая система с электромагнитным модулятором обеспечивает хорошую работу в режиме реального времени, предусматривая компенсацию отклонений в поглощении эталонных проб при выполнении измерений. Внутренняя градуировка по длинам волн с фильтром из оксида гольмия обеспечивает исключительную точность и воспроизводимость длины волны.

Посредством чередования зеркало – образец – зеркало менялись углы наблюдения (11, 30, 45, 60°) для получения более полной информации об отражении падающего излучения в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Сфокусированное излучение от установки под данными углами падало на поверхность образца ПАОА. Чем больше излучения проходит через образец и меньше отражается, тем структура характеризуется большим коэффициентом прозрачности, тем в большей степени развиты ее каналы.

Введение в поры образцов Al_2O_3 раствора триглицинсульфата $3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ проводилось в различных режимах. Наиболее удачный результат – образец N 10 был подвергнут нанесению 10 % раствора триглицинсульфата в центрифуге и последующей сушке 3 раза. При этом два раза он сушился внутри центрифуги, а после третьего нанесения в центрифуге он сушился на воздухе вне ее. В центрифуге образец находился 180 секунд и совершил 9000 вращений.

Следующим действием стало повторное снятие коэффициента отражения на спектрофотометре Specord 250 Plus, но уже после ввода триглицинсульфата в поры. Результат данного инструментального исследования представлен на рисунке 3. Необходимо отметить, что его отражающая способность относительно невелика, в среднем составляет порядка 50% при различных углах наблюдения. Данное значение незначительно превышает значение прозрачности, наблюдаемое ранее на чистой структуре – до внедрения триглицинсульфата. После внедрения данного материала в поры оно несколько сократилась, что объясняется присутствием осажденного на стенках пор сегнетоэлектрика. Кроме того, как видно из рисунка 3, зависимости отличаются относительно высокой скученностью результатов.

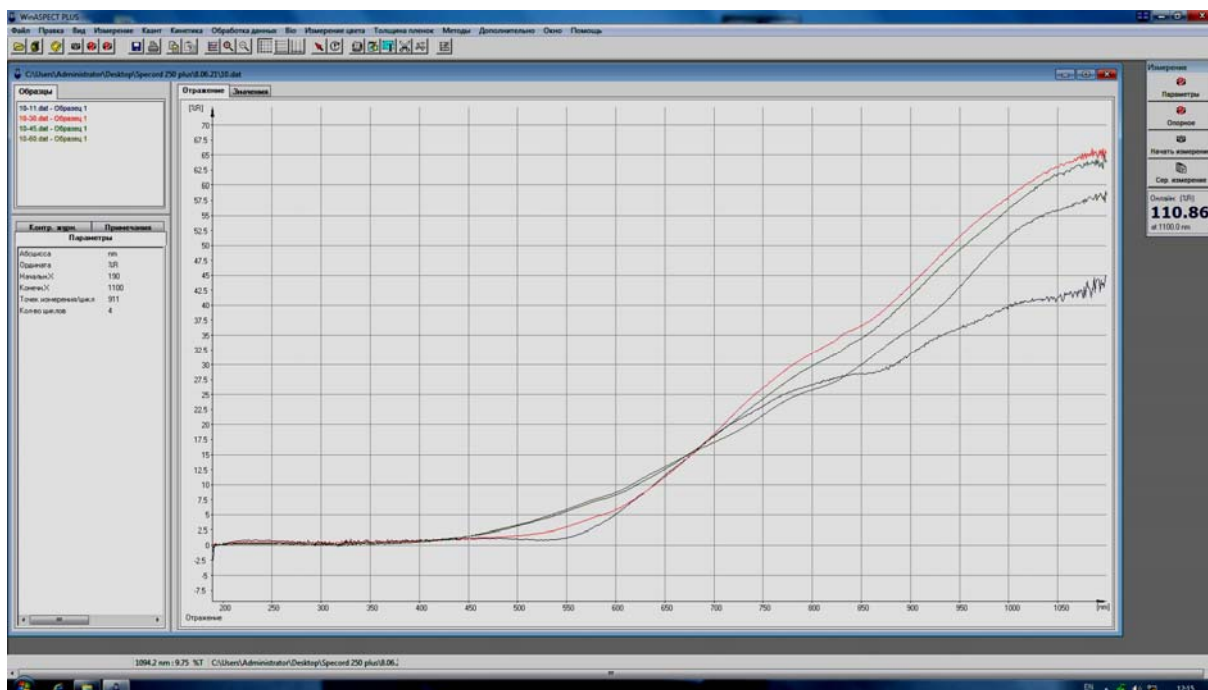


Рисунок 3 – Спектр отражения у образца № 10 при различных углах отклонения луча

Литература

1. Грузевич Ю.К. Оптико-электронные приборы ночного видения. – М.: Физматлит, 2014, 285 с.
2. Скрипаль А.В., Сагайдачный А.А., Усанов Д.А. Тепловизионная биомедицинская диагностика. – Саратов. СГУ, 2009, 118 с.
3. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2005. – 450 с.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF A NANOSTRUCTURE BASED ON POROUS ALUMINUM OXIDE AND TRIGLYCINE SULFATE

Goncharov I.N.^{1,2}, Kozyrev E.N.¹, Vaneeva D.D.¹,
Dedegkaeva L.M.¹, Kasumov Yu.N.^{1,2}

¹North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

²North Ossetian State University, Vladikavkaz

The purpose of this work was to study the possibility of obtaining analogues of a matrix used as a pyroelectric target as part of an image intensifier tube, as an observation device in the conditions of the near, middle and far infrared range. Some results of the manufacture and study of this target based on an ordered porous structure of aluminum oxide with triglycine sulfate introduced into its pores are presented.

ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ИНКОРПОРИРОВАННОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАМИ

Кодзасова Т.Л., Асланов М.А., Кодзасов В.А., Наниев В.В.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

В работе представлены результаты получения наноструктурированного анодного оксида алюминия инкорпорированного сегнетоэлектриками, такими, как триглицинсульфат и нитрит натрия. Были проведены исследования оптических характеристик полученных образцов и получены фото с помощью растровой микроскопии.

Образцы наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия (НПАОА), изготовленные анодированием алюминия в разных электролитах и разных технологических режимах, проявляют фотонные свойства за счет периодичности структуры.

Методом инкорпорирования (введения) в поры оксида алюминия металлических, диэлектрических или полупроводниковых нанокристаллов возможно создание материалов с уникальными свойствами.

В процессе выполнения данной работы исследована возможность введения в нанопоры оксида алюминия различных сегнетоэлектриков – триглицинсульфата и нитрита натрия [2].

Исследование свойств композиционных материалов на основе пористых матриц-объемных или тонкопленочных, субмикронные или нанометровые поры которых заполнены сегнетоактивным веществом, представляет не только большой научный интерес, но также и определенный практический интерес, связанный с интенсивным развитием нанотехнологий [1]. Композиционные пленки на основе пористых оксидов алюминия (Al_2O_3) и кремния (SiO_2) с включениями сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС) выделяются среди многообразия этих материалов сравнительной простотой получения [1]. Свойства объемных кристаллов ТГС с фазовым переходом второго рода при температуре $T = 49\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо изучены. В настоящей работе разработан процесс получения композиционного материала путем внедрения сегнетоэлектрика ТГС в матрицу пористого Al_2O_3 для дальнейшего изучения его оптических свойств.

Триглицинсульфат (ТГС) – кристаллическое вещество химического состава $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, является сегнетоэлектриком с водородными связями. Получают из глицина и серной кислоты с дальнейшей кристаллизацией в спирте.

Триглицинсульфат получен по разработанной нами методике: 112 г (1,5 моль) реактивной аминуксусной кислоты растворяют в 500 мл дистиллированной воды при нагревании. После растворения всего количества, рас-

твор охлаждается и отфильтровывается на складчатом фильтре. В прозрачный бесцветный раствор вводится сразу приготовленный ранее раствор серной кислоты (27 мл реактивной концентрированной серной кислоты в 100 мл дистиллированной воды). Полученный раствор ТГС нагревается до 90 °С. После охлаждения раствора, из него выпадают кристаллы ТГС, которые необходимо отфильтровать и высушить при температуре 35 °С.

Для внесения в поры приготавливается водный раствор ТГС разной концентрации: 1 и 10 % и пересыщенный раствор с температурой 80 °С.

В качестве подложки для нанесения используется наноструктурированный пористый оксид алюминия (НПАОА), полученный анодированием 100 мкм алюминиевой фольги в 3 % растворе ортофосфорной кислоты, при плотности тока 7 мА/см², температуре 5–7 °С в течение 30 минут.

Нанесение триглицинсульфата проводится на центрифуге MiniSpin в течение 40 с при скорости 3000 об/мин. 1 % раствор наносится в 15 слоев, 5 % – в 10 слоев, 10 % – 5 слоев, насыщенный раствор в 1 слой наносился с последующим охлаждением в центрифуге. Затем образцы помещают в термостат и выдерживают при 50 °С в течение 4 часов.

Образцы НПАОА до и после введения в поры ТГС исследовали на растровом электронном микроскопе Phenom, и спектрофотометре Specord 250⁺. Результаты исследования проводили при угле падения света 15°, поскольку при этом угле падения коэффициент отражения более оптимизирован. Результаты исследования на рисунках 1–3.

На спектре отражения (рисунок 1) видно увеличение максимумов отражения при падении света под углом 15 градусов при введении в поры ТГС. На рисунке 3 видно заполнение ТГС пор НПАОА. При этом заполнение достаточно равномерное.

Введение в НПАОА нитрита натрия. Нитрит натрия NaNO₂ – бесцветные ромбические кристаллы с температурой плавления 271°С, хорошо растворимые в воде. Молярная масса нитрита натрия 68,995 г/моль, плотность 2,17 г/см³.

Нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе.

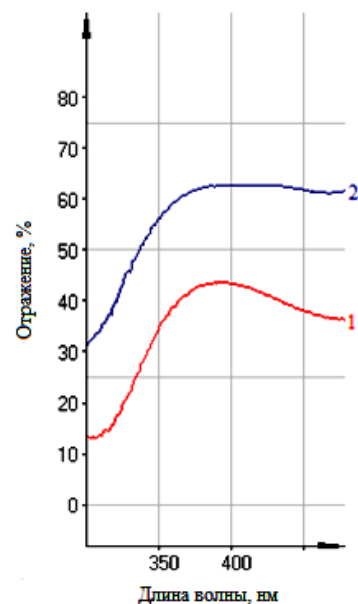


Рисунок 1 – Спектр отражения НПАОА до(1) и после (2) введения в поры ТГС при угле падения света 15° и длине волны 250–450 нм

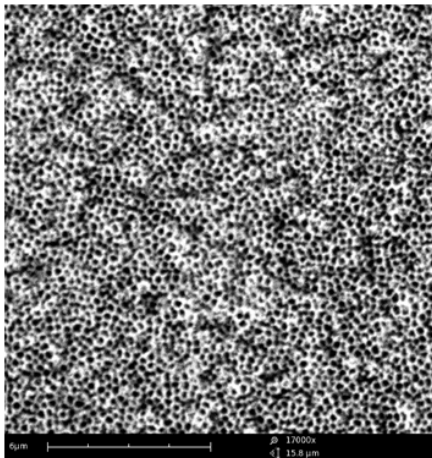


Рисунок 2 – Поверхность образца НПАОА до введения в поры ТГС

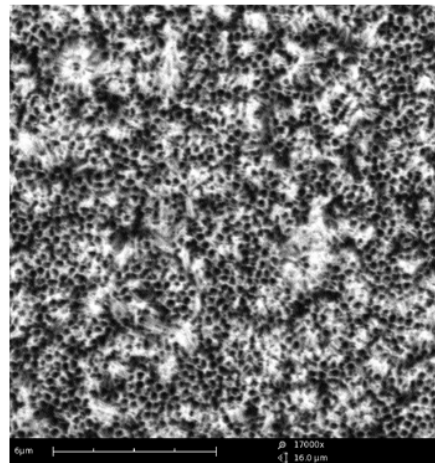


Рисунок 3 – Поверхность образца НПАОА после введения в поры ТГС

Для введения в поры готовили 5 и 10 % растворы нитрита натрия. Растворы наносили на НПАОА с помощью центрифуги MiniSpin при скорости 3000 об/мин в течение 40 с. После нанесения каждого 2 слоев сушили 20 минут при комнатной температуре в центрифуге. Испытания проводили после нанесения 8 и 15 слоев раствора нитрита натрия, сушки при комнатной температуре и термообработки при температуре 120 °С в течение 1,5 часа. Результаты исследований НПАОА с нанесенным на НПАОА нитритом натрия на растровом электронном микроскопе Phenom и на спектрофотометре Specord 250⁺ приведены на рисунках 4–6.

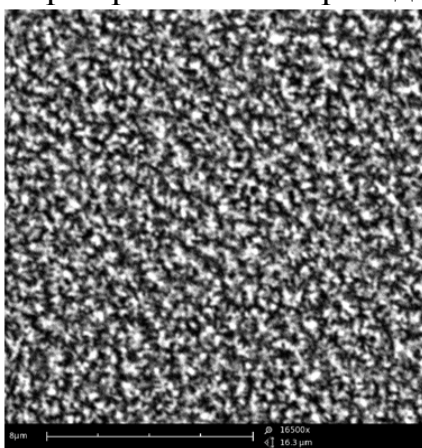


Рисунок 4 – Поверхность образца НПАОА после введения в поры NaNO_2

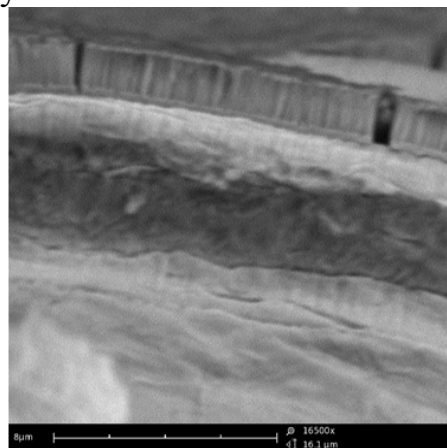


Рисунок 5 – Скол образца НПАОА после введения в поры NaNO_2

Близкие спектры отражения получены при нанесении 15 слоев 5% и 10 слоев 10 % растворов нитрита натрия.

При введении в поры НПАОА нитрита натрия происходит увеличение отражения при угле падения света 15°. При этом наблюдается сдвиг максимума в ИК-диапазон.

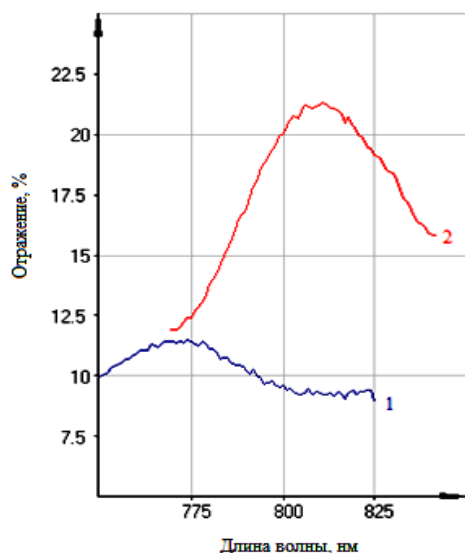


Рисунок 6 - Спектры отражения до (1) и после (2) введения в поры НПАОА10 слоев 10 % раствора нитрита натрия при угле падения света 15°

Литература

1. Козырев Е.Н., Филоненко В.И., Беляева Т.Н., Кодзасова Т.Л., Гордеев Г.О. Многослойные структуры для одномерных фотонных кристаллов на основе наноструктурированного оксида алюминия / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной НТК; Нальчик, 2017, 303 с.
2. Кодзасова Т.Л., Кодзасов В.А., Аллаяров А.У. Исследование наноструктурированного пористого оксида алюминия после введения в поры триглицинсульфат / Труды СКГМИ (ГТУ). 2019, 246 с.
3. Мухуров Н.И., Трофимов Ю.В., Манего С.А., Котова И.Ф. Пропускание некоторых модификаций анодного оксида алюминия в диапазоне длин волн 0,3–2 мкм // Оптический журнал. 2002. Т. 69. С. 81.

PHOTONIC CRYSTALLINE STRUCTURES BASED ON NANOSTRUCTURED ALUMINUM OXIDE INCORPORATED BY FERROELECTRICS

Kodzasova T. L., Aslanov M.A., Kodzasov V. A., Naniev V.V.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The paper presents the results of obtaining nanostructured anodic aluminum oxide incorporated with ferroelectrics, such as triglycine sulfate and sodium nitrite. The optical characteristics of the obtained samples were studied and photographs were taken using scanning microscopy.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Мустафаева Д.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Поиск новых материалов и методов их получения, в частности халькогенидов металлов, а также совершенствование их свойств связаны с комплексом важных свойств, позволяющих их применять в науке и технике. В процессе синтеза кристаллов соединений халькогенидов металлов применяются различные вариации получения этих полупроводниковых кристаллов из расплавов. Одним из способов получения кристаллических соединений халькогенидов металлов для применения в различных областях техники стала порошковая технология.

Научно-технический прогресс связан с решением рационального и эффективного использования материальных ресурсов. К основным задачам современного материаловедения относится поиск новых материалов и методов их получения, в частности халькогенидов металлов, а также совершенствование их свойств. Востребованность халькогенидов металлов связана с комплексом важных свойств, присутствие которых позволяет их применять в обширных областях науки и техники [1-4].

Халькогениды металлов обладают совокупностью свойств, которые могут быть применены в электронике и оптике, солнечной энергетике. Имеется постоянный спрос на развитие новых методов и технологий по получению халькогенидов металлов с улучшенными свойствами. Халькогениды металлов обладают хорошими электрическими и оптическими свойствами, высокой фоточувствительностью. Совокупность хороших электрических, оптических свойств и определяет повышенное внимание к халькогенидам металлов.

Халькогениды представляют собой соединения, образованные преимущественно из одного или нескольких элементов халькогена: сера, селен и теллур. В настоящее время широко используются различные методы получения объемных кристаллов соединений халькогенидов металлов. При этом применяются различные вариации получения этих полупроводниковых кристаллов из расплавов, среди которых широко распространены методы: Бриджмена, движущегося нагревателя, вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа, из раствора в расплаве, химического транспорта, осаждением из пара и другими методами.

Применение различных приспособлений, поддержание высоких температур расплавов, давлений паров инертного газа для сдерживания летучести компонентов, неоднородное распределение элементов по слитку создают определенные трудности в получении кристаллов стехиометриче-

ского состава. Эти ситуации стимулируют интерес к получению объемных материалов соединений халькогенидов металлов менее затратными средствами. Одним из способов получения кристаллических материалов для применения в разных областях техники стала порошковая технология.

Для получения объемных материалов халькогенидов металлов с использованием порошковой технологии, необходимо снизить температуру прессования, что исключает процессы разложения и окисления соединений.

Исследуются кристаллы халькогенидов (соединения металлов с S, Se и Te), что объясняется их полупроводниковыми свойствами, интересными для широкого применения в качестве функциональных материалов. Для получения кристаллов халькогенидов используется классический раствор – расплавный метод, который представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава, приводящее к образованию кристаллов.

Сульфиды меди вызывают интерес вследствие их необычных физических и химических свойств. Существует несколько фаз сульфидов меди при комнатной температуре с различной стехиометрией. Сульфид меди применяется в фотовольтаических преобразователях вследствие его высокого коэффициента поглощения.

Литература

1. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Получение, свойства и применение халькогенидов металлов. // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2019. – С. 317-318.
2. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Формирование структур пленочных преобразователей с заданными параметрами. // Нано- и микросистемная техника, 2017. – Т. 19. – № 1. – С. 40-44.
3. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Методы и способы улучшения физических свойств и совершенствования материалов для чувствительных элементов термоэлектрических преобразователей. // Электротехнические комплексы и системы управления, 2015. – № 4. – С. 62-65.
4. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Технологические особенности получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок на их основе заданного состава. // Нано- и микросистемная техника, 2016. – Т. 18. – № 8. – С. 53-58.

OBTAINING CRYSTALS OF METAL CHALCOGENIDES AND THEIR APPLICATIONS

Mustafaeva D.G.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The search for new materials and methods for their preparation, in particular, metal chalcogenides, as well as the improvement of their properties are as-

sociated with a set of important properties that allow them to be used in science and technology. In the process of synthesizing crystals of metal chalcogenide compounds, various variations are used to obtain these semiconductor crystals from melts. Powder technology has become one of the ways to obtain crystalline compounds of metal chalcogenides for use in various fields of technology.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ
ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С.¹, Алексеенко Н.А.²,
Коваленко М.Н.¹, Маркова Л.В.², Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Проведено исследование особенностей процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_3 , прекурсоров для изготовления прозрачных нанокерамик, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную камеру, в зависимости от количества точек и количества импульсов. Показано, что взаимодействие лазерного излучения с образующимся фрактальным облаком приводит к развитию процесса частичной экранировки и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, количеству поступающего материала. Размер первичных частиц Al_2O_3 преимущественно составил 30–45 нм. Частицы слабо агломеративированы.

Синтез наноразмерных частиц открывает широкие перспективы получения новых материалов, обладающих необычными свойствами. Благодаря своим особым свойствам, таким, как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, ряд нанопорошков (НП) оксидов металлов нашли применение в производстве прозрачных керамических материалов [1, 2].

Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор. Проведенные многочисленные исследования [2, 3] показали, что распределение частиц по размерам должно быть по возможности узким, для того чтобы не происходило разной усадки вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны, монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого размера, чтобы заполнить промежуточное пространство. Частицы желательнее иметь однородные по форме. Она необходима для достижения более плотной упаковки. Частицы очень малого размера (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления прозрачной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм.

Среди большого разнообразия оксидных керамических материалов особый интерес у материаловедов вызывает нанокерамика на основе оксида алюминия (Al_2O_3), которая, благодаря высоким показателям плотности,

твердости, электрическим характеристикам и теплопроводности широко используется в микро- и нанoeлектронике [1, 2].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере смешанных нанопорошков Al_2O_3 и Al высокого качества для использования в технологиях получения высокопрозрачных нанокерамик для электроники.

Лазернохимический способ одновременно решает и задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [2]. В отличие от этого, при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использовании серий последовательных импульсов образуется микроканал, работающий как микросопло. Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов алюминия достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на выходе из микроканала. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 100 точек, с шагом 0,4 мм. 10 строчек по 10 точек в строчке. Размер области облучения на мишени 4x4 мм. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40x20x30 мм, накрытой крышкой.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бокса), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

Изображения синтезированных наночастиц и агломератов наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 1.

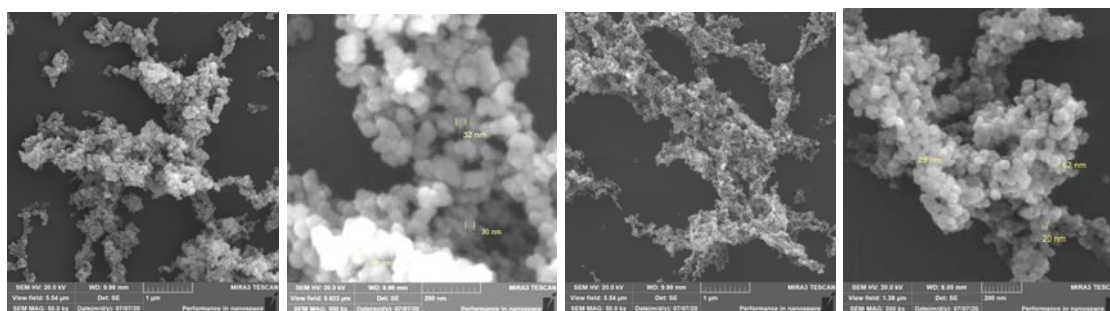


Рис. 1. СЭМ изображения наночастиц и агломератов:
а, б – на дне; в, г – на боковой стороне

Размер первичных частиц преимущественно составляет 30–45 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. В образцах порошков присутствует небольшое количество нанокластеров Al с размерами 50–60 нм, что является благоприятным фактором для получения прозрачной нанокерамики.

В результате действия лазерного излучения на мишень кроме образования кластеров происходит их сборка в мезоскопические неупорядоченные структуры. Видно, что данные структуры имеет разветвленную структуру и иерархически организованы из более мелких фрактальных кластеров. Физика этого процесса и его контроль представляют интерес с точки зрения управляемого получения таких структур. Общепринятой моделью процесса образования разветвленных фрактальных микроскопических структур из парогазовой фазы является модель агрегации ограниченная диффузией. При соударениях между собой ассоциаты разрастаются и уплотняются, что также ведет к образованию фрактальных зародышей.

Развитие процессов в воздушной среде и в лазерном факеле от времени приведено на рис. 2. Среднее время, затрачиваемое на процесс абляции в одной точке мишени и переход к следующей точке, примерно равно 8,6 с.

Наблюдается сильная зависимость интенсивности всех линий от времени. При небольшом числе пробитых точек (одна строчка) интенсивность ионных и атомных линий алюминия падает почти в два раза. В последующем периоде интенсивность атомных и ионных линий Al остается более-менее постоянной.

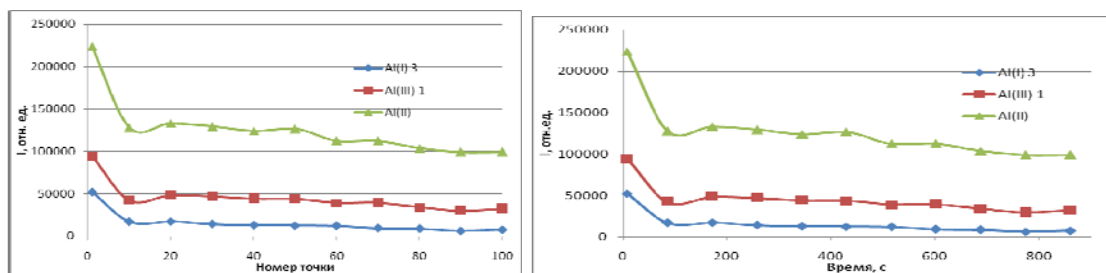


Рис. 2 Зависимость интенсивности атомной Al(I) и ионных Al(II) и Al(III) линий: а – от номера точки; б – от времени

Проведем обсуждение полученных результатов с использованием предложенного в литературе механизмом быстрого формирования фрактальных кластеров из перколяционных структур, существующих в лазерном факеле [4]. Лазерное испарение конденсированных сред производит многочисленные типы кластеров и кластерных структур. После воздействия сдвоенного лазерного импульса на мишень в расширяющемся лазерном факеле производится большое количество компактных микрочастиц, в зависимости от условий эксперимента и происходит формирование из них фрактальных микрокластеров, гигантских фрактальных кластеров и фрактальных нитей и клубков.

В обзоре [5] проанализированы термофизические параметры низкотемпературной плазмы при испарении металлов лазерным излучением умеренной интенсивности и рассмотрены процессы формирования компактных микрокластеров в парах расширяющегося факела при понижении температуры. При этом обнаружено, что фрактальные структуры, в том числе гигантские фрактальные кластеры, образуются непосредственно после окончания лазерного импульса (за времена, меньшие 0,1 с). Предполагается, что быстрое формирование фрактальных кластеров тесно связано с реализацией перколяции в лазерном факеле [5].

В работе [5] показано, что после окончания греющего лазерного импульса в результате кластер-кластерной агрегации образуются линейные и разветвленные агрегаты, равномерно распределенные по всему замкнутому объему. Время установления равномерного распределения рассеивающих частиц в камере составляло около 5 мин.

Фрактальными структурами, которые формируются в парогазовой фазе у поверхности мишени во время действия импульса лазерного излучения, являются перколяционные кластеры, которые могут быть образованы, в частности, из компактных микрокластеров, возникающих в процессе конденсации. Для быстрого (неагрегационного) формирования фрактальных макрообразований из перколяционных структур необходимо, чтобы последние не разрушались при расширении плазменного факела. Это возможно при наличии сил притяжения между компактными микрокластерами, находящимися в узлах перколяционного кластера.

Взаимодействие лазерного излучения с таким фрактальным облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самодействия, частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала и количеству поступающего материала.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы. Подбирая то или иное сочетание числа импульсов в сериях и количество точек можно варьировать смешанный состав нанопорошков Al_2O_3 и Al для разработки методов изготовления нанокерамик для различных применений.

Литература

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев - М., Физматлит, 2005. – 416 с.
2. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.С. Шитов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. – Фотоника, Т. 67, № 7, (2017) 52-70.
3. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. – Письма в ЖТФ, Т. 36, вып.17 (2010) 96–103.
4. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г. М. Фрактальные структуры в лазерном факеле. Квантовая электроника, Т. 33 (1), (2003) 57-68.
5. Каск Н.Е. Перколяция и переход “металл-неметалл” при лазерном испарении конденсированных сред. Письма в ЖЭТФ. Т. 60 (1994) 204-208.

STUDIES OF THE FEATURES OF THE FORMATION OF Al_2O_3 NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Alekseenko N.A., Kovalenko M.N., Markova L.V., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The study of the features of the formation of mixed Al_2O_3 nanopowders, precursors for the manufacture of transparent nanoceramics, when exposed to twin laser pulses on an aluminum target placed in a closed rectangular glass cell, depending on the number of points and the number of pulses. It is shown that the interaction of laser radiation with the resulting fractal cloud leads to the development of the partial screening process and problems of delivering radiation energy to the bottom of the channel and, as a consequence, the quantity of incoming material. The size of the primary particles of Al_2O_3 was mainly 30-45 nm. The particles are weakly agglomerated.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
НАНОПОРОШКОВ – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКЕРАМИК ТИПА $MgAl_2O_4$, ДОПИРОВАННЫХ FE ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВЫ AMg_2 И $Mg95$ СДВОЕННЫМИ
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА
Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_3 , оксидов железа, Al, MgO при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов алюминия AMg_2 (Fe - 0,5 %) и магния $Mg95$, склеенных между собой. помещенных в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Показана возможность получения нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$. Размер наночастиц в порошке порядка 30-45 нм. Частицы слабо агломератированы.

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных специальных видов керамик, включая оптические, которые могут быть как активными средами, так и другими элементами (модуляторы добротности и др.) для твердотельных лазеров [1, 2].

Перспективным материалом для активных элементов лазеров с длиной волны излучения 2–5 мкм является нанокерамика на основе магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$, допированная двухвалентными ионами железа Fe^{2+} . В диапазоне 0,23–5,3 мкм оптические потери нанокерамики шпинели $MgAl_2O_4$ не превышают значения 1 см^{-1} . Хорошим прекурсором для изготовления образцов нанокерамик являются нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле [1, 2].

Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор. Пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства материала. Каждая пора представляет вторую фазу с отличным от керамического материала значением показателя преломления. В материалах, размеры пор которых сопоставимы с длиной волны проходящего света, происходит максимальное рассеяние. Поэтому для получения прозрачной керамики необходимо свести пористость к минимуму (<1 %) и ограничить размеры пор наноразмерным диапазоном (<100 нм), при котором рассеяние проходящего света порами становится минимальным.

Проведенные многочисленные исследования [2, 3] показали, что распределение частиц по размерам должно быть по возможности узким, для того чтобы не происходило разной усадки вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны, монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого размера, чтобы заполнить промежуточное пространство. Частицы желательны иметь однородные по форме. Она необходима для достижения более плотной упаковки. Частицы очень малого размера (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления прозрачной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения прекурсоров для изготовления нанокерамики типа $MgAl_2O_4$ допированной ионами железа методом последовательной абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере гибридной мишени, состоящей из пластинок сплавов алюминия AMg_2 (Fe – 0,5 %) и магния Mg95, склеенных между собой. Образование кластеров $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов Al, оксидов Fe и Mg при их турбулентном перемешивании в лазерном факеле на выходе из микроканала. При конденсации ионы железа имеют возможность встраиваются в кристаллическую решётку шпинели вместо ионов Mg^{2+} и имеют валентность равную двум.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Mg, Fe, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок из алюминиевого сплава типа AMg_2 (Fe~0,4 %) и магния Mg95 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Толщина пластинок по 0,6 мм. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

На рис. 1а, в качестве примера, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Al, Fe и Mg, ионов Al и полос AlO от количества импульсов. Энергия импульсов 53 мДж, межимпульсный интервал 10 мкс. Облучение проводили сериями из 150 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 64 точек, с шагом 0,45 мм. 8 строчек по 8 чек в строчке. Размер области облучения на мишени 4×4 мм. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40×20×30 мм, накрытой крышкой.

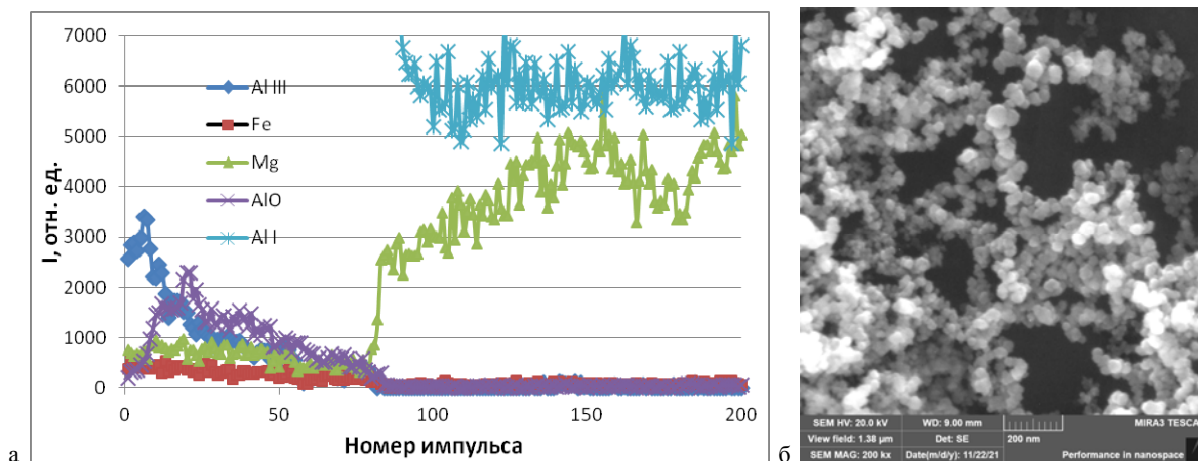


Рис. 1– а –Зависимость интенсивности линий ионов Al III (452,92 нм), атомов Mg I (518,47 нм) и Fe I (438,35 нм), полосы радикала AlO (484,21 нм), от количества импульсов; б – изображения наночастиц и агломератов из алюминия, оксидов алюминия, магния и железа

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела на дне стеклянной кюветы, использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. СЭМ изображение порошка представлено на рис. 1 б.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий Al и полос AlO от номера импульса может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава AlMg2 в факел начинают поступать атомы и ионы магния совместно с атомами алюминия, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластики из сплав Mg95.

Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды алюминия разлагаются на простые ионы. Так для AlO температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К. То есть область лазерной плазмы где температура порядка 4400–5500 К будет наиболее оптимальной для образования субоксидов AlO, а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов алюминия с оксидами магния и с возду-

хом на выходе из микросопла нанокапель $MgAl_2O_4$. Для оксида магния $T_{\text{плав}}=2825\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{кип}}=3600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Зависимость изменения температуры от количества импульсов в области образования субоксидов AlO приведена на рис. 2а.

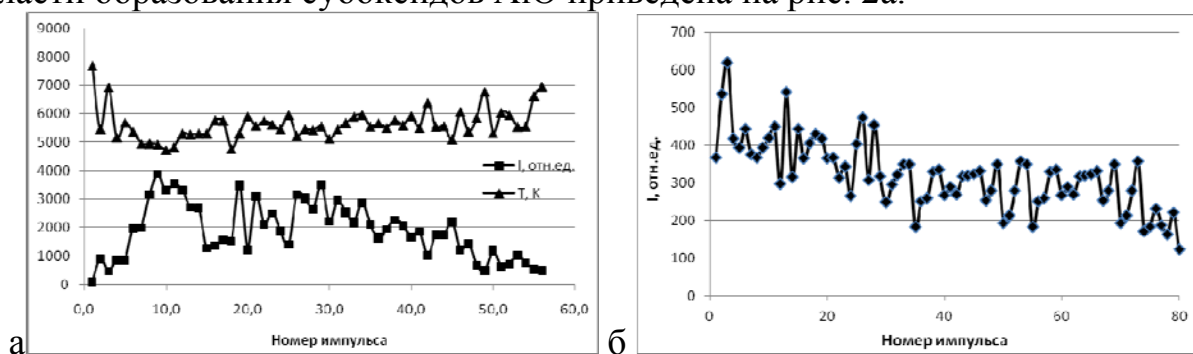


Рис. 2 – а – Зависимость интенсивности и температуры для AlO ; б – зависимости интенсивности линии $Fe\ I\ (438,2\text{ нм})$ от номера импульса

Аналогичный процесс, как и для радикалов AlO , можно предположить и для образования оксидов железа. Как видно из графиков, приведенных на рис. 2 б, интенсивность линии железа с увеличением глубины канала (15–20 имп.) повышается, а затем стабилизируется. Совместное наличие атомов и ионов алюминия, железа и кислорода при турбулентном перемешивании и резкое падение температуры в этой области повышает вероятность образования оксидов. Здесь следует отметить, что температура плавления наночастиц оксидов алюминия и оксида железа радиусом 25 нм примерно равны 1000 К, в то время как для MgO она почти равна температуре плавления макрочастиц 2726 и 2825 К, соответственно [4].

Размер первичных наночастиц в порошке преимущественно составляет 30–45 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. Наличие небольшого количества наночастиц Al (размером 50–60 нм) в порошке позволяют значительно снизить температуру спекания и улучшить качество нанокерамики.

Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров и фракталов достаточно запутанна и порой противоречива. На ранней стадии коагуляции частиц, которая, как правило, протекает в газокинетическом режиме, большое внимание на структуру первичных кластеров оказывает ионизационное состояние среды. При этом экспериментальные данные показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с высокой температурой, когда высока плотность заряженных частиц.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложке занимает достаточно большое время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 150 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10\text{--}12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюмомагниевого шпинели легированной железом. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30-45 нм. Из приведенных результатов видно, что подбирая количество импульсов можно варьировать количеством оксидов алюминия, железа, магния в прекурсорах для разработки методов изготовления нанокерамик $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ для различных применений.

Литература

1. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.С. Шитов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. // Фотоника, Т. 67, № 7, (2017) 52-70.
2. В. В. Осипов, В. И. Соломонов, В. В. Платонов, Е. В. Тихонов, А. И. Медведев, А. В. Подкин, Синтез нанопорошков из $\text{Fe}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в лазерном факеле, Междунар. науч.-исслед. журн., выпуск 8 (74), (2018) 32–39.
3. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. // Письма в ЖТФ, Т. 36, вып. 17 (2010) 96–103.
4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. № 1. (2019) 38–42.

STUDIES OF THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF PRECURSOR NANOPOWDERS FOR THE PRODUCTION OF MgAl_2O_4 -TYPE NANOCERAMICS DOPED WITH Fe WHEN EXPOSED TO AMg₂ AND Mg95 ALLOYS BY DOUBLE LASER PULSES IN AN AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

A study of the formation of mixed nanoparticles of Al_2O_3 , iron oxides, Al, MgO under the influence of twin laser pulses with an energy of 53 mJ and between a pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target consisting of aluminum alloy plates AMg₂ (Fe–0.5%) and magnesium Mg95 glued together. placed in a closed rectangular glass cuvette. The possibility of obtaining precursor nanopowders for the production of $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ type nanoceramics is shown. The size of nanoparticles in the powder is about 30-45 nm. The particles are weakly agglomerated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ
ОКСИДОВ МЕДИ ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ
НАПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЦИНКА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных цинком, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами гибридной мишени из состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку и качество пленки.

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа.

Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности оксиды меди CuO и Cu_2O (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ, соответственно) [1,2]. Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. Пленки оксидов меди зарекомендовали себя в качестве чувствительного слоя газовых сенсоров для датчиков аммиака NH_3 , оксида азота NO_2 и сероводорода H_2S [1,2]. Для последнего газа этот материал также используется в сочетании с оксидом олова [2]. Работа газочувствительных датчиков на оксидах металлов основана на изменении сопротивления образца под воздействием детектируемого газа, адсорбирующегося на поверхности полупроводника. Для существенного изменения сопротивления необходима развитая поверхность чувствительного слоя, т. е. высокая удельная площадь поверхности образца. Для процесса адсорбции детектируемых молекул важную роль играет состояние поверхности – количество и характер поверхностных адсорбционных центров.

Основным фактором влияющих на качество материала является довольно низкая проводимость материалов на основе оксидов меди. Для того

чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов или вакантных позиций, в зонную структуру вводят примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается.

Поверхностная проводимость делает оксид меди (II) идеальным материалом для полупроводникового резистивного датчика газа, поэтому он используется для детектирования различных соединений таких, как угарный газ, аммиак, глюкоза и т.д. Так как свойства датчика связаны с химической реакцией, удельная поверхность является ключевым фактором для достижения высокой чувствительности. В результате увеличения удельной поверхности чувствительность нанопорошка оксида меди значительно возрастает. Предполагается, что форма частиц оксида также влияет на чувствительность.

В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур p -CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д. таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный, ультразвуковой распылительный пиролиз и электроосаждения [3].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании серий высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 1 до 6 мкс медь и цинк распыляются, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu, Zn при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка при энергии импульсов 53 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (522,0 нм) и Fe (438,35 нм) от количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм.

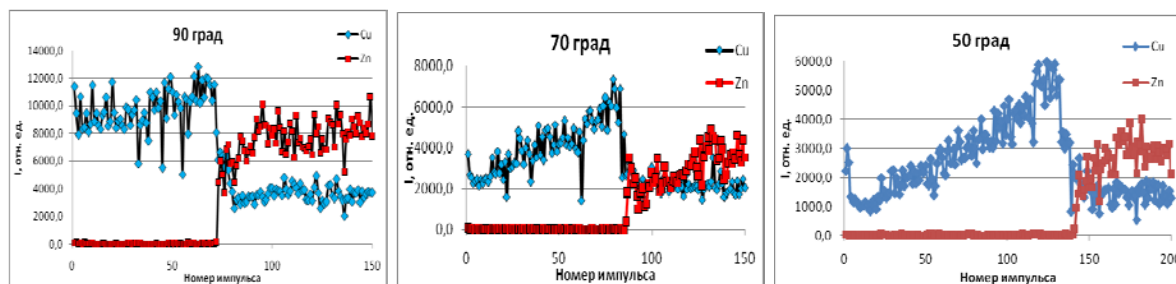


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu I (510,554 нм) и Zn I (481,053 нм) от количества импульсов и угла

При сравнении приведенных графиков видна четкая зависимость компонентного состава лазерного факела направляемого на подложку от угла падения лазерного луча. С увеличением угла падения большая доля излучения отражается от поверхности мишени. Количество импульсов необходимых для пробивки медной мишени увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 90 град. (перпендикулярно поверхности мишени). По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии меди возрастает практически в 6 раз, но это примерно в два раза ниже, чем при угле падения 90 градусов.

При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризация подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава меди М1 в факел начинают поступать ато-

мы и ионы цинка совместно с атомами меди, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластики из цинкового сплава Ц1.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов меди и цинка проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 70 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2а и 2б.

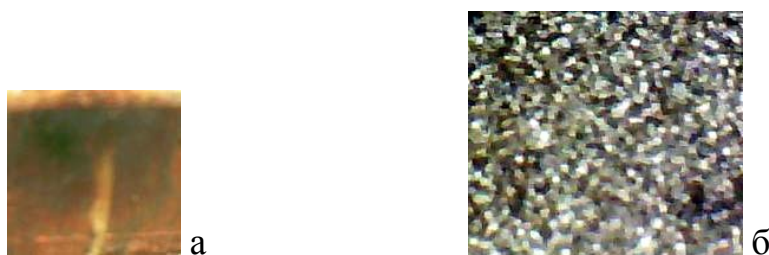


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди легированных железом: *а* – образец элемента; *б* –напыление на стекле, увеличение 375 раз

На рис. 2б черная пленка – оксид меди CuO. Средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. Островки CuO и ZnO состоят из кристаллитов размеров 20-30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к оксидам цинка.

Здесь следует отметить, что температура плавления наночастиц оксидов меди радиусом 25 нм примерно равны 1376 К, в то время как для оксидов цинка она почти равна температуре плавления макрочастиц 1824 и 2073 К, соответственно [4].

Предварительные проведенные эксперименты показали, что использование только 150 импульсов не обеспечивает хорошего качества пленки. Необходимо использовать порядка 3 напылений по 150 импульсов с небольшим перекрытием пятен на мишени. Начальное сопротивление пленки 2а более 200 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH₃.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздей-

ствии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из последовательно склеенных пластинок из меди и железа позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы из легированных цинком оксидов меди, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

Литература

1. А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург. – 1998. –199 с.
2. Л.Б. Матюшкин и др. Морфология, оптические и адсорбционные свойства слоев оксидов меди, осажденных из растворов комплексных соединений. //Физика и техника полупроводников, Т. 51, вып. 5 (2017) 615-619.
3. Л.А. Обвинцева. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), Т. LII, № 2 (2008) 113- 121.
4. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. № 1. (2019) 38-42;

STUDY OF THE PROCESSES OF DEPOSITION OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DOPED WITH ZINC DURING LASER DEPOSITION OF COPPER AND ZINC IN AN AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from zinc-doped copper oxides with sufficiently good mechanical and sensitive characteristics by the method of ablation of a hybrid target consisting of sequentially glued copper and zinc plates on a substrate of foiled fiberglass in an air atmosphere by double laser pulses have been studied. Studies of the influence of the number of pulses and the angle of radiation exposure on the target on the processes with the purposeful formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film have been carried out.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ В МЕТЕОРИТЕ БРАГИН
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
МНОГОКАНАЛЬНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Зажогин А.П.¹, Орехова Н.А.², Пухтеев А.О.², Харитончик Р.А.²

¹Белорусский государственный университет, Минск

²Средняя школа № 54, Минск

Проведены исследования распределения железа, никеля и кобальта в переходной зоне от чисто каменной к железноникелевой частей железо-каменного метеорита Брагин методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии (ЛАЭМС). Показано, что наибольшее отличие в верхних слоях наблюдается для никеля, железо распределено более равномерно.

Метеориты были и, несмотря на интенсивное развитие космических исследований, остаются ключевым, а часто и единственным источником информации о протопланетной и ранней планетной истории Солнечной системы. Метеориты являются обломками распавшихся планет и астероидов, большая часть которых движется в обширном поясе между орбитами Марса и Юпитера. Возраст метеоритов составляет 4,5–4,6 млрд. лет и совпадает с возрастом Земли 4,56 млрд лет. Значительный интерес ученых к дифференцированным метеоритам обусловлен историей их происхождения [1, 2].

Вещество дифференцированных метеоритов подверглось термическому метаморфизму в родительских телах, в результате которого происходило плавление вещества метеоритов с последующей дифференциацией: расплав Fe-Ni-Co концентрировался в центре астероида или протопланеты, формируя металлическое ядро. Окружающая это ядро мантия из силикатных фаз могла быть свободной от сплава Fe-Ni-Co или содержать его остаточное количество. После медленного охлаждения в родительском теле происходила кристаллизация дифференцированного вещества. Железокаменные метеориты включают в себя две группы: мезосидериты и палласиты. Мезосидериты представляют собой смесь различного количества зерен сплава Fe-Ni-Co с силикатными фазами. Палласиты содержат ~65 вес. % силикатных фаз (преимущественно, оливина $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$), ~30 вес. % сплава Fe-Ni-Co и ~5 вес. % троилита FeS, хромита FeCr_2O_4 , низкокальциевого пироксена и шрейберзита $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ [3, 4]. Современная модель формирования палласитов описывает их образование как результат столкновения дифференцированного тела, состоящего из затвердевшего металлического ядра с расплавленным металлом на его поверхности и мантии из оливина, с другим космическим объектом. В результате такого столкнове-

ния может произойти разрушение этого тела. В этом случае наружный расплавленный слой металлического ядра смешивается с обломками мантии из оливина. После медленного остывания этой смеси образуются палласиты: сплав Fe-Ni-Co образует матрицу, которая связывает фрагменты каменной части [3, 4].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов данных по химическому составу переходной части от каменной к металлической частей метеорита Брагин.

Снимки образца железо-каменного метеорита Брагин и области без каменной части – лунки на поверхности образца приведены на рис. 1а и 1б, соответственно.

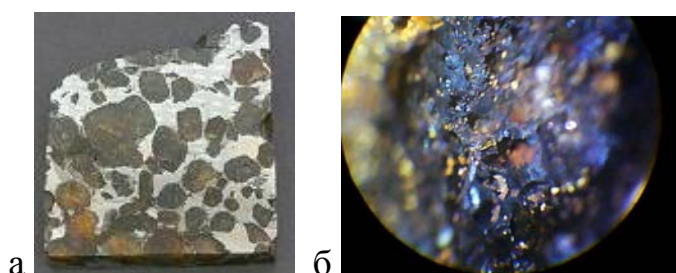


Рис 1. Снимки поверхности: а– осколок метеорита Брагин, б – лунка в области метеорита без каменной части

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами 10 мкс, энергия импульсов 37 мДж. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм, при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

В качестве объекта использовалась лунка на поверхности образца метеорита Брагин, свободная от каменной части. На рис. 2 а и 2 б представлены зависимость интенсивности линий Fe, Ni в спектрах 4 точек (правая – П, нижняя – Н, левая – Л, верхняя – В и чисто металлической части – Ч от номера импульса (послойный анализ). На рис. 2в отношение интенсивностей линий Fe и Ni полуколичественный анализ.

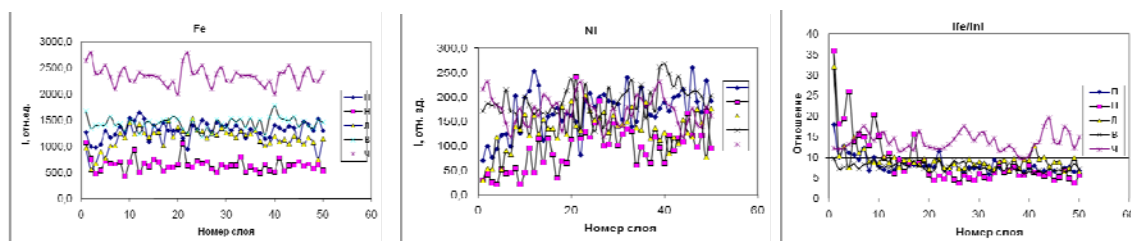


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий: а – Fe, б – Ni и в – отношение интенсивностей I_{Fe}/I_{Ni} от номера слоя

Как видно из полученных данных содержание Fe, Ni в исследованном части образца и чистометаллической части довольно сильно отличаются, особенно в верхних слоях

Валовый химический состав железо-каменных метеоритов может быть представлен следующим образом (мас. %): Fe 85,64–89,08, Ni 8,79–9,26. В чисто железных метеоритах количество никеля может быть значительно больше. Сплав Fe-Ni-Co в метеоритах представлен такими фазами, как α -Fe(Ni, Co), $\alpha 2$ -Fe(Ni, Co), γ -Fe(Ni, Co) и γ -FeNi. В переходных частях метеорита зерна сплава Fe-Ni-Co могут состоять как из одной фазы, так и из смеси разных фаз. Основные металлические фазы – это α -Fe(Ni, Co) (камасит) и γ -Fe(Ni, Co) (тэнит).

В работе [4] при исследовании в электропечах физических свойств трех образцов «железных» и одного железо-каменного метеоритов были изучены температурные зависимости кинематической вязкости, поверхностного натяжения и плотности. Было установлено, что вязкость расплава образца железо-каменного метеорита с оливиновыми включениями имеет в среднем полуторократное превышение вязкости расплавов других образцов во всем температурном диапазоне, однако при этом наблюдается существенно меньший перепад значений $\nu(t)$. Зависимость $\nu(t)$ образца метеорита с оливиновыми включениями имеет максимальную (по сравнению с другими расплавами) неравномерность как при нагреве, так и при охлаждении. Кроме того, имеется значительный гистерезис. Особенности зависимости $\nu(t)$ предположительно обусловлены, во-первых, существенной зашлакованностью, неоднородностью и негомогенностью материала образца (в том числе из-за включений оливина в металл); во-вторых, различием температур плавления собственно оливиновой и металлической фракций.

Относительно происхождения палласитов среди исследователей нет единого мнения [1]. Оливин в метеорите Брагин подвергался метасоматическому преобразованию. Для палласитов вообще, а для метеорита Брагин, в частности весьма характерна петельчато-порфировидная структура, образованная крупными (до 10 мм) кристаллами оливина окруженными металлической фазой, сложенной в основном никелистым железом (камаситом, тэнитом). Эта металлическая фаза образует петельчатый рисунок структуры метеорита и знаменует собой сильновосстановительную среду, отвечающую геохимическому буферу – самородное железо – вюстит. По-

этому в палласитах должна проявляться локальная окислительно-восстановительная зональность. В направлении от порфиризовидных кристаллов оливина к участкам петельчатой структуры происходит уменьшение окислительного потенциала и увеличение восстановительного потенциала среды, что является следствием разной проницаемости этих участков для глубинных восстановительных флюидов.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на металлические образцы, позволили определить распределения железа и никеля в переходной зоне от чисто каменной к железноникелевой частей метеорита Брагин методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (ЛАЭМС). Показано, что наибольшее отличие в верхних слоях наблюдается для никеля, железо распределено более равномерно.

Литература

1. Силаев В. И., Кокин А. В., Филиппов В. Н., и др. Железный метеорит Большой Долгучан: результаты минералого-геохимических исследований. / Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, № 7 (2016) 10-18.
2. Бахтин А.И., Ескин А.А., Сунгатуллин Р.Х. и др. / Учен. зап. Казан. унта. Сер. Естеств. науки. Т. 160, кн. 2. (2018) 324–338.
3. Weisberg M. K, McCoy T. J., Krot A. N. Systematics and evaluation of meteorite classification // Meteorites and the Early Solar System II. – University of Arizona Press, Arizona (2006) 19–52.
4. Grady, M. Pratesi G., Cecchi V. M. Atlas of meteorites / M. Grady,– Cambridge University Press. (2014) 373.
5. Цепелев В.С., Поводатор А.М., Гроховский В.И. и др. Исследование физических свойств расплавов «железных» метеоритов. / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.. Том 59. № 6. (2016) 392 – 396.

DEVELOPMENT OF METHODS FOR DETERMINING THE DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN THE TRANSITION ZONE IN THE BRAGIN METEORITE BY LASER ATOMIC EMISSION MULTICHANNEL SPECTROMETRY

Zazhogin A.P., Orehova N.A., Puhteev A.O., Haritonchik R.A.

Belarusian State University, Minsk

The distribution of iron, nickel and cobalt in the transition zone from the pure stone to the iron-nickel parts of the iron-stone meteorite Bragin was studied by laser atomic emission multichannel spectrometry (LAEMS). It is shown that the greatest difference in the upper layers is observed for nickel, iron is distributed more evenly.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РbTe С ПРИМЕСЯМИ ДЛЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ

*Хатукаев Х.М.¹, Жекамухов З.А.¹, Кармокова Р.Ю.¹, Калмыков Р.М.¹,
Хасанов А.И.², Кармоков А.М.¹, Молоканов О.А.¹*

¹Кабардино-Балкарский госуниверситет, Нальчик

²Чеченский государственный университет, Грозный

Для получение равномерно распределенного по объему концентрации примесей в расплаве разработана методика и устройство для акустического воздействия на расплав в процессе сплавления добавляемой примеси с РbTe при высоких температурах.

Ключевые слова: *теллурид свинца, медь, селенид цинка, акустические волны, расплав*

Наиболее перспективными для применения в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую в области температур от комнатной до 450 °С и регистрации инфракрасных излучений средних областей являются сплавы полупроводниковых соединений на основе РbTe. На практике применяют ряд примесей, которые добавляются в теллурид свинца, которые повышают термоэлектрические свойства материалов. В последние годы находят широкое применение внедрение наноразмерных частиц в основную матрицу которые способствуют изменению теплофизических свойств. Эти композиции образуют смешанные ионно-электронную проводимости, поэтому их применение позволяет выгодно управлять свойствами материала. Поэтому поиск новых композиции с наноразмерными включениями являются перспективным направлением.

В настоящей работе приводится анализ работ последних лет, посвященных физико-химическим процессам, протекающим при синтезе новых полупроводниковых сплавов теллурида свинца с добавками меди, сульфида меди и селенида цинка и их влияние на термоэлектрические свойства сплавов, а также методике приготовления сплавов полупроводниковых соединений.

Рассмотрим на примере диаграммы состояния системы Cu–Рb–Te фазовые изменения в сплавах различной концентрации и их влияние на теплофизические свойства сплава.

Диаграмма состояния системы Cu–Рb–Te представлены в [1, 2, 3, 4]. В работах [1, 2] представлена часть тройной диаграммы состояния, ограниченной областями Cu–Cu₂Te–РbTe–Рb. Изученная часть системы характеризуется наличием трех областей несмешиваемости в жидком состоянии. В таблице 1 приведены данные, которые описывают неинвариантные пре-

вращения в изученной части системы [2]. Сечение $\text{Cu}_2\text{Te-PbTe}$ является квазибинарным с эвтектическим характером взаимодействия. Авторы отмечают, что в равновесии с твердым раствором на основе меди в твердом состоянии могут находиться фазы Cu_2Te , PbTe и Pb .

Таблица 1. Нонвариантные равновесия в системе Cu-PbTe , ограниченной четырехугольником $\text{Cu-Cu}_2\text{Te-PbTe-PbPb}$ [2]

Критическая точка	Реакция	Температура, °C
P1, P2	$\text{ж}_1 + \text{Cu} \leftrightarrow \text{ж}_2 + \text{CuTe}$	792
P3, P4	$\text{ж}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Te} + \text{PbTe} + \text{ж}_4$	625
P5	$\text{ж}_5 + \text{Cu}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{PbTe}$	595
E	$\text{ж} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Pb} + \text{PbTe}$	325,5

На сегодняшний день фазовая диаграмма системы Cu-Pb-Te недостаточно изучена и продолжают ее уточнение. В работах [5, 6.] изучена часть фазовая диаграммы, т.е. квазибинарная диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{Te-PbTe}$. В монографии [3] представлены поверхность ликвидуса и координаты инвариантные равновесия в системе Cu-Pb-Te .

В [4.] получили наиболее достоверные данные по фазовому состоянию в системе Cu-Pb-Te . В работе на основе термодинамических расчетов и анализа литературных экспериментальных данных определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий в системе Cu-Pb-Te . Проведена триангуляция системы Cu-Pb-Te . Авторами выявлено, что в системе тройное соединение не образуется, и что она в твердофазном состоянии разделяется на 6 подсистемы с участием теллурида свинца: Cu-PbTe-Pb , $\text{Cu-Cu}_{2-x}\text{Te-PbTe}$, $\text{Cu}_{2-x}\text{Te-Cu}_5\text{Te}_3\text{-PbTe}$, $\text{Cu}_5\text{Te}_3\text{-Cu}_{3-x}\text{Te}_2\text{-PbTe}$, $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2\text{-CuTe-PbTe}$, CuTe-Te-PbTe . Определена проекция поверхности ликвидуса Cu-Pb-Te . На основании фазовых диаграмм граничных бинарных систем и ограниченного числа данных ДТА образцов тройной системы с использованием программы OriginLab получены уравнения для расчета и 3D-моделирования поверхностей кристаллизации PbTe , CuTe , Cu_{2-x}Te , $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$, Cu_5Te_3 и поверхности расщепления в системе Cu-Pb-Te . С ростом количества третьего компонента критическая температура расщепления уменьшается. Определенная в работе 3D-модель для системы Cu-Pb-Te сохраняет соответствующие аналитические функции и табличные данные в форме матриц.

Таким образом, как видно из приведенных выше анализа диаграммы состояния, что сплавы, получаемые в трехкомпонентной системе Cu-Pb-Te в равновесных условиях формируются кроме исходных компонентов пять фаз, которые отличаются по кристаллической структуре и теплофизическими свойствами. Поэтому для формирования структуры с заданными

теплофизическими и термоэлектрическими свойствами необходимо оптимизация состава сплава.

В работе [5] проводились исследования сплавов PbTe *n*-типа проводимости с целью повышения термоэлектрических характеристик по аналогу *p*-типа путем добавки добавками Cu₂Te от 1 до 6,5 моль %. Авторы получили высокое значение термоэлектрической добротности при температурах 300–873 К за счет подавления теплопроводности решетки и повышение подвижности носителей путем введение равномерно распределенных по объему наноразмерных включений Cu₂Te. В результате введение на межфазной границе вокруг этих частиц возникает деформация решетки, которая приводит к сильному снижению теплопроводности решетки, свободные атомы Cu замещая вакансии Pb увеличивают проводимость сплава.

В работе [7] вводятся трехвалентные атомы Sb, направленные на снижение растворимости Cu в PbTe для увеличения объемной плотности соединения и обеспечения вырожденной проводимости *n*-типа. Благодаря многомасштабным иерархическим микроструктурам путем совместного легирования Sb и Cu, теплопроводность решетки значительно снижается до 0,38 Вт/м×К. В результате авторы получили высокое значение термоэлектрической добротности $ZT \approx 1,32$ при легировании только $\approx 1,2$ % Cu₂Te. Авторы отмечают значительную низкорастворимого Cu₂Te в улучшении термоэлектрических свойств в PbTe *n*-типа.

В настоящей работе для продолжения работ подобных указанным выше работам разработана методика приготовления сплавов полупроводниковых соединений. Учитывая слабую растворимость Cu₂Te в PbTe, нами в процессе приготовления сплавов производится акустические воздействия на жидкий расплав. Причем, частоты и амплитуды акустических волн подбираются таким образом, чтобы в процессе обработки расплава не образовались кавитационные пузырьки. Это приводит к принудительному перемешиванию расплава и равномерному распределению компонентов по объему сплава. В наших исследованиях сплав готовили под высокотемпературным флюсом при температурах ~ 1100 °С и акустических воздействиях на расплав по 3 минуты при частотах 14 и 20 кГц.

На рисунке представлена рентгенограмма сплава PbTe приготовленного из металлов особой чистоты. В таблицах 2 и 3 представлены результаты рентгенофазового анализа сплавов PbTe + 5 % Cu и PbTe + 5 % ZnSe.

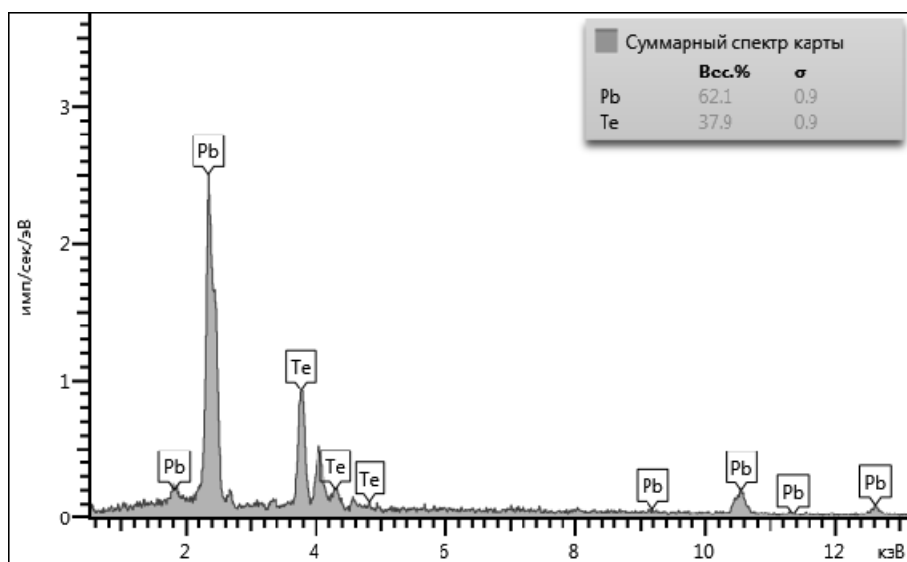


Рис. Рентгенограмма сплава PbTe

Таблица 2 Результаты рентгенофазового анализа сплава PbTe + 5 моль % Cu

Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Concentration Level
Altaite	Pb Te	Quality Unknown	66,59%	24,280	0,000	91,1%	Major
Copper	Cu	Quality Unknown	0,27%	11,950	0,000	0,8%	Trace
	Cu Te	Quality Unknown	1,45%	5,910	0,000	8,2%	Major

Added Reference	d x by	Scan WL	Wavelength	System	Space Group	a
	1,0000	Yes	1,54060 Å	Cubic	F m -3 m (225)	6,45400 Å
	1,0000	Yes	1,54060 Å	Cubic	F m -3 m (225)	3,61300 Å
	1,0000	Yes	1,54060 Å	Orthorhombic	P m m n (59)	3,15500 Å

Таблица 3 Результаты рентгенофазового анализа сплава PbTe + 5 моль % ZnSe

Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Concentration Level
Altaite	Pb Te	Quality Unknown	24,05%	24,280	0,000	74,0%	Major
	Se Zn	Quality Unknown	4,33%	12,480	0,000	26,0%	Major

Added Reference	d x by	Scan WL	Wavelength	System	Space Group	a	b	c
	1,0000	Yes	1,54060 Å	Cubic	F m -3 m (225)	6,45400 Å		
	1,0000	Yes	1,54060 Å	Cubic	F -4 3 m (216)	5,77300 Å		

Из рентгенограммы видно, состав сплава соответствует стехиометрическому, В таблице 2 представлены результаты рентгенофазового анализа сплава, полученного при добавлении чистой меди в PbTe. Полученный результат свидетельствует, что в сплав содержит матрица из PbTe, соединение меди с теллуром и чистая медь. Очевидно, содержание меди можно объяснить за низкой растворимостью меди в PbTe. В таблице также подтверждается, что PbTe и Cu имеют кубическую гранцентрированную структуру, а теллурид меди – примитивную ортогональную структуру. Аналогично, в таблице 3 представлены результаты рентгенофазового ана-

лиза сплава PbTe + 5 моль % ZnSe. Как видно, в сплаве содержатся только фазы исходных материалов, что свидетельствует о не смешиваемости этих полупроводниковых сплавов.

Таким образом, для получения высокодобротных термоэлектрических материалов для средних диапазона температур перспективными являются использование PbTe с добавками медьсодержащих полупроводниковых соединений. Они в сплаве формируют области с самоорганизованными наноразмерными включениями, уменьшающими теплопроводность, а также заполняя атомами меди вакансии в структуре свинца, увеличивают проводимость сплава. Для получения равномерно распределенного по объему концентрации примесей в расплаве разработана методика и устройство акустического воздействия на расплав в процессе сплавления добавляемой примеси с PbTe при высоких температурах.

Литература

1. Gravertapf H., Wallbaum H. Zur Kenntnis des Dreistoffsystems Kupfer – Blei–Tellur // – J. Z. Metallkunde, 1956, 47, N 6, 433—441.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник. Издательство «Наука», Москва, 1979, 248 с.
3. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev V.T. Trekhkomponentnye hallogenidy na osnove medi i serebra. Baku: BGU, 1993. 342 p.
4. N.Ya. Akhmedova, N.B. Babanly, A.N. Mamedov, Yu.A. Yusibov. Multi-3D modeling of the liquidus and immiscibility surfaces in the Cu–Pb–Te system // Azerbaijan chemical journal № 1 2019, p. 59-64.
5. Yu Xiao, Haijun Wu, Wei Li, Meijie Yin, Yanling Pei, Yang Zhang, Liangwei Fu, Yuexing Chen, Stephen J. Pennycook, Li Huang, Jiaqing He, Li-Dong Zhao / Remarkable Roles of Cu To Synergistically Optimize Phonon and Carrier Transport in n-Type PbTe-Cu₂Te // J. Am. Chem. Soc. 2017, p. 18732-18738. doi: 10.1021/jacs.7b11662. Epub 2017 Dec 14.
6. Grytsiv V.I., Vengel P.F. Phase diagramme Cu₂Te– PbTe // Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. [Inorgan. materials]. 1984. V. 20. P. 197.
7. Hangtian Liu, Zhiyu Chen, Jing Tang, Yan Zhong, Xuming Guo, Fujie Zhang, and Ran Ang / High Quality Factor Enabled by Multiscale Phonon Scattering for Enhancing Thermoelectrics in Low-Solubility n-Type PbTe–Cu₂Te Alloys. // Appl. Mater. Interfaces. 2020, 12, 47, 52952–52958. <https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021%2Facsami.0c16431&href=/doi/10.1021%2Facsami.0c16431ACS>

METHOD FOR PREPARING ALLOYS OF
SEMICONDUCTOR COMPOUNDS BASED ON PbTe WITH
IMPURITIES FOR THERMOELECTRIC GENERATORS

*Khatukaev Kh.M.¹, Zhekamukhov Z.A.¹, Karmokova R.Yu.¹,
Kalmykov R.M.¹, Khasanov A.I.², Karmokov A.M.¹, Molokanov O.A.¹*

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

²Chechen State University, Grozny

To obtain a uniformly distributed concentration of impurities in the melt, a method and device have been developed for acoustic impact on the melt during the fusion of the added impurity with PbTe at high temperatures.

Key words: lead telluride, copper, zinc selenide, acoustic waves, melt

СЕКЦИЯ 4
ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

АРСЕНИД ГАЛЛИЕВЫЕ МДП-ТРАНЗИСТОРЫ С ЗАТВОРОМ ИЗ ДВОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SiO_2 И Al_2O_3 Черкесова Н.В.¹, Мустафаев Г.А.¹, Мустафаев А.Г.²¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик²Дагестанский государственный университет народного хозяйства, Махачкала

Исследованы МДП-транзисторы на арсениде галлия с инверсионным каналом, в конструкции которого имеются плавные переходы для контактов истока и стока, а для изоляции затвора используются двойные диэлектрические пленки SiO_2 и Al_2O_3 . Показано, что пороговым напряжением МДП-транзисторов можно управлять путем изменения соотношения толщин SiO_2 и Al_2O_3 , а в процессе изготовления структур происходит тепловая конверсия кристалла арсенида галлия.

В работе предлагается метод изготовления МДП-транзисторов на арсениде галлия с инверсионным каналом, в конструкции которого имеются плавные переходы для контактов истока и стока, а для изоляции затвора используются двойные диэлектрические пленки SiO_2 и Al_2O_3 .

Для изготовления МДП-транзисторов использовались пластины арсенида галлия *p*-типа, с ориентацией (111), легированные цинком до концентрации $N_a=(7\div 9)\times 10^{16}\text{ см}^{-3}$. После травления пластины в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1:1$, в вакууме наносился сплав Ag-Sn в весовом соотношении 3:1 до общей толщины пленки 200 нм. Области истока и стока создавались фотолитографией и поверх этих областей наносилась пленка Al_2O_3 толщиной 150 нм разложением изопропоксида алюминия в атмосфере аргона при температуре подложки 300 °С со скоростью 0,5 нм/с. Затем пластины подвергались термообработке в атмосфере водорода при 700 °С в течение 5 мин, с одновременным вплавлением контактов истока и стока. Поверхность пластины арсенида галлия и области переходов были закрыты пленкой Al_2O_3 , для исключения реакций на поверхности, разложения арсенида галлия и предохранения вплавленных областей от повреждения. После этого термическим разложением тетраэтоксисилана наносилась пленка SiO_2 толщиной 200 нм при температуре подложки 680 °С, проводилась фотолитография по диэлектрикам и в вакууме наносилась пленка алюминия толщиной 400 нм с последующим отжигом при 400 °С в течение 10 мин. Фотолитографией по алюминию создавался рисунок.

Ток утечки стока в закрытом состоянии зависит от тока обратно смещенного перехода стока и при $V_D=2$ В составляет менее 1 мкА, что указывает на хорошее качество *p-n*-перехода после вплавления Ag-Sn контакта. Зависимость порогового напряжения V_{TH} транзистора от толщины пленки Al_2O_3 показана на рис. 1 при толщинах пленки SiO_2 100 и 200 нм.

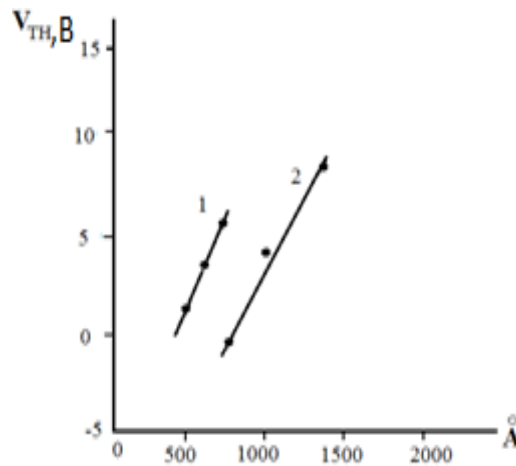


Рис. 1. Зависимость порогового напряжения транзистора V_{TH} от толщины слоя Al_2O_3 : 1 – SiO_2 толщиной 100 нм, 2 – SiO_2 толщиной 200 нм

Для МДП – структур пороговое напряжения V_{TH} можно определить, как [1]

$$V_{TH} = V_{FB} + \frac{1}{C_1} \sqrt{(2q) \cdot \epsilon_S \cdot N_B | -2 | \cdot \varphi_F + V_{BS}}, \quad (1)$$

где V_{FB} – напряжение плоских зон, зависящее от заряда в окисле, поверхностных состояний и разницы работ выхода металла и полупроводника; C_1 – удельная емкость диэлектрика; q – заряд электрона; ϵ_S – диэлектрическая проницаемость полупроводника; N_B – плотность зарядов в основном материале; φ_F – уровень Ферми; V_{BS} – смещение подложка-исток.

Как известно [2], пороговым напряжением кремниевых МДП- транзисторов управляют путем изменения соотношения толщин SiO_2 и Al_2O_3 , приводящего к изменению V_{FB} в уравнении (1). В случае арсенида галлия свойства поверхности раздела и величина V_{FB} зависят от свойств переходного слоя между арсенидом галлия и диэлектриком. В этом слое присутствует собственный окисел арсенида галлия и содержатся ловушки, возникшие от дефектов в аморфной структуре [3]. Из рис.1 видно, что при постоянной толщине SiO_2 . V_{TH} увеличивается с толщиной Al_2O_3 .

Эффективная поверхностная подвижность выражается как

$$\mu_{eff} = \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_1} \frac{I_D}{(V_G - V_{TH}) \cdot V_D}, \quad (2)$$

где $V_G - V_{TH}$ – эффективное напряжение затвора.

Влияние поверхностного поля на подвижность при малых V_D вычисляется по крутизне g_m как

$$\mu_{eff} = \frac{L}{W} \cdot \frac{1}{C_1} \frac{g_m}{V_D} \quad (3)$$

Рис. 2 показывает изменение вычисленной из характеристик стока μ_{eff} в зависимости от $V_G - V_{TH}$ для диффузионного перехода (сформированного диффузией олова при 900°C в течение трех часов) и сплавного перехода на основе Ag-Sn. Величина μ_{eff} имеет максимальное значение $2240 \text{ см}^2/(\text{В с})$ при $V_G - V_{TH} = 8 \text{ В}$.

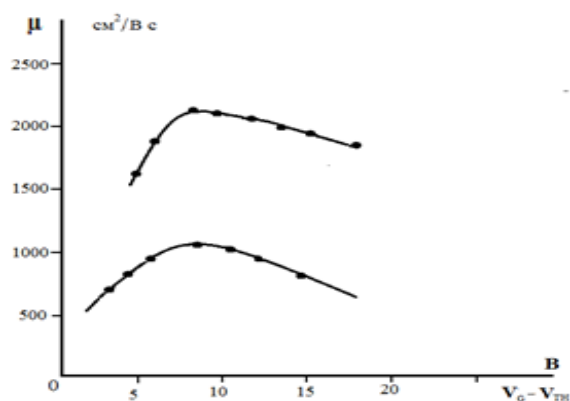


Рис.2. Изменение подвижности μ_{eff} в зависимости от $V_G - V_{TH}$ для диффузионного перехода, нижняя $V_{TH} = 0,1 \text{ В}$ и сплавного перехода на основе Ag-Sn (верхняя) $V_{TH} = 9 \text{ В}$

Из сравнения кривых можно заключить, что причиной отличия характеристик является увеличение поверхностных дефектов при диффузии олова [4], происходящей при большей температуре, чем сплавление Ag-Sn. Зависимость I_D от V_D при отсечке показана на рис. 3.

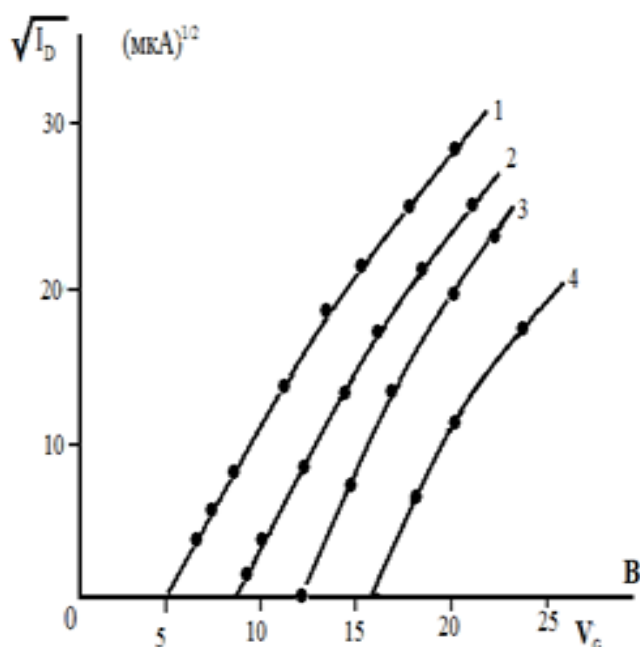


Рис. 3. Зависимость I_D от V_D при отсечке:
1 – $V_g = 0 \text{ В}$, 2 – $V_g = -2 \text{ В}$, 3 – $V_g = -4 \text{ В}$, 4 – $V_g = -6 \text{ В}$

Концентрация зарядов в основном материале, вычисленная по (1), равнялась $5,85 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и почти равна концентрации акцепторов в пла-

стине. Это показывает, что в процессе изготовления происходит тепловая конверсия кристалла арсенида галлия.

Литература

1. Мустафаев, Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы: учебное пособие / Г. А. Мустафаев, Н. В. Черкесова. - Нальчик: КБГУ, 2016. - 89 с.
2. Мустафаев, Г.А. Распределение заряда в системе Al_2O_3 - SiO_2 при воздействии ионизирующих излучений / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2021. - № 13. - С. 329-337.
3. Тешев, Р.Ш. Эпитаксиальные слои GaAs из металлоорганических соединений / Тешев Р.Ш., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Полупроводниковые материалы в современной микро- и нанoeлектронике. - Махачкала, 2020. - С. 128-131.
4. Мустафаев, Г.А. Влияние диффузии примеси на характеристики МОП-ПТ / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова // Материалы VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» - Нальчик, 2014. - С. 428-429.
5. Влияние технологических факторов на дефектность структур кремний на сапфире / Г.А. Мустафаев, А. Г. Мустафаев, Н. В. Черкесова, В.А. Панченко // Электроника и электротехника. - 2017. - № 1. - С. 7-15.

GALLIUM ARSENIDE TIR-GATE TRANSISTORS MADE OF DOUBLE DIELECTRIC FILMS SiO_2 AND Al_2O_3

Cherkesova N.V.¹, Mustafaev G.D.¹, Mustafaev A.G.²

¹Kabardino-Balkarian State University, Нальчик

²Dagestan State University of National Economy, Makhachkala

Studies have been conducted on gallium arsenide MDP transistors that feature an inversion channel, with seamless source and drain contacts, and double insulation layers of SiO_2 and Al_2O_3 to insulate the gate. It has been shown that the threshold voltage of TIR transistors can be adjusted by altering the ratio of the thicknesses of SiO_2 and Al_2O_3 , and during the construction of structures, thermal transformation of a gallium arsenide crystal occurs.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЙ КВАНТОВЫХ
ТОЧЕК В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

Хиневиц А.С., Степанов А.А., Смирнов А.Г.

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск

В данной работе рассматриваются оптимизация состояний квантовых точек с помощью алгоритмов машинного обучения. Целью данной работы является разработка методологии для автоматической регулировки электростатических параметров управления квантовыми точками.

Ключевые слова: *Квантовые точки; машинное обучение; Автоматизация процессов.*

Состояние квантовых точек определяется напряжениями, приложенными к затвору, которые ограничивают число электронов на островке. В работе использовался обучающий набор данных для 1000 различных реализаций точек. Выборка представляет собой состояние тока и заряда в зависимости от характеристики для отдельной точки.

Особенность метода заключается в применении алгоритмов машинного обучения для распознавания и регулировки состояний точек. В результате выполнения работы была создана методика регулировки параметров, применяющая два типа нейронных сетей: сверточная сеть – производительность от 70 до 91 %, продолжительность обучения алгоритма – менее 30 минут, глубокая сеть – точность выполнения от 45 до 65 %, продолжительность обучения алгоритма – не более 20 минут.

Главным показателем является точность прогнозирования состояний и точность настройки квантовых точек.

Область применения результатов включает, в частности, методы создания квантовых компьютеров на основе массивов квантовых точек.

APPLICATION OF MACHINE LEARNING METHODS TO PREDICT THE
STATES OF QUANTUM DOTS IN SEMICONDUCTOR STRUCTURES

Khinevich A.S., Stepanov A.A., Smirnov A.G.

This paper discusses the optimization of quantum dot states using machine learning algorithms. The purpose of this work is to develop a methodology for automatic adjustment of electrostatic parameters for controlling quantum dots.

Keywords: *Quantum dots; Machine learning; Process automation.*

ВЛИЯНИЕ ОБЕЗГАЖИВАНИЯ В ВАКУУМЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ PbS

Мирошников Б.Н.

Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва

Представлены результаты комплексного воздействия (откачка в вакууме и нагрев) на фоточувствительные элементы (ФЧЭ) из сульфида свинца PbS. Показано влияние времени выдержки ФЧЭ и влияние нагрева в вакууме на их параметры, что связано с уменьшением концентрации ловушек захвата для электронов, определяемых кислородосодержащими летучими соединениями (КСЛС).

Технология изготовления фотоприемников (ФП) ИК-диапазона, широко применяемых в электронике (оптико-электронные системы обнаружения и сопровождения, телеметрия, автоматика, датчики контроля и обнаружения газов в воздушной среде, пожарной сигнализации и пр.) содержит много нюансов, поэтому их технология – это скорее искусство.

Фоточувствительные слои на основе сульфида свинца PbS ($E_g = 0.4$ эВ при 300 К) толщиной около 1 мкм применяются в ФП.

Температурные зависимости сопротивлений ФЧЭ были исследованы ранее в работах [1–3]. В данной работе было проведено измерение параметров ФЧЭ, изготовленных по технологии, разработанной в АО «МЗ «Сапфир», при их выдержке в вакууме.

В связи с тем, что согласно ТУ разные ФР применяются с различным напряжением смещения $U_{ФР}$, использовалось удельное (приведенное) значение вольтовой чувствительности на частоте ω и длине волны λ , рассчитываемое по формуле:

$$S_{\omega}^*(\lambda) = \frac{U_C \cdot A_{эфф}}{\Phi \cdot U_{ФР} \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} = \frac{S^*}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \left[\frac{см^2}{Вт} \right].$$

где U_C – значение напряжения сигнала, $A_{эфф}$ – эффективная чувствительная площадь ФЧЭ, Φ – поток излучения, τ – время релаксации фотопроводимости (время жизни основных носителей – дырок) определяют, исходя из температур источника излучения – абсолютно черного тела (АЧТ) с температурой 300 °С на стандартной установке К54.410. По значениям сигнала на двух частотах рассчитывалось значение τ . Чувствительность ФР прямо пропорциональна значению τ , согласно [4]:

$$S^* = C_s \frac{\tau \cdot \eta}{p \cdot d \cdot (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}, \quad (1)$$

где под C_s понимаются различные эффекты, связанные с модуляцией барьеров поликристаллической структуры ФЧЭ и сам поток излучения, η – квантовая эффективность излучения, близкая к единице; p – концентрация основных носителей (дырок) в объеме фоточувствительного слоя, которые могут принимать участие в токопереносе. На низких частотах чувствительность можно представить следующей зависимостью: $S_{U_0} = C \cdot \tau / p$, при этом необходимо учитывать, что само время жизни зависит от концентрации носителей.

Многие явления, происходящие с параметрами ФР из сульфида свинца, объясняются наличием кислородосодержащими примесями (КСП) – соединения PbO , $PbSO_3$ или $PbSO_4$ и другие, введенными авторами [5]. Наряду с химически связанным кислородом (КСП) возможно наличие физически адсорбированного кислорода КСЛС – [6]), концентрацию которых нельзя определить прямыми исследованиями.

В работе [7] было предложено модифицировать известное выражение Р. Петрица (1) в виде:

$$S^* = C_s \frac{\tau}{(p + \Delta p_1 + \Delta p_2) \cdot d}, \quad (2)$$

где p – концентрация основных носителей (дырок) в объеме кристаллитов фоточувствительной пленки; Δp_1 – концентрация дырок, образовавшихся с помощью электронов, «залипших» на поверхностных состояниях кристаллитов за счет воздействия радикалов кислорода, создаваемого КСП и, наконец, Δp_2 – концентрация дырок, образовавшаяся КСЛС. В работе [7] были высказаны следующие положения о связи времени жизни дырок – их концентрации и чувствительностью ФЧЭ: если концентрация ловушек захвата мала (в материале, близком к монокристаллическому), рекомбинационные процессы должны соответствовать явлениям, характерным для монокристаллов, т.е. согласно [8, 9] при $p = n_i \geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, определяется зависимостью $p^2 \cdot \tau = (2 \div 3) \cdot 10^{27}$. В этом случае $\tau \sim 1/p^2$ (до 10 мкс) и $S^* \sim \tau^{3/2}$. У таких ФЧЭ S^* невелика: не более 20 ÷ 30 % от наблюдаемых у серийных ФР, а темновые сопротивления превышали 2 МОм.

При переходе к поликристаллической структуре концентрация носителей заряда увеличивается на значение Δp_1 – концентрацию свободных дырок, не успевших рекомбинировать с электронами, захваченными на уровни прилипания, образовавшимися за счет введения в раствор оксидантов [10, 11] при химическом осаждении слоев или при дополнительном высокотемпературном нагреве (очувствлении) физически напыленных слоев, при этом растет τ .

При малых значениях концентрации Δp_1 $S^* \propto \tau^{1/2}$ (при τ до 30 ÷ 70 мкс). Предполагается, что при $\tau \sim 50$ мкс $p \approx \Delta p_1$. Выше 250 мкс чувствительность перестает зависеть от времени жизни.

При малой концентрации КСП (Δp_1) концентрация Δp_2 увеличивает чувствительность ФЧЭ по тем же законам, что и Δp_1 , поскольку чувствительность на низких частотах пропорциональна отношению времени жизни носителей к концентрации ($S^* \propto \tau/\Delta p_2$). Именно концентрацию этого типа можно относительно легко регулировать путем нагрева, откачки и заполнения объема приборов инертными газами.

Для выявления связи времени жизни носителей с наличием КСЛС было проведено следующее исследование: решалась обратная задача – понижение концентрации КСЛС под воздействием невысокого вакуума ($p < 10^{-3}$ тор) при комнатной температуре и нагревом ФЧЭ в вакууме. Изменялись параметры трех групп ФЧЭ по 5 штук в каждой группе: с первоначальным средним значением времени релаксации ($\bar{\tau}$) 440 мкс (I), 100 мкс (II) и 50 мкс (III). Соответственно для этих трех групп начальные значения приведенной чувствительности \bar{S}^* составляли 20, 15 и 110 $\text{см}^2/\text{Вт}$.

Периодически элементы вынимались из установки, их сигнал измерялся, рассчитывались значения S^* и τ . Динамика изменения параметров в каждой группе представлена на рисунке, а-в.

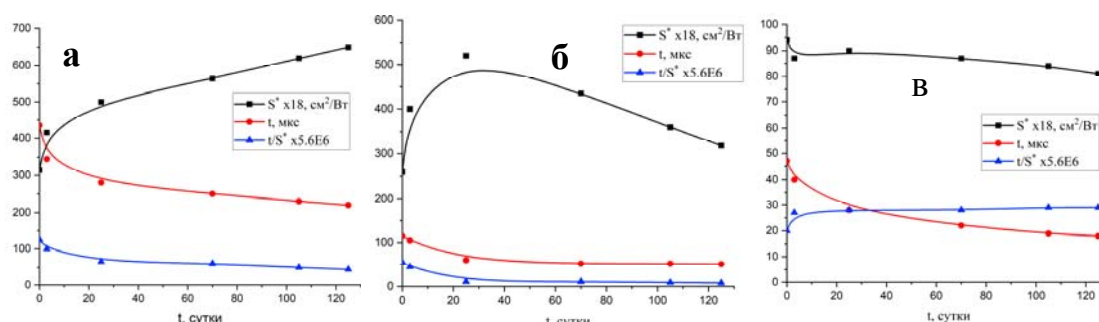


Рисунок – Средние значения параметров трех групп ФЧЭ с различными постоянными времени релаксации (τ) во время их выдержки в вакууме

За время длительной выдержки произошли следующие изменения:

- в группе 1 (рис. а) времени релаксации τ падает до 210–250 мкс (при $\bar{\tau}=240$ мкс), при этом среднее значение приведенной чувствительности (\bar{S}^*) непрерывно росло;
- в группе 2 (рис. б) $\bar{\tau}$ снизилось до 60 мкс за первые 25 суток хранения в вакууме, после чего стабилизировалось. Значения S^* вначале увеличились до 25–28 (при $\bar{S}^*=26$) за 25 дней хранения, затем начали линейно уменьшаться (за 125 дней их значения практически пришло к первоначальному значению);
- в группе 3 (рис. в) τ уменьшились до 20–40 мкс (при $\bar{\tau}=24$ мкс) за первые 25 суток хранения, после чего оставались постоянными. \bar{S}^* также вначале уменьшилась (за первые 8 дней хранения), затем увеличилась (к моменту стабилизации τ) и в дальнейшем не изменялась.

Если ФЧЭ вынуть из контейнера и поместить в термостат при 300 К, то через 3–5 суток их параметры возвратятся к исходным. Если же полость корпуса после откачки заполнить неоном или аргоном, то вероятность сохранения отношения $S^*/(R_T \cdot \tau)$ возрастет, что вероятно связано с вытеснением инертным газом КСЛС.

При интенсивном прогреве в вакууме изменения – для элементов с максимальным значением (группа 1) образуют диапазон от 600 до (4÷6) мкс при средних значениях, представленных в таблице.

Таблица – Сравнение параметров ФЧЭ группы 1

Давление при Термообработке, торр	До термообработки			Через 2 часа			Через 10–30 суток		
	$\overline{R_T^*}$, МОм/В	$\overline{S^*}$, см ² /Вт	$\overline{\tau}$, мкс	$\overline{R_T^*}$, МОм/В	$\overline{S^*}$, см ² /Вт	$\overline{\tau}$, мкс	$\overline{R_T^*}$, МОм/В	$\overline{S^*}$, см ² /Вт	$\overline{\tau}$, мкс
$3 \cdot 10^{-2}$	0,20	29	270	1,3	40	65	0,44	34	120

Термообработка приводит к одновременному уменьшению времени релаксации и концентрации дырок. Наиболее результативными были нагревы в вакууме до 420–450 К. В результате такого нагрева в вакууме у них τ снижалось в среднем в 2–2,5 раза при незначительном изменении S^* (до 20 %), R_T возрастало, при этом соотношение τ/S^* не изменялось.

Отметим, что у ФЧЭ с приклеенными клеем УК световодами (линзами) с $\tau \sim 100$ мкс изменения S^* и τ при длительном хранении в вакууме ($p < 10^{-4}$ мм рт. ст.) вообще не отмечалось.

Обсуждение результатов

Можно предположить, что при длительной выдержке при комнатной температуре как в неооне, так и в вакууме при $p \leq 10^{-5}$ мм рт. ст. ФЧЭ теряют значительную часть адсорбированных молекул КСЛС, что сопровождается освобождением электронов с ловушек, активной рекомбинацией с основными носителями – дырками, падением τ и ростом R_T . Существенное возрастание S^* (рис. а) при резком росте R_T приводит к сложности со схемотехническим согласованием оптико-электронной системы.

Термообработка приводит к одновременному уменьшению S^* и концентрации дырок (естественно, за счет снижения компоненты Δp_2).

Таким образом, в результате проведенных исследований показана взаимосвязь между параметрами приборов и феноменологическими параметрами твердого тела, выявлены методы повышения рабочей частоты фоторезисторов при сохранении основных параметров и их стабилизации.

Литература

1. L.N. Maskaeva, A.D. Kutyavina, A.V. Pozdin, B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, V.F. Markov. Annealing effect on temperature stability and me-

- chanical stress at the “ $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ film – substrate” interface// *Chimica Techno Acta*. 2020. V. 7, N. 4. P. 250–258.
2. S.B. Gardi, A. Singh, M. Yousuf. Structural stability of PbS films as function of temperature. // *Thin Solid Films*. 2003. V. 431:506–510.
 3. Т.Н. Johnson. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe // *J. Proc. SPIE*. 1984. V. 443. P. 60-94.
 4. R.L. Petritz. Theory of photoconductivity in semiconductor films // *J. Phys. Rev.* 1956. V. 104. №6. P. 1508-1516.
 5. В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца // *Прикладная физика*. 1999. № 2. С. 52-56.
 6. Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Варлашов И.Б., Роров И.А. Разработка методов регулирования фотоэлектрическими параметрами нанокристаллических фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронных систем // *Труды VIII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике»*, 30.05-4.06. 2016. С. 326-330.
 7. Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, А.И. Попов. Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе PbS // *ФТП*. 2018. Т. 52. Вып. 2. С. 243-247.
 8. T.S. Moss Photoelectromagnetic and photoconductive effect in lead sulphide single crystals // *Proc. Phys. Soc.* 1953. V. B66. N 12. P. 993-1002.
 9. Н.С. Барышев, И.С. Аверьянов. Фотоэлектрические свойства искусственных монокристаллов PbS // *ФТТ*. 1962. Т. 4. В. 6. С. 1525-1528.
 10. В.Г. Буткевич, И.А. Дрозд, О.Р. Ниязова, А.М. Сусова. О роли поверхностного окисла в фоточувствительности поликристаллических пленок сульфида свинца // *ФТП*. 1976. Т. 10. Вып. 8. С. 1528-1531.
 11. В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца // *Прикладная физика*. 1999. №2. С. 52-56.

EFFECT OF VACUUM DECONTAMINATION ON THE CHARACTERISTICS OF PHOTSENSITIVE PBS ELEMENTS

Miroshnikov B.N.

National Research University of MEI, Moscow

The results of a complex effect (vacuum pumping and heating) on photo-sensitive elements (PCE) made of lead sulfide (PbS) are presented. The effect of the holding time of the PCE and the effect of heating in vacuum on their parameters is shown, which is associated with a decrease in the concentration of electron capture traps determined by oxygen-containing volatile compounds (OCVC).

ЭЛЕМЕНТЫ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Ванеева Д.Д., Мустафаев М.Г.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Характеристики сегнетоэлектрических материалов сильно зависят от их состава, а также претерпевают существенные изменения при изменениях температуры и величины электрического поля, приложенного к кристаллам. Создание универсальной памяти, обладающей энергонезависимостью, малым временем доступа и произвольной адресацией – ферроэлектрическая память. Обработка информации осуществляется переключением поляризации сегнетоэлектрических доменов внешним электрическим полем. Ферроэлектрическая память имеет высокую скорость обработки и низкое энергопотребление.

Соединения со структурой перовскита отличаются большим разнообразием физических свойств и широкими возможностями вариации различных характеристик путем изменения состава, степени композиционного упорядочения и структурного совершенства соединений. Интерес к таким материалам обусловлен практическим значением их применения в электронике и пьезотехнике. Характеристики сегнетоэлектрических материалов сильно зависят от их состава, а также претерпевают существенные изменения при изменениях температуры и величины электрического поля, приложенного к кристаллам. Перовскитоподобные соединения, могут быть применимы для решения многих практических и прикладных задач, благодаря наличию у них многочисленных физических свойств [1-3].

Большинство перовскитов близки к идеальной кубической структуре, однако часто они слегка искажены, в результате чего имеют более низкую симметрию элементарной ячейки (ромбическую или тетрагональную). Как правило, искаженные структуры проявляют интересные физические свойства (пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические и др.)

К перовскитоподобным соединениям относятся альпасолиты $A_2BV'X_6$ (упорядоченные перовскиты), где имеются чередующиеся во всех трех измерениях октаэдры VX_6 и $V'X_6$, а также в криолиты A_3VX_3 , где катион А занимает две позиции с координационными числами $Z = 12$ и $Z' = 6$, и каркас построен из октаэдров $A'X_6$ и VX_6 .

Слоистые перовскитоподобные соединения изображают как последовательность слоев, отличающихся по структуре. Наиболее характерны для основных представителей слоистых перовскитоподобных соединений – фрагменты структуры NaCl и фторида висмута BiF_3 . Перовскитоподобные соединения благодаря искажениям структуры обладают рядом фи-

зических свойств, применимых для решения многих практических задач. Особое значение имеют сегнетоэлектрические свойства.

Искажение структуры перовскита обусловлено в большинстве случаев действием нескольких моментов, которые определяются балансом между короткодействующим отталкиванием и дополнительными взаимодействиями на уровне химических связей, которые стабилизируют искажения, необходимые для сегнетоэлектрической фазы, размерные эффекты – степень искажения структуры, отклонение от идеального состава – степень окисления ионов Fe может меняться в зависимости от температуры и окислительно-восстановительного потенциала среды, в результате содержание кислорода варьируется от 2,5 до 3, геометрически обусловленные сегнетоэлектрики – повороты кислородных октаэдров, которые приводят к появлению сегнетоэлектрического состояния.

Изменяя состав соединений, можно варьировать характеристики, в том числе, температуру фазового перехода из полярной фазы в неполярную.

В современной электронике применяется несколько видов полупроводниковой памяти. Решение проблемы – создание универсальной памяти, обладающей энергонезависимостью, малым временем доступа и произвольной адресацией – ферроэлектрическая память. Запись/чтение информации осуществляется за счет переключения поляризации сегнетоэлектрических доменов внешним электрическим полем. Ферроэлектрическая память имеет высокую скорость записи/чтения и низкое энергопотребление.

Структурные исследования позволяют установить механизм фазовых переходов, а также выявление закономерностей в ряду: состав – строение – свойства. Разработка оптимальных методик синтеза материала с заданными свойствами является важной задачей. Металл-галогенные перовскиты обладают свойствами, которые делают их полезными для применения в солнечных элементах. Использование органических хиральных лиганд перспективны для увеличения максимальной эффективности преобразования энергии для галогенидных перовскитных солнечных элементов. Путем присоединения хирального фенилэтиламинового лиганда к нанопластинке ахирального перовскита бромида свинца образуется хиральный неорганико-органический перовскит.

Литература

1. Itoh K., Zeng L.Z., Nakamura E., Mishima N. Crystal structure of BaTiO₃ in the cubic phase // *Ferroelectrics*, 1985. – V. 63. – 1. – pp.29-37.
2. Yuzyuk Yu.I., Simon P., Gagarina E., Hennem L., Thiaudière D., Torgashev V.I., Raevskaya S.I., Raevskii I.P., Reznitchenko L.A., Sauvajol J.L. Modulated phases in NaNbO₃: Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations // *Journal of Physics Condensed Matter*, 2005. – V.17. – 33. – pp.4977-4990.

3. Jones G.O., Thomas P.A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // Acta Crystallogr. B-Struct. Sci., 2002. – V.58. – pp.168-178.

CONVERSION ELEMENTS BASED ON
COMPOUNDS WITH PEROVSKITE STRUCTURE

Vaneeva D.D., Mustafaev M.G.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The characteristics of ferroelectric materials strongly depend on their composition, and also undergo significant changes with changes in temperature and the magnitude of the electric field applied to the crystals. Creation of a universal memory with non-volatility, short access time and arbitrary addressing – ferroelectric memory. Information processing is carried out by switching the polarization of ferroelectric domains by an external electric field. Ferroelectric memory has high processing speed and low power consumption.

НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический, Владикавказ

Интенсивные технологии на основе использования концентрированных потоков энергии позволяют значительно повысить скорость и качество обработки материалов при изготовлении изделий электронной техники в производственном процессе. Вакуумно-плазменные технологии с использованием низкотемпературной плазмы обеспечивают обработку и удаление органических резистов, травление, получение различных пленок и слоев. Интенсивные технологии обеспечивают локальность и селективность вложения энергии при огромных плотностях мощности, возможности управления энергией и размерами пучка.

Вакуумно-плазменные технологии относятся к наукоемким технологиям, позволяющим осуществлять обработку материалов и формировать структуры на наноразмерном уровне.

Плазменные методы применяются для получения пленок диоксида кремния, и травления неорганических металлов – кремния, нитрида кремния, диоксида кремния, алюминия и других. При этом осуществляется обработка материалов низкотемпературной плазмой, генерируемой дуговыми или высокочастотными плазматронами [1, 2]. При изготовлении изделий электронной техники в производственном процессе применяются технологические процессы с использованием низкотемпературной плазмы – это обработка и удаление органических резистов, плазменное травление, плазменное получение различных пленок и слоев.

Преимуществами плазменных технологий являются:

- увеличение разрешающей способности с уменьшением размеров элементов интегральных микросхем;
- обеспечение высокой селективности и анизотропии процессов;
- высокий уровень безопасности работы и чистоты производства;
- непрерывность контроля хода и окончания процесса;
- создание автоматизированных технологических циклов.

Вакуумно-плазменные технологии используются в различных отраслях науки и промышленности. Широко применяются плазменные технологии в машиностроении и приборостроении.

Лучевые технологии, основанные на использовании концентрированных потоков энергии (лазерные, электронные и электронно-лучевые, ионные и ионно-лучевые) являются интенсивными технологиями. Их применение позволяет получать совершенно новые эффекты и результаты, значительно повысить скорость и качество обработки.

Особенностями этих технологий являются локальность и селективность вложения энергии при огромных плотностях мощности, достигающих 10^8 – 10^{12} Вт/см², отсутствие механических контактов инструмента и изделия в процессе обработки, простота и широкие возможности управления энергией и размерами пучка, возможность автоматизации технологического процесса. Применение настоящих технологий позволяет изменять форму и размеры обрабатываемых изделий, их механические, физические, химические, электрические, оптические, магнитные и другие свойства, как в массе материала, так и на поверхности, в нанометровых слоях. На основе взаимодействия излучения и потоков ионов и электронов с веществом разработаны многие методы прецизионного анализа и контроля.

Лазерные, электронные и ионные процессы и технологии, применяются в электронике, приборостроении, машиностроении, металлургии и ряде других отраслей.

Электронно-лучевая обработка осуществляется потоком электронов высоких энергий (до 100 кэВ). Таким путем можно обрабатывать многие материалы. Обработка материалов электронным пучком основана на использовании кинетической энергии свободных электронов, разгоняемых высоким напряжением до скоростей в десятки и сотни километров в секунду. При соударении электронов с обрабатываемой поверхностью происходит их резкое торможение, и кинетическая энергия движения преобразуется в тепловую, что вызывает интенсивный локальный нагрев поверхности. Степень нагрева определяется скоростью движения электронов, их концентрацией, временем взаимодействия электронов с обрабатываемой поверхностью и физико-химическими свойствами нагреваемых материалов.

Электронному пучку присущи характерные особенности:

- малый диаметр. Для осуществления термических процессов изготовления интегральных микросхем электронные пучки можно фокусировать от долей микрометров до десятков миллиметров, при нетермических процессах – до 0,5 нм.

- высокая плотность концентрированной энергии. Высокая концентрация электронов в пучке малого диаметра дает возможность получать удельные мощности порядка 10^8 – 10^9 Вт/см²;

- большая скорость модуляции мощности. Подачей отрицательного напряжения на управляющий электрод можно изменять время воздействия пучка на обрабатываемое изделие в очень широком диапазоне: от долей микросекунд до непрерывного режима;

- высокая маневренность перемещения с помощью электрических и магнитных полей. Используя программное управление, пучок можно перемещать по подложке со скоростью выше 100 м/с, практически, по любому запрограммированному закону;

- чистота в процессе обработки благодаря использованию вакуума.

С помощью электронного пучка можно осуществлять термические и нетермические процессы при изготовлении интегральных микросхем: выращивание монокристаллов; электронно-лучевая полировка поверхности; очистка поверхности подложек; испарение однокомпонентных и многокомпонентных материалов; микрофрезерование; перекристаллизация; ускорение процессов диффузии; присоединение выводов; герметизация корпусов; бесконтактные методы контроля; электронно-лучевая литография.

Ионно-лучевая технология – способ обработки материалов энергетическими потоками ионов, в результате воздействия которых изменяется форма, физико-химические, механические, электрические и магнитные свойства обрабатываемых изделий.

Ионные пучки в электронике используют: размерную микрообработку с удалением материала; направленное изменение свойств материала легированием; анализ структуры и свойств материалов.

Диапазон энергий составляет от единиц кэВ до 1 МэВ, доза от 10^9 до 10^{18} ион/см². Размерная обработка поверхности производится пучками с низкой энергией в результате ионного распыления материала. Направленное изменение свойств материала достигается имплантацией примеси в заданной концентрации и распределением ее в объеме, создание «скрытых слоев», изоляции транзисторных областей в структуре интегральной схемы, изменение заряда в оксиде кремния в структуре SiO₂-Si и др.

Ионное легирование материалов применяется для модификации электрофизических, химических, оптических, механических и других свойств поверхностных слоев материалов. Метод ионного легирования основан на контролируемом внедрении в материал (твердое тело) ускоренных ионизированных атомов и молекул. Этот метод обладает преимуществами: возможность введения любой примеси в материал; локальность воздействия; отсутствие нагрева подложки; возможность строгого дозирования примесей; простота управления; высокая чистота вводимых примесей и др.

Тонкие и толстые пленки и покрытия с воспроизводимыми и заранее заданными свойствами можно получать в условиях высокого вакуума осаждением из сепарированных ионных пучков. Для микро- и оптоэлектроники, функциональной электроники возможность получения строго контролируемых по составу, беспримесных, однородных по структуре тонких пленок обнаруживает перспективы создания устройств с новыми эксплуатационными характеристиками [3–6]. В технологии создания устройств с высокой плотностью элементов применяют ионную литографию.

В лазерной технологии применяют твердотельные и газовые лазеры импульсного и непрерывного действия. В большинстве процессов лазерной технологии используется термическое действие света, вызываемое его поглощением в обрабатываемом материале. Для увеличения плотности потока излучения и локализации зоны обработки применяют оптические сис-

темы. Особенности лазерных технологий: высокая плотность потока излучения в зоне обработки, дающая необходимый термический эффект за короткое время; локальность воздействия излучения, обусловленная возможностью его фокусировки в световые пучки предельно малого диаметра; малая зона термического влияния, обеспечиваемая кратковременным воздействием излучения; бесконтактный ввод энергии в зону обработки и возможность ведения технологических процессов в прозрачной среде, через прозрачные окна технологических камер, оболочки электровакуумных приборов и др.

Заключение. Вакуумно-плазменные технологии относятся к наукоемким технологиям, позволяющим осуществлять обработку материалов и формировать структуры на наноразмерном уровне. При изготовлении изделий электронной техники в производственном процессе применяются технологические процессы с использованием плазменных методов, обеспечивающие высокие разрешающую способность, селективность и анизотропию процессов. Лучевые технологии, основанные на использовании концентрированных потоков энергии, являются интенсивными технологиями, позволяющими значительно повысить скорость и качество обработки материалов.

Литература

1. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий / П.Н. Белкин, А.М. Борисов, В.А. Васин и др. – М., СПб.: Реноме, 2017. – 520 с.
2. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. – М.: Радио и связь, 1986. – 232 с.
3. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов // Нано- и микросистемная техника, 2022. – Т.24. – № 5. – С. 237-240.
4. Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г. Технологические принципы формирования приборных структур с воспроизводимыми параметрами // Нано- и микросистемная техника, 2020. – Т.22. – № 9. – С. 489-492.
5. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Элементно-технологическая и конструктивная интеграции при создании микроэлектронных приборных структур // Наноиндустрия, 2020. – Т. 13. – № 2 (95). – С. 108-113.
6. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Воспроизводимость параметров приборных структур в технологии интегральной электроники // В сборнике: Инновационные технологии в электронике и приборостроении. сборник докладов Российской научно-технической конферен-

ции с международным участием Физико-технологического института РТУ МИРЭА, Москва, 2020. – С. 158-160.

SCIENTIFIC TECHNOLOGIES IN THE
CREATION OF ELECTRONICS PRODUCTS
Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Intensive technologies based on the use of concentrated energy flows can significantly increase the speed and quality of material processing in the manufacture of electronic products in the production process. Vacuum-plasma technologies using low-temperature plasma provide processing and removal of organic resists, etching, obtaining various films and layers. Intensive technologies ensure the locality and selectivity of energy input at huge power densities, the possibility of controlling the energy and beam size.

ПРОЗРАЧНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ InGaZnO
ДЛЯ ДИСПЛЕЙНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Степанов А.А., Смирнов А.Г., Мухуров Н.И.

Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск
stepanov@bsuir.by

В работе представлены результаты исследования тонкопленочных транзисторных структур на основе полупроводникового соединения InGaZnO (IGZO), формируемого методом магнетронного плазмохимического осаждения. Исследованы их структурно-морфологические и электрофизические свойства. Полученные слои характеризуются высокой подвижностью носителей заряда и прозрачностью, что позволяет их использовать при изготовлении ЖК и OLED активно-матричных дисплеев нового поколения.

Введение

InGaZnO (IGZO) представляет собой аморфный прозрачный проводящий оксид n-типа. Интерес к получению и исследованию таких оксидов особенно возрос в последние годы с развитием так называемой «гибкой» электроники, поскольку IGZO является идеальным материалом по нескольким причинам, а именно его оптическим свойствам, аморфной природе и возможности формировать пленки низкотемпературными методами [1, 2].

IGZO-материал продемонстрировал многообещающие результаты в широком спектре применений, включая прозрачные тонкопленочные транзисторы (ТПТ). При этом тонкопленочные транзисторы представляют особый интерес, поскольку широко используются для активно-матричной адресации ЖК- и OLED – телевизоров, ноутбуков, смартфонов и др., в том числе на гибких носителях. Несмотря на то, что аморфный и поликристаллический кремний, а также разнообразные органические полупроводниковые материалы широко используются в таких устройствах в настоящее время, их недостатки хорошо известны и практически мало устранимы. Так, например, аморфный кремний (α -Si) непрозрачен в видимой области спектра, имеет малую подвижность носителей заряда и, следовательно, низкое быстродействие ТПТ, высокую фоточувствительность. Сравнительный анализ электрофизических свойств IGZO и других материалов, используемых при формировании ТПТ, приведен в таблице.

Таблица. Сравнение свойств InGaZnO и других материалов, используемых в качестве активного слоя в ТПТ

Материал	α -IGZO	α -Si	poly-Si	Органические полупроводники	ZnO
Подвижность при полевом эффекте, $\text{см}^2/\text{В}$	3–35	0,5–1	30-300	0,1	20–50
Температура формирования, $^{\circ}\text{C}$	<200	~350	450	<150	~300
Коэффициент пропускания, %	>80	<20	<20	>80	>80
Однородность на больших площадях	Хорошая	Хорошая	Плохая	Хорошая	Плохая
Тип подложки	Стекло, пластик, бумага	Стекло	Кварц	Стекло, пластик	Стекло, пластик

Как видно из таблицы, IGZO обладает комплексом преимуществ перед Si из-за высокой прозрачности, а также более низкими температурами осаждения на различные типы подложек, включая гибкие. Кроме того, это позволяет эффективно использовать технологию R2R (roll-to-roll, с рулона-на-рулон). Относительно более простой метод осаждения – распыление IGZO-мишени в газовой среде при варьировании параметров процесса позволяет прецизионно контролировать электрооптические свойства получаемого материала. Основное преимущество IGZO перед органическими полупроводниками – стабильность свойств и значительно более высокая подвижность носителей заряда при полевом эффекте [3, 4]. Таким образом, баланс требуемых свойств, присущих IGZO, делает его перспективным материалом оптоэлектроники, фотоники и дисплейной техники.

Изготовление тестовых структур

На стеклянных подложках размером $60,0 \times 48,0 \times 1,1$ мм были сформированы массивы тонкопленочных транзисторных тестовых структур, отличающихся толщиной активного слоя (IGZO), шириной и длиной затвора. На рисунке 1 представлен внешний вид таких ТПТ с различными значениями ширины канала w : $w_1=100$ мкм; $w_2=200$ мкм; $w_3=400$ мкм; $w_4=600$ мкм; $w_5=800$ мкм.

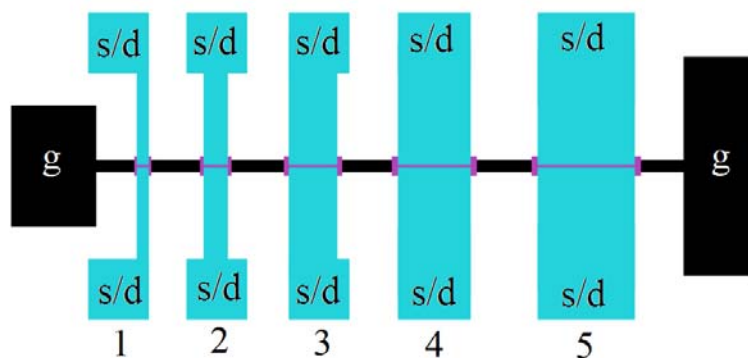


Рис. 1. Тестовая структура ТПТ (g-область затвора, s/d – область исток/стока) с ширинами каналов: $w_1=100$ мкм; $w_2=200$ мкм; $w_3=400$ мкм; $w_4=600$ мкм; $w_5=800$ мкм

Формирование тестовых структур происходило в несколько этапов: вначале на стеклянную подложку методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХО) наносили буферный слой Si_3N_4 толщиной 100 нм. Далее формировали затвор из Мо толщиной 200 нм методом магнетронного осаждения. Затворный диэлектрик SiO_2 толщиной 100 нм формировали ПХО методом. Активный слой IGZO с толщинами 75 и 150 нм нанесен магнетронным распылением при расходе Ar 50 sccm и O_2 10 sccm. Сток/истоковые области толщиной 200 нм получены методом магнетронного напыления. Пассивирующий слой SiO_2 толщиной 500 нм сформирован при помощи ПХО. Вскрытие контактных окон производили с помощью «сухого» реактивного ионного травления.

Экспериментальные результаты

На рисунке 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики тестовых структур.

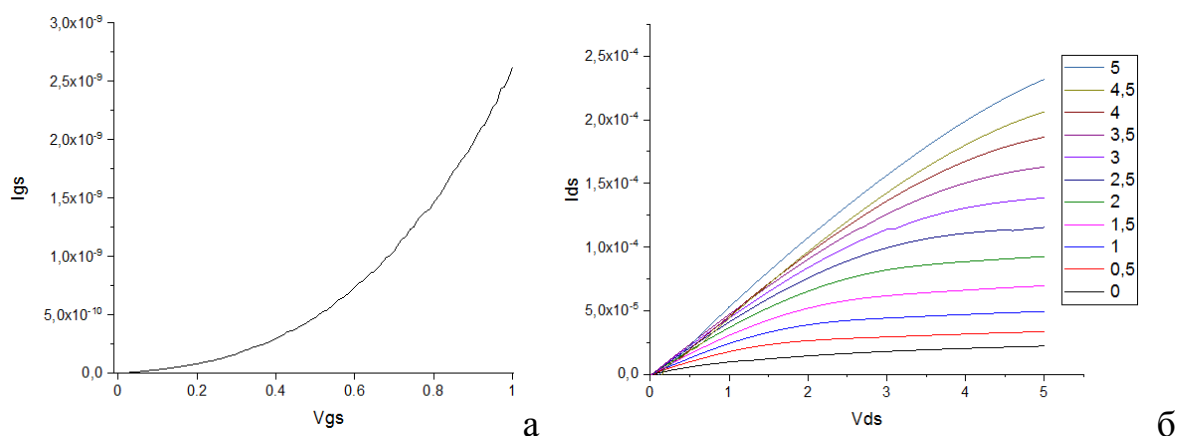


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов тестовых структур ТПТ с активным слоем IGZO: а – сток-затворная характеристика; б – стоковые характеристики при различных напряжениях на затворе

Подвижность материала IGZO определяли при помощи четырехзондового холловского метода на установке Ecoria Hall Effect Measurement Systems HMS-5000. Типичные значения подвижности носителей в активном слое для образцов тестовых структур ТПТ составляли 4–5 см²/(В с).

Заключение

Методом магнетронного плазмохимического осаждения на стеклянную подложку полупроводникового соединения InGaZnO сформированы тонкопленочные транзисторные структуры. Экспериментально исследованы их ВАХ и основные электрофизические характеристики. Показана возможность существенного улучшения достигнутых параметров за счет оптимизации технологии формирования исследуемых структур.

Благодарность

Работа выполнена в рамках задания 1.4 ГНПИ «Материаловедение, новые материалы и технологии». Выражаем также благодарность сотрудникам ОАО «ИНТЕГРАЛ» за предоставленную возможность использования контрольно-измерительного оборудования при исследовании ВАХ тестовых образцов.

Литература

1. Hosono H., et al. Transparent Amorphous Oxide Semiconductors for High Performance ТПТ, SID'07, Dig., 2007. pp.1830.
2. Nomura K., et al. Origins of threshold voltage shifts in room-temperature deposited and annealed a-In-Ga-Zn-O thin-film transistors. Applied Physics Letters, 95, 013502, 2009.
3. Suresh A. and Muth J. F. Bias stress stability of indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors. Applied Physics Letters, 92(3):033502, 2008.
4. Kamiya T., Nomura K., and Hosono H. Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors. Science and Technology of Advanced Materials. Vol. 11, no. 4, Aug. 2010. P. 044305.

TRANSPARENT CONDUCTIVE INGAZNO FOR DISPLAYS

Stepanov, A.Smirnov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR),

Minsk

stepanov@bsuir.by

We will present the results of thin film InGaZnO (IGZO) transistor structures formed via magnetron sputtering. We have investigated their structural, morphological and electrophysical properties. These films are transparent and have high carrier's mobility, so they can be used in active matrix LCDs or OLEDs.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТРУКТУР Mg-MgS-Cu₂S-CuS
В КАЧЕСТВЕ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА*Зезин Д.А.*

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

В работе рассмотрены типовые проблемы перспективного развития выпрямителей переменного тока, приведены основные преимущества и недостатки структуры Mg-MgS-Cu₂S-CuS, изготовленной по традиционной технологии, приведены результаты моделирования структуры с учетом современных возможностей производства.

Выпрямительные диоды в настоящее время представлены в основном кремниевыми разновидностями, диодами на карбиде кремния, диодами на основе GaAs и GaN. В качестве точки отсчета выберем классические плоскостные кремниевые диоды. У этого класса приборов два основных достоинства: Высокие предельные допустимые значения напряжения (обычно до 10 кВ) и тока (до 8 кА) и низкая стоимость. Однако все остальные параметры оставляют желать лучшего: время обратного восстановления до 100 мкс, что не позволяет использовать приборы в сетях с частотой свыше 1 кГц, Высокое прямое падением напряжения (до 3 В на мощных приборах), что обуславливает низкое КПД выпрямительных устройств на их основе, токи утечки при обратном включении около 120 мА, максимальная рабочая температура не превышает 150 °С, необходимо ОПЗ не менее 100 мкм для работы в предельных режимах. Представим основные достоинства и недостатки остальных классов приборов в виде таблицы [1–4]. Все параметры в таблице приведены относительно классических кремниевых диодов.

Перспективным вариантом является применение GaN приборов, однако несовершенство технологии пока не позволяет выпускать эти приборы крупными партиями [4].

Таким образом поиск новых материалов и конструкций приборов является критически важным для поиска оптимальных решений. Однако переосмысление технологий, от которых отказались в определенный исторический период также может дать положительный результат. Ярким примером является технология МДП - транзисторов, которая была разработана раньше, чем технология биполярных транзисторов, однако не смогла получить широкого промышленного распространения до тех пор, пока качество подзатворных диэлектриков не вышло на требуемый для промышленного использования уровень [5].

Таблица. Преимущества и недостатки основных типов диодов

Тип прибора	Достоинства	Недостатки
Быстродействующие Si-диоды	Быстродействие повышено в 15–20 раз за счет введения примесей благородных металлов, токи утечки снижены на три порядка.	Снижение предельных значений тока и напряжения в 3–4 раза.
Si-диоды Шоттки	Быстродействие повышено в 200 раз, прямое падение напряжения снижено в 10 раз.	Снижение предельных значений тока и напряжения в 50 раз.
PIN-Si-диоды	Быстродействие повышено в 15–20 раз.	Снижение предельных значений тока и напряжения в 3–4 раза.
GaAs-диоды	Прямое падение напряжения снижено в 5–6 раз за счет высокой подвижности электронов. Максимальная рабочая температура 300 °С.	Стоимость подложек выше в 3–5 раз. Ширина ОПЗ более 40 мкм.
SiC-диоды	Критические напряженности поля пробоя выше в 10 раз. Теплопроводность выше в 3 раза. Максимальная рабочая температура 175 °С. Ширина ОПЗ меньше 2 мкм.	Подложка SiC по сравнению с кремниевой обходится в 30–50 раз дороже.

В этой связи интерес представляет технология Mg-MgS-Cu₂S-CuS диодов, которая развивалась примерно с 1924 года до середины пятидесятых годов в двух американских фирмах независимо: P.R. Malloy Company of Indianapolis, а также фирмой Electronic Rectifiers, Inc [6]. Структура выпрямителя представлена на рис. 1 [6].

Выпрямитель по базовой классификации является диодом Шоттки. В качестве основного полупроводникового слоя используется слой CuS. Материал характеризуется следующими особенностями: прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоной 1,55–2,2 эВ (в зависимости от модификации CuS), при комнатной температуре является вырожденным полупроводником *p*-типа с концентрацией основных носителей около $2,5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, но при этом обладающий малой подвижностью около $10 \text{ см}^2/(\text{В с})$.

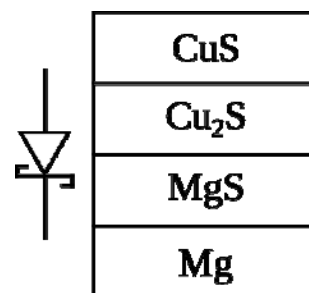


Рисунок 1 – Структура выпрямителя Mg-MgS-Cu₂S-CuS

Металлическим контактом является магниевая подложка. Выбор материала для подложки обосновывался следующим образом [6-7]. Очевидно, что слой полупроводника и металла необходимо как-то соединить между собой. С учетом отсутствия продвинутой технологической базы единственным вариантом соединения был сплавной контакт. Однако температура плавления моносульфида меди всего 500 °С. Для того чтобы избежать выкипания и испарения компонентов при соединении слоев была применена электроформовка через поверхностный барьерный слой MgO, который предварительно наносился на металлическую подложку химическим методом. Далее магниевый диск с нанесенным слоем оксида механически притирался к диску CuS, после чего через систему пропускались биполярные импульсы с напряжением около 4 В, достаточного для пробоя тонкого слоя оксида магния, и плотностью тока около 3,9 кА / см². Пробои возникали локально по перкаляционному механизму, что создавало в месте пробоя сильное локальное электрическое поле, разрушавшее связь меди и серы. Сера вступала в реакцию с магнием, образуя сульфид магния, а слой моносульфида меди превращался в Cu₂S. Процесс прекращался в тот момент, когда весь слой диэлектрика исчезал, а граница двух дисков соединялась, образуя итоговую структуру Mg-MgS-Cu₂S-CuS.

Произведенные по указанной технологии диоды Шоттки обладали напряжением отпираания диода около 0,8 В и малым падением напряжения при прямом смещении (рис. 2). В работах [6] плотность тока дана в амперах на квадратный дюйм, поэтому на рис. 2 числа приведены в пересчете.

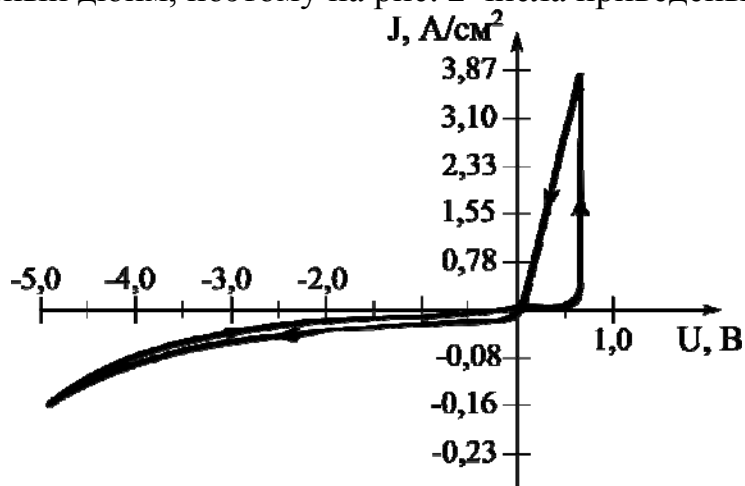


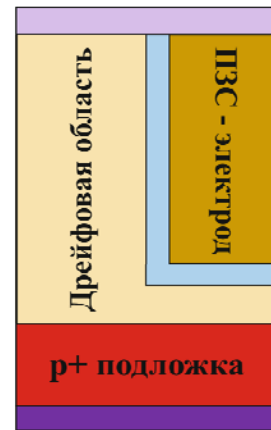
Рисунок 2 – Типовая ВАХ диода (восстановлено по [6])

Примечательным является наличием гистерезиса при прямом смещении, который никак не объяснялся авторами. Наличие гистерезиса может свидетельствовать как о высокой концентрации дефектов на границе металл–полупроводник, связанных с неконтролируемым физико-химическим процессом электроформовки, так и о температурных колебаниях, которые могли привести к изменению структуры сульфида меди.

Вторым важным достоинством получившейся системы является очень высокая стабильность падения напряжения на диоде при прямом смещении, которое меняется меньше, чем на 0,1 В в диапазоне температур от -60 до $+100$ °С. Основным недостатком прибора является очень высокий обратный ток, особенно при высоких температурах (более 400 мА), что приводило к КПД выпрямителя ниже 60 %.

Очевидно, что высокий обратный ток является следствием низкого качества контакта металл — полупроводник, связанное с неуправляемым процессом электроформовки. Решением этой проблемы может стать использование современных технологий, например осаждение из жидкой фазы (CBD), магнетронное напыление, молекулярно — лучевая эпитаксия и т. п. для создания первичных тонких слоев, являющихся основой для выращивания эпитаксиального кристаллического слоя CuS непосредственно на магниевой подложке. Выбор конкретного технологического маршрута предстоит в последующих работах при проведении натурного эксперимента. Для подавления обратного тока применяется структура с зарядовой связью (рис. 3).

Контакт Шоттки



Катод

Рисунок 3 – Структура диода Шоттки с ПЗС

На рис. 4 представлены результаты моделирования структуры в среде Sentaurus TCAD, показано влияние ПЗС структуры на обратный ток диода. Можно заметить, что обратный ток снизился больше, чем на порядок при применении структуры с ПЗС.

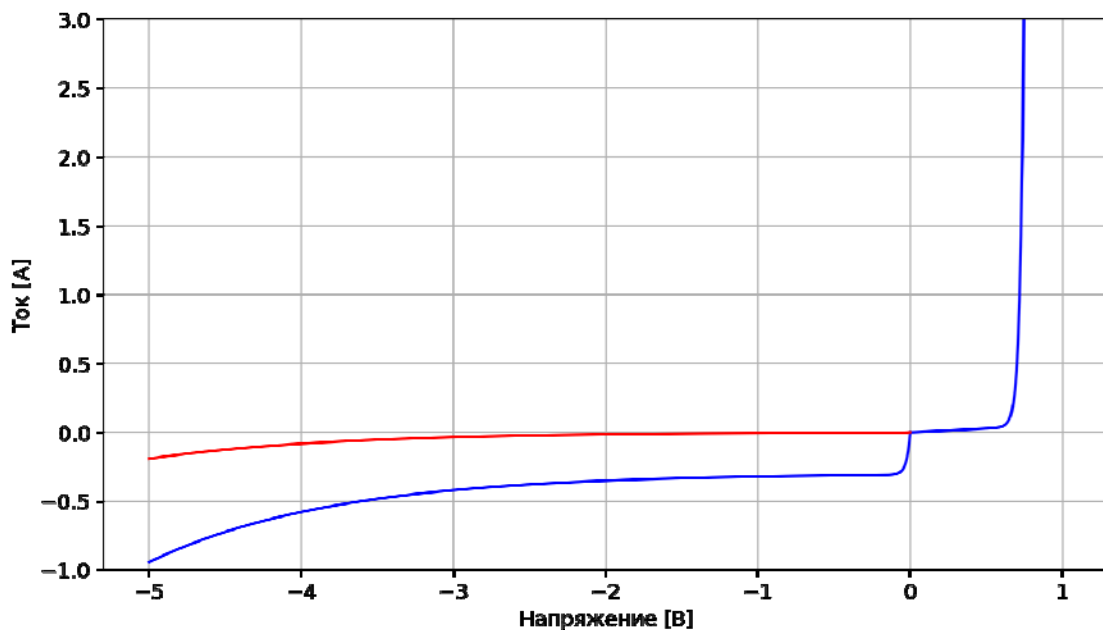


Рисунок 4 – ВАХ диода, полученная в результате моделирования. Синяя линия – в типовом варианте типа «сэндвич», красная линия – в варианте с компенсацией с помощью МДП-структуры

Таким образом в работе показано, что структуры на основе Mg-MgS-Cu₂S-CuS имеют право на дальнейшее развитие с учетом более современного подхода к технологии их производства.

Литература

1. **Розанов Ю.К.** Силовая электроника : учебник для вузов / Ю.К. Розанов, М.В. Рябчицкий, А.А. Кваснюк. — М. : Издательский дом МЭИ, 2016.
2. **Аmano Н.** The 2018 GaN power electronics roadmap / Amano H., Baines Y., Beam E., Borga M., Bouchet T., Chalker P. et al. // Journal of Physics D: Applied Physics // 51(16): 163001 2018. DOI 10.1088/1361-6463/aaaf9d.
3. **Демидов А.А., Рыбалка С. Б.** Современные и перспективные полупроводниковые материалы для микроэлектроники следующего десятилетия (2020-2030 гг.) / Демидов А.А., Рыбалка С. Б. // Прикладная математика & Физика. 53(1): 53–72, 2021. DOI 10.52575/2687-0959-2021-53-1-53-72.
4. **Боднарь Д.** Полупроводниковая микроэлектроника – 2022 г. Часть 2. Широкозонные Полупроводники – мировые фавориты в новых Производствах и научных разработках. Издание электронное, URL: <http://www.syntezmicro.ru/uploads/files/pub/Article50-2.pdf> (дата обращения: 26.05.2023).
5. **Ross, I.M.** The Foundation of the Silicon Age / Bell Labs Technical Journal (Autumn 1997) p. 11.
6. **Crow L.R.** Metallic Rectifiers - Principles and Applications. - A Howard W. Sams photofact publication, 1957.

Mg-MgS-Cu₂S-CuS STRUCTURE PERSPECTIVES AS ALTERNATIVE CURRENT RECTIFIER

Zeze D.A.

National Research University "Moscow Power Engineering Institute"

The common AC rectifier development challenges reviewed in this work. It was shown that Mg-MgS-Cu₂S-CuS based rectifiers fabricated with legacy technology have a number of advantages that no other technology can offer, e.g. extremely high temperature stability and near zero base direct voltage drop, but alas, all of the advantages are almost nullified with high reverse saturation current that leads to low rectifier efficacy. Still the results of the numerical modeling of the structure presented in this work shows that it is possible to preserve advantages and suppress saturation current if the final structure is fabricated with modern technology.

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕРТИКАЛЬНО-
ИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛАЗЕРЫ С-ДИАПАЗОНА

Новиков И.И.^{1,3}, Бабичев А.В.^{1,3}, Гладышев А.Г.^{1,3}, Блохин С.А.²,
Карачинский Л.Я.^{1,3}, Блохин А.А.², Васильев А.П.²,
Кузьменков А.Г.², Малеев Н.А.², Бобров М.А.², Ковач Я.Н.³,
Колодезный Е.С.³, Воропаев К.О.⁴, Егоров А.Ю.^{1,5}

¹ООО «Коннектор Оптикс», г. Санкт-Петербург

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург

⁴Новгородский государственный университет, Великий Новгород

⁵СПбАУ им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург

В работе представлены результаты детального экспериментального анализа характеристик 1,55-мкм вертикально-излучающих лазеров с активной областью на основе напряженных квантовых ям InGaAs/InAlGaAs и заращенного туннельного перехода n^{++} -InGaAs/ p^{++} InGaAs/ p^{++} -InAlGaAs. Уменьшение паразитной емкости области обратно смещенного pn -перехода позволило поднять частоту модуляции до 13 ГГц при температуре 20 °С.

В настоящее время вертикально-излучающие лазеры (ВИЛ, VCSELs) ближнего ИК-диапазона на основе системы материалов InAlGaAs/GaAs широко применяются в быстродействующих оптических межсоединениях и системах технического зрения [1], однако развитие технологии создания длинноволновых (>1,25 мкм) ВИЛ связано с преодолением ряда фундаментальных ограничений, которые накладываются используемыми системами материалов InAlGaAsP/InP и InAlGaAs/GaAs. Для реализации монолитных ВИЛ в системе материалов InAlGaAs/GaAs необходимо решить проблему создания эффективной активной области и резкого роста поглощения на свободных носителях (особенно в слоях p -типа). В тоже время система материалов InAlGaAsP/InP не позволяет создавать эффективные распределенные брэгговские отражатели (РБО) ввиду малого контраста показателя преломления [2]. Наиболее перспективным направлением по созданию ВИЛ спектрального диапазона 1,3/1,55 мкм является гибридная интеграция эффективной активной области на основе системы материалов InAlGaAs/InP с высококонтрастными диэлектрическими зеркалами [3] или полупроводниковыми РБО на основе системы материалов AlGaAs/GaAs [4]. В настоящей работе приведено исследование статических и динамических характеристик 1,5-мкм одномодовых вертикально- излучающих лазеров, изготовленных методом спекания пластин гетероструктур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

а

б

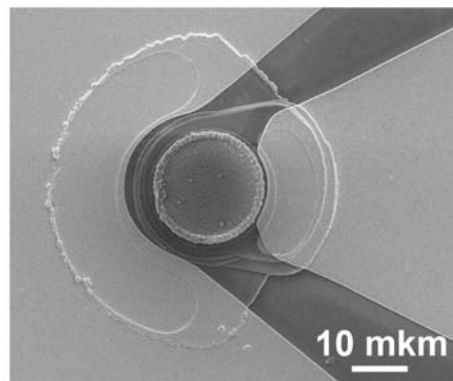
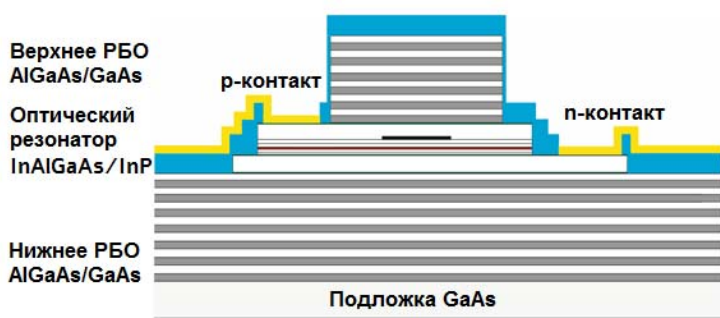


Рисунок 1 – (а) Схематическое поперечное сечение ВИЛ диапазона 1,55 мкм. (б) Изображения кристалла ВИЛ спектрального диапазона 1,55 мкм, полученное с помощью растровой электронной микроскопии

Гетероструктура ВИЛ была изготовлена двойным спеканием пластин верхнего и нижнего РБО AlGaAs/GaAs, выращенных на подложках GaAs, с пластиной оптического микрорезонатора InAlGaAs/InP (рисунок 1), содержащей ТП n^{++} -InGaAs/ p^{++} -InGaAs/ p^{++} -InGaAlAs диаметром 6 мкм и внутрирезонаторные слои InP n -типа, выращенной на подложке InP. Активная область состоит из 10 напряженных квантовых ям (КЯ) $In_{0,74}Ga_{0,26}As$ толщиной 2,6 нм, разделенных барьерами $In_{0,53}Al_{0,26}Ga_{0,21}As$ толщиной 7 нм. Суммарная толщина микрорезонатора после процесса спекания составила 3λ . Диаметр первой мезы РБО – 12 мкм, характерные размеры второй мезы, где расположен p -контакт, около 22×17 мкм.

Статические характеристики при непрерывном режиме накачки, измеренные при различных температурах прибора, показаны на рисунке 2 (а). Дифференциальная эффективность превышает 0.27 Вт/А. Пороговый ток и напряжение составляют 2,1 мА и 1,1 В, при коэффициенте полезного действия (от англ. wall-plug efficiency, WPE) около 11 %. Максимальная выходная оптическая мощность ограничена саморазогревом на уровне 3.4 мВт при токе 17 мА. Спектры генерации, измеренные при 20 °С, демонстрируют одномодовую генерацию с подавлением боковых мод более 45 дБ при рабочих токах 4–16 мА (рис. 2(б)). При 70 °С пороговый ток увеличивается до 3,9 мА, что ведет к падению максимальной выходной мощности и значения WPE до 1 мВт и 6 %, соответственно. Максимальная рабочая температура этих устройств составляет более 80 °С.

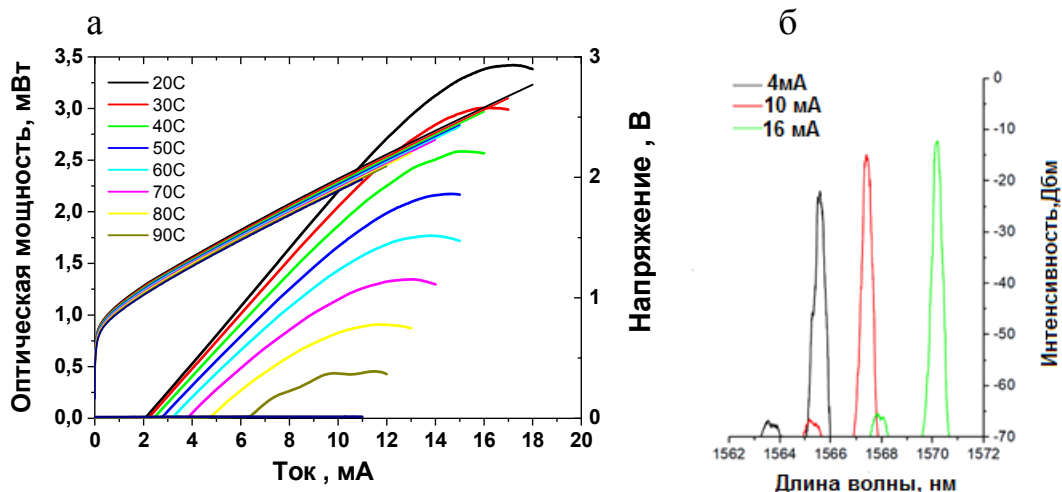


Рисунок 2 – ВИЛ с диаметром ТП 6 мкм: (а) статические характеристики, измеренные в непрерывном режиме при 20–90 °С; (б) оптические спектры генерации при 20°С и различных рабочих токах

Для оценки быстродействия разработанных ВИЛ в режиме токовой модуляции был проведен частотный анализ оптического отклика лазера на токовую модуляцию слабым сигналом (параметр S_{21}) использовались анализатор цепей Rohde & Schwarz ZVA 40 и фотодетектор New Focus 1434 с частотой 25 ГГц. Передаточная функция, характеризующая отклик лазера на синусоидальную модуляцию тока с заданной частотой f может быть записан в следующем виде:

$$H(f) = \frac{f_R^2}{f_R^2 - f^2 + j \cdot f \cdot \frac{\gamma}{2\pi}} \cdot \frac{1}{1 + j \frac{f}{f_p}} \quad (1)$$

где f_R – частота релаксационных колебаний, γ – коэффициент затухания, f_p – паразитная частота отсечки. На рисунке 3 представлены результаты малосигнального частотного анализа, измеренные при 20 °С. Уменьшение характерных размеров меза-структуры лазера и оптимизация уровня легирования в микрорезонаторе позволили снизить паразитную емкость лазера (в области обратно смещенного p - n -перехода) и поднять паразитную частоту выше 10 ГГц. Быстродействие лазеров ограничено комбинацией демпфирования релаксационных колебаний и тепловых эффектов. В результате, частота эффективной модуляции (по уровню –3 дБ) f_{3dB} достигает 13 ГГц при рабочих токах более 12 мА (см. рис. 3(а)). Достигнутое значение f_{3dB} является рекордным для ВИЛ с длиной волны 1,55 мкм, изготовленных по технологии спекания, независимо от типа активной области и метода эпитаксиального роста гетероструктур [2].

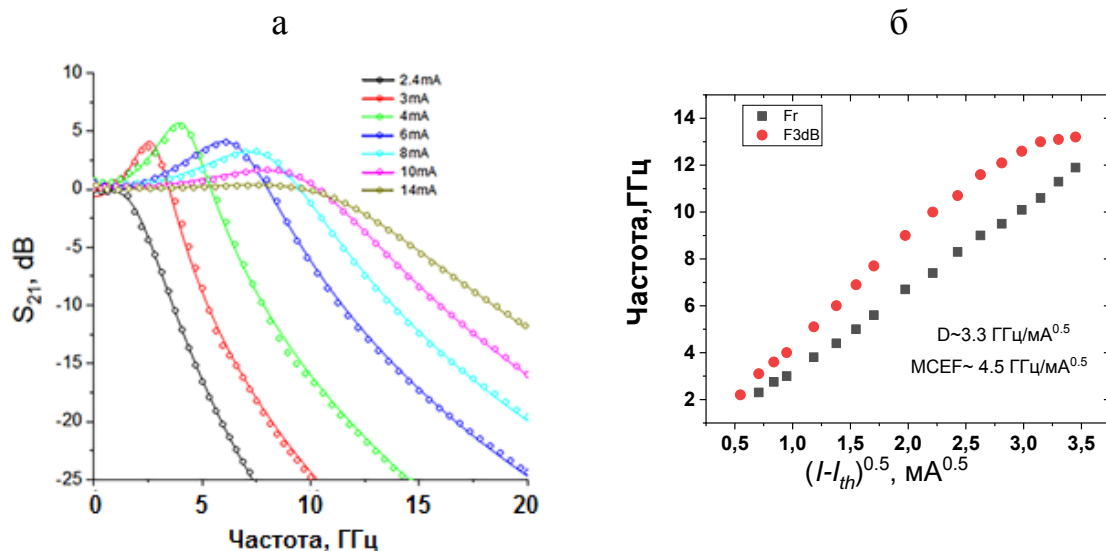


Рисунок 3 – ВИЛ с диаметром ТП 6 мкм: (а) амплитудно-частотные характеристики S_{21} при различных рабочих токах; (б) Резонансная частота f_R и частота модуляции f_{3dB} как функция квадратного корня из тока выше порогового значения I_{th} . Температура измерений 20°C

Проведен детальный анализ характеристик ВИЛ 1,55 мкм с активной областью на основе напряженных квантовых ям InGaAs/InAlGaAs и композитным заращенным туннельным переходом. Гетероструктуры ВИЛ были изготовлены методом спекания пластин гетероструктур оптического резонатора на основе InP с двумя РБО AlGaAs/GaAs, выращенными методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Получены рекордные значения частоты модуляции (13 ГГц) для прямой токовой модуляции (формат NRZ) при 20 °С. Выходная мощность более 3 мВт и полученное быстродействие доказывают потенциал разработанных ВИЛ систем передачи на большие расстояния (свыше ~ 1 км).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации, проект тематики научных исследований № 2019-1442 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях».

Литература

- [1] Cheng H. T. et al. Recent advances in 850 nm VCSELs for high-speed interconnects // Photonics. – MDPI, 2022. – Т. 9. – №. 2. – С. 107.
- [2] Babichev A. et al. Long-Wavelength VCSELs: Status and Prospects // Photonics. – MDPI, 2023. – Т. 10. – №. 3. – С. 268.
- [3] Spiga S. и др. Single-Mode High-Speed 1.5- μm VCSELs // J. Light. Technol. 2017. Т. 35, № 4. С. 727–733.
- [4] Ellafi D. и др. Control of cavity lifetime of 15 μm wafer-fused VCSELs by digital mirror trimming // Opt. Express. 2014. Т. 22, № 26. С. 32180.

HIGH-SPEED C-BAND VCSELS

Novikov I.I.^{1,3}, Babichev A.V.^{1,3}, Blokhin S.A.², Gladyshev A.G.^{1,3},
Karachinsky L.Ya^{1,3}, Blokhin A.A.², Bobrov M.A.², Kovach Ya.N.¹,
Kuzmenkov A.G.², Maleev N.A.², Kolodeznyi E.S.¹, Voropaev K.O.⁴,
Vasilyev A.P.², Egorov A.Yu^{1,5},

¹LLC "Connector Optics", St. Petersburg

²Ioffe Institute, Saint Petersburg

³ITMO University, Saint Petersburg

⁴Yaroslav-the-Wise Novgorod State University, Veliky Novgorod

⁵Alferov University, Saint Petersburg

This paper presents the results on detailed experimental analysis of the characteristics of 1.55- μm vertical cavity surface emitting lasers with an active region based on strained InGaAs/InAlGaAs quantum wells and buried tunnel junction $n^{++}\text{-InGaAs/p}^{++}\text{-InGaAs/p}^{++}\text{-InAlGaAs}$. Reducing the parasitic capacitance of the reverse-biased pn-junction region made it possible to raise the modulation bandwidth to more than 13 GHz at temperature of 20 °C.

ПОХОД К ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ
КАМЕРЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПИКСЕЛЕЙ ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ ИНФОРМАТИВНОСТИ ВИДЕОИЗОБРАЖЕНИЯ

Волхонский В.В., Ковалевский В.А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Рассмотрен подход к решению задачи оптимизации распределения плотности пикселей и выбора параметров установки камеры для повышения информативности видеосигнала. Подход основан на представлении зон обзора, наблюдения и расположения камер как дискретных множеств в соответствии с решаемыми задачами наблюдения. В работе сформулированы основные и дополнительные критерии и ограничения. Предложены процедуры оценок границ зоны обзора, углов обзора, наклона и поворота. Результаты работы могут найти применение при разработке алгоритмов и программ автоматизированного проектирования систем наблюдения.

Одна из важных задач, возникающих в процессе разработки систем ТВ наблюдения, заключается в аргументированном выборе места расположения телевизионных камер (ТК) [1]. Известные публикации, связанные с оптимизацией параметров установки ТК, посвящены либо рассмотрению особенностей формирования изображения объектов наблюдения внутри зоны обзора (ЗО), либо анализу эмпирических вариантов расстановки ТК [1, 2]. В них не рассматриваются вопросы аргументированного выбора положения ТК относительно ЗО. Программы автоматизированного проектирования [3] также не дают такой возможности. Таким образом проектировщик должен, основываясь на своем опыте и знаниях, выбрать самостоятельно параметры установки ТК. При этом в процессе этого выбора могут возникать существенные ошибки, связанные с некорректным выбором, не учитывающим особенности объекта или при недостаточной квалификации проектировщика. Поэтому вопрос автоматизации и оптимизации упомянутого процесса не решается. Учитывая сказанное можно говорить об актуальности задачи автоматизации процесса выбора места установки ТК и ее ориентации относительно требуемой зоны наблюдения (ЗН) и угла обзора. Для решения этой задачи необходимо предложить модель и метод решения задачи и сформулировать критерии и ограничения, позволяющие реализовать алгоритмы автоматизированного выбора места расположения ТК.

Основным критерием, определяющим качество видеоизображения, является решение поставленной задачи наблюдения [1] с необходимой для этого плотностью пикселей (ПП). ПП в свою очередь является одним из трех параметров, определяющих разрешение ТК. Два других – это угол обзора и максимальное расстояние до возможного места нахождения объекта наблюдения, которые нужно определить в процессе проектирования на

этапе выбора места установки ТК. Из дополнительных критериев и ограничений, сформулированных в работе [1], следует выделить следующие. Формирование требуемой ЗО (по форме, размеру и положению), максимально полно соответствующей заданной ЗН; максимальные информативность видеоизображения и равномерность видеоизображений на разных дальностях, связанная с распределением ПП по ЗО.

Если метод достижения последнего критерия известен [4], то выполнение остальных зависит от корректности выбора параметров установки ТК. К таким параметрам относятся в первую очередь углы наклона, поворота и обзора для выбранного места установки ТК, которые определяют возможность выполнения критерия соответствия ЗО и ЗН.

В качестве основы для модели системы наблюдения будем рассматривать двумерное представление зон обзора, наблюдения и мест расположения ТК, аналогичное модели, используемой в [4]. С этой точки зрения можно говорить о зоне наблюдения, как пространстве $Z_{ЗН}$, возможного нахождения объекта наблюдения, о зоне обзора $Z_{ЗО}$, как о пространстве формируемого видеоизображения и пространстве возможного местонахождения камер $Z_{ТК}$ (рис. 1). Пространство $Z_{ЗО}$ является дискретным по причине дискретности формируемого видеоизображения. Пространство $Z_{ЗН}$ также можно считать дискретным потому, что изображение этой зоны, формируемое камерой, по определению является дискретным. Пространство возможных мест установки могут быть и дискретными (например, столбы), и непрерывным, к примеру, поверхности потолка или стен. Непрерывную часть пространства положений ТК можно представить дискретным множеством $Z_{ТК}$ возможных положений ТК с шагом, зависящим от требуемой точности. Поэтому это пространство также можно представить совокупностью точек установки ТК, т.е. как дискретное.

Таким образом все три рассматриваемых пространства можно представить совокупностью дискретных множеств $Z_{ЗН}$, $Z_{ЗО}$ и $Z_{ТК}$, соответствующих требуемым зонам наблюдения, обзора и установки ТК (рис. 1). Общее рассматриваемое пространство будет определяться объединением перечисленных множеств $Z = Z_{ТК} \cup Z_{ЗО} \cup Z_{ЗН}$. При этом, если множества $Z_{ЗО}$ и $Z_{ЗН}$ обязательно должны пересекаться и должно выполняться требование $Z_{ЗО} \cap Z_{ЗН} = Z_{ЗН}$, то множества $Z_{ТК}$ и $Z_{ЗН}$ могут быть как пересекающимися, так и не пересекающимися $Z_{ЗО} \Delta Z_{ЗН} = \emptyset$.

Что касается взаимного расположения множеств камер $Z_{ТК}$ и наблюдения $Z_{ЗН}$, то они могут быть любыми – как пересекающимися полностью или частично, так и непересекающимися.

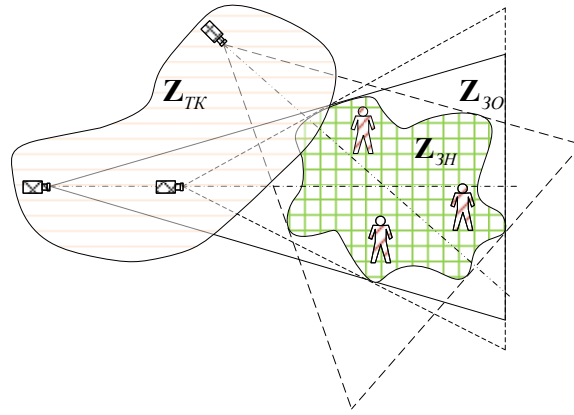


Рис. 1. Пространственная модель системы наблюдения

Основываясь на выбранной модели сформируем метод решения задачи. Будем рассматривать зону наблюдения произвольной формы (рис. 1), учитывая необходимость достижения во всей зоне наблюдения, требуемой ПП и ограничений на возможные места установки ТК. При этом из множества Z_{TK} необходимо выбрать место и параметры установки, удовлетворяющее критерию полного перекрытия требуемой зоны наблюдения зоной обзора ТК и максимальную информативность видеоизображения. Для этого необходимо получить оценки углов обзора, наклона и поворота ТК.

Учтем, что зона наблюдения должна точно вписываться в угол обзора камеры при разных направлениях обзора и расстояниях с точки зрения критерия максимальной информативности изображения, что соответствует минимуму не информативных частей изображения, а в идеальном случае их отсутствию $Z_{ZO} \Delta Z_{ZH} = \emptyset$.

Представим совокупность элементов z_{ij} множества Z_{ZH} на периметре произвольной ЗН как подмножество периметра Z^H , состоящее из элементов $z_{ij} \in Z_{ZH}$ (рис. 2, а). Учитывая необходимость достижения требуемой ПП в дальней точке z_{ij}^{max} ЗО, следует определить положение этой дальней точки как элемента множества Z^H . Оно будет определяться верхней гранью подмножества расстояний L от камеры до всех дискретных точек (пикселей) дальней части границы зоны наблюдения $\sup Z^H$. Эта же точка определит дальнюю границу ЗО ТК по поверхности или по высоте объекта наблюдения. В свою очередь ближняя граница зоны обзора z_{nm}^{min} может быть определена как нижняя грань множества Z^H периметра $\inf Z^H$ (рис. 2, а).

Полученные значения L_{ij}^{max} и L_{nm}^{min} дальней и ближней границ ЗО при известной высоте установки позволяют непосредственно получить предварительную оценку $\hat{\alpha}_1$ требуемого угла обзора ТК в вертикальной плоскости. В горизонтальной расчетное значение угла обзора β_1^p может быть получено пересчетом из $\hat{\alpha}_1$ по соотношению сторон матрицы камеры $\beta_1^p = k\hat{\alpha}_1$ с коэффициентом $k=16:9$ или $4:3$.

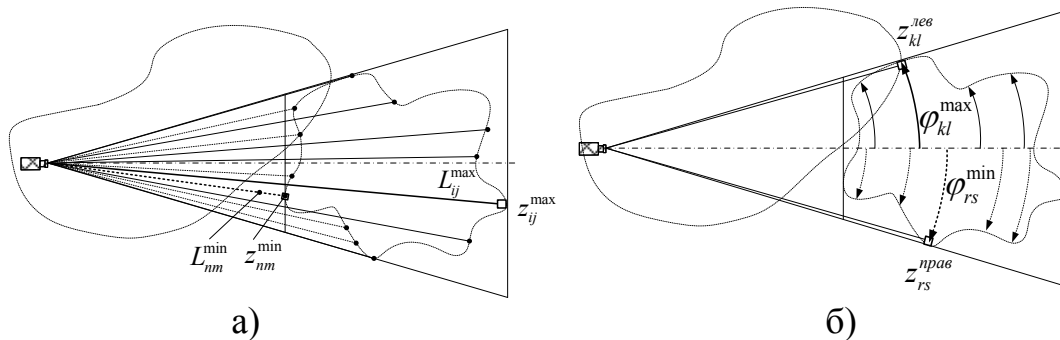


Рис. 2. Формирование оценок углов обзора.

Для оценки боковых границ зоны обзора необходимо найти соответственно верхнюю $\varphi_{kl}^{\max} = \sup \Phi$ и нижнюю $\varphi_{rs}^{\min} = \inf \Phi$ грани множества углов Φ между направлениями от ТК на зону наблюдения и на элемент подмножества z_{ij} (углы отсчитываются против часовой стрелки) (рис. 2, в). Оценки углов, соответствующих левой и правой границам ЗО в горизонтальной плоскости, будут определяться значениями верхней и нижней грани множества Φ . Вторая оценка $\hat{\beta}_2$ требуемого угла в горизонтальной плоскости будет равна $\beta_2 = \varphi_{kl}^{\max} - \varphi_{rs}^{\min}$. Аналогично первой оценке β_1^p значение α_2^p определится как $\alpha_2^p = \hat{\beta}_2 / k$. В общем случае эти оценки могут не совпадать, поэтому искомые углы обзора определяются по правилу $\alpha_0 = \max \{\hat{\alpha}_1, \alpha_2^p\}$ и $\beta_0 = \max \{\hat{\beta}_1, \beta_2^p\}$ – из двух полученных оценок углов выбирается наибольший. Эти углы будут соответствовать требуемым, также формату матрицы ТК.

В свою очередь при заданной высоте установки ТК, положение полученных ближней и дальней границ ЗО дает значение угла наклона ТК. А положение боковых границ – направление на ЗН, т.е. искомый угол поворота.

Таким образом для решения задачи оптимизации параметров установки камеры и распределения плотности пикселей с целью повышения информативности видеоизображения можно использовать совокупность метода оптимизации ПП, изложенного в работе [4] и метода получения оценок искомых параметров установки ТК (углов наклона, поворота и обзора), предложенный в данной работе. При этом учитывалась совместимость модели, предложенной в данной работе и модели рассмотренной в [4], а также возможность последовательной реализации обоих методов.

Предложенный в работе подход, может быть использован при разработке алгоритмов автоматизированного выбора положения ТК в системах автоматизированного проектирования систем телевизионного наблюдения.

Литература

1. Волхонский В. В. Системы телевизионного наблюдения: основы проектирования и применения. – М.: Горячая линия – Телеком, 2020. – 392 с.

2. Волхонский В. В., Ковалевский В. А. Влияние параметров установки телекамер на информативность видеоизображения // Системы безопасности. М. – 2022. – №2 (77). – С. 166-167.
3. IP VideoSystem Design. URL:<https://www.jvsg.com/> (дата обращения 15.03.2023 г.)
4. Волхонский В.В., Ковалевский В.А. Методика оптимизации распределения плотности пикселей по зоне наблюдения // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 6. С.1055–1062. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-6-1055-1062.

APPROACH TO OPTIMIZATION OF CAMERA INSTALLATION
PARAMETERS AND DISTRIBUTION OF PIXEL DENSITY FOR VIDEO
IMAGE INFORMATIVENESS

Volkhonskiy V.V., Kovalevskiy V.A.

ITMO University, St. Petersburg

Approach to solving the problem of optimizing the distribution of pixel density and choosing camera installation parameters to increase the information content of the video signal is considered. The approach based on the representation of areas of view, surveillance area and camera locations as discrete sets in accordance with the surveillance tasks being solved. The paper formulates the main and additional criteria and restrictions and procedures for estimating the boundaries of the view area, viewing angles, tilt and turn. The results of the work can be used in the development of algorithms and programs for computer-aided design of surveillance systems.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ РАССТОЯНИЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ДАТЧИКОВ ДВИЖЕНИЯ С ОПТИКО- ЭЛЕКТРОННЫМ И РАДИОВОЛНОВЫМ КАНАЛАМИ

Волхонский В.В., Ковалевский В.А., Малышкин С.Л.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Рассматривается возможность использования для оценки вероятности обнаружения комбинированными датчиками движения с оптико-электронным и радиоволновым каналами обнаружения аналитических выражений, полученных путем аппроксимации гистограмм плотности вероятности обнаружения для каждого из каналов. Рассматриваемый подход может использоваться для моделирования и оценки эффективности систем и устройств физической защиты.

Создание систем физической защиты (СФЗ) различных объектов предполагает анализ эффективности и уязвимости СФЗ, как важный этап разработки любой системы. В свою очередь, сложность современных устройств и СФЗ, а также многообразие моделей нарушителей и способов проникновения, а также разнообразие устройств обнаружения по физическому принципу влечет необходимость применения средств автоматизации процессов моделирования таких систем.

Различные методы анализа эффективности СФЗ, такие как детерминистический, метод анализа иерархий и другие базируются на данных экспертных оценок основных параметров и, следовательно, обладают высокой степенью субъективности. Они требуют трудоемких экспериментальных исследований. Кроме того, их сложно использовать в задачах математического моделирования. Более корректные оценки эффективности дает метод вероятностно-временного анализа [1]. При его использовании актуальна задача получения корректных оценок вероятностей обнаружения (ВО), поскольку только своевременное обнаружение нарушителя может обеспечить результативную эффективность СФЗ – ликвидацию угрозы до нанесения существенного ущерба. Таким образом, знание значений ВО в различных условиях проникновения является необходимым для получения корректных оценок эффективности СФЗ.

В работе [2] предложена методика оценки вероятности санкционированного проникновения (НСП) с учетом плотностей вероятности продолжительности $p(T_{обн})$ $P(T_{обн})$ и расстояния обнаружения $p(X_{обн})$ $P(X_{обн})$. Первая справедлива для произвольного характера движения нарушителя, со сменой направлений, вторая – для квазилинейного. При этом вероятность обнаружения НСП в некоторой зоне есть интеграл

$P_{обн} = \int_{t_{возд}}^{T_{обн}^{max}} p(T_{обн}) dT_{обн}$ в пределах от начала воздействия на контролируемый физический параметр зоны обнаружения $t_{возд}$ до максимально допустимого времени обнаружения $T_{обн}^{max}$ или $P_{обн} = \int_{x_{возд}}^{X_{обн}^{max}} p(X_{обн}) dX_{обн}$ от начала зоны обнаружения $x_{возд}$ до максимально допустимого расстояния обнаружения $X_{обн}^{max}$. Таким образом, зная закон распределения $p(T_{обн})$ или $p(X_{обн})$, на основе предложенных формул можно проводить оценки вероятности обнаружения нарушителя в некоторой зоне на основе данных о протяженности ЗО или времени ее преодоления. Либо решать обратную задачу – определять минимальные размеры ЗО, при которых возможны приемлемые значения $P_{обн}$.

Очевидно, что $P_{обн}$ будет зависеть от продолжительности нахождения нарушителя в зоне обнаружения, скорости и траектории его движения, условий окружающей среды и других параметров. Будем предполагать, что необходимо обнаружить именно движущийся объект, поскольку большинство СО не реагируют на неподвижный. Поэтому можно говорить о двух параметрах. Либо о продолжительности обнаружения $T_{обн}|_{v \approx const}$ от начала воздействия $t_{возд}$ на контролируемый физический параметр зоны обнаружения до момента $t_{обн}$ обнаружения НП. Либо о пройденном нарушителем расстоянии $X_{обн}|_{v \approx const}$ от начала зоны обнаружения $x_{возд}$ (когда начинается воздействие на контролируемый физический параметр) до точки обнаружения $x_{обн}$ при квазистационарной, т.е. с близкой к постоянной скорости его движения.

Учесть это в более полной мере можно при использовании плотностей распределения вероятностей $p(t_{обн})$ и $p(x_{обн})$ либо продолжительности $T_{обн}$, либо расстояния $X_{обн}$ обнаружения. Если первая характеристика имеет смысл при «хаотичном» движении нарушителя со сменой направления, то вторая – при квазилинейном. Заметим, что при принятом допущении о квазилинейности движения нарушителя легко устанавливается взаимосвязь между $p(t_{обн})$ и $p(x_{обн})$. Т.е. $p(x_{обн})$ является частным случаем $p(t_{обн})$. В этом случае вероятность обнаружения НП в некоторой зоне можно характеризовать интегралом от плотности вероятности продолжительности обнаружения

$P_{обн} = \int_{T_{возд}}^{T_{обн}^{max}} p(t_{обн}) dt_{обн}$ в пределах от начала воздействия $T_{возд}$ на контролируемый физический параметр зоны обнаружения до максимально допустимого (с точки зрения эффективности СБ) времени обнаружения

ружения $T_{\text{Обн.}}^{\text{max}}$ или $P_{\text{Обн.}} = \int_{X_{\text{Возд.}}}^{X_{\text{Обн.}}^{\text{max}}} p(x_{\text{Обн.}}) dx_{\text{Обн.}}$ от начала зоны обнаружения $X_{\text{Возд.}}$ до максимально допустимого расстояния обнаружения $X_{\text{Обн.}}^{\text{max}}$ соответственно.

В ряде работ, например, [3, 4], приведены результаты экспериментальных исследований ВО пассивными инфракрасными (ПИК) датчиками с оценкой вероятности обнаружения на основе гистограмм плотности вероятности расстояния обнаружения. В статье [5] выполнена аппроксимация этих гистограмм известными законами распределения с оценкой точности аппроксимации по критерию Пирсона. В работе [6] проведено экспериментальное исследование плотности вероятности расстояния обнаружения радиоволновым (РВ) датчиком.

В рамках настоящей работы была поставлена задача аппроксимации экспериментальных данных о расстоянии обнаружения нарушителя РВ датчиком по успешно апробированной методике [6]. В соответствии с данной методикой, для решения задачи аппроксимации выборочных распределений расстояния обнаружения $\hat{p}(x_i)$ некоторой функцией, описываемой аналитическим выражением $p_A(x)$, необходимо произвести проверку гипотез о соответствии этих выборочных распределений аппроксимирующим функциям с требуемой точностью. В свою очередь, в качестве оценки выборочных распределений используются гистограммы плотности вероятности, полученные по выборке значений расстояния обнаружения на основе экспериментальных исследований [6]. Таким образом, в нашем случае выполняется аппроксимация оценок выборочных распределений $\hat{p}(x_i)$, в качестве которых используются гистограммы, известными законами распределения $p_A(x)$.

В ходе данной работы была выполнена проверка гипотезы о соответствии выборочных законов распределения различным аналитическим формам $p_A(x)$, в частности, распределениям Гаусса, гамма-распределению, Релея, Максвелла, логнормальному и Вейбулла.

При использовании РВ датчиков вероятность обнаружения нарушителя при движении в тангенциальном направлении значительно ниже, чем в радиальном. В последнем случае значения вероятности обнаружения, практически равные единице. С учетом реальных размеров зон защищаемого объекта и соответствующих им размеров зон обнаружения такие значения позволяют использовать детерминированное значение вероятности обнаружения, равное единице, в качестве оценки ВО. Таким образом, для случая радиального движения аппроксимация не всегда является необходимой.

Оценка точности аппроксимации производилась по критерию согласия Пирсона χ^2 при уровне значимости $\alpha=0,05$. При этом первые моменты (математическое ожидание m и дисперсия D) аппроксимирующих распре-

делений брались исходя из выборочных оценок моментов \hat{m} и \hat{D} , вычисленных для исходных экспериментальных распределений $\hat{p}(x_i)$.

Значения χ^2 для различных распределений приведены в табл.

Табл. 1. Значения χ^2 , для разных распределений

Распределение	Значение χ^2
Распределение Гаусса	74,51
Гамма-распределение	30,82
Распределение Релея	32,88
Распределение Максвелла	44,91
Логнормальное распределение	16,76
Распределение Вейбулла	85,11

Для примера, на рис. 1 приведена гистограмма плотности распределения расстояния обнаружения цели, полученная в работе [6] и соответствующая ей аппроксимирующая кривая.

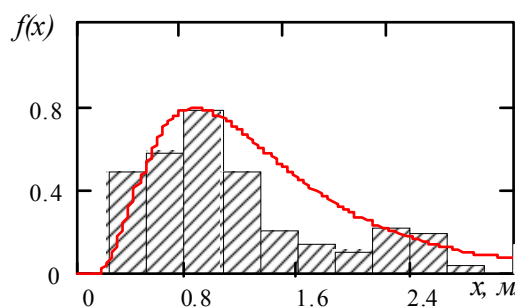


Рис. Аппроксимация гистограммы плотности вероятности расстояния обнаружения, логнормальное распределение

В результате сравнения с табличным значением χ^2 , гипотеза о соответствии экспериментальным данным была принята только для логнормального распределения, функция которого имеет следующий вид:

$$p_A(x) = \begin{cases} \frac{1}{xc\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln x - \mu)^2}{2c^2}\right), & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases},$$

где $c \geq 0$, $-\infty \leq \mu \leq \infty$; $D = (\exp(c^2) - 1) \exp(2\mu + c^2)$; $m = \exp(\mu + c^2/2)$.

Таким образом, был сделан вывод, что логнормальное распределение можно использовать как аналитическую функцию для оценки вероятности обнаружения нарушителя РВ датчиком с учетом движения нарушителя в тангенциальном направлении, т.е. в худшем с точки зрения обнаружения случае.

Литература

1. Волхонский В.В., Воробьев П.А., Трапш Р.Р. Анализ уязвимостей объектов, контролируемых оптикоэлектронными датчиками систем физической защиты // Вестник Воронежского института МВД России. – 2013. – № 3. – С. 44-51.
2. Волхонский В.В., Малышки С.Л. Методика анализа эффективности обнаружения нарушителя средствами систем физической защиты // Информационно-управляющие системы. – СПб.: – 2015. – № 3. – с. 70-76. doi:10.15217/issn1684-8853.2015.3.70.
3. Волхонский В.В., Малышкин С.Л. Оценка вероятности обнаружения нарушителя пассивными инфракрасными извещателями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 4. С. 716–722. DOI: 10.17586/2226-1494-2015-15-4-716-721.
4. Волхонский В.В., Воробьев П.А. Методика оценки вероятности обнаружения несанкционированного проникновения оптикоэлектронным извещателем // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – № 1(77). – С. 120-123.
5. Волхонский В.В., Малышкин С.Л. Оценка вероятности обнаружения нарушителя пассивными инфракрасными извещателями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – № 4(98). – С.716-721.
6. Волхонский В.В., Григорьев Г.А. Оценка вероятности обнаружения нарушителя радиоволновым извещателем // Охрана, безопасность, связь – 2016: Сборник материалов научно-практической конференции. Воронеж, Воронежский институт МВД России, 2016. – Часть 1. – С. 56-58.

TO THE QUESTION OF EVALUATION OF THE DETECTION DISTANCE OF COMBINED MOTION SENSORS WITH OPTO-ELECTRONIC AND RADIO-WAVE CHANNELS

Volkhonskiy V.V., Kovalevskiy V. A., Malyshkin S.L.

ITMO University, St. Petersburg

The possibility of using analytical expressions obtained by approximating detection probability density histograms for each of the channels is considered to estimate the detection probability by combined motion sensors with optoelectronic and radio wave detection channels. The approach under consideration can be used to model and evaluate the effectiveness of physical protection systems and devices.

МЕТОДИКА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО
ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОЭДС
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ

*Хатукаев Х.М.¹, Жекамухов З.А.¹, Кармокова Р.Ю.¹,
Калмыков Р.М.¹, Хасанов А.И.², Кармоков А.М.¹, Молоканов О.А.¹*

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

²Чеченский государственный университет, Грозный

Создана экспериментальная установка для измерения в одном эксперименте удельной электропроводности и термоЭДС полупроводниковых сплавов при температурах от комнатной до 600 °С. Установка позволяет провести измерения в вакууме и контролируемых средах. Точность измерения температуры термоЭДС и электропроводности составляют 3 и 5 %, соответственно.

Ключевые слова: *полупроводниковые сплавы, электропроводность, термоЭДС, вакуум.*

Методика определения удельной электропроводности и устройства, применяемые для измерения, выбираются в зависимости от пределов измеряемого сопротивления (металлы, полупроводники, диэлектрики) и условий измерения (температура, давление, среда). Также для достижения необходимой точности и условий измерения выбирается и методика измерения термоЭДС. В [1–2] подробно и обстоятельно изложены существующие методики измерения электропроводности и термоЭДС. Однако для измерения удельной электропроводности и термоЭДС наиболее предпочтительным, на наш взгляд, являются методики и устройства измерения указанных параметров компании NETZSCH Geraetebau GmbH, работающей много десятилетий над созданием коммерческих устройств измерительной техники.

За основу методики и конструкции ячейки для измерения электропроводности и термоЭДС синхронно в одном эксперименте было выбрано измерительное устройство, применяемое в приборе, выпускаемом немецкой компанией NETZSCH Geraetebau GmbH. Устройство представляет собой комплект оборудования для проведения измерений электропроводности и термоЭДС (коэффициента Зеебека) SBA 458 Nemesis® в диапазоне температур от комнатной до 800 °С в различных газовых атмосферах и вакууме.

На указанной установке исследуются следующие размеры образцов: диаметр – от 12,7 до 25,4 мм; длина – от 12,7 до 25,4 мм; ширина – от 2,0 до 25,4 мм; а также квадратные 10×10 мм толщиной 100 нм – 3 мм.

Диапазон определения коэффициента Зеебека этого оборудования от 10 до 2000 мкВ/К при точности лучше, чем 7 % и воспроизводимости лучше, чем 3 %.

Диапазон определения электропроводности составляет от 5 до 150000 См/см точности лучше, чем 5 % и воспроизводимости лучше, чем 3 %.

Указанные точности измерения соответствуют существующим стандартам в соответствии с международными стандартами ASTM E 1461, DIN EN 821 и DIN 30905 для работы в температурном диапазоне от комнатной до 800 °С.

Придерживаясь этих параметров, соответствующих международным стандартам и конструкции фирмы, с некоторой модернизацией, создана оригинальная ячейка для комплексного исследования электропроводности и термоЭДС сплавов полупроводниковых соединений. Схема измерительной ячейки представлена на рис.

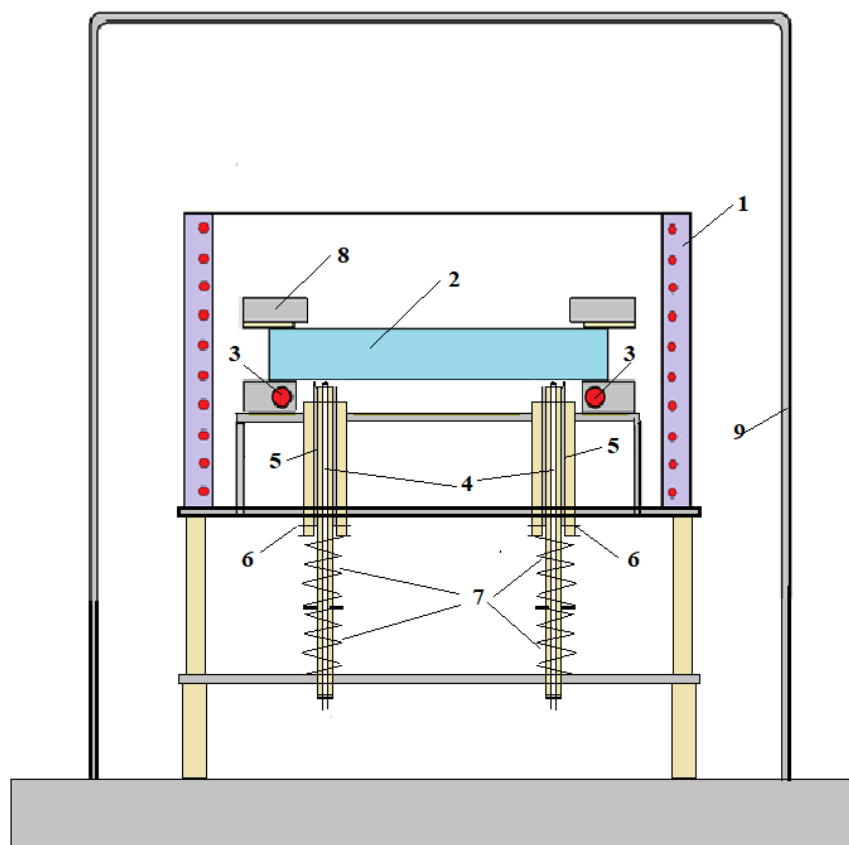


Рис. Схема измерительной ячейки для измерения электропроводности и термоЭДС полупроводниковых сплавов

В отличие от прототипа, нами проведено конструктивное совмещение изолированных друг от друга термопар 4 с токоподводящим электродом 5. С целью оптимизации расположения прижимных контактных электродов и термопар керамические двухканальные изоляторы с термопарами размещаются внутри никелевых трубок, которые являются токовводами 5,

6. Причем, так, чтобы керамика с термопарой свободно перемещалась вдоль трубки. Для одновременного и равномерного прижима термопары и токопроводящего электрода к исследуемому образцу 2 используются пружины 7, середины которых жестко соединены с двухканальными керамиками. Прижим сверху образца кварцевым кольцом 8 и пружинами снизу обеспечивают равномерный и прижим термопар и токовводов к образцу. Образцы для исследования имеют длину 26 мм, ширину от 4 до 12 мм, толщину от 2 до 12 мм. Нагреватель 1 обеспечивает нагрев образца до температуры 800 °С.

Для измерения термоЭДС в ячейке установлены два дополнительных регулируемых нагревателя 3 мощность по 10 Вт, размещенных на концах исследуемого образца. Они создают необходимый градиент в исследуемом образце и измерение коэффициента Зеебека с высокой точностью (3 %).

Измерения термоэлектрических свойств проводится в условиях вакуума и в контролируемых газовых средах. Рабочий вакуум, создаваемый в исследовательской камере, составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$ Па. Система напуска газа позволяет контролировать их содержание. Откачка производится с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. В камере предусмотрены окна для визуального наблюдения процессов внутри камеры. Измерительная ячейка коммутируется с блоками питания и измерительными приборами через вакуумноплотные тоководы. Измерение низкого и высокого вакуума производится с помощью вакуумметра ВИТ-3. Контроль давления напускаемого газа производится от атмосферного давления с помощью вакуумметра ВТ-3. Нагрев образца при измерении термоЭДС производится двумя радиационными нагревателями с помощью блока питания. Измерение температуры образца производится отдельно в двух местах исследуемого образца милливольтметрами, и дифференциально определяется разность температуры. Запись температуры, измерение термоЭДС и расчет коэффициента Зеебека производятся автоматически.

Разность потенциалов и электрический ток при измерении электропроводности измеряются с использованием стабилизированного источника питания и с помощью универсального измерителя тока и напряжения высокого класса точности.

Таким образом, экспериментальная установка позволяет провести измерения удельной электропроводности и термоЭДС при температурах до 800 °С в вакууме и контролируемых газовых средах с точностью 5 и 3 %, соответственно.

Литература

1. Афонский, А.А. Электронные измерения в нанотехнологиях и микроэлектронике / Афонский А.А., Дьяконов В.П., под ред. проф. В.П. Дьяконова. - Москва: ДМК Пресс, 2011. - 688 с. - ISBN 978-5-94074-626-3. URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785940746263.html>

2. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. / Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. Университет ИТМО. 2015 Том 15 № 2, с. 173-195. ISSN 2226-1494

METHODOLOGY AND DEVICE FOR SIMULTANEOUS
MEASUREMENT OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY
AND THERMOPOWER OF SEMICONDUCTOR ALLOYS

*Khatukaev Kh.M.¹, Zhekamukhov Z.A.¹, Karmokova R.Yu.¹,
Kalmykov R.M.¹, Khasanov A.I.², Karmokov A.M.¹, Molokanov O.A.¹*

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

¹Chechen State University, Grozny

An experimental setup has been created to measure in one experiment the specific electrical conductivity and thermoEMF of semiconductor alloys at temperatures from room temperature to 600°C. The installation allows for measurements in vacuum and controlled environments. The accuracy of temperature measurement of thermoEMF and electrical conductivity is 3 and 5%, respectively.

ВІМ-ТЕХНОЛОГИЯ КАК СОВРЕМЕННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Дышеков А.М., Молоканова О.О., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Показана эффективность применения ВІМ-моделирования в практике проектирования слаботочных систем зданий. Разработанные информационные семейства противопожарного оборудования облегчают процесс разработки проектной документации.

С развитием IT-технологий современными средствами проектирования стали различные программные комплексы. Развитие идёт в сторону повсеместного внедрения ВІМ-проектирования, которое позволяет автоматизировать многие процессы проектирования, создавать цифровую модель учитываю все характеристики проектируемого объекта, что во много раз сокращает время, требуемое для проекта.

Аббревиатура ВІМ образована сокращением понятия Building Information Modeling, в переводе «цифровая информационная модель». Проектирование по ВІМ-технологиям ведётся не в плоскости листа, а сразу в трехмерном исполнении.

Это меняет устоявшиеся системы проектирования: теперь работа ведётся параллельно с непрерывным анализом полученных результатов и корректировкой предыдущих этапов работы [1]. Информационные модели выводят автоматическую координацию проекта и общую работу на совершенно новый уровень, ранее недоступный для области строительства и проектирования.

Информационная модель (ВІМ) - это информация о реальном или проектируемом объекте (здании, приборе и т.п), пригодная для обработки с помощью программного обеспечения. Такое определение в наибольшей степени соответствует сегодняшнему подходу к концепции ВІМ многих разработчиков компьютерных средств проектирования на основе информационного моделирования.

В основе ВІМ лежит объектно-ориентированное проектирование.

Это означает, в частности, что все работающие в этой технологии программы предполагают моделирование на основе большого количества заранее созданных объектов, называемых семействами (или библиотечными элементами, классификационными элементами). И основные проектные операции ведутся с такими элементами как с неделимыми блоками. Каждый элемент, расположенный в ВІМ-Модели, является семейством, обладает 3D-геометрией, параметризацией, информационным наполнением и, соответственно, логическим поведением.

Семейства можно в любой момент вставлять в стены проекта с различными параметрами, меняющими их расположение, характеристики и в какой-то степени даже внешний вид [2]. Но работа происходит с этими элементами целиком, определяя их связи с другими компонентами проекта или внешними объектами.

Таким образом, BIM – это фактически двухуровневая технология. Один уровень – само моделирование, другой уровень – создание необходимых заготовок в виде семейств элементов.

На рисунке приведен пример применения в проекте пожарной сигнализации здания созданных нами семейств оборудования противопожарной системы Rubicon.

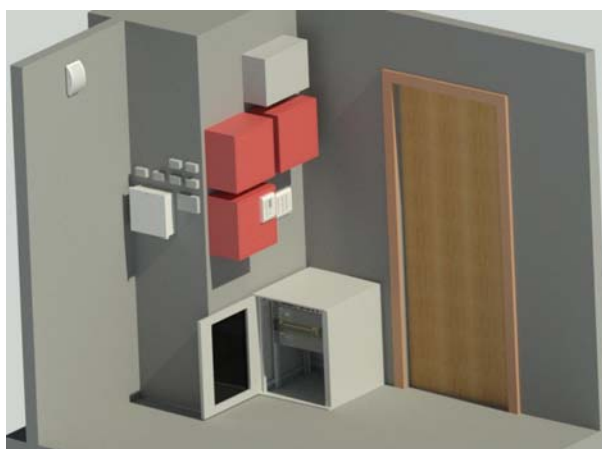


Рисунок – Применение в BIM-проекте информационных семейств противопожарного оборудования

Каждый элемент семейства был создан с максимальной и параметризованной геометрической точностью, а также с информационным наполнением, что позволило получить не просто 3D-элемент, а действительно информационную модель с высоким уровнем детализации.

Применение BIM-моделирования при проектировании слаботочных систем позволяет рассчитать энергопотребление здания; трассировать системы в здании автоматически или вручную; автоматически подбирать сечения кабель-каналов; рассчитывать нагрузки в электрической цепи с учетом коэффициента использования; определять потери напряжения в цепи.

Таким образом семейства существенно упрощают разработку проекта, минимизируют затраты времени по заполнению сопутствующих данных о структуре и взаимодействии между собой различных инженерных систем.

Литература

1. Талапов В.В. Технология BIM. Суть и особенности внедрения информационного моделирования зданий – М.: ДМК Пресс, 2015. – 410 с.

2. Журавков А. Первый проект системы пожарной сигнализации, полностью построенный на технологиях BIM-моделирования // Электронный журнал Rubezh. <https://ru-bezh.ru/blog-5721/34055-pervyj-proekt-sistemyi-pozharnej-signalizaczii-polnostyu-postro>.

BIM-TECHNOLOGY AS A MODERN DESIGN TOOL

Dyshekov A.M., Molokanova O.O., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The effectiveness of using BIM modeling in the practice of designing low-current building systems is shown. The developed information families of fire-fighting equipment facilitate the process of developing project documentation.

СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ ЖИЛОГО ПОМЕЩЕНИЯ

Пажитнов К.Ю., Мамбетов Р.Р., Кармоков А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Рассмотрены виды охранных систем и монтаж системы охраны в частном доме с применением современных объемных, радиолучевых, микроволновых и других типов датчиков и оконечного охранного устройства «Юпитер» 2463, подключенного на пульт централизованной охраны, посредством Wi-Fi через интернет, а так же через дублирующий канал связи GSM – GPRS.

Ключевые слова: охрана частного дома, объемные датчики, извещатели, оконечное устройство, пульт централизованной охраны, GSM, GPRS.

Введение

Современный ритм жизни требует от нас постоянного контроля сразу за многими вещами в плане безопасности – это наш дом, машина, придворная территория, обстановка на пути следования.

Согласно исследованиям аналитических центров МВД Российской Федерации, почти 35 % преступлений связаны с имущественным посягательством, кражи, разбои и хулиганство [1].

В Кабардино-Балкарии и в Нальчике, в частности, совершается в среднем от 3 до 10 краж в день. Большинство краж происходят в магазинах, частных домах и квартирах граждан. Если в магазины и торговые точки часто оборудуют свои площади и прилегающую территорию системами видеонаблюдения, охранной или тревожной сигнализацией, или нанимают частную охрану и ночных сторожей. То для простых граждан подобные мероприятия не всегда могут быть доступны из-за высокой цены или отсутствия целесообразности.

Всего выделяют четыре вида охранных систем [2]:

- СОТС — система охраны и тревожной сигнализации. Это самый распространенный вид охраны частных домов, квартир, и офисов в многоэтажных постройках;
- СКУД — система контроля и управления доступом;
- СОВН — система охранного видеонаблюдения;
- СИТЗ — система инженерно-технической защиты.

Подробнее рассмотрим систему охраны и тревожной сигнализации. В последнее время на рынке охранных услуг стали появляться экономиче-

ски выгодные предложения, которые включают в себя современные, технологичные и экономически выгодные системы. С помощью СОТС осуществляется круглосуточный контроль за охраняемым объектом.

СОТС состоит из нескольких элементов:

- центральное приемно-контрольное устройство, принимающее сигналы от датчиков;
- датчики, или извещатели;
- устройства оповещения или устройства оконечные, передающие по радио и GSM каналам сигналы телеметрии или непосредственно тревоги;
- светозвуковые устройства – информирующие о состоянии системы охраны;
- пульт управления – для удаленной работы с блоками СОТС;
- устройство контроля состояния извещателей и кабельных линий в системе охраны;
- источник питания — блоки и преобразователи, обеспечивающие бесперебойную работу охранной системы, даже если она обесточена, включают в себя аккумуляторы на 12 вольт, по емкости обычно 7 ампер-часов.

Главным элементом СОТС являются датчики. Они срабатывают при вторжении на охраняемую зону. К таким датчикам относятся:

- датчики движения, которые реагируют на любое движение в охраняемой зоне. Подразделяются на объемные, радиоволновые, проводноволновые и комбинированные. Объемный датчик создает в охраняемой зоне специальное поле. Комбинированные соответственно включают в себя функции сразу нескольких типов датчиков, что повышает его надежность, но и делает его более дорогим;
- вибрационные датчики посылают сигнал на пульт управления при возникновении вибрации: например, при разбивании окна, попытке пролома пола, потолка или стены;
- акустический датчик реагирует на любой громкий звук, отправляя сигнал тревоги;
- магнитоконтактные датчики срабатывают при попытке открыть окна или двери. Они работают по принципу геркона и подразделяются на два типа, это обычные и для металлических поверхностей.

Если даже отключить полностью электропитание на охраняемом объекте, по СОТС перейдет на резервный источник питания и может передать на ПЦН сигнал об отключении электроэнергии. На резервном питании оборудование может проработать от получаса и до нескольких суток автономно, в зависимости от типа блока бесперебойного питания и установленного в нем аккумулятора.

В случае полного отключения СОТС, на ПЦН примут сигнал о аварийном состоянии системы и обязаны уведомит собственника и отправят тревожную группу.

Ядром СОТС является оконечное устройство, которое может быть:

- проводным по телефону или прямой линии;
- радио канальным передающих и принимающих радио сигналы по средствам антенн и передатчиков;
- GSM – устройства имеющие подключение через сети мобильного оператора 3G/4G или интернет канал.

Оконечные устройства, способны самостоятельно определять состояние охраняемого объекта, передавать в разных направлениях сигналы разного уровня. Например,- одновременно передавать сообщения о возгорании в пожарную службу и непосредственно собственнику, с указанием места возгорания, или об отрицательном балансе SIM-карты установленной в оконечном устройстве собственнику и о переходе на запасной канал связи [3].

Такие приборы значительно дешевле радио канальных приборов и не уступают им по надежности, при этом зона покрытия сигнала с приборов GSM с каждым годом расширяется, а устройства становятся совершеннее и надежней.

Результаты разработки

Для реализации поставленной задачи, выбран одноэтажный жилой дом, площадью 144 квадратных метра в котором имеется 7 окон, 1 входная дверь, 6 основных и 3 вспомогательных помещения. Набор устройств системы безопасности размещается таким образом, чтобы максимально использовать номинальные возможности каждого устройства. При это учитывались схемы расположения каждого помещения.

Охранный комплекс был устанавливаем в прихожей части дома, что позволяет решить целый ряд задач. Это простота в управлении и обслуживании охранных приборов, а также более быстрый монтаж всего оборудования. Составленная нами схема блокировки дома представлена на рисунке.

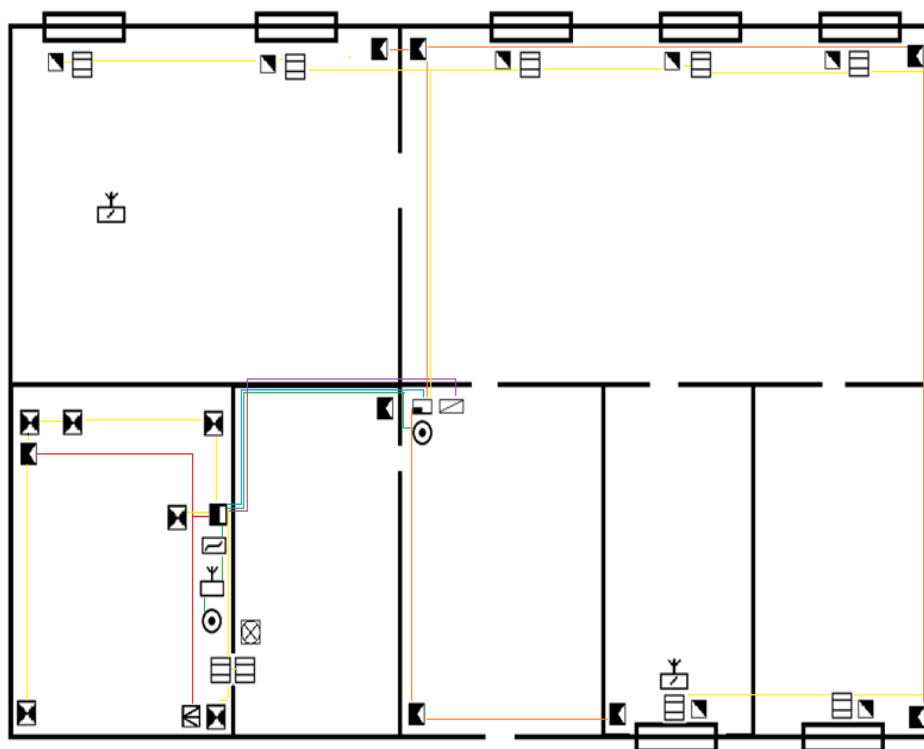


Рисунок План размещения кабельных проводок и оборудования охранно-тревожной сигнализации

В каждую комнату монтируется комплект датчиков в соответствии со схемой блокировки. Символическое обозначение каждого датчика в схеме представлены ниже:

■ – датчики магнитно-контактные «СМК ИО 102-14», устанавливаются на всех внешних дверях, а также распашных оконных створках [4].

▴ – датчики акустические «Астра С», реагирующие на громкие звуки, или удары по стеклу окна [5].

◼ – объёмный оптико-электронные датчики «Астра 6131», для блокировки внутреннего объема помещения, что позволит исключить возможное проникновение из вне, если по каким-либо причинам не сработают остальные датчики [6].

⊙ – датчик электроконтактный «Астра 321», это простой, проверенный временем и не дорогой способ обеспечить тревожную сигнализацию на любом охраняемом объекте [7] <https://www.teko.biz/catalog/229/698/>.

☎ – радио-приёмное устройство «Астра Р» служит для организации дистанционной тревожной сигнализации на охраняемом объекте, комплектуется радио-передающими устройствами в виде брелоков [8].



– радио-передающее устройство «Астра Р», выполняется в виде брелоков и имеет возможность передавать сигнал в радиусе до 100 метров.



– свето-сигнальное устройство, монтируется с наружи и информирует владельцев и сотрудников охранных структур о состоянии охраны световыми сигналами, или громким визгом сирены, при сработке сигнализации [9].



– прибор приемно-контрольный охранно-пожарный «Сигнал 20М», устройство объединяющее в себя все шлейфы охраны, это дает возможность максимально распределить рубежи охраны и отключать или подключать отдельно взятые помещения под охрану, помогает решить разные задачи, например исключить вышедший из строя датчик, при этом остается возможность постановки всего остального дома под охрану.[8]



– блок бесперебойного питания «ББП - 30», устройство, обеспечивающее питанием все охранные приборы и служит источником резервного питания, в случае отключения основного питания, дополнительно комплектуется аккумулятором на 12 вольт емкостью 7 ампер-часов. [9].



– устройство оконечное «Юпитер 2463», ядро системы передающее информацию о состоянии охраняемого объекта на пульт централизованного наблюдения [10].

Всего для обеспечения комплексной безопасности данного дома мы установили: 14 датчиков «СМК ИО» 102-14; 7 акустических датчика «Астра» С; 8 оптико-электронных датчика «Астра» 6131; 1 свето-сигнальное устройство; 1 датчик электро-контактный «Астра» 321; 1 РПУ «Астра» РИМ; 2 РПДК «Астра» РИМ; 1 ББП 30; 1 ППКОП «Сигнал» 20М; 1 УО «Юпитер» 2463. Установленный комплекс оборудования обеспечивает полностью безопасность и защиту всего дома.

По сумме затрат без работы предлагаемая система стоит около 50 тысяч рублей, что конечно не дешево, но возможный ущерб может быть значительно больше.

Заключение

Таким образом, разработана современная система безопасности и защиты частного дома, которая может быть использована для личной безопасности и безопасности бизнеса в сфере торговли. В разработке использовано охранное оборудование надежные и доступные. В настоящее время, возможность столкнуться, с противоправными деяниями составляет от 30 до 40 процентов, что может понести гораздо большие финансовые, имущественные и прочие потери. Исходя из этого можно сказать, что системы безопасности и сигнализации актуальны и в настоящее время очень востребованы.

Литература

1. Состояние преступности в России за январь 2021 года. Москва, 2021. 67 с. URL: <https://media.mvd.ru/files/application/2073005> (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
2. Кашкаров А. П. «Датчики в электронных схемах. От простого к сложному» ДМК Пресс - Москва, 2013. - 200 с.
3. Синилов В.Г. «Системы охранной, пожарной и охранно-пожарной сигнализации». Издание 2-е - М.: Издательский центр «Академия», 2004 - 352 с.
4. Извещатель точечный магнитноконтактный ИО 102 – 14. Паспорт изделия № РОСС RU.OC03.B01391. г. Рязань, 2010. 2 с. URL:https://teko-shop.ru/upload/iblock/588/6fc4d360-f6d1-11e8-bbad-00155d0a1f03_59752426-0f03-11e9-bbb8-00155d0a2206.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
5. Извещатель поверхностный звуковой ИО 329-5 «Астра-С». Руководство по эксплуатации. НГКБ.425132.007. Ред. S-v5_4РЭ0 г. Казань, 2007. https://www.teko.biz/upload/rukovod/S-v5_4.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
6. Извещатель охранный объемный оптико электронный ИО-409 «ФОТОН-9». Инструкция по установке и эксплуатации. Санкт-Петербург Изм. 5 от 07.09.2020 № И00317 v4 https://rielta.ru/components/com_jshopping/files/demo_products/f9.f9m.inst.r.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
7. Извещатель охранный ручной точечный электроконтактный ИО101-7 «Астра 321». Руководство по эксплуатации. НГКБ.425111.001 РЭ0 321-v3_7. Казань 2011 г. https://www.teko.biz/upload/rukovod/321-v3_7.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
8. Радиоприемное устройство «РПУ Астра-Р». R-RPUv10_3 ПХ01.B.05071/20. Казань, 2020. https://www.teko.biz/upload/rukovod/R-RPUv10_3.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
9. Прибор приемно-контрольный охранно-пожарный «Сигнал 20М». Руководство по эксплуатации. АЦДР.425513.017 РЭ, г. Королев, 2014. https://teko-shop.ru/upload/iblock/6c2/6190f0f8-f6d1-11e8-bbad-00155d0a1f03_bb0621f9-0ef0-11e9-bbb8-00155d0a2206.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).

10. Блок бесперебойного питания ББП-30. Паспорт устройства. АД 07.В.00820/19. Тверь 2019.
[https://accordtec.ru/upload/iblock/0ec/Паспорт%20ББП-30%20БК,%20ББП-30%20\(Исп.1\),%20ББП-30%20\(Исп.2\),%20ББП-50%20БК,%20ББП-50%20\(Исп.1\),%20ББП-50%20\(Исп.2\),%20ББП-80%20БК,%20ББП-80%20\(Исп.1\).pdf](https://accordtec.ru/upload/iblock/0ec/Паспорт%20ББП-30%20БК,%20ББП-30%20(Исп.1),%20ББП-30%20(Исп.2),%20ББП-50%20БК,%20ББП-50%20(Исп.1),%20ББП-50%20(Исп.2),%20ББП-80%20БК,%20ББП-80%20(Исп.1).pdf) <https://accordtec.ru/catalog/bloki-pitaniya/bloki-bespereboynogo-pitaniya/bbp-30-isp-1/> (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).
11. Устройство оконечное объектное «Юпитер 4 IP/GPRS». Руководство по эксплуатации МДЗ.035.040РЭ. Ред. 1.9.2. Санкт-Петербург, 2019. 76 с.
URL: http://elesta.ru/f/uoo_yupiter-24khkh_rukovodstvo_po_ekspluatatsii_red192.pdf (режим доступа: свободный; дата последнего обращения: 25.05.2021).

INTRODUCTION OF MODERN SECURITY SYSTEMS
AND SECURITY COMPLEXES IN A PRIVATE HOUSE

Pazhitnov K.Yu., Mambetov R.R. Scientific adviser prof. Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Considered types of security systems and made a decision to install security in a private house using modern volumetric, radio-beam and microwave and other types of sensors and the Jupiter 2463 security terminal, connected to the centralized security console, through Wi-Fi over the Internet, as well as through the GSM – GPRS backup communication channel.

Keywords: *private house security, modern volumetric sensors, detectors, terminal device, centralized security console, GSM, GPRS.*

ANDROID-СОВМЕСТИМОЕ УСТРОЙСТВО И ПРОГРАММНОЕ
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И МОНИТОРИНГА
ЭЛЕКТРОКАРДИОГРАММЫ И ФОТОПЛЕТИЗМОГРАММЫ И
РАСЧЕТА НА ИХ ОСНОВЕ АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КРОВИ

Гуденко Ю.А.¹, Гутов А.З.¹, Курданов Х.А.¹,
Лосанов Х.Х.^{1,2}, Молоканов О.А.^{1,2}

¹Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик

²Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Реализована возможность создания программно-аппаратного комплекса для контроля и мониторинга электрокардиограммы, фотоплетизмограммы и некоторых других параметров физиологического состояния человека и расчета на их основе систолического и диастолического артериального давления.

Многие вопросы системной организации мониторинга параметров физиологического состояния человека, в частности артериального давления крови, разработка современных функционально удобных, беспроводных миниатюрных носимых устройств для контроля и мониторинга физиологических параметров являются актуальными, что подтверждается мировыми тенденциями перехода на высокоомобильные, нательные, интеллектуальные устройства контроля и мониторинга этих параметров.

Нательные, интеллектуальные устройства контроля и мониторинга параметров физиологического состояния организма предоставляют информацию о состоянии здоровья в режиме реального времени благодаря возможности непрерывно измерять и записывать такие параметры, как частота сердечных сокращений, температура тела, сатурация кислорода в крови, артериальное давление крови и некоторые другие.

Настоящая работа была продолжением и развитием предыдущих работ [1–6] по созданию беспроводных мобильных программно-аппаратных комплексов для оценки параметров физиологического состояния организма человека и посвящена регистрации одноканальной электрокардиограммы (ЭКГ) и двухканальной фотоплетизмограммы (ФПГ) на основе интегрированного биосенсора для носимых устройств MAX86150 [7] и платы микроконтроллера MAX32630FTHR [8]. Для более полного сбора данных о физиологическом состоянии человека система была дополнена подсистемой оценки систолического и диастолического давления в режиме реального времени.

Аппаратная составляющая

Работы выполнялись на отладочном наборе MAX86150EVSYS# и на созданном в рамках работы устройстве (рисунок 1). Устройство включает

в себя сенсор ФПГ и ЭКГ MAX86150 и плату микроконтроллера MAX32630FTH. Для передачи данных на Android-смартфон в составе MAX32630FTH присутствует Bluetooth низкого энергопотребления – Bluetooth Low Energy (BLE). На лицевой стороне устройства находятся два электрода ЭКГ (нержавеющая сталь) для пальцев правой и левой руки, а также оптическая поверхность сенсора ФПГ



Рисунок 1 – Созданное устройство, включающее сенсоры ФПГ и ЭКГ MAX86150 и плату микроконтроллера MAX32630FTH. Справа для масштаба пластиковая карта

Программная составляющая

Передача на смартфон сигналов ЭКГ и ФПГ, а также данных о температуре осуществляется по Bluetooth Low Energy с использованием так называемого протокола атрибутов (Attribute Protocol, ATT). ATT определяет, в каком виде сервер представит свои данные клиенту и как эти данные будут структурированы.

Созданная нами программа для микроконтроллера (прошивка) обеспечивает аналого-цифровое преобразование основных анализируемых сигналов: одного канала ЭКГ и двух каналов ФПГ и дополнительного сигнала температуры, а также формирование пакетов данных и передачу их по интерфейсу BLE.

Основная часть разработки – центральная программа для смартфона под управлением операционной системы (ОС) Android версии 7.0 или выше. Программы написаны на языке C++ в среде разработки «Android Studio».

Центральная программа в текущей версии содержит 1537 строк программного кода, и приблизительно столько же содержат подпрограммы и вспомогательные библиотеки. Объем установочного пакета для ОС Android (АРК-файл) составляет 14 826 140 байт.

Основным методом для безманжетной оценки систолического и диастолического артериального давления крови нами принят метод по времени распространения пульсовой волны (ВРПВ).

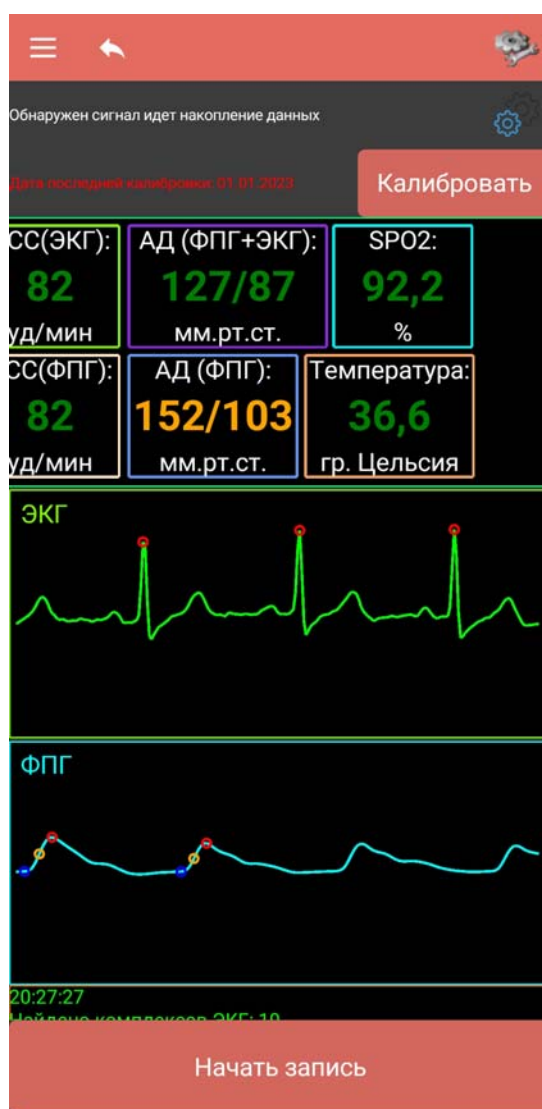


Рисунок 2 – Рабочее окно программы смартфона в режиме отображения ЭКГ- и ФПГ-сигналов, а также рассчитанных по ним значениям артериального давления и некоторых других параметров

Заключение

Показана возможность создания программно-аппаратного комплекса для контроля и мониторинга электрокардиограммы, фотоплетизмограммы и расчета на их основе систолического и диастолического артериального давления. В аппаратной части комплекс представляет собой носимое (на-

тельное) устройство и смартфон под управлением операционной системы Android версии 7.0 и выше; в программной части – программу для контроллера и программу для смартфона. Комплекс в реальном времени передает на смартфон, отображает на нем и сохраняет следующую первичную информацию: 1) ЭКГ (одно отведение); 2) ФПГ (для двух длин волн); 3) температура тела. Такая совокупность сигналов позволяет: 1) по ФПГ рассчитать сатурацию кислорода SpO_2 ; 2) по ФПГ и ЭКГ, либо только по ФПГ сделать оценку систолического и диастолического артериального давления; 3) непрерывно либо эпизодически измерять температуру. Устройство просто в управлении, поддерживает беспроводную связь, что делает его хорошо подходящим для удаленного мониторинга контролируемых параметров как в клиниках, так и за пределами медицинских учреждений. Область применения этого носимого беспроводного устройства варьируется от фитнеса, различных видов спорта, клинической практики до применения в военной медицине, авиации и космонавтике.

Литература

1. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Молоканов О.А. Устройство регистрации ЭКГ по Bluetooth-каналу / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2014. С. 505–506.
2. Акользин Д.Н., Гуденко Ю.А., Курданов Х.А., Молоканов Г.О., Молоканов О.А. Система мониторинга ЭКГ. Разработка Android-приложения и сопряжение с датчиком / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. С. 381–386.
3. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А. Устройство мониторинга электрокардиограммы и параметров артериального давления на основе мобильных технологий / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018. С. 439–442.
5. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А. Многочастотный компактный измеритель биоимпеданса на основе прецизионного преобразователя импеданса AD5933. / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XI Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2019. С.593–599.
6. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Коков А.Л., Курданов Х.А., Лосанов Х.Х., Молоканов О.А. Устройство и программное обеспечение для пульсоксиметрии на основе мобильных технологий / Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы XII Международной научно-технической конференции. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – 2021. – С. 474-478.

7. MAX86150. Datasheet. Maxim Integrated/ 49 p.
<https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/MAX86150.pdf>.
8. MAX32630FTHR. Application Platform/ Maxim Integrated. 2016. 9 p/
<https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/datasheets/MAX32630FTHR.pdf>

ANDROID-COMPATIBLE DEVICE AND SOFTWARE
FOR CONTROLLING AND MONITORING
ELECTROCARDIOGRAM AND PHOTOPLETHYSMOGRAM
AND CALCULATING BLOOD PRESSURE BASED ON THEM
Gudenko Yu.A., Gutov A.Z., Kurdanov Kh.A., Losanov Kh.Kh., Molokanov O.A.
Medical-ecological Research Centre – Branch of the IMBP RAS, Nalchik
Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The possibility of creating a software and hardware complex for controlling and monitoring an electrocardiogram, photoplethysmogram and some other parameters of a person's physiological state and calculating systolic and diastolic blood pressure based on them has been realized.

УКАЗАТЕЛИ

Авторский указатель

А					
Азизов И.К.	91	Гончаров И.Н.	200		
Алексеенко Н.А.	213, 218, 223	Гуденко Ю.А.	297		
Антонов А.С.	54	Гумметов А.Э.	137		
Арсентьев А.В.	11	Гутов А.З.	297		
Арсланов Т.Р.	127, 132	Д			
Асланов М.А.	206	Дарвишов Н.Г.	48		
Афанасьев А.А.	168	Дедегкаева Л.М.	200		
Ашуров Г.Г.	127, 132	Денисов Е.И.	16		
Б		Денисова О.В.	16		
Бабичев А.В.	268	Джалолиддинзода М.	132		
Багиев В.Э.	48	Дзагоев А.Т.	196		
Базулев А.Н.	63	Дышеков А.М.	287		
Баринов А.Д.	168	Е			
Бельцева А.В.	29	Егоров А.Ю.	186, 268		
Березов А.В.	196	Емец В.М.	168		
Блохин А.А.	268	Ершов П.М.	63		
Блохин С.А.	268	Ж			
Бобров М.А.	268	Жекамухов З.А.	232, 283		
Бронвальд Ю.А.	117	Жук С.Д.	160		
В		Жуков Н.Д.	74, 80, 85, 191		
Вакалов Д.С.	21, 26, 165	З			
Валиева Д.Т.	196	Зажогин А.П.	213, 218, 223, 228		
Ванеева Д.Д.	200, 251	Залибеков У.З.	132		
Васильев А.П.	268	Зезин Д.А.	263		
Василькова Е.И.	186	И			
Вахрушев С.Б.	107, 117	Иванов Д.В.	54		
Вересов С.А.	63	Иванова А.И.	54		
Винокуров А.А.	11	Ищенко А.В.	16		
Волхонский В.В.	273, 278	К			
Воропаев К.О.	268	Калажоков З.Х.	42		
Воропай Е.С.	213, 218, 223	Калмыков Р.М.	232, 283		
Г		Карачинский Л.Я.	268		
Гавриков М.В.	80, 191	Карданова З.И.	91		
Гаджиев Г.М.	137	Кармоков А.М.	95, 101, 232, 283, 287, 290		
Гашымова Н.Н.	45	Кармокова Р.Ю.	232, 283		
Гладышев А.Г.	186, 268	Касумов Ю.Н.	200		
Глуховской Е.Г.	191	Кичук И.В.	26		
Голковский М.Г.	16	Кичук С.Н.	21, 26, 165		

Ковалевский В.А.	273, 278	Наниев В.В.	206
Коваленко М.Н.	213, 218, 223	Непша Н.И.	58
Ковач Я.Н.	268	Никифоров С.В.	16
Кодзасов В.А.	206	Никова М.С.	21
Кодзасова Т.Л.	206	Новиков И.И.	186, 268
Козырев Е.Н.	200	О	
Колодезный Е.С.	268	Орехова Н.А.	228
Колосов А.Ю.	58	П	
Королева Е.Ю.	112	Пажитнов К.Ю.	290
Кузьменков А.Г.	268	Панченко В.А.	155
Курданов Х.А.	297	Папылев Д.С.	186
Л		Патапович М.П.	182
Лапцевич Н.А.	182	Петрухно К.А.	117
Лисицын В.М.	16	Пирогов Е.В.	186
Лосанов Х.Х.	132, 297	Плотникова Е.Ю.	11
М		Поздин А.В.	122
Магомедов М.Н.	68	Попов А.И.	168
Макарук К.С.	29	Прытков Д.И.	16
Малеев Н.А.	268	Пуйтов В.В.	58
Малец М.А.	182	Пухтеев А.О.	228
Мальшкин С.Л.	278	Р	
Мамбетов Р.Р.	290	Рагимов С.С.	45
Мамедов М.З.	48	Рамазанов Ш.М.	137
Маргушев З.Ч.	42	Рахаткулов И.Ф.	165
Марков В.Ф.	122	Риль А.И.	127, 132
Маркова Л.В.	213	Романов А.А.	58
Маскаева Л.Н.	29, 122	Рустамов Ф.А.	48
Мирошников Б.Н.	246	С	
Мирошникова И.Н.	29	Савина К.Г.	58
Молоканов О.А.	95, 101, 232, 283, 297	Самсонов В.М.	58
Молоканова О.О.	95, 101, 287	Сдобняков Н.Ю.	54, 58, 63
Молоков А.Ю.	112	Селимов Д.А.	137
Мустафаев А.Г.	145, 151, 241	Семенова Е.М.	54
Мустафаев Г.А.	145, 151, 173, 177, 241, 254	Серов С.В.	63
Мустафаев М.Г.	173, 177, 251, 254	Смирнов А.Г.	160, 245, 259
Мустафаева Д.Г.	34, 173, 177, 210, 254	Соболев М.С.	186
Мухуров Н.И.	259	Соколов Д.Н.	58
Мясниченко В.С.	58, 63	Степанов А.А.	160, 245, 259
Н		Сысоева А.А.	112
Набережнов А.А.	112	Т	
		Талызин И.В.	58
		Тарала В.А.	21
		Туриев А.М.	196

Ф	
Филимонов А.В.	107, 117
Х	
Хамдохов З.М.	42
Ханов Л.Н.	127
Харитончик Р.А.	228
Хасанов А.И.	232, 283
Хатукаев Х.М.	232, 283
Хиневич А.С.	245
Ц	
Цветкова О.Ю.	74

Ципинова А.Х.	91
Ч	
Черкесова Н.В.	145, 151, 155, 241
Чикулина И.С.	21, 26, 165
Чинь Н.Х.	182
Чуканова Т.С.	37, 168
Ш	
Шубина К.Ю.	186
Я	
Ягудин И.Т.	74, 191

Указатель организаций

АГУНП	45	МЭИ	29, 37, 168, 246, 263
БГАС	182	НовГУ	268
БГУ	213, 218, 223, 228	НПП Волга	74, 80, 85
БГУИР	160, 245, 259	СГУ	191
ВГТУ	11	СКГМИ34,	173, 177, 200, 206, 210, 251, 254
ДГУНХ	145, 151, 241	СКФУ	21, 26, 165
ИОНХ	127, 132	СОГУ	196, 200
ИПГВЭ ОИВТ РАН	68	СПБАУ	186, 268
ИПМ	213, 218, 223	СПБПУ	107, 117
ИПРУ КБНЦ РАН	42	СШ 54	228
ИТМО	186, 268, 273, 278	ТвГУ	54, 58, 63
ИФ ДНЦ РАН	127, 132, 137	ТПУ	16
ИФ МНОА	45	УИ ГПС МЧС	29, 122
ИФП БГУ	45, 48	УрФУ	16, 29, 122
ИЯФ СО РАН	16	ФТИ Иоффе	107, 112, 117, 268
КБГУ42,	91, 95, 101, 132, 145, 151, 155, 232, 241, 283, 287, 290, 297	ЦМЭИ ИМБП РАН	297
Коннектор Оптикс	186, 268	ЧГУ	232, 283

Указатель городов

Баку	45, 48	Минск	160, 182, 213, 218, 223, 228, 245, 259
Великий Новгород	268	Москва	29, 37, 127, 132, 168, 246, 263
Владикавказ	34, 173, 177, 196, 200, 206, 210, 251, 254	Нальчик	42, 91, 95, 101, 132, 145, 151, 155, 232, 241, 283, 287, 290, 297
Воронеж	11	Новосибирск	16
Грозный	232, 283		
Екатеринбург	16, 29, 122		
Махачкала	68, 127, 132, 137, 145, 151, 241		

Санкт-Петербург 107, 112, 117,
186, 268, 273, 278
Саратов 74, 80, 85, 191

Ставрополь 21, 26, 165
Тверь 54, 58, 63
Томск 16

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы XIII Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун т., 2023. – 307 с.

ISBN ISBN 978-6-8048338-2-8

В печать 01.08.2023. Формат 60x84 1/16.

[Электронное издание].