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

# МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

Материалы XIV Международной научно-технической конференции

3-7 июня 2024 г.

НАЛЬЧИК 2024

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 XIV Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2024. – 373 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на XIV Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 3–7 июня 2024 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2024

# СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1 Физико-химические свойства материалов и структур микро- и наноэлектроники9				
Влияние высокого давления на кинетические хактеристики Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> + 3 мол. % MnAs. <i>Камилов И.К., Сайпулаева Л.А., Риль А.И., Маренкин С.Ф.</i> . 1	11			
Естественный размерный эффект в гетероконтактах III-нитридов. Фи- лимонов А.В., Бондаренко В.Б., Королёва Е.Ю., Кузнецов Д.И	16			
Электрофизические свойства пленок оксида цинка, легированного алю- минием, синтезированных методом спрей-пиролиза. <i>Свистова Т.В., Ре-</i> <i>мбеза Е.С.<sup>2</sup>, Кошелева Н.Н., Белых М.А., Пермяков Д.С., Конев М.Д.,</i> <i>Чурилов Д.В.</i>	20			
Злектрофизические и оптические свойства пленок SnO <sub>x</sub> , синтезирован- ных методом спрей-пиролиза. <i>Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свисто-</i>	20			
Исследование соотношения колебательных кремний-водородных мод в слое a-SI:Н методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. <i>Панов М.Ф.</i>	30			
Фурье-анализ спектров отражения приборных sic-структур: принципы и границы применимости метода. Афанасьев А.В., Панов М.Ф., Рыб- ка М.В., Ульченко Т.И., Васильев Е.А., Фирсов Д.Д.	36			
Модель тепловых процессов в нанопористой структуре оксида алюми- ния с наполнителем. Кармоков А.М., Козырев Е.Н., Кармокова Р.Ю., Молоканов О.А., Хасанов А.И.	41			
Расчет распределения тепловых потоков и температуры в нанопори- стой структуре оксида алюминия. <i>Кармоков А.М., Козырев Е.Н., Кар-</i> мокова Р.Ю., Молоканов О.А., Лосанов Х.Х., Тешев Р.Ш., Хасанов А.И 4	48			
Расчет параметров пироэлектрического стержня в нанопористой струк- туре оксида алюминия. <i>Кармоков А.М., Хатукаев Х.М., Карданов Л.А.,</i> <i>Козырев Е.Н., Кармокова Р.Ю., Молоканов О.А., Хасанов А.И.</i>	54			
Определение ширины запрещенной зоны AgSbTeSe. Рагимов С.С., Али- ева А.И.	61			
Анизотропные материалы: свойства, применение в микро- и наноэлект- ронике. Безбородов В.С., Михалёнок С.Г., Кузьменок Н.М., Тальро- зе Р.В., Лапаник В.И.	65			
Размерный эффект межфазной сегрегации в бинарных металлических системах. Шебзухова М.А., Афашагов А.А., Кузамишев А.Г.	71			
Мемристивные свойства гетероструктуры мультиферроик/полупровод- ник. Рамазанов Ш.М., Гаджиев Г.М., Селимов Д.А., Сулейманов С.И	77			

Низкотемпературная проводимость в кристаллах $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ( $0 \le x \le 0,025$ ) и $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ ( $0 \le x \le 0,03$ ). <i>Матиев А.Х., Успажиев Р.Т.</i>	82
Измерения профиля распределения радиационных дефектов в ионно- имплантированном слое полупроводника методом эллипсометрии. <i>Кал-</i> <i>мыков Ш.А</i>	87
Квантовое трение металлических и диэлектрических пластин. <i>Куна-</i> шев З.А., Лампежев А.М., Дедков Г.В	00
Ван-дер-ваальсово взаимодействие сферических наночастиц. Смаль Н.О., Дедков Г.В	04
Электростатическая сила трения зонда АСМ вблизи поверхности проводника. Канаметов А.А., Макаев А.Т., Хагасов А.Т., Хадзегов А.Р 1	08
Секция 2 Фазовые равновесия и превращения в материалах микро- и наноэлектроники1	13
Фазовые превращения <i>n</i> -CdAs <sub>2</sub> в условиях различного давления. <i>Ками-</i> лов И.К., Сайпулаева Л.А., Тебеньков А.В., Маренкин С.Ф	15
Микроволновое поглощение и кластеризация в системе хлорбензол-н- бутанол. Азизов С	21
О гистерезисе температур плавления и кристаллизации в четырехком- понентных наночастицах. Вересов С.А., Серов С.В., Колосов А.Ю., Са- вина К.Г., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю	26
Влияние окисления МДП-структур в хлорсодержащей среде на их характеристики. Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г 1	31
Формирование борофосфорсиликатного стекла осаждением из паровой фазы. <i>Черкесова Н.В., Здравомыслов Д.М., Гаев Э.Д.</i>	35
Физические свойства и явления в халькогенидных полупроводниковых соединениях и тонких пленках. <i>Мустафаева Д.Г.</i>	39
Физическая модификация материалов для создания приборных струк- тур с заданными физическими свойствами. <i>Мустафаева Д.Г.</i>	43
Определение нижней границы орторомбической ферромагнитной фазы на <i>T-P</i> магнитной диаграмме MnAs. <i>Арсланов Т.P., Сидоров В.А.,</i> <i>Риль А.И.</i>	50
Секция 3 Технологии наноматериалов и тонкопленочных структур для микро- и наноэлектроники1	.55
Механизмы памяти и переключения, формирование кристаллической фазы в халькогенидных полупроводниках нового поколения. <i>Троян Е., Смирнов А., Степанов А., Жовнерик Н., Хиао Вей Сун, Женгбиао Лиу</i> 1	57
К проблеме обработки изображений поверхности тонких металличе- ских пленок. Анофриев В.А., Антонов А.С., Семенова Е.М., Кузь- мин Н.Б., Сдобняков Н.Ю	.62

Наночастицы InSe, GaSe и GaS, синтезированные методом лазерной аб- ляцией в жидкости. Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Рагимов С.С., Маме- дов Р.М., Джахангиров М.М., Мамедова Т.А., Ахмедова Ф.Ш
Полупроводниковые нанокристаллы: синтез, свойства, применение. Жуков Н.Д
Формирование и исследование наноструктурированных систем на основе полупроводниковых соединений висмута, индия, сурьмы и теллура. <i>Горох Г.Г., Федосенко В.С., Эм М., Таратын И.А.</i>
Материаловедческий и технологический подходы при совершенствова- нии формирования элементов интегральной электроники. <i>Мустафа-</i> ев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А
Микро- и нанотехнологии при создании приборных структур. <i>Муста-</i> фаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А
Нанесение пленок при формировании микроэлектронных приборных структур. <i>Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.</i>
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленоч- ных резисторов из оксидов меди и цинка при лазерном напылении ла- туни ЛС59 в атмосфере воздуха. Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексе- енко Н.А., Зажогин А.П
Исследование влияния угла абляции на процессы напыления газочувст- вительных нанопленочных резисторов из оксидов меди, легированных железом, при лазерном распылении меди и железа в атмосфере возду- ха. <i>Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А.</i>
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленоч- ных резисторов из оксидов железа при лазерном распылении железа в атмосфере воздуха. Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П
Исследование процессов напыления нанопленок BaZr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub> при лазерном распылении сдвоенными импульсами керамической мишени BaZr <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>3</sub> в атмосфере воздуха. <i>Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.</i> 214
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленоч- ных резисторов из оксидов титана при лазерном распылении титана в атмосфере воздуха. Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П
Исследование процессов модификации поверхности кристалла оливина при воздействии на него сдвоенными лазерными импульсами. Зажо- гин А.П., Орехова Н.А., Пухтеев А.О., Харитончик Р.А., Петруке- вич П.В.

Исследование процессов модификации поверхности подложки из обси- диана при воздействии на нее сдвоенными лазерными импульсами. За- жогин А.П., Орехова Н.А., Пухтеев А.О., Харитончик Р.А., Петруке-	
вич П.В.	227
Новые технологии для изготовления поликристаллических фоторези- сторов на основе PbS. <i>Мирошников Б.Н., Макарук К.С., Ермачихин А.В.</i>	230
Формирование и исследование органических наноструктур для буду- щих инноваций. <i>Каратышова Т.Я., Миронюк В.Н., Хассун О.А., Глухов-</i> <i>ской Е.Г.</i>	234
Разработка и исследование многослойных систем для фотонных кристаллов. Кодзасова Т.Л., Асланов М.А., Дзестелова А.А., Цалоев Д.С., Беченов А.В.	238
Разработка технологии получения упорядоченной пористой структуры Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для применения в качестве матрицы преобразователя солнечной энергии в электрическую. <i>Козырев Е.Н., Гончаров И.Н., Аскеров Р.О., Ванеева Д.Д., Кабисов Г.С., Калаев А.Н.</i>	242
Формирование металл-углеродных пленок электродуговым методом. Хамдохов З.М., Тешев Р.Ш., Лосанов Х.Х., Кудаева З.В	247
Секция 4 Приборы и устройства. Информационные технологии в микро- и наноэлектронике	251
Разработка и исследование диодов с низким падением напряжения. Пригодский Д.М.	253
Сравнение реализации модели термического окисления кремния на языке программирования MS Visual C# и в САПР ТСАD. Плотнико- ва Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.	259
Исследования и разработка эмиссионных приемников изображений ар- хитектуры ЭОП, чувствительных в спектральной солнечно-слепой уль- трафиолетовой части оптического диапазона. Беспалов В.А., Демидо- ва А.Н., Ильичёв Э.А., Корляков Д.А., Куклев С.В., Чистякова Н.Ю., Петрухин Г.Н., Попов А.В., Рычков Г.С., Соколов С.Д., Финогеев Н.В., Якушов С.С.	264
Разработка одноканального двух-спектрального эмиссионного прием- ника изображений, чувствительного в спектральном диапазоне 150300 нм, и осуществляющего привязку изображений УФ-С-объек- тов к ИК-изображению окружающей объекты местности. Беспалов В.А., Демидова А.Н., Ильичёв Э.А., Корляков Д.А., Куклев С.В., Петру- хин Г.Н., Попов А.В., Рычков Г.С., Соколов Д.С., Чистякова Н.Ю., Фи- ногеев Н.В., Якушов С.С.	269
75 лет полупроводниковому транзистору: прошлое, настоящее и буду- щее. Иванов А.С., Филимонов Н.А.	274

Компактная схемотехническая модель многофиламентного мемристора. Бусыгин А.Н., Бобылев А.Н., Писарев А.Д., Удовиченко С.Ю
Нестационарная модель резистивного переключения структуры металл- оксид-металл для проектирования нейроморфных устройств. <i>Бусы-</i> <i>гин А.Н., Габдулин Б.Н., Удовиченко С.Ю.</i>
Три поколения фотоэлектрических преобразователей солнечной энер- гии. Попов А.И., Мирошникова И.Н
Оценка уязвимостей пассивных инфракрасных и комбинированных датчиков движения. Волхонский В.В., Малышкин С.Л., Волхонский И.В. 295
Investigation of temperature-dependent electrical parameters in a schottky barrier diode with swcnt/n-si interface. <i>Dronina L.A., Kovalchuk N.G, Lutse-nko E.V., Danilchyk A.V., Prischepa S.L.</i>
Тонкопленочные сенсоры с газочувствительным слоем In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на подложке из анодного оксида алюминия. <i>Горох Г.Г., Таратын И.А., Фе</i> - <i>досенко В.С., Эм М., Реутская О.Г.</i>
Некоторые подходы повышения стабильности перовскитных преобра- зователей и надежности их функционирования. Ванеева Д.Д., Муста- фаев М.Г
Формирование многоуровневой разводки и межэлементные связи в по- лупроводниковых интегральных микросхемах. <i>Мустафаев М.Г., Му-</i> <i>стафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.</i>
Оценка пространственного распределения цветовых параметров свето- излучающих диодов в шагах МакАдама. Андреева М.В., Туев В.И., Сол- даткин В.С., Кичук С.Н
Определение ширины запрещенной зоны полупроводниковых диодов. Матиев А.Х., Ужахов Д.М., Беков М.Я
Солнечная гетероструктура на основе $Au-n-Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ (0,985 $\leq x \leq 1$ ). <i>Матиев А.Х., Успажиев Р.Т.</i>
МОЭМС-устройства на основе пленок анодного оксида алюминия. Козлов В.С., Цаладонов А.Д., Якушев А.В., Биран С.А., Короткевич А.В 335
Разработка датчика процессов взаимодействия ускоренных заряженных частиц. Гончаров И.Н., Дедегкаева Л.М., Тускаев З.А., Джусоев Г.Р., Асламурзаев А.А., Гайтов Г.Е
Характеристики монотрона с предварительной импульсной модуляцией конвекционного тока. <i>Мерзлов В.С., Соин А.М., Степаненко В.А</i> 345
Разработка микротриода на базе автоэмиссионного катода. <i>Бави</i> - жев М.Д., Бавижев З.Р., Шомахов З.В
Программно-аппаратный комплекс на базе смартфона и цифрового пульсометра для функциональной диагностики в конном спорте. <i>Ми- дов Н.А., Фокичев А.А., Хацаев К.Ю., Коков З.А., Молоканов О.А.</i>

Микропроцессорный модуль акустических эффектов для электромузы-	
кальных инструментов. Хостов Т.М., Молоканова О.О., Соловьев А.В.,	
Молоканов Г.О	361
Процедуры индивидуальной калибровки для высокомобильного прог-	
раммно-аппаратного комплекса оценки артериального давления по фо-	
топлетизмограмме. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., Лоса-	
нов Х.Х., Молоканов О.А	364
Указатели	369

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

# ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАКТЕРИСТИКИ Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 3 мол. % MnAs *Камилов И.К.<sup>1</sup>, <u>Сайпулаева Л.А.<sup>1</sup></u>, Риль А.И.<sup>2</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>2</sup>*

# <sup>1</sup>Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала <sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

В работе представлены результаты экспериментального исследования удельного электросопротивления  $\rho(P)$ , коэффициента Холла  $R_H(P)$  и поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx'}/\rho_0(P)$   $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs при гидростатическом давлении до 9 ГПа при комнатной температуре. В диапазоне давлений  $P \approx (1,6-2,7)$  ГПа наблюдались особенности поведения  $\rho(P)$ ,  $R_H(P)$  и  $\Delta \rho_{xx'}/\rho_0(P)$   $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs, которые связаны с фазовыми переходами в  $Cd_3As_2$  и MnAs. Измерения магнетосопротивления (MC) в режимах подъема и сбавления давления выявили особенности в виде максимумов отрицательного и положительного MC. С ростом магнитного поля наблюдается значительное увеличение отрицательного MC. В барической области 1,6–2,8 ГПа наблюдалась максимальное отрицательное MC  $\approx 10$  % при  $P \approx 2,2$  ГПа.

Мы исследовали влияние гидростатического давления на кинетические свойства  $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs. В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования удельного электросопротивления  $\rho(P)$ , коэффициента Холла  $R_H(P)$  и поперечного магнетосопротивления  $\Delta \rho_{xx} / \rho_0(P) Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs при гидростатическом давлении до 9 ГПа давления в области комнатных температур.

Синтез объемных кристаллов  $Cd_3As_2+3$  мол. % MnAs проводился вакуумно-ампульным методом из соединений  $Cd_3As_2$  и MnAs при температуре плавления арсенида марганца [1]. Для исследования структуры образцов, их состава и распределения элементов на поверхности использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6610LV (Jeol) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) X-MaxN (Oxford Instruments). При съемке применялись детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов Измерения при высоком давлении до 9 ГПа выполнены в установке Тороид [2] в режиме комнатных температур.

Приведенная на рис. 1 дифрактограмма РФА Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 3 мол. % MnAs хорошо идентифицирует две фазы: α-Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (I4<sub>1</sub>cd, п.г. 110) с тетрагональной структурой и MnAs с гексагональной структурой (Р6<sub>3</sub>/*mmc*, п.г. 194).



Рис. 1. Дифрактограмма образца Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+3 мол. % MnAs

На рис. 2 представлены измеренные при комнатной температуре (300 К) барические зависимости удельного электросопротивления  $\rho(P)$  в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+3 мол. % MnAs в режимах компрессии и декомпрессии. При *P*≥1,5 ГПа  $\rho(P)$  меняется слабо, достигая максимума при *P*≈1,95 ГПа, связанного с фазовым переходом. При дальнейшем росте давления до 8 ГПа  $\rho(P)$  растет существенно быстрее и при сбросе давления обнаруживается минимум при  $P \approx 2,7$  ГПа. Изменения  $\rho(P)$  обратимы, т.е. при снятии давления сопротивление возвращается почти к исходным значениям. Отсутствующий или почти отсутствующий гистерезис указывает на то, что фазовый переход в окрестности давлений 1,75-2,7 ГПа является структурным переходом 2 рода, при котором изменяется симметрия кристалла, а относительное изменение объемов элементарных ячеек до и после перехода незначительно или отсутствует. Обращает на себя внимание, что при компрессии (0,7 ГПа) ширина перехода значительно шире, чем при декомпрессии (0,1 ГПа), свидетельствуя, что давление приводит к упорядочиванию или аннигиляции дефектов в образце (синяя кривая лежит ниже красной).

Существующая информация по электротранспорту в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> при высоких давлениях [3-12] указывает на выраженные изменения в диапазоне давлений 2,5–4 ГПа. Тетрагональная фаза обнаруживается при Р≈2,5 ГПа, тогда как моноклинная фаза локализуется при ≈4 ГПа [3]; фазовый переход полуметалл-полупроводник происходит при давлении 2,5 ГПа. В другом исследовании [4]  $Cd_3As_2$ демонстрирует поведение полуметаллполупроводник при значительно более низком давлении (1,1 ГПа) по сравнению с наблюдаемым структурным фазовым переходом в области 2,6-4,67 ГПа. Кроме того, для давлений выше 8,5 ГПа наблюдается низкотемпературная сверхпроводящая фаза, что подтверждает более раннее предложение Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> в качестве кандидата на топологическую сверхпроводимость. Итак, измерения электрического транспорта в Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> показывают противоречивые интерпретации фазы высокого давления.



Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+3 мол. % MnAs при компрессии и декомпрессии

Барическое исследование удельного электросопротивления  $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs указывает на полуметаллический характер проводимости. Гидростатическое давление должно приводить к уменьшению полуметаллического перекрытия энергетических зон. Действительно, как показывают наши измерения, под давлением перекрытие уменьшается и сопротивление возрастает. Для получения дополнительной информации о характере изменений транспортных свойств  $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs с давлением нами также были проведены измерения эффекта Холла и магнетосопротивления в перпендикулярном магнитном поле.

На рис. 3 приведены барические зависимости коэффициента Холла  $R_H(P)$ , измеренные в магнитных полях (1000–5000) Ое при комнатной температуре. Зависимость  $R_H(P)$  удовлетворительно коррелируется с зависимостью  $\rho(P)$ . В Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 3 мол. % MnAs коэффициент Холла до давлений  $P\approx 2,2$  ГПа проходит через максимум, а затем падает и при  $P\approx 5,3$  ГПа имеет минимум.

На рис. 4 показано, как изменяется магнетотранспорт в  $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs с давлением. С ростом магнитного поля наблюдается значительное увеличение отрицательного магнетосопротивления. В области 1,6÷2,8 ГПа наблюдали максимальную ОМС≈10 % при *P*≈2,2 ГПа. Такое поведение магнетосопротивления, согласующееся с наблюдаемой особенностью поведения электросопротивления в окрестности давлений 1,75–2,7 ГПа (см. рис. 2), является следствием обнаруженного нами структурного фазового перехода.

Заметна корреляция влияния давления и магнитного поля на величину коэффициента ОМС в  $Cd_3As_2 + 3$  мол. % MnAs. Однако, как видно из рисунка, влияние магнитного поля на электросопротивление значительно менее выражено. Тем не менее и в плоскости (H vs. MR) наблюдается фазовый переход, но только в окрестности 2000 Ое. Таким образом, имеет место усиление фазового перехода, имеющего место и без магнитного поля при давлении 2 ГПа, с ростом магнитного поля до 5000 Ое, причем в поле 2000 Ое (красная кривая) наблюдается аномальное понижение MR. В сравнении с давлением масштаб изменений в магнитном поле на порядок меньше. Это связано с тем, что внутреннее отрицательное давление (химическое давление в магнитном поле), оказываемое магнитоактивными катионами при ориентировании их магнитным полем, также намного меньше.



Однако матрица  $Cd_3As_2$  в  $Cd_3As_2+3$  мол. % MnAs парамагнитна и, следовательно, эффект индуцированного магнитным полем химического давления не может оказать какого-либо существенного влияния на зонную структуру дираковского полупроводника  $Cd_3As_2$ , а, тем более, способного вызвать наблюдающиеся фазовые переходы. Гидростатическое же давление существенно сужает межатомные расстояния и, тем самым, как известно, существенно влияет на запрещенную зону, но и изменяет взаимное

расположения вершины валентной зоны и дна зоны проводимости в волновом *k*-пространстве.

#### Литература

- [1] А.И. Риль, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин. Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии 7, С. 120, (2017).
- [2] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, and V.V. Brazhkin. High Pressure Res. 24, C. 371 (2004).
- [3] S. Zhang, Q. Wu, L. Schoop, M.N. Ali, Y. Shi, N. Ni, Q. Gibson, S. Jiang, V. Sidorov, W. Yi, J. Guo, Y. Zhou, D. Wu, P. Gao, D. Gu, C. Zhang, S. Jiang, K. Yang, A. Li, Y. Li, X. Li, J. Liu, X. Dai, Z. Fang, R.J. Cava, L. Sun, and Z. Zhao. Phys. Rev. **91**, 165133, (2015).
- [4] L. He, Y. Jia, S. Zhang, X. Hong, C. Jin, and S. Li. Quantum Materials 1, 16014, (2016).
- [5] C. Zhang, J. Sun, F. Liu, A. Narayan, N. Li, X. Yuan, Y. Liu, J. Dai, Y. Long, Y. Uwatoko, J. Shen, S. Sanvito, W. Yang, J. Cheng, and F. Xiu. Phys. Rev. B 96, 155205, (2017).

FFECT OF HIGH PRESSURE ON KINETIC CHARACTERISTICS Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 3 mol. % MnAs *I.K. Kamilov1, L.A. Saypulaeva1, A.I. Ril2, S.F. Marenkin2* 

<sup>1</sup>Institute of Physics, DFRC of the RAS, Makhachkala <sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow

The paper presents the results of an experimental study of electrical resistivity  $\rho(P)$ , Hall coefficient RH(P) and transverse magnetoresistance  $\Delta \rho xx/\rho 0(P)$  $Cd_3As_2+3$  mol. % MnAs at hydrostatic pressure up to 9 GPa at room temperature. In the pressure range  $P \approx (1.6-2.7)$  GPa, peculiarities of the behavior of  $\rho(P)$ , RH(P) and  $\Delta \rho xx/\rho 0(P)$   $Cd_3As_2+3$  mol. % MnAs were observed, which are asso-ciated with phase transitions in Cd3As2 and MnAs. Measurements of magnetore-sistance (MC) in the modes of lifting and decreasing pressure revealed features in the form of maxima of negative and positive MS. As the magnetic field increases, there is a significant increase in the negative MC. In the baric region of 1.6–2.8 GPa, a maximum negative MC $\approx$ 10 % was observed at  $P\approx$ 2.2 GPa.

# ЕСТЕСТВЕННЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

В ГЕТЕРОКОНТАКТАХ III-НИТРИДОВ Филимонов А.В.<sup>1</sup>, Бондаренко В.Б.<sup>1</sup>, Королёва Е.Ю.<sup>2</sup>, Кузнецов Д.И.<sup>1</sup>

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

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

В работе исследуется естественный размерный эффект в полупроводниковых гетероконтактах на основе Ш-нитридов при распределении объемного заряда на протяженных линейных дефектах. Показана зависимость величины возникающего вследствие этого размерного эффекта хаотического потенциала от плотности поверхностных состояний и концентрации заряженных дислокаций.

#### Введение

Межфазная граница полупроводников в гетероконтактах является двумерной неупорядоченной системой, где нарушения регулярности структуры и однородности электрических полей связаны не только с возможными дефектами на самой границы, но и с неэкранированным объемным зарядом атомов примеси и протяженных дефектов в обедненных приповерхностных слоях. Естественная сравнимость масштабов экранирования с характерными размерами зарядовой микроструктуры [1] требует модификации стандартной модели твердотельной плазмы и одномерной модели зарядового желе для описания приповерхностных областей полупроводника. Вследствие размерных отношений в области пространственного заряда (ОПЗ), поле, формируемое электроактивными дефектами, может быть неоднородно и существенно отличаться от величины среднего поверхностного поля.

Дефектность контактирующих полупроводников и межфазной границы является причиной ограничения подвижности свободных носителей заряда в каналах с двумерным электронным газом в гетероконтактах нитридов третьей группы [2]. В ряде случаев уменьшение длины свободного пробега носителей возможно в результате их рассеяния на заряженных дислокациях [2, 3]. Очевидно, что при исследовании подобного рода процессов необходимо учитывать как возможные концентрации данных протяжённых дефектов в гетероконтакте, так и заселённость дислокационных состояний. С учетом ослабления экранирующей способности двумерного электронного газа в условиях его локализации представляется важным исследование структуры хаотического потенциала заряженных дислокаций в гетероконтактах полупроводниковых нитридных соединений.

#### Естественный размерный эффект

Для примера рассмотрим гетероструктуру на основе контакта AlGaN/GaN [4]. В результате инжекции электронов в область контакта возникают поверхностное поле и соответствующий изгиб зон в нитриде галлия величиной, превышающий половину ширины запрещённой зоны (около 1,8 эВ). Поскольку формируемый канальный слой рассматриваемой гетероструктуры практически всегда содержит нелегированный или компенсированный GaN, объемный заряд в области изгиба зон в основном образован заряженными дислокациями. Будем полагать, что прорастающие дислокации несоответствия с поверхностной концентрацией  $N_{disl}$  в указанной гетероструктуре представлены в виде заряженных нитей, перпендикулярных к плоскости контакта. Если  $\lambda$  – линейная плотность заряда данных дефектов, то объёмный заряд в области изгиба зон GaN в рамках приведённых модельных представлений имеет плотность, равную  $\lambda N_{disl}$ . При этом ширина ОПЗ может быть представлена в виде

$$L_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon U_0}{2\pi e \lambda N_{disl}}},\tag{1}$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость GaN,  $U_0$  – величина изгиба зон. Оценки показывают, что в широком диапазоне изменения параметров системы величина  $L_0$  сравнима с масштабом, характеризующим среднее расстояние между дислокациями  $N_{disl}^{-1/2}$ .

Установлено, что в условиях данного естественного размерного эффекта и неоднородности локальных полей заряженных дефектов в гетероконтактах при уменьшении плотности делокализованных поверхностных состояний происходит рост амплитуды и характерного масштаба хаотического потенциала [5]. Кроме того, само распределение электронного заряда в области контакта самосогласованным образом зависит от хаотического потенциала, формируемого на границе раздела, поскольку изменяется спектр поверхностных состояний и возможна их локализация.

#### Распределение потенциала заряженных дислокаций в гетероконтакте при локализации двумерного электронного газа

В отсутствии экранирования двумерным электронным газом интегрирование вдоль *i*-ой заряженной дислокации в пределах ОПЗ шириной  $L_0$  дает величину потенциальной энергии поверхностного электрона в плоскости контакта:

$$U_i(\rho) = \frac{2e\lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \ln \frac{\sqrt{\rho^2 + L_0^2} + L_0}{\rho}, \qquad (2)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – величины диэлектрических проницаемостей полупроводников, приведённых в контакт,  $\rho$  – радиальная координата в плоскости контакта. Для дальнейшего анализа системы необходим простой расчёт, аналогичный использованному в работе [5].

В пренебрежении взаимодействием между дислокациями их распределение по количеству можно считать пуассоновским. Оценка величины неоднородностей потенциальной энергии поверхностного электрона в поле заряженных дислокаций дает:

$$\delta U = \frac{4e\lambda L_0 \sqrt{\pi N_{disl}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$
(3)

Подстановка в выражение (3) зависимости от параметров системы ширины области пространственного заряда (1) приводит к результату

$$\delta U = \frac{2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \sqrt{2e\lambda\varepsilon_2 U_0} \,. \tag{4}$$

В рассматриваемой гетероструктуре диэлектрические проницаемости для нитрида алюминия и нитрида галлия соответственно равны 9,2 и 10,4 [4]. Характерный вид полученной зависимости (4)  $\delta U(\lambda)$  графически представлен на рис. 1. При значении параметра величины изгиба зон  $U_0 = 1,8$  эВ. Поскольку выражение для  $\delta U$  было получено для системы случайных источников дальнодействующих полей (2), определенный таким образом хаотический потенциал является крупномасштабным.



Рис. 1. Зависимость средней величины флуктуаций хаотического потенциала заряженных дислокаций в гетероконтакте от линейной плотности заряда

#### Заключение

В работе исследован естественный размерный эффект в гетероконтактах нитридов третьей группы. Определены амплитуда хаотического потенциала в плоскости контакта и характер пространственного распределения соответствующего поля. Показана зависимость характерных величин хаотического потенциала от параметров системы.

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

#### Литература

- Бондаренко В.Б., Давыдов С.Н., Филимонов А.В. Естественные неоднородности потенциала на поверхности полупроводника при равновесном распределении примеси // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. No 1. C. 44–47.
- 2. Протасов Д.Ю., Малин Т.В., Тихонов А.В., Цацульников А.Ф., Журавлев К.С. Рассеяние электронов в гетероструктурах AlGaN/GaN с двумерным электронным газом // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. No 1. C. 36–47.
- Debdeep J., Gossard A.C., Mishra U.K. Dislocation scattering in a twodimensional electron gas // Applied Physics Letters. 2000. Vol. 76. No. 13. Pp. 1707–1709.
- 4. Jena D. and Wood C. Polarization Effects in Semiconductors: From Ab Initio Theory to Device Applications. New York: Springer, 2008.
- 5. Бондаренко В.Б., Филимонов А.В., Китаг R. Хаотический потенциал заряженных дислокаций в гетероконтактах Ш-нитридов // Письма в Журнал технической физики. 2021. Т. 47. № 1. С. 12–14.

#### THE NATURAL DIMENSIONAL EFFECT IN HETEROJUNCTION OF III-NITRIDES

Filimonov A.V.1, Bondarenko V.B.1, Koroleva E.Yu.2, Kuznetsov D. I.1

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg <sup>2</sup>Ioffe Institute, St. Petersburg

This work investigates the natural size effect in semiconductor heterocontacts based on III-nitrides during the distribution of space charge on extended linear defects. The dependence of the magnitude of the chaotic potential resulting from this size effect on the density of surface states and the concentration of charged dislocations is shown.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Свистова Т.В.<sup>1</sup>, Рембеза Е.С.<sup>2</sup>, Кошелева Н.Н.<sup>1</sup>, Белых М.А.<sup>1</sup>, Пермяков Д.С.<sup>1</sup>, Конев М.Д.<sup>1</sup>, Чурилов Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж <sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

Работа посвящена исследованию электрофизических свойств пленок оксида цинка, легированного алюминием, синтезированных методом спрей-пиролиза из золь-геля. Установлено, что пленки обладают высокой оптической прозрачностью и газовой чувствительностью к парам этанола в воздухе, что позволит использовать их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

Тонкие пленки оксида цинка обладают важным для практического применения сочетанием свойств - прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения и небольшим электрическим сопротивлением, что обеспечивается большим значением ширины запрещенной зоны и получением нестехиометрических составов, либо путем введения соответствующих легирующих элементов.

Оксид цинка – широкозонный полупроводник, обладающий уникальным сочетанием оптических, акустических и электрических свойств, широко применяется в ряде оптоэлектроных устройств, таких как преобразователи поверхностно акустических волн (ПАВ), солнечные элементы, оптические волноводы, лазерные отражатели, широкополосные фильтры, жидкокристаллические дисплеи [1, 2].

Целью работы был синтез пленок оксида цинка, легированного алюминием (ZnO : Al) методом спрей-пиролиза из золь-геля, исследование их свойств и оценка использования их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

Пленки оксида цинка, легированного алюминием 0,5–1 мол. %, были изготовлены методом спрей-пиролиза из золь-геля. Для приготовления золя использовались: дигидрат ацетата цинка (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), пропанол, диэтиламин и наногидрат нитрата алюминия (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O). Пропанол и диэтиламин выполняют роль растворителя и стабилизатора соответственно. Для нанесения раствора создавался аэрозоль при помощи аэрографа OPHIR AC004A, имеющего сопло диаметром 0,3 мм, давление воздуха для аэрографа создавалось безмасляным поршневым компрессором AS186. Нанесение растворов методом спрей-пиролиза производилось на предметное стекло для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75) размером 26×76×1 мм. Стеклянная подложка нагревалось ИК керамическим нагрева-

тельным элементом размером 245×60 мм. Подложка располагалась вдоль нагревателя по центру для того, чтобы добиться равномерного нагрева. Температура поверхности измерялась пирометром HoldPeak hp-1500. Нанесение пленок производилось при температурах 150 - 400 °C. Пленки ZnO : Al (20, 40, 100, 200 и 260 слоев; 1 слой предполагает 1 проход аэрографа) были нанесены при температуре 400 °C.

Для измерения толщины пленок использовался микроинтерферометр МИИ-4, поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом с помощью установки ВИК-УЭС, измерение спектров пропускания проводилось на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок измерялись стандартным методом по точкам. Для измерения ВАХ использовались два источника питания DC Power Supply HY 3005, три мультиметра MASTECHMY64, измерительная ячейка.

Толщина пленок ZnO : Al имеет величину от 0,5 до 1,2 мкм в зависимости от количества слоев. Установлено, что с увеличением числа слоёв толщина плёнки возрастает.

Пленки ZnO : Al обладают оптическим пропусканием 80 – 90 % независимо от количества слоев (рис. 1). Чтобы оценить ширину запрещенной зоны пленок и по возможности судить о характере оптических переходов, результаты оптических измерений перестраивались в координатах (hv $\alpha$ )<sup>2</sup> = f(hv) для прямых переходов и в координатах (hv $\alpha$ )<sup>1/2</sup> = f(hv) для непрямых переходов (рис. 2). Оказалось, что спектры поглощения пленок лучше спрямляются в координатах (hv $\alpha$ )<sup>1/2</sup> = f(hv), а ширина запрещенной зоны имеет величину порядка 3,7 эВ, что немного больше ширины запрещенной зоны монокристаллов ZnO ( $\Delta E = 3,36$  эВ) и может быть следствием нестехиометрии состава синтезированных образцов оксида цинка.



Рис. 1. Спектр пропускания пленки ZnO : (1 мол. %) Al (260 слоев)



Рис. 2. Спектр поглощения пленки ZnO : (1 мол. %) Al (260 слоев) в координатах  $(hv\alpha)^{0,5}$  от энергии света

Поверхностное сопротивление пленок ZnO : Al с ростом числа слоёв нелинейно уменьшается от 890,7 до 28,9 кОм/□.

Исследовалась температурная зависимость сопротивления пленок ZnO : Al (260 слоев) (рис. 3). Установлено, что с ростом температуры до 100 - 140 °C сопротивление уменьшается, т.е. зависимость сопротивления от температуры носит полупроводниковый характер, а затем начинает увеличиваться. Для пленок ZnO уменьшение сопротивления на участке 25– 140 °C связывают с термическим возбуждением электронов в зону проводимости. Увеличение сопротивления на участке 140–220 °C можно объяснить адсорбцией кислорода на поверхности пленок [3].



Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки ZnO : (1 мол. %) Al (260 слоев) от температуры

Исследовались ВАХ пленки ZnO : Al (260 слоев) в интервале температур 20–200 °С и диапазоне напряжений от –30 до +30 В (рис. 4). Установлено, что при комнатной температуре ВАХ имеет линейный характер как прямой, так и обратной ветвей. С ростом температуры до 200 °С прямая ветвь сохраняет линейный вид, а обратная ветвь перестает быть ли-

нейной и стремится к насыщению. Также с ростом температуры от 20 до 100 °C сила тока увеличивается, а в диапазоне от 100 до 200 °C уменьшается, что соответствует температурной зависимости сопротивления.



Рис. 4. ВАХ пленки ZnO : (1 мол. %) Al (260 слоев) при различных температурах

Исследовалась температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок на воздухе и в парах этанола (3500 ppm) в воздухе. По полученным результатам строилась зависимость газовой чувствительности S<sub>g</sub> от температуры и определялась максимальная температура газовой чувствительности (рис. 5). Обнаружено, что пленки ZnO : Al имеют температуру максимальной газовой чувствительности к парам этанола в воздухе 190 °C, величина газовой чувствительности 1,7 отн. ед.



Рис. 4. Зависимость газовой чувствительности пленки ZnO : (1 мол. %) Al (260 слоев) от температуры

Таким образом, метод спрей-пиролиза из золя-геля позволяет получать пленки оксида цинка, легированные алюминием, имеющие удовлетворительную величину электросопротивления и ширину запрещенной зоны, близкую к ширине запрещенной зоны монокристаллов ZnO. Установлено, что пленки имеют высокую оптическую прозрачность (более 80 %) и обладают газовой чувствительностью к парам этанола в воздухе, что позволит использовать их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

#### Литература

- 1. Волочаев М.Н. Структура и электрические свойства тонких пленок (ZnO/SiO<sub>2</sub>)<sub>25</sub> / М.Н. Волочаев, Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53. - Вып. 11. – С. 1505 – 1511.
- 2. Зарецкая Е.П. Структурные свойства пленок ZnO : Al, полученных зольгель методом / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, А.В. Семченко и др. // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. - Вып. 10. – С. 1297 – 1302.
- 3. Sahay P.P. Al-doped ZnO thin films as methanol sensors / P.P. Sahay, R.K. Nath // Sensors and Actuators. B. 2008. V. 134. P. 654 659.

# ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE FILMS SYNTHESIZED BY SPRAY PYROLYSIS Svistova T.V.1, Rembeza E.S.2, Kosheleva N.N.1, Belykh M.A.1, Permyakov D.S.1, Konev M.D.1, Churilov D.V.1

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh <sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh

The work is devoted to the study of the electrophysical properties of aluminum-doped zinc oxide films synthesized by spray pyrolysis from sol gel. It has been established that the films have high optical transparency and gas sensitivity to ethanol vapors in the air, which will allow them to be used in transparent electrical and gas sensors.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO<sub>x</sub>, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА Кошелева Н.Н.<sup>1</sup>, Рембеза Е.С.<sup>2</sup>, Свистова Т.В.<sup>1</sup>, Белых М.А.<sup>1</sup>, Пермяков Д.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж <sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

Работа посвящена исследованию электрофизических и оптических свойств пленок оксида олова, синтезированных методом спрей-пиролиза. Установлено, что пленки обладают кристаллической структурой, высокой оптической прозрачностью 60-80 %, стабильными значениями электросопротивления, что позволит использовать их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

Датчик газов на основе металлооксидного полупроводника способен определять многие ядовитые (угарный газ СО и др.) и взрывоопасные (водород H<sub>2</sub>, метан CH<sub>4</sub> и др.) газы, не имеющие ни цвета, ни запаха. Спрос на его использование велик в различных областях: медицина, мониторинг окружающей среды, тушении пожаров и даже при борьбе с терроризмом. Для того чтобы изготовить датчик газов с заданными газочувствительными параметрами необходимо изучить электрофизические свойства и структуру материала его чувствительного элемента [1].

Проведено большое количество исследований по возможности использования различных металлооксидных полупроводников в качестве чувствительного элемента газовых датчиков. Тем не менее, оксид олова занимает лидирующую позицию, потому что он обладает термической и химической стабильностью, механической прочностью и высокой адгезиией, чувствительностью электропроводности к состоянию поверхности в области относительно низких рабочих температур 200–400 °C [2].

Целью работы является синтез пленок оксида олова методом спрейпиролиза; измерение их электрофизических свойств (электросопротивление, подвижность и концентрация носителей заряда, ширины запрещенной зоны), оптических свойств (прозрачность); оценка использования их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

Пленки оксида олова были изготовлены методом спрей-пиролиза. Для приготовления раствора использовались  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  0,5 М и изопропиловый спирт. Раствор перемешивался в течение 1 часа при температуре 80 °C, а затем настаивался при комнатной температуре 24 часа.

Для нанесения раствора создавался аэрозоль при помощи аэрографа ОРНІК AC004A, имеющего сопло диаметром 0,3 мм, давление воздуха для аэрографа создавалось безмасляным поршневым компрессором AS186. Нанесение растворов методом спрей-пиролиза производилось на предметное стекло для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75) размером 26×76×1 мм. Стеклянная подложка нагревалось ИК керамическим нагревательным элементом размером 245×60 мм. Подложка располагалась вдоль нагревателя по центру для того, чтобы добиться равномерного нагрева. Температура поверхности измерялась пирометром HoldPeak hp-1500.

Нанесение пленок проводилось при температуре 400 °C, были нанесены пленки оксида олова с различным количеством слоев (20, 40, 60, 80, 100). Стоит пояснить, что один слой предполагает один проход аэрографа.

Для измерения толщины пленок использовался микроинтерферометр МИИ-4, поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом с помощью установки ВИК-УЭС, измерение спектров пропускания проводилось на спектрофотометре СПЕКС ССП-715-М. Измерение температурной зависимости сопротивления проводились на автоматизированной установке с использованием двухканального программного ПИД-регулятора ОВЕН ТРМ151, измерителя двухканального ОВЕН ТРМ200, данные обрабатывались с помощью программы Master SCADA.

Толщина пленок SnO<sub>2</sub> увеличивается с увеличением количества слоев и имеет величину от 0,2 мкм (при нанесении 60 слоев) до 0,3 мкм (при нанесении 100 слоев). А поверхностное сопротивление пленок уменьшается с увеличением количества слоев. Пленки с 20 слоями имели поверхностное сопротивление 14,5 кОм/кв, с 40 слоями – 1,96 кОм/кв, с 60 слоями – 1,28 кОм/кв, с 80 слоями – 1,06 кОм/кв, со 100 слоями – 0,89 кОм/кв.

На оригинальной установке измерения эффекта Холла по методу Ван дер Пау с электромагнитом, создающим магнитное поле индукцией 0,5 Тл, определены значения подвижности и концентрации носителей заряда для образца с количеством 60 слоев  $\mu = 45 \text{ см}^2/\text{B·c}$ ,  $n = 5,39 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в пленках  $SnO_x$  до отжига основной фазой является SnO с решеткой типа касситерита (рис. 1).

Температурная зависимость поверхностного сопротивления (рис. 2) имеет типичный для металлооксидных полупроводников вид: уменьшение сопротивления до температур около 260 °C за счет ионизации доноров, затем повышение электрического сопротивления за счет изменения зарядового состояния адсорбированного кислорода (переход от O<sup>-</sup> к O<sup>2-</sup>) [3].

При представлении температурной зависимости сопротивления в координатах  $\ln R = f(10^3/T)$  наблюдаются два линейных участка с энергией активации 0,2 эВ.



Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленки SnO<sub>x</sub> (60 слоев)

Пленки SnO<sub>x</sub> обладают оптическим пропусканием (60 – 80) % (рис. 3). Для оценки ширины запрещенной зоны были перестроены спектры пропускания пленок в координаты (hv $\alpha$ )<sup>2</sup> = f(hv) (рис. 4). Коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) определялся по формуле  $\alpha = \frac{1}{d} \ln T$ , где d – толщина образца,

Т – коэффициент прозрачности образца. Ширина запрещенной зоны изготовленных пленок имеет значения 3,85–3,96 эВ, которые больше ширины запрещенной зоны монокристаллического SnO<sub>2</sub> (3,54 эВ). Это может быть следствием нестехиометрии состава изготовленных образцов оксида олова, а также наличием хвостов состояний зон, вызванных высокой дефектностью пленки.







Рис. 4. Спектр поглощения пленки оксида олова (60 слоев) в координатах  $(hv\alpha)^2$  от энергии квантов света

Таким образом, метод спрей-пиролиза позволяет получать пленки оксида олова, имеющие кристаллическую структуру, стабильные значения электросопротивления, высокую оптическую прозрачность, что позволит использовать их в прозрачной электронике и газовой сенсорике.

#### Литература

- 1. Синтез многокомпонентных металлооксидных пленок различного состава (SnO<sub>2</sub>)<sub>X</sub>(ZnO)<sub>1-X</sub> (X=1 – 0,5) / С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Е.Ю. Плотникова // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 8. С. 1147-1151.
- 2. Рембеза С.И., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н. Металлооксидные пленки: синтез, свойства и применение: монография. – Воронеж: ВГУ. – 2018. – 172 с.
- Gurlo A. Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen // ChemPhysChem, 2006, V. 7, P. 2041 – 2052.

## ELECTROPHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF FILMS SnO<sub>x</sub> SYNTHESIZED BY SPRAY PYROLYSIS Kosheleva N.N.1, Rembeza E.S.2, Svistova T.V.1, Belykh M.A.1, Permyakov D.S.

<sup>1</sup>Voronezh State Technical University (VSTU), Voronezh <sup>2</sup>Voronezh State University (VSU), Voronezh

The work is devoted to the study of the electrophysical and optical properties of tin oxide films synthesized by spray pyrolysis. It has been established that the films have a crystalline structure, high optical transparency (60–80 %), stable electrical resistance values, which will allow them to be used in transparent electronics and gas sensors.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙ-ВОДОРОДНЫХ МОД В СЛОЕ a-SI:Н МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ *Панов М.Ф.*

### Санкт-Петербургский электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург

Предложен контроль типов связей водорода в слоях гидрогенизированного кремния, используемых для солнечных батарей, методом ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения.

Введение. Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H), как имеющий высокую фотопроводимость, большой коэффициент поглощения и возможность эффективного легирования, зарекомендовал себя важнейшим материалом солнечной энергетики, работающим в виде p-i-n структур. Вопросы получения качественного материала с высокой воспроизводимостью и стабильностью параметров по-прежнему актуальны. Одним из путей получения высококачественных слоев a-Si:Н является использование циклического режима нанесения, при котором цикл плазмохимического осаждения из моносилана слоя a-Si:Н толщиной 1-10 нм чередуется с его "отжигом" в водородной плазме [1,2], в результате которого происходит рост концентрации водорода, часть связей Si-Si замещается на Si-H и Si-Н2, где атомы водорода насыщают насыщают химическую связь атомов кремния (пассивируют поверхность нанокристаллов кремния). Оптимизация отношения времени осаждения и времени отжига позволяет существенно повысить фоточувствительность слоев. При уменьшении этого соотношения ниже некоторой критической величины наблюдается увеличение объемной доли микрокристаллической фазы кремния, уменьшение запрещенной зоны и снижение фоточувствительности.

Более высокие, по сравнению с монокристаллическим кремнием, коэффициент поглощения и фоточувствительность обусловлены разупорядочением структуры a-Si:H и концентрацией водорода. В свою очередь, разупорядочение структуры связано с преобладающим способом вхождения водорода, который характеризуется микроструктурным фактором (отношением долей Si:H/Si:H<sub>2</sub> в пленках a-Si:H). Поэтому, важным этапом межоперационного контроля слоев солнечных фотоэлементов является измерение отношения долей Si:H/Si:H<sub>2</sub> в пленках a-Si:H. Поскольку критерием выступает относительная интенсивность конкретных колебательных мод ИК диапазона, данное отношение может быть оперативно и бесконтактно исследовано методами ИК спектроскопии. Известно [3], что за колебательную моду Si:H отвечает линия поглощения 2000 см<sup>-1</sup>, а за колебательную моду Si:H<sub>2</sub> – линия поглощения 2090 см<sup>-1</sup>.

Предварительные результаты. Толщины слоев a-Si:H, составляющих современные солнечные элементы, имеют порядок величины от десятков нанометров (легированные слои) до сотен нанометров (i-слои). Доля амплитуды, поглощаемой слоем толщиной порядка 10 нм, как будет продемонстрировано ниже, даже в случае высокого для данного класса материалов коэффициента поглощения невелика.

Данные для трех слоев, характерных для технологии солнечных элементов и выращенных на стеклянных подложках «свидетелях» (с показателем преломления 1,53), с использование результатов эллипсометрических измерений приведены в таблице. Данные ИК-спектроскопии сведены к микроструктурному фактору, который определен как отношение интенсивностей Si:H и Si:H2 компонент поглощения.

Таблица. Результаты ИК спектроскопического и эллипсометрического исследований трех слоев a-Si:Н на стекле

№ образца	Микроструктурный фактор $(I_{\text{Si:H}}/I_{\text{Si:H}_2}) \cdot 100 \%$	n	k	d, нм
1	96		0,04	272
2	1	4,5	0,10	187
3	54		0,50	62

Указанные в таблице значения коэффициента экстинкции k соответствуют длине волны 0,633 нм. Минимальное значение k и максимальное значение d (слой № 1) соответствую i-слою фотоприемной структуры.

Толщины слоев, приведенные в таблице, определены из эллипсометрических измерений [4]. При расчетах использовано значение вещественной части показателя преломления n=4,5 аморфного кремния из источника [5]. Правильность такого подхода показывают эллипсометрические номограммы (взаимные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  для структуры слой – подложка при изменении толщины слоя [4]), соответствующие одному из использованных углов падения – 55°, которые для образцов 1-3 приведены на рис. 1. Положение решения обратной задачи элобласти большой плотности липсометрии В витков номограммы (рис.1, а и б) свидетельствует о сложности идентификации конкретного витка спирали и, следовательно, одновременного определения трех параметров слоя – n, k, d.

Малые толщины некоторых технологических слоев свидетельствуют в пользу того, что спектроскопия пропускания мало чувствительна к исследуемым компонентам и поэтому не сильно информативна.



Рис. 1. Эллипсометрические номограммы слоев 1-3

Малые толщины некоторых технологических слоев свидетельствуют в пользу того, что спектроскопия пропускания мало чувствительна к исследуемым компонентам и поэтому не сильно информативна.

Спектроскопия отражения также малочувствительна, так как основной вклад в отражение от структуры «полупрозрачный субнанометровый Si слой – стеклянная подложка» вносит стекло толстой подложки (несколько милиметров). Для примера на вставке рис. 2 приведен участок ИК-спектра отражения для слоя толщиной 62 нм и коэффициентом экстинкции 0,5 (слой № 3 в таблице). Компонента отражения, связанная с кремний-водородными колебательными модами, указана на рисунке и имеет незначительную интенсивность, по сравнению с однофононной компонентой отражения в конкретной марке стекла в окрестностях 1000 см<sup>-1</sup>. Этот участок характеризуется низким соотношением сигнал—шум и не пригоден для анализа.



Рис. 2. Спектр отражения слоя аморфного гидрогенизированного кремния (образец №3) на стекле

Методика эксперимента и основные результаты. Наибольшей информативностью исследовании при кремнийколебательных водородных мод характеризуется ИК спектроскопии нарушенного полновнутреннего отражения ГО (НПВО), пояснение к которому приведено на рис. 3. Сущность



метода НПВО в следующем. Свет падает внутри кристалла, прозрачного в исследуемом диапазоне частот (в данном случае, ZnSe) на границу кристалл – воздух под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения. Если к внешней стороне отражающей поверхности кристалла плотно прижать исследуемый образец (предполагаемый зазор не превышает порядка длины волны), то образец окажется средой, в которую погружено эванесцентное поле отраженной волны [6]. Поскольку эванесцентное поле, экспоненциально убывающее по амплитуде поле (в е раз на расстоянии примерно половины длины волны), является частью волны, такое отражение равносильно прохождению волны через исследуемый образец. При измерении спектра с помощью Фурье спектрометра в качестве спектра сравнения используется спектр НПВО чистого стекла той же серии, что подложка аморфных кремниевых слоев. Таким образом, спектр однократного НПВО стекла со слоем сравнивается со спектром НПВО чистого стекла, и выявляется разница в оптической плотности исследуемого объекта и чистого стекла, возникающая за счет движения эванесцентного поля («хвоста» амплитуды) в исследуемом слое. Данный метод спектроскопии позволяет получить высокие соотношения сигнал—шум даже при работе со сверхтонкими слоями, толщины которых имеют порядок десятков нанометров.

На рис.4 приведены спектры трех слоев a-Si:Н на стекле. Спектры поучены на ИК Фурье спектрометре Nikolet 6700 с приставкой однократного НПВО. Под оптической плотностью понимается величина, равная логарифму от величины, обратной пропусканию, имеющая И смысл поглощения.



Предварительно в прикладной программе Onmic 8 выполнена коррекция (выравнивание) базовой линии спектра. Слои, данные исследований которых приведены, имеют контрастные по отношению друг к другу микроструктурные факторы. Для получения его численных значений использована опция программы, позволяющая аппроксимировать исследуемый участок спектра максимумами гауссовой формы с центрами в точках 2000 и 2090 см<sup>-1</sup> и сравнивать их интенсивности. Микроструктурный фактор определялся как отношение высот этих максимумов (см. таблицу).

**Выводы.** Наибольшей чувствительностью при ИК спектроскопическом исследовании слоев аморфного гидрогенизированного кремния толщиной от десятка до сотен нанометров характеризуется спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения. Методика позволяет получать спектр в области 2000–2090 см<sup>-1</sup>, достаточный для контроля долей типов связей водорода в слоях гидрогенизированного кремния водорода по соотношению интенсивностей максимумов в ИК спектре нарушенного полного внутреннего отражения, соответствующих Si:H и Si:H<sub>2</sub> колебательным модам.

#### Литература

- 1. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Коньков О.И. и др. Физика и техника полупроводников, 2000, т. 34, вып. 4, с. 495-498.
- 2. Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Шерченков А.А. Тонкопленочные солнечные элементы. Санкт-Петербург, Изд. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010.
- 3. Lucovsky G., Nemanich R.J., Knights J.C. Physical Review B, 1979, v. 19, no. 4, p. 2064-2073.

- 4. Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1986.
- 5. Refractive Index of Amorphous Silicon https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Amorphous-Silicon (дата обращения: 30.01.2024).
- 6. Панов М.Ф., Соломонов А.В. Физические основы фотоники (уч. пос.). Санкт-Петербург, «Лань», 2017.

# STUDY OF THE RELATIONSHIP OF VIBRATIONAL SILICON-HYDROGEN MODES IN THE a-SI:H LAYER BY IR-SPECTROSCOPY OF ATTRATEGED TOTAL INTERNAL REFLECTION *Panov M.F.*

## St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg

A way for monitoring the types of hydrogen bonds in layers of hydrogenisated silicon used for solar cells by means of attenuated total internal reflec-tion IR spectroscopy has been proposed. ФУРЬЕ-АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ПРИБОРНЫХ SiC-СТРУКТУР: ПРИНЦИПЫ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА Афанасьев А.В.<sup>1</sup>, <u>Панов М.Ф.<sup>1</sup></u>, Рыбка М.В.<sup>2</sup>, Ульченко Т.И.<sup>1</sup>, Васильев Е.А.<sup>3</sup>, Фирсов Д.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский электротехнический университет, Санкт-Петербург <sup>2</sup>АО «НПП Элар», Санкт-Петербург <sup>3</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

Рассмотрены этапы реализация метода контроля толщин многослойных карбидокремниевых приборных структур и их конкретизация для случаев сверхтонких и толстых слоев.

Введение. Приборные структуры силовой электроники, создаваемые на основе SiC политипа 4H, материала, превосходящего кремний по величине сопротивления активной области, потерям при переключении, плотности коммутируемой мощности, рабочим температурам и частотам [1], являются многослойными композициями, имеющими в составе функциональные и буферные слои [2]. Это обуславливает применение эффективных и оперативных методов контроля важнейшего параметра – толщины слоев [3]. Перспективным является исследование спектральной интерференции в кривой нормального отражения, которая представляет собой сложную периодическую функцию [4]. Определить толщины многослойной структуры методом аппроксимации ее спектра отражения не возможно [5]. Эффективным инструментом оказывается исследование картины спектральной интерференции в спектрах отражения методом дискретного преобразования Фурье [6].

**Принципы метода**. В настоящей работе рассмотрены основные этапы и дальнейшее развитие методики, а также результаты одновременного определения толщин нескольких технологических слоев, демонстрирующее работу как с тонкими (доли микрон), так толстыми (десятки микрон) слоями. Экспериментальные спектры отражения получены на Фурьеспектрометрах Nikolet и Bruker. Для определения толщин слоев структуры используется область широкая область спектра среднего ИК диапазона 1600–6500 см<sup>-1</sup>, которой соответствует весьма малая дисперсия показателя преломления SiC [7]. Методика основана на анализе спектральной кривой в программном пакете LabView, который позволил определить частоты спектра отражения и пропорциональные им толщины слоев.

Спектральная интерференция когерентных волн, отраженных от оптических границ и анализируемая с помощью Фурье-преобразования, имеет место над поверхностью верхнего слоя. Поэтому в случае структуры с числом слоев более одного в спектре отражения проявляются компоненты,
соответствующие толщине верхнего слоя, суммарной толщине верхнего и следующего слоев и так далее. Минимальная толщина, которую можно определить в результате Фурье-преобразования в использованном диапазоне спектра отражения (в Фурье-анализе – «фундаментальная частота») есть величина, обратная 4900 см<sup>-1</sup> и равная примерно 0,3 мкм, откуда следует погрешность метода ≈±0,15 мкм.

На рис. 1 проиллюстрированы два первых подготовительных этапа анализа спектров отражения. Анализ спектра выполнен на примере расчетного спектра для 3-слойной SiC-структуры по методике, изложенной в [5]. На рис. 1, а представлен результат Фурьепреобразования исходного спектра. Первый этап преобразования спектра (рис. 1, б) есть сплайн-интерполяция данных, при которой в спектр вносятся дополнительные точки. Это позволяет повысить частоту фиксируемых в спектре высоких гармоник (увеличить частоту Найквиста [6]), то есть увеличить толщину регистрируемых слоев. В настоящей работе оптимальным ко-



личеством точек интерполяции явилось 1024. Меньшее число точек ведет к потере информации спектра, большее – является избыточным.

Второй этап преобразования состоит в удалении линии тренда – составляющей спектра (рис. 2), из-за наложения на которую, интерференционная картина имеет низкочастотную компоненту (рис. 1, в), не связанную с толщинами слоев. Основная природа «линии тренда» – слабая дисперсия показателя преломления. Данная операция не ведет к количественному изменению значения амплитуды спектральной интерференции.



Третий этап связан с особенностью Фурье анализа экспериментальных спектров многослойных структур, который заключается в невозможности обеспечить равенство анализируемого участка спектра (диапазона реализации) целому числу периодов для всех гармоник. При не целом числе периодов спектре Фурье-В преобразования появляются пики на частотах, не соответствующих реальным, но находятся рядом с реальными; амплитуды реальных пиков уменьшаются (рис. 3).



**Результаты и обсуждение**. Исследованы SiC эпитаксиальные структуры, созданные на подложке с концентрацией n=8,75·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

1. Влияние диапазона реализации на определение толщин слоев. Зависимость Фурье-образа кривой отражения от спектрального диапазона реализации представлено на рис. 4, где а и б соответствуют наилучотображению шему (максимальной амплитуде при минимальной полуширине) первого и второго максимумов. Такие диапазоны реалиспособствуют зации наиболее точной ИХ программной фиксации.



2. Контроль технологических режимов смены типа и уровня легирования при эпитаксии. На рис.5 представлен результат Фурье-анализа спектра отражения структуры SiC дрейфового диода [8], которая отображает тонкий  $p^+$ -эмиттер (0,4 мкм), широкую р-базу (7,5 мкм), а также область градиентного уменьшения концентрации алюминия между базой и  $n^+$ -эмиттером (1,7 мкм). Пологий склон крайне правого максимума можно связать со скрытым проявлением слоя  $n^+$ -эмиттера на фоне  $n^+$ -подложки.





3. Контроль сверхтонких слоев. На рис. 6 показано наблюдение слоев, близких по толщине минимальному пределу разрешения. Отчетливо видны пики толщины 0,5 мкм (а) и около 0,7 мкм (б), определенные для реальных структур. С учетом погрешности, определяемой диапазоном реализации, численные результаты d укладывается в данные технологов.



Рис. 6. Фурье-образ структуры с технологическими параметрами a - 1,9 мкм ( $n \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) - 2,0 мкм ( $p = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) - 0,5 мкм ( $n > 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) и 6 - 1,9 мкм ( $n \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) - 0,7 мкм ( $p = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) - 0,6 мкм ( $n > 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>)

4. Контроль толстых слоев. Наблюдение пиков, соответствующих в Фурье-образе толстым слоям, связано с разрешением спектра отражения. Стандартным в настоящих измерениях спектров было экспериментальное разрешение 4 см<sup>-1</sup>. Для интерференции в пакете слоев толщиной около

70 мкм это означает примерно 6-7 точек на период. В этой ситуации высока роль интерполяция данных, так как увеличение разрешения спектра отражения вызвало бы рост уровня шумов. Таким образом, наблюдение с слабого помощью максимума структуры толщиной около 100 мкм (рис. 7) можно приблизительно считать верхним пределом по толщине.



**Выводы**. 1. Для оценки толщины каждого из наблюдаемых технологических слоев SiC структуры необходимо подбирать диапазон реализации, который дает наиболее интенсивный и узкий соответствующий пик в Фурье-образе спектра отражения. 2. Теоретический нижний предел разрешения по толщине слоев SiC структур по участку ИК спектра с нормальной дисперсией, оцениваемый в 0,3 мкм, представляется практически реально достижимым. Верхний предел по толщине лежит около 100 мкм и связан с разрешением экспериментального спектра отражения. 3. Методика Фурье-анализа спектров отражения эпитаксиальных SiC дает возможность регистрировать участки градиентной смены типа и уровня легирования.

#### Литература

1. Лучинин В.В. – Наноиндустрия, 2016, вып. 3 (65), с. 78-89 (часть 1) и вып.4(66), с. 40-51 (часть 2).

2. Афанасьев А.В., Ильин В.А., Лучинин В.В., Решанов С.А. – Изв. ВУЗов, сер. Электроника, 2020, т. 25. № 6. С. 483–496.

3. Афанасьев А.В., Зубков В.И., Ильин В.А., Лучинин В.В., Павлова М.В., Панов М.Ф., и др. – Письма в Журнал технической физики, 2022, т. 48., № 2. С. 34-36.

4. Болтар ь К.О., Яковлева Н.И., Кашуба А.С., Удалова А.Г. – Прикладная физика, 2008, № 1, с. 26-30.

5. Лучинин В.В., Панов М.Ф., Павлова М.В., Рыбка Ф.Е. – Известия ВУЗов. Электроника, 2022, т. 27, № 2, с. 175-186.

6. Зубков В.И. Компьютерные технологии в научных исследованиях (конспект лекций). – Изд-во СПбГЭУ "ЛЭТИ", 2010, с. 76.

7. Palik E.D., ed. Handbook of optical constants of solids. – San Diego: Academic, 1998, p. 999.

9. Afanasyev A.V., Ivanov B.V., Ilyin V.A. et al. Materials Science Forum, 2014, V.821-823, p. 632-635.

#### FOURIER ANALYSIS OF REFLECTION SPECTRA OF SiC STRUCTURES: PRINCIPLES AND LIMITS OF APPLICABILITY OF THE METHOD *Afanasyev A.V.1, Panov M.F.1, Rybka M.V.2,*

Ulchenko T.I.1, Vasilyev E.A.3, Firsov D.D.1

<sup>1</sup>St. Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg <sup>2</sup>JSC NPP Elar, St. Petersburg <sup>3</sup>St. Petersburg Mining University, St. Petersburg

The stages of implementation of the method for monitoring the thickness of multilayer silicon carbide device structures and their specification for the cases of ultra-thin and thick layers are considered.

# МОДЕЛЬ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С НАПОЛНИТЕЛЕМ <u>Кармоков А.М.<sup>1</sup></u>, Козырев Е.Н.<sup>2</sup>, Кармокова Р.Ю.<sup>1</sup>, Молоканов О.А.<sup>1</sup>, Хасанов А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик <sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургиче6ский институт, Владикавказ <sup>3</sup>Чеченский государственный университет, Грозный

Построена модель для математического расчета тепловых процессов, протекающих в гексагонально расположенных ячейках в виде сочлененных каналов с наполнителем. По предложенной модели рассчитаны температурные поля и мощности тепловых потоков вдоль единичного однородного длинного тонкого стержня перовскита на основе карбоната кальция, заполняющего каналы анодного оксида алюминия с гексагонально расположенными каналами, а также распределения температуры и мощности тепловых потоков в стенке канала из оксида алюминия в перпендикулярном направлении.

*Ключевые слова*: пористая структура, пористый анодный оксид алюминия, фотоэлемент, теплопроводность, тепловой поток, теплоотдача, перовскит, карбонат кальция, солнечный элемент.

В последние годы для создания высокоэффективных солнечных элементов ведутся интенсивные поиски новых материалов с высокой поглощающей способностью во всем спектре солнечного излучения. В альтернативу кремниевым фотоэлементам наиболее перспективным считается семейство кристаллов перовскитов [1, 2]. Исследования в работе [3] показали, что при использовании в ячейке мезопористого диоксида титана с перовскитом в условия стандартного освещения эффективность достигает 9,7 %. В работе [4] авторы предлагают для создания структурированной солнечной батареи вместо диоксида титана использовать оксид алюминия  $Al_2O_3$  с заполнением из перовскита. Показано, что скорость носителей заряда в перовските выше, чем в диоксиде титана. Перовскит может одновременно действовать как эффективное поглощающее вещество и как проводник для дырок в гетероструктуре [5].

В предлагаемой модели проведен расчет тепловых потоков в ячейке, состоящей из совершенного пористого оксида алюминия, с заполнением перовскитом на основе карбоната кальция. Эта ячейка рассматривается как отдельный длинный, по сравнению с поперечными размерами, стержень из однородного перовскита нанометрового радиуса и трубка из оксида алюминия такой же длины с внутренним и внешним радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , соответственно.

Рассмотрим стержень с постоянным сечением, один конец которого соединен с электродом на поверхности и имеет температуру  $T_1$ , а температуру окружающей среды примем за  $T_0$  (рис. 1). Обозначим  $\alpha$  и  $\alpha_1$  коэффициенты теплоотдачи от боковой поверхности и от свободного конца стержня, соответственно. Тогда при различных температурах и при учете условий обтекания вдоль стержня и на его торцах в общем случае  $\alpha_1 \neq \alpha$ . Также, для того чтобы пренебречь изменением температуры по поперечному сечению стержня, предположим, что материал стержня имеет достаточно высокий коэффициент теплопроводности.



Рис. 1. Схема для расчета тепловых процессов в стержне

Для расчета тепловых процессов, протекающих в микропорах анодного оксида алюминия с наполнителем из перовскита на основе карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>, построим модель структуры, состоящей из однородных трубок и стержней внутри них. Рассмотрим в отдельности тепловые процессы, протекающие в стержне, в случае, когда поток тепла поступает с одного торца, а теплоотдача происходит по боковой поверхности в поперечном направлении от стенки трубки.

Согласно закону Фурье, изменение количества тепла dQ, протекающего за время  $\Delta t$  через поперечное сечение стержня в направлении оси *x*, в стационарных условиях имеет вид [6]

$$dQ = d\left(-\lambda S\frac{dT}{dx}\right)\Delta t,\tag{1}$$

где S – площадь поперечного сечения стержня,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности. При установившемся процессе это тепло отдается за счет теплоотдачи через элемент боковой поверхности dS = Pdx, где P – периметр поперечного сечения стержня. С другой стороны

$$dQ = \alpha P dx (T - T_0) \Delta t,$$

где а - коэффициент теплоотдачи от боковой поверхности стержня.

Тогда уравнение теплопередачи в стержне примет вид

$$d\left(-\lambda S\frac{dT}{dx}\right) = \alpha P(T-T_0)dx.$$

Учитывая, что площадь сечения стержня и периметр этого сечения постоянны вдоль координаты *x*, можно записать

$$\frac{d^2T}{dx^2} - m^2(T - T_0) = 0,$$
(2)

где  $m = \sqrt{\alpha P/(\lambda S)} = \sqrt{2\alpha/(\lambda r)}$ . Решение (2) имеет вид  $T - T_0 = C_1 e^{mx} + C_2 e^{-mx}$ ,

где  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные, определяющиеся из граничных условий на торцах стержня. В начале стержня (*x*=0) температура  $T=T_1$ . Для расчета значения температуры в конце стержня (*x*=*h*) необходимо учесть, что часть тепла, проходящего вдоль стержня, передается трубке анодного оксида алюминия, т.е.

$$-\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right) = \alpha_1(T-T_0),$$

где  $\alpha_1$  – коэффициент теплоотдачи на границе перовскита с анодным оксидом алюминия.

Использование первого граничного условия дает

$$T_1 - T_0 = C_1 + C_2. \tag{4}$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_h = m(C_1e^{mh} - C_2e^{-mh}),$$
  
$$T_1 - T_0 = C_1e^{mh} + C_2e^{-mh},$$

получаем

$$-\lambda m (C_1 e^{mh} - C_2 e^{-mh}) = \alpha_1 (C_1 e^{mh} + C_2 e^{-mh}).$$

Последнее уравнение перепишем в виде

$$C_1(1+n)e^{mh} + C_2(n-1)e^{-mh} = 0, (5)$$

где  $n = \alpha_1/(\lambda m)$ .

Тогда для определения констант  $C_1$  и  $C_2$  решаем совместно уравнения (4) и (5) и окончательно получим уравнения для расчета изменения температуры вдоль стержня в виде

$$T(x) = T_0 + (T_1 - T_0) \frac{(1+n)e^{m(h-x)} + (1-n)e^{-m(h-x)}}{e^{mh} + e^{-mh} + n(e^{mh} - e^{-mh})}.$$
(6)

Когда торец хорошо теплоизолирован (теплоотдача от свободного торца стержня пренебрежимо мала), можно положить  $\alpha_1 = 0$ , тогда n = 0, и, соответственно,

$$T(x) = T_0 + (T_1 - T_0) \frac{e^{m(h-x)} + e^{-m(h-x)}}{e^{mh} + e^{-mh}}.$$

На рисунке 2 показано распределение температуры по длине стержня перовскита на основе карбоната кальция в стационарных условиях. Расчеты распределения температуры по длине стержня перовскита проводились для длины 100 мкм и диаметров 0,1; 0,2 и 0,5 мкм при  $T_1-T_0=1$  К.

(3)



Рис. 2. Распределение температуры в стационарных условиях при  $T_1-T_0=1$  К вдоль стержня перовскита длиной 100 мкм и диаметрах: 1-0,1; 2-0,2; 3-0,5 мкм

Из рисунка видно, что температура вдоль стержня перовскита монотонно уменьшается по экспоненте с постепенным выполаживанием. При перегреве окружающей среды относительно одного конца на 1 К и  $T_0=300$  К, температура на втором торце изменяется с изменением толщины стержня и составляют: ~ 301,0 К при r=0,1 мкм; ~ 300,9 К при r=0,2 мкм и ~ 300,7 К при r=0,5 мкм.

Количество тепла, отдаваемое стержнем окружающей среде (каркасу из оксида алюминия) за время  $\Delta t$ , равно количеству тепла, получаемого стержнем через его закрепленный торец

$$Q = -\lambda \Delta t \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}.$$

Дифференцируя уравнение (6) и подставляя полученное значение в последнее уравнение при *x*=0 получим:

$$Q = m\lambda S\Delta t (T_1 - T_0) \frac{(1+n)e^{mh} + (1-n)e^{-mh}}{e^{mh} + e^{-mh} + n(e^{mh} - e^{-mh})}.$$
(7)

Результаты расчета потока мощности dN/dS m вдоль стержня перовскита на основе карбида кальция диаметром 500 нм по его длине при изменении температуры торца на 1 К и при значениях коэффициентов теплопроводности  $\lambda$ =1,63 Вт/(м×К) и теплоотдачи от боковой поверхности стержня α=2,8 м<sup>2</sup>/с показаны на рисунке 3.

Для оценки изменения температуры разогрева стержня перовскита и каркаса из анодного оксида алюминия под действием излучения солнца, рассмотрим два варианта: первый – когда плотность мощности светового потока от солнца, равная ~ 340 Bt/m<sup>2</sup> [8], падает на торцы стержня и каркаса, и второй – когда плотность мощности излучения солнца, находящегося в зените, у поверхности земли равна ~ 1350 Bt/m<sup>2</sup> [9].



Рис. 3. Распределение потока мощности dN/dS вдоль стержня перовскита диаметром 500 нм по его длине при изменении температуры торца на 1 К

По первому варианту на один стержень перовскита с диаметром 500 нм и площадью сечения 0,196 мкм<sup>2</sup> падает солнечное излучение мощностью N=0,67×10<sup>-10</sup> Вт. Площадь боковой поверхности одной ячейки длиной *h*=100 мкм составляет 157 мкм<sup>2</sup>. Таким образом, если вся мощность расходуется на разогрев материала перовскита и, соответственно, поверхности стенки канала, то теплоотдача на стенку будет составлять 0,43×10<sup>-</sup> <sup>12</sup>Вт/мкм<sup>2</sup>. Объем одного стержня V=19,625 мкм<sup>3</sup>, а плотность - $\rho = 2,71$  г/см<sup>3</sup>, тогда масса 1 стержня равна  $M = 0,532 \times 10^{-10}$  г. Используя значения И удельную теплоемкость карбоната кальция ЭТИ с=0,82 Дж/(г×К) в уравнении теплового баланса, а также полагая, что отсутствует теплоотдача в окружающую среду, можно оценить изменение температуры стержня за  $\Delta t = 1$  с.

$$\Delta T = N\Delta t / (M \times c) = 1,54 \text{ K.}$$
(8)

Аналогично, площадь сечения одной трубки из оксида алюминия с внутренним диаметром 500 нм составляет 0,084 мкм<sup>2</sup>. Тогда мощность теплового потока на одну полую шестигранную трубку анодного оксида алюминия, составляет  $N = 0,2856 \times 10^{-10}$  Вт. Объём одного полого шестигранника V=8,41 мкм<sup>3</sup>, а плотность  $\rho = 3,2$  г/см<sup>3</sup>, тогда масса 1 полого шестигранника равна  $M = 0,26912 \times 10^{-10}$  г. Используя эти значения и удельную теплоемкость карбоната кальция c = 1,093 Дж/(г К) в уравнении теплового баланса, получаем изменение температуры при разогреве солнечным излучением полого шестигранника из анодного оксида алюминия за 1 секунду равное  $\Delta T = 0,97$  К.

Расчеты по второму варианту показывают изменение температуры стержня перовскита равное  $\Delta T = 6,11$  К, а оксида алюминия  $\Delta T = 3,85$  К. Таким образом, получаем разность температур между перовскитом и оксидом алюминия равную по первому варианту  $\Delta T_1 = 1,54 - 0,97 = 0,57$  К, а по второму варианту  $\Delta T_2 = 6,11 - 3,85 = 2,26$  К.

Работа выполнена при поддержки Российского научного фонда (грант 23–13–20012).

### Литература

- 1. 1. Нижниковский Е.А. Сравнительное изучение наноматериалов в условиях их работы в составе цветосенсибилизированных и перовскитных солнечных батарей. В работах [Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2022, № 5 (104), с. 139–158. DOI: https://doi.org/10.18698/181 2-3368-2022-5-139-158.
- Mitzi D.B., Field C.A., Harrison W.T.A., et al. Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure // Nature, 1994. V. 369, P. 467– 469. DOI: https://doi.org/10.1038/369467a0.
- Takagahara T., Takeda K. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials // Phys. Rev. B, 1992. V. 46, iss. 23, art. 15578. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15578.
- Kojima A., Teshima K., Shirai Y., et al. Organometal halide perovskites as visiblelight sensitizers for photovoltaic // Cells. J. Am. Chem. Soc., 2009. V. 131, iss. 17, P. 6050–6051. DOI: https://doi.org/10.1021/ja809598r.
- Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka Ts., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // Science, 2012.
   V. 338, No. 6107, pp. 643–647. DOI: https://doi.org/10.1126/science.1228604.
- Ткаченко Л.А., Репина А.В. Теория теплообмена: учебное пособие. под общей ред. проф. Н.Ф. Кашапова. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. 151 с.
- 7. Гладун А.Д. Фундаментальные основы наукоемких технологий: Учебное пособие. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015. 104 с.
- 8. Староконь И.В. Методика оценки воздействия солнечного излучения на температурное состояние морских стационарных платформ. // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2.; URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=12713.
- 9. Han H., Park S.J., Jang J.S., et al. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: nonuniform impurity distribution in anodic oxide. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. N. 8. P. 3441-3448.

### STUDY OF THERMAL PROCESSES IN POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE FILLED WITH PEROVSKITE A.M. Karmokov1, E.N. Kozyrev2, O.A. Molokanov1, R.Yu. Karmokova, Khasanov A.I.3

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik <sup>2</sup>North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz <sup>3</sup> Chechen State University, Grozny

A model has been constructed for the mathematical calculation of thermal processes occurring in hexagonally located cells in the form of articulated channels with filler. Using the proposed model, the temperature fields and heat flow powers along a single homogeneous long thin perovskite rod based on calcium carbonate, filling the anodic aluminum oxide channels with hexagonally arranged channels, as well as the temperature and heat flow power distributions in the wall of the aluminum oxide channel in the perpendicular direction were calculated.

*Key words:* porous structure, porous anodic aluminum oxide, photocell, thermal conductivity, heat flow, heat irradiation, perovskite, calcium carbonate, solar cell.

# РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ В НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <u>Кармоков А.М.</u><sup>1</sup>, Козырев Е.Н.<sup>2</sup>, Кармокова Р.Ю.<sup>1</sup>, Молоканов О.А.<sup>1</sup>, Лосанов Х.Х.<sup>1</sup>, Тешев Р.Ш.<sup>1</sup>, Хасанов А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик <sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургиче6ский институт, Владикавказ <sup>3</sup>Чеченский государственный университет, Грозный

Построена модель распределения температурного поля в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно канала в структуре пористого анодного оксида алюминия. Получено распределение температуры вдоль тонкого стержня оксида алюминия с максимумом посередине, для случая, когда концы стержня имеют одинаковую температуру, а также построена зависимость изменения температуры в перпендикулярном направлении по толщине стенки канала.

**Ключевые слова:** пористый оксид алюминия, температурное поле, тепловой поток, резистивный слой, закон Фурье.

Теплофизические характеристики материалов являются важными критериями работоспособности и качества изделий, функциональные свойства которых используются в электронной технике. Например, стабильность и длительность работы микропористых структур с наполнителями зависят от термической стабильности используемого материала в процессе эксплуатации приборов назначения [1-3]. В работе [4] предлагается применение пористого анодного оксида алюминия для создания МКП нового поколения. Синтез оксида алюминия с регулярной пористой структурой отработан достаточно хорошо и в настоящее время можно сформировать сотовые структуры с толщиной 40–150 мкм и диаметрами каналов 0,2–8 мкм. В [5] исследована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия и определено влияние отжига при высоких температурах на морфологию поверхности и ее структуру.

В настоящей работе предложена математическая модель тепловых процессов, протекающих в матрице наноструктур пористого алюминия, с учетом теплового рассеяния, и рассчитаны тепловые потоки, протекающие во внутренних стенках параллельно направлению канала и в межканальной области пористой структуры, т.е. в перпендикулярном к каналам направлении.

При использовании микро- и наноканальных структур обычно между торцами создается разность потенциалов высокого напряжения. Это продольное поле создает ускорение и лавинное умножение заряженных частиц, например электронов, внутри канала за счет больших значений (более единицы) коэффициента вторичной электронной эмиссии при столкновениях частиц со стенками каналов. Для обеспечения этих процессов, на внутренней поверхности канала, создаются резистивный слой для формирования заданного распределения напряженности поля и для подвода тока к точкам вторичной эмиссии, а также эмиссионный слой для обеспечения вторичной электронной эмиссии с коэффициентом более единицы. В результате прохождения электрического тока вдоль канала по указанным слоям выделяется резистивное тепло, и поверхность разогревается как по длине, так и толщине стенки канала, т.е. создается градиент температуры. На рисунке 1 представлен фрагмент единичного канала с внутренним и внешним радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , соответственно, и длиной h.



Рис. 1. Схема полого шестигранника для расчета температурного профиля в стенке канальной структуры

В расчетах принята номинальная потребляемая мощность равной 2– 10 мВт [6, 7]. С учетом этого построено распределение температуры вдоль канала из анодного оксида алюминия для пористой структуры диаметром 18 мм. Для канала с диаметром 500 нм, длиной h = 100 мкм и коэффициентом прозрачности 0.7 на изделие приходится  $5.08 \times 10^8$  каналов. Таким образом, с учетом этих параметров, потребляемая одним каналом номинальная мощность будет составлять (0.98-1.97)×10<sup>-11</sup> Вт, а удельная мощность, потребляемая резистивным слоем буде равна

$$q(\mathbf{r}) = \frac{Q}{s} = \frac{Q}{\pi(\mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{r}_1^2)} q(r) = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{\pi(r^2 - r_1^2)},$$
(1)

где  $r_1$  и r – радиус канала и толщина резистивного слоя, соответственно. На рисунке 2 показана зависимость потока мощности от толщины резистивного слоя при радиусе канала  $r_1 = 0.25$  мкм.



Рис. 2. Зависимость потока тепловой мощности от толщины резистивного слоя при радиусе канала 0.25 мкм

Из рисунка видно, что с увеличением толщины проводящего слоя  $\Delta r = r - r_1$  уменьшается поток мощности, что определяет величину изменения температуры на поверхности канала.

Для определения температурного поля вдоль канала выделим однородный стержень длиной  $h >> r_1$  Если взять площадку dS и рассчитать изменение количества тепла dQ, проходящее через нее по нормали за время dt, согласно закону Фурье имеем [8]:

$$d\mathbf{Q} = -\lambda \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{n}} d\mathbf{S} d\mathbf{t} dQ = -\lambda \frac{dT}{dn} dS dt , \qquad (2)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности среды. В стационарных условиях при расчетах удобнее использовать плотность теплового потока, определяемую уравнением:

$$\mathbf{q} = -\boldsymbol{\lambda} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{T} q = \lambda \operatorname{grad} T \,. \tag{3}$$

Решением этого уравнения для изменения температуры вдоль длинного тонкого стержня имеет вид:

$$\Delta T(\frac{x}{h},r) = \frac{q(r)h^2}{2\lambda} \left(\frac{1}{4} - \left(\frac{x}{h}\right)^2\right), \Delta T\left(\frac{x}{h},r\right) = \frac{q(r)h^2}{2\lambda} \left[\frac{1}{4} - \left(\frac{x}{h}\right)\right]^2.$$
(4)

Для пористого анодного оксида алюминия  $\lambda = 1.63$  Bt/(м K) [5].

Используя приведенные выше номинальные данные, рассчитано изменение температуры по длине канала и от толщины резистивного слоя в оксиде алюминия для одного канала (рис. 3). Расчеты проводились для стержня длиной  $h >> r_1$  при радиусе канала  $r_1 = 0.25$  мкм и h = 100 мкм.



Рис. 3. Распределение температуры по длине канала в зависимости от толщины резистивного слоя и отношения x/h для канала радиуса 0.25 мкм

Таким образом, видно, что в пористой мембране температура в средней части канала может повышаться в несколько раз в зависимости от подаваемой мощности.

Значительный разогрев поверхностного слоя канала будет способствовать образованию теплового потока в направлении вдоль канала и по толщине стенки канала. В стационарных условиях тепловой поток q через цилиндрическую поверхность радиуса r и длиной h согласно закону Фурье можно записать в виде

$$\mathbf{Q} = \mathbf{q}\mathbf{S} = -\lambda \frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{r}} 2\pi \mathbf{r} \mathbf{h} \cdot \mathbf{Q} = q\mathbf{S} = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r h.$$
(5)

Отсюда

$$d\mathbf{T} = -\frac{\mathbf{Q}}{2\pi\hbar\lambda}\frac{d\mathbf{r}}{\mathbf{r}}dT = -\frac{Q}{2\pi\hbar\lambda}\frac{dr}{r}.$$
 (6)

Интегрируя последнее соотношение и решая с учетом граничных условий:  $r = r_1$ ,  $T = T_1$  и  $r = r_2$ ,  $T = T_2 T = T_2$ , получаем уравнение, описывающее распределение температуры по толщине стенки цилиндра в виде:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{1} \cdot \frac{\mathbf{Q}}{2\pi\hbar\lambda} \ln \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}_{1}} T = T_{1} - \frac{dQ}{2\pi\hbar\lambda} \ln \frac{r}{r_{1}}.$$
 (7)

На рисунке 4 показаны результаты расчета распределения температуры по толщине стенке цилиндра, полученные при значениях мощности теплового потока 1.5 мВт, 5 мВт, 10 мВт. Расчеты проводились для капилляра с толщиной стенки 75 нм и внутренним радиусом канала 250 нм, что соответствует коэффициенту прозрачности пористой структуры k = 0.7.



Рис. 4. Распределение температуры в стенке канала с внутренним радиусом цилиндра 250 нм и толщине 150 нм при различных мощностях теплового потока: 1 – 1.5 мВт, 2 – 5 мВт, 3 – 10мВт

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23–13–20012).

#### Литература

- 1. Шомахов З.В., Кармоков А.М., Молоканов О.А., Люев В.К., Кармоков М.М., Молоканова О.О. Диффузия в стекле С78-5 под действием электрического тока при высоких температурах // Известия вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 5. С. 64-68.
- 2. Кармоков А.М., Молоканов О.А., Молоканова О.О., Шомахов З.В. Стабилизация электрических свойств стекол вакуумной электроники // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 7. С. 942-944.
- 3. Шомахов З.В., Молоканов О.А., Кармоков А.М. Электрофизические свойства стекол С87-2, С78-4, С78-5 // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 3. С. 286-289.
- 4. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д.Л. Особенности применения пористых оксидов алюминия // Доклады БГУИР. 2012. № 2. С. 21-27.
- 5. Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В., Напольский Ф.С., Дунаев А.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия // Наносистемы: Физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 120-129.
- 6. Аксенов В.А. Электронно-оптический преобразователь. Патент РФ № 2331948 от 09.01.2007.
- 7. Белл Р.Л. Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. М.: Энергия, 1978. 190 с.
- 8. Мазо А.Б. Основы теории и методы расчета теплопередачи: учебное пособие. Казань: изд-во Казан. ун-та, 2013. 144 с.

# CALCULATION OF THERMAL PROCESSES OCCURRING IN NANOSTRUCTURES OF POROUS ANODIC ALUMINUM OXIDE Karmokov A.M.<sup>1</sup>, Kozyrev E.N.<sup>2</sup>, Karmokova R.Yu.<sup>1</sup>, Molokanov O.A.<sup>1</sup>, Losanov Kh.Kh.<sup>1</sup>, Teshev R.Sh.<sup>1</sup>, Khasanov A.I.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik <sup>2</sup>North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz <sup>3</sup> Chechen State University, Grozny

A model of the distribution of the temperature field in parallel and perpen-dicular directions relative to the channel in the structure of porous anodic alumi-num oxide has been constructed. The temperature distribution along a thin alu-minum oxide rod with a maximum in the middle was obtained for the case when the ends of the rod have the same temperature, and the dependence of the tem-perature change in the perpendicular direction along the thickness of the channel wall was plotted.

*Key words:* porous aluminum oxide, temperature field, heat flow, resistive layer, Fourier's law.

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТЕРЖНЯ В НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <u>Кармоков А.М.<sup>1</sup></u>, Хатукаев Х.М.<sup>1</sup>, Карданов Л.А.<sup>1</sup>, Козырев Е.Н.<sup>2</sup>, Кармокова Р.Ю.<sup>1</sup>, Молоканов О.А.<sup>1</sup>, Хасанов А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик <sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургиче6ский институт, Владикавказ <sup>3</sup>Чеченский государственный университет, Грозный

Проведен расчет зависимости напряжения возникающего на поверхности кристалла триглицинсульфата и пироэлектрического тока, образующегося в стержне размещенного в капилляре из анодного оксида алюминия от радиуса капилляра и скорости нагрева. Получены зависимости силы пироэлектрического тока от радиуса стержня при различных скоростях нагрева. Определены изменения длин тепловой и температурной волн при различных частотах модуляциях теплового потока, облучающего поверхность параэлектрика при разных температурах.

*Ключевые слова:* пироэлектрик, триглицинсульфат, пористый оксид алюминия, световой поток, частота модуляции.

Пористые анодные оксиды металлов с различными наполнителями находят широкое применение в современных приборах и устройствах. Мембраны на основе нанопористых оксидов металлов широко применяют в нанотехнологиях [1], микробиологии [2], ядерной физики [3,4] и в наноэлектронике, в частности, создаются технологии для формирования эффективных фотонных кристаллов и недорогих наноструктур - компонентов солнечной энергетики. В работе [5] показано, что подобные структуры можно применять в качестве матриц в пироэлектрических мишенях.

В настоящей работе рассматривается модель структуры, состоящая из пористого анодного оксида алюминия, наполненного ориентированным пироэлектриком из триглицинсульфата (ТГС), с целю выявления возможности создания чувствительного элемента с высоким разрешением для регистрации пространственно распределенных инфракрасного (ИК) излучения в области среднего диапазона длин волн (8-14 мкм).

Для достижения указанной цели проведен расчет электрических и тепловых свойства одной ячейка выделенной из мембраны пористого оксида алюминия. Мембрана представляется в виде регулярной структуры, состоящей из одинаковых параллельных каналов упакованных гексагонально по всему объему и заполненные пироэлектриком, например триглицинсульфатом.

Кристаллы триглицинсульфата представляет собой сегнетоэлектрик второго рода и обладает пироэлектрическим эффектом с высоким пиро-

электрическим коэффициентом и широко используется в качестве приемника пространственного распределения ИК-излучения среднего диапазона длин волн [6].

Для расчета электрических характеристик ячейки из шестигранника наполненный пироэлектриком в виде цилиндра диаметром до d=500 мкм и длиной h=100 мкм, который импульсно нагревается с одного торца. В результате модулированного импульсного нагрева на полярных торцах пироэлектрика возникает разность потенциалов. Электрическое напряжение V возникающая на торцах кристалла при быстром изменении температуры на  $\Delta T$  определяем, используя численный пример, предложенный в [7] для плоского конденсатора, в виде

$$V = q/C$$
,

где  $q=S \cdot \Delta P_s$  – заряд конденсатора,  $C = \varepsilon \varepsilon_0 S/h$  – емкость конденсатора, S – облучаемая площадь торца цилиндра,  $\Delta P_s = \gamma \Delta T h$  – поляризация, возникающая в кристалле при нагреве на  $\Delta T$ ,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость пироэлектрика и диэлектрическая постоянная вакуума,  $\gamma$  – пироэлектрический коэффициент. С учетом этих соотношений получаем формулу для расчета напряжения возникающей на обкладках конденсатора из пироэлектрика с электродами на торцах цилиндра в виде

$$V = \gamma \Delta T h / \varepsilon \varepsilon_{\rm o}.$$

В численных расчетах использованы значение пироэлектрического коэффициента для ТГС – вдоль полярной оси b равной  $\gamma=35,0$  нКл/(см<sup>2</sup>·K) [6],  $\varepsilon=30, \varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-14}$  Кл/(В·см). Расчеты проводились для радиуса цилиндра от 25 до 250 нм, чему соответствуют площади сечения стержня от 0,00196 до 0,196 мкм, соответственно, и длинах цилиндра от 0,5 до 100 мкм. На рисунке 1 представлена зависимость разности потенциалов, возникающих на концах цилиндра от длины цилиндра *h* при быстром нагреве на  $\Delta T$  от 0,001 до 5 К (5).

Как видно из рисунка, с увеличением длины стержня пироэлектрика и увеличении скорости нагрева увеличивается напряжение, возникающее на гранях кристалла ТГС. Максимальное значение разности потенциалов на противоположных торцах стержня получается при высоких значениях скорости нагрева.



Рис. 1. Зависимость разности потенциалов, возникающих на концах цилиндра ТГС от длины стержня при быстром нагреве на  $\Delta T$ , равном: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1 и 5 – 5 К

В работе [8] для определения пироэлектрического коэффициента  $\gamma$  определяется как отношение изменения поляризации *P* при изменении абсолютной температуры *T*, т.е.

$$\gamma = \partial P / \partial T$$

а модуль вектора поляризации для однородного распределения заряда *q* по поверхности кристалла *S* определяется соотношением

$$P=\mathbf{I}q/S$$

Учитывая, что плотность тока определяется соотношением

$$j = I/S$$
,

где *I* – сила пироэлектрического тока, получают выражение для пироэлектрического коэффициента в виде

$$\gamma = \frac{\mathbf{j} \frac{\partial \mathbf{t}}{\partial \mathbf{T}}}{\mathbf{o} \mathbf{T}} \cdot \frac{j}{(\partial T/\partial t)}.$$

Отсюда получаем уравнение для расчета пироэлектрического тока в тонком стержне ТГС в виде

$$I = \gamma * \pi * r^2 * \frac{\partial T}{\partial t}$$

где r – радиус пироэлектрического стержня. Используя последнее соотношение получена зависимость пироэлектрического тока от скорости изменения температуры и радиуса стержня ТГС (рис. 2).

Из рисунка видно, что пироэлектрический ток, возникающий в стержне, возрастает по параболическому закону с увеличением радиуса стержня и линейно – с увеличением скорости нагрева образца.



Рис. 2. Зависимость силы пироэлектрического тока от радиуса стержня при различных скоростях изменения температуры в ТГС: 1 - 0,001; 2 - 0,01; 3 - 0,1; 4 - 1 и 5 - 5 К

В результате облучения поверхности пироэлектрика прерывистом тепловым потоком, т.е.  $\partial T/\partial t$ , можно управлять длиной температурной волной в образце, которая определяется соотношением

$$l_T = 2\pi (2a/\omega)^{1/2} = (4\pi a/f)^{1/2}$$

где *а* – температуропроводность образца, *f* – частота колебаний падающего потока излучения в герцах. Волна затухает в *е* раз на глубине

$$\lambda_T = (2a/\omega)^{1/2}$$

пироэлектрика, которая называется длиной тепловой волны. На рис. 3 и 4 показаны зависимости  $\lambda_T$  и  $l_T$  от частоты колебаний f падающего на пироэлектрик теплового потока.В расчетах использованы значения температурной зависимости температуропроводности для монокристалла ТГС вдоль кристаллографического направления [100] и [010] полученные нами аппроксимацией экспериментальных данных из работы [9]. Для аппроксимации, из графика выбран участок температурного интервала от 30 до 49 °C, соответствующий области существования пироэлектрического эффекта в кристалле триглицинсульфате. Таким образом, полученные уравнения для температурной зависимости температуропроводности имеют вид:

$$a_{[100]} = -5*10^{-11}T^2 + 1*10^{-9}T + 3*10^{-7},$$
  
$$a_{[010]} = -7*10^{-11}T^2 + 3*10^{-9}T + 2*10^{-7}.$$



Рис. 3. Зависимость длины тепловой волны от частоты модуляции светового потока на поверхность образца ТГС при температурах 30 (кривые –1, 3) и 49 (кривые – 2, 4) °С по кристаллографическим направлениям: [100](кривые 1, 2); [010] (кривые 3, 4)



Рис. 4. Зависимость длины тепловой волны от частоты модуляции светового потока на поверхность образца ТГС при температурах 30 (кривые –1, 3) и 49 (кривые – 2, 4) °С по кристаллографическим направлениям: [100](кривые 1, 2); [010] (кривые 3, 4)

Из графика работы [9] значение частоты колебания теплового потока менялась в пределах от 1 до 100 Гц.

Из рисунков 3 и 4 видно, что значения длин тепловой и температурной волн уменьшаются по экспоненциальному закону при увеличении частоты модуляции облучающего источника тепла. При малых частотах (1–2 Гц) эти параметры имеют максимальное значение.

Таким образом, проведены расчеты зависимостей напряжения возникающего на поверхности кристалла триглицинсульфата и пироэлектрического тока, образующегося в стержне размещенного в капилляре из анодного оксида алюминия от радиуса капилляра и скорости нагрева. Определены изменения длин тепловой и температурной волн при различных частотах модуляции теплового потока, облучающего поверхность пироэлектрика при разных температурах. Из-за исключения боковых откликов между соседними пироэлектрическими стержнями, размещенными в гексагональной структуре оксида алюминия, можно добиться увеличение разрешающей способности, а также увеличение механической прочность пироэлектрической мишени в целом.

#### Литература

- 1. Зимина Т.М., Муратова Е.Н., Спивак Ю.М., Дрозд В.Е., Романов А.А. Технологии формирования и применение нанослоев и нанопористых композиций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для микро- и нанотехники // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 12. С. 15–24.
- 2. Зимина Т.М., Соловьев А.В., Лучинин В.В., Муратова Е.Н., Краева Л.А., Хамдулаева Г.Н. Принципы создания гибридных миниатюрных приборов для выращивания колоний микробных клеток на основе пористого анодного оксида алюминия // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12. С. 19–33.
- 3. Лучинин В.В., Муратова Е.Н., Шемухин А.А. Матрицы из пористого оксида алюминия как капиллярные матрицы шаблоны для локализации воздействия ионов высоких энергий / Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12. С. 39–41.
- 4. Шемухин А.А., Муратова Е.Н. Исследование прохождения пучков 1.7 MeV He+ через мембраны пористого оксида алюминия / Письма в журнал технической физики. 2014. том 40. вып. 5. С. 67–74.
- Han H., Park S. J., Jang J. S., Ryu H., Kim K. J., Baik S., Lee W. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: nonuniform impurity distribution in anodic oxide // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. N. 8. P. 3441-3448.
- 6. Рез И. С, Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с: ил. HSBN 5-256-00235-Х.
- Буш А.А. Пироэлектрический эффект и его применения. Учебное пособие / Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)» М., 2005. 212 с.

- 8. Буровихин А.П., Мишнёв М.А., Дедык А.И., Мыльников И.Л. Пироэлектрические измерения конденсаторных структур на основе керамики ВаТіОЗ // СПбНТОРЭС: труды ежегодной НТК. 2021. №. 1. С. 389-392.
- 9. Заворотный В. Ф., Поплавко Ю. М. /Влияние электрического поля на температуропроводность триглицинсульфата, Физика твердого тела, 1985, том 27, выпуск 12, 3681–3682

CALCULATION OF PARAMETERS OF A PYROELECTRIC ROD IN A NANOPOROUS ALUMINUM OXIDE STRUCTURE Karmokov A.M.<sup>1</sup>, Khatukaev Kh.M.<sup>1</sup>, Kardanov L.A.<sup>1</sup>, Kozyrev E.N.<sup>2</sup>, Karmokova R.Yu.<sup>1</sup>, Molokanov O.A.<sup>1</sup>, Khasanov A.I.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik <sup>2</sup>North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz <sup>3</sup> Chechen State University, Grozny

The dependence of the voltage arising on the surface of the triglycine sulfate crystal and the pyroelectric current generated in the rod placed in a capillary made of anodic aluminum oxide on the radius of the capillary and the heating rate was calculated. The dependences of the strength of the pyroelectric current on the radius of the rod at different heating rates were obtained. Changes in the lengths of thermal and temperature waves are determined at different frequencies of modulation of the heat flux irradiating the surface of the paraelectric at different temperatures.

*Keywords:* pyroelectric, triglycine sulfate, porous aluminum oxide, luminous flux, modulation frequency.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ AgSbTeSe <u>Рагимов С.С.</u><sup>1,2</sup>, Алиева А.И.<sup>2</sup>

Бакинский государственный университет, НИИ Физических Проблем, Баку Институт физики Министерства Науки и Образования Азербайджана, Баку sadiyar.raqimov@bsu.edu.az; sadiyar@mail.ru

Проведено исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс AgSbTeSe в температурном интервале 80-550 К. Измерены спектры оптических постоянных: показателей преломления n(E), поглощения k(E), коэффициента поглощения a(E) и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов 0.07-6.5 эВ. Оценена ширина запрещенной зоны AgSbTeSe согласно экспериментальным данным по электропроводности (0,23 эВ), термоэдс(0,21 эВ) и эллипсометрических измерений (0,25 эВ).

Тройные соединения AgSbTe<sub>2</sub> и AgSbSe<sub>2</sub> известны как термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью [1,2]. Эти соединения получаются на основе бинарных соединений таких как, Ag<sub>2</sub>Te, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>Se и Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> соответственно. Несмотря на меньшую по сравнению с другими термоэлектрическими материалами типа  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  термоэлектрическую добротность, эти составы могут быть рекомендованы в качестве чувствительного материала для различных термоэлектрических преобразователей. Следует отметить, что из-за высокого значения отношения S/k (S – коэффициент термоэдс и k-коэффициент теплопроводности), эти составы могут быть использованы в термоэлектрических приемниках теплового излучения [1-3]. При исследовании термоэлектрических материалов широко применяется процесс допирования. Этот метод широко применялось в отношении как AgSbTe<sub>2</sub> так и AgSbSe<sub>2</sub>, с целью нахождения более подходящие составы для практического применения.

В данной работе приводится результаты исследования температурных зависимостей электропроводности и термоэдс температурном интервале 80–550 К, а также оптических свойств AgSbTeSe. Оптические свойства исследовались на основе эллипсометрических измерений.

Результаты исследования электропроводности и термоэдс AgSbTeSe в температурном интервале 80-530 К приводится на рис.1 и 2.





Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности AgSbTeSe



Как видно на тем пературной зависимости электропроводности наблюдается две особенности: в области 250-300К и в области 410К. При 250–300 К значение электропроводности уменьшается. Замедление роста значение электропроводности при 410 К обусловлено фазовым переходом в Ag<sub>2</sub>Te. Уменьшение значение электропроводности в области 250300 К, может быт связано либо с уменьшением концентрации носителей заряда, либо с уменьшением подвижности носителей заряда, или и то и другое. Как видно из температурной зависимости термоэдс, в области 200300 К значение термоэдс возрастает сильно, что указывает на уменьшение концентрации носителей заряда. При этом возникает вопрос о зонной структуре исследованного состава, причине возникновения вышеотмеченных особенностей.

400

Зонная структура AgSbTe<sub>2</sub> и AgSbSe<sub>2</sub> исследована недостаточно, а сведения о зонной структуре AgSbTeSe практически отсутствуют. О ширине запрещенной зоны этого соединение практически нет информации.

Перечисленные данные показывают, что всесторонние исследования твердых растворов, позволяющих определить ширину запрещенной зоны, а также исследование спектров оптического поглощения, и тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения, представляют значительный интерес [4].

Энергия активации была определена из температурной зависимости

#### электропроводности.

экспериментальным данным по электропроводности была определена энергия активации AgSbTeSe, E<sub>a</sub>=0,23 эB.

Ширина запрещенной зоны может быт оценена и другим методом, основанный на измерения термоэдс. В работе [5] показано, что величина коэффициента Зеебека имеет максимальное значение, близкое к Eg/2eTmax. Это приближение может быть использовано для определения энергетической щели термоэлектрического материала. Энергетическая щель при этом определяется как

Согласно

$$E_g = 2e|S_{max}|T_{max},\tag{1}$$

здесь е – элементарный заряд. По экспериментальным значениям термоэдс исследованного образца AgSbTeSe нами была проведена оценка ширины запрещенной зоны этого твердого раствора. Оценки проводили по формуле Голдсмита–Шарпа (1) и оказалась равным в среднем E<sub>a</sub>=0,21 эВ.

Ширина запрещенной зоны исследованного состава оценена также с использованием правила Вегарда [6]

$$E_g = (mEAg + nEBg)/(m+n).$$
<sup>(2)</sup>

Согласно литературным данным по AgSbTe<sub>2</sub> ( $E_g$ =0,19 эB) и AgSbSe<sub>2</sub> ( $E_g$ =0,32 эB) [7] была оценена ширина запрещенной зоны AgSbTeSe,  $E_a$ =0,26 эB.

Учитывая тот факт, что ширина запрещенной зоны для термоэлектрических материалов имеет существенное значение, проведено также исследования некоторых оптических свойств. Для определения ширины запрещенной зоны AgSbTeSe также были проведены спектральные эллипсометрические исследования. Измерены спектры оптических постоянных: показателей преломления n(E), поглощения k(E), коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов 0,07-6,5 эВ.

Для определения характера оптических переходов на краю поглощения и ширину запрещенной зоны, был проведен анализ зависимостей (αE)<sup>n</sup> от E, где n=1/2 и 2 для непрямых разрешенных, прямых разрешенных оптических переходов соответственно, применяемых при анализе края поглощения в полупроводниковых монокристаллах. Анализ показал, что наиболее протяженный участок на краю спектра поглощения (0,6-1,3 эВ), соответствует зависимости со степенью 1/2, характерной для непрямых разрешенных оптических переходов в кристаллических полупроводниках. Пологость края поглощения и большая протяженность участка спектра с данной зависимостью, вплоть до больших значений коэффициента поглощения α, указывает на нарушение закона сохранения импульса при оптических переходах, то есть имеют место бесфононные непрямые оптические переходы. Такая ситуация, в свою очередь, возможна при нарушении дальнего порядка и возникновении разупорядочения в кристаллической структуре [7]. Следовательно, на оптические свойства, форму края поглощения и структуру запрещенной зоны существенное влияние оказывает пространственная структурная разупорядоченность кристаллов AgSbTeSe. На основе анализа полученных спектров и с применением различных методов предворительно определена величина ширины запрещенной зоны Е₂=0,25 эВ.

#### Литература

[1] С.С. Рагимов, А.Э.Бабаева, А.И. Алиева. О теплопроводности AgSbTe<sub>2</sub> и Ag<sub>0.82</sub>Sb<sub>1.18</sub>Te<sub>2,18</sub> Физика низких температур, 2018, т. 44, № 11, с. 1528-1531.

[2] А.В. Дмитриев, И.П. Завягин. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов, УФН, **180** № 8 (2010) 821-838.

[3] S.S. Ragimov, M.A. Musayev, N.N. Hashimova. Transport properties of (AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>0.7</sub>(PbTe)<sub>0.3</sub> thermoelectric compound, Low Temperature Physics **48**, № 10 (2022) 787-790, https://doi.org/10.1063/10.0014020.

[4] S.S. Ragimov, V.E. Bagiev, A.I. Aliyeva, A.A. Saddinova. On the Band Gap of AgSbSe<sub>2</sub>, Semiconductors, **55**, 928 (2021), https://doi.org/10.1134/S106378262104014X.

[5] H.J. Goldsmid and J.W. Sharp. Estimation of the Thermal Band Gap of a Semiconductor from Seebeck Measurements, from Seebeck Measurements, Journal of Electronic Materials, **28**, 7 (1999) 869-872.

[6] М.А. Кретова, М.А. Коржуев. Оценка ширины запрещенной зоны ряда новых термоэлектрических материалов, Физика и техника полупроводников, **51**, 7 (2017), 940-943.

[7] S.S.Ragimov, V.E.Bagiev, A.I.Alieva, A.A. Saddinova. On the Band Gap of AgSbSe<sub>2</sub>, Semiconductors, 2021, Vol. 55, No. 12, pp. 928–935, DOI: 10.1134/S106378262104014X

# DETERMINATION OF THE ENERGY GAP OF AgSbTeSe S.S. Ragimov<sup>1,2</sup>, A.I. Alieva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Physical Problems, Baku State University, Baku <sup>2</sup>Institute of Physics of Azerbaijan Ministry of Science and Education, Baku

The temperature dependences of the electrical conductivity and thermal power of AgSbTeSe have been studied in the temperature range 80-550K. The spectra of optical constants were measured: refractive index n(E), absorption index k(E), absorption coefficient  $\alpha(E)$  and dielectric constant in the photon energy range 0.07-6.5 eV. The band gap of AgSbTeSe is estimated according to experimental data on electrical conductivity (0.23 eV), thermal power (0.21 eV) and ellipsometric measurements (0.25 eV).

# АНИЗОТРОПНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ Безбородов В.С.<sup>1</sup>, Михалёнок С.Г.<sup>1</sup>, Кузьменок Н.М.<sup>1</sup>, Тальрозе Р.В.<sup>2</sup>, Лапаник В.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск <sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва <sup>3</sup>НИИ прикладных физических проблем БГУ, Минск

Обсуждена и рассмотрена перспектива применения жидкокристаллических и анизотропных материалов в микро- и наноэлектронике. Показано, что анизотропные, жидкокристаллические соединения и материалы на их основе могут быть получены из различных полифункциональных органических соединений, биополимеров. Показано, что разработка, исследования анизотропных материалов, изучение процессов их самоорганизации, создание разнообразных устройств на их основе, включая электрооптические устройства отображения, сенсоры, датчики, являются одним из перспективных направлений развития современного материаловедения и приборостроения.

Методология создания новых материалов включает два подхода, основанных на варьировании составов систем, используемых в качестве прекурсоров (исходного сырья) или варьировании процессов, включая синтез и условия последующей обработки полученных продуктов.

Очевидным подходом к контролю структуры систем является управление градиентными полями (1), определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов, а также, по нашему мнению, использование анизотропных материалов (2), которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии, самоорганизации и упорядочиванию системы (рис. 1).



Рис. 1. Организация и упорядочение систем

Учитывая, что большинство природных соединений и биополимеров – полисахариды, липиды и мембраны клеток, гликопротеины и полипептиды, РНК и ДНК характеризуются анизотропными свойствами; что возникновение жизни на Земле может являться результатом химической эволюции (теории В.И. Вернадского, А.И. Опарина, Дж. Холдейна); что самоорганизация динамических структур (диссипативных), химических систем и органических молекул (теории И.Р. Пригожина [1], П.Ж. де Жена, ячейки К.А. Бенара) также является одним из возможных путей эволюции, мы предлагаем при разработке новых материалов и структур одновременно с условиями их получения рассматривать и учитывать **фактор (роль) анизотропии** – анизотропную форму молекул и анизотропию их свойств; самоорганизацию химических систем и органических молекул, обуславливающих региоселективность протекания реакций и образования комплементарных структур (супрамолекулярная химия). Несомненно, что фундаментальный фактор анизотропии является определяющим в развитии современного материаловедения, в создании новых поколений материалов с заданными физико-химическими свойствами, устройств и приборов на их основе.

Предлагаемые подходы получения новых материалов и анизотропных веществ, моделирования различных процессов базируются на законномерностях эволюционного развития природных органических соединений; многочисленных данных, полученных в последние десятилетия при изучении жидких кристаллов и упорядоченных сред [2]; на использовании анизотропии молекул полифункциональных соединений для дизайна новых молекулярных структур (инженерия молекул), пленок, жидких кристаллов, мембран, мицелл и т. д.; для создания анизотропных ансамблей молекул и биологических систем (таблица).

Самоорганизующиеся системы	Применение
Атомные, ионные и моле- кулярные кристаллы	Материалы для оптоэлектроники
Упорядоченные монослои	Сенсоры, материалы для наноэлектроники
Липидные слои и пленки	Биомембраны, липосомы, анизотропные композиции для транспортировки лекарств
Упорядоченные ионные слои и полимеры	Наноструктурированные маски, трафареты
Жидкие кристаллы	Дисплеи, мониторы, экраны

Таблица. Использование анизотропных материалов и самоорганизующихся систем

Мы полагаем, что для синтеза как известных, так и новых анизотропных карбоциклических и гетероциклических соединений, имеющих выраженную стержнеобразную форму молекул и характеризующихся их ориентационной упорядоченностью, целесообразно использовать полифункциональные анизотропные соединения [3]. Доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации функциональных групп и фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез соединений с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидрокси-, других функциональных или полярных групп в центральной и терминальных частях молекул.

Особый интерес и место в современном материаловедении занимают также природные вещества и анизотропные биополимеры. Комплекс свойств, характерный для них, позволяет создавать модифицированные материалы с уникальными параметрами и широким спектром практического использования [4]. Наиболее распространенными анизотропными биополимероми на планете являются структурные аналоги – целлюлоза и хитин. Высокая их механическая прочность обусловлена образованием супрамолекулярных структур из полидисперсных линейных полимерных цепей, закрепленных сильными межмолекулярными водородными связями, которые позволяют создавать уникальные легкие и сверхпрочные материалы, сравнимые по свойствам с металлами.

Элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются длинные наноразмерные нити – фибриллы, сформированные чередующимися кристаллическими и аморфными фрагментами, доля и размеры которых зависят от происхождения целлюлозы. Обработка целлюлозы кислотой (серной, соляной, фосфорной и др.) приводит к селективному гидролизу аморфных фрагментов и образованию индивидуальных нанокристаллических стержнеобразных частиц – нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) [4]. Частицы НКЦ характеризуются анизотропной формой, размеры которых в зависимости от происхождения целлюлозы, условий гидролиза и последующей обработки варьируются от 10 до 1000 нм в длину.

Анизотропные свойства и хорошее упорядочение молекул целлюлозы дают возможность получать оригинальные высокоупорядоченные композиты с широким спектром практического использования путем включения биополимера в различные матрицы. Использование углеводных строительных блоков НКЦ в структуре матрицы позволяет не только улучшать мезоморфное поведение и свойства, но и контролировать упорядоченность структуры, биологическую функциональность.

Микро- и нанокристаллическая целлюлоза была успешно использована для замены различных элементов конструкций, связующих и активных материалов (электролитов) источников тока, устройств накопления и сохранения энергии: конденсаторов, литий-ионных батарей, солнечных панелей и т. д. Ожидается, что использование нанокристаллической целлюлозы в качестве функциональных составляющих и компонентов современных энергетических устройств и систем, дисплеев и устройств отображения информации приведет к новой парадигме развития инновационных материалов с широким спектром практического использования. Данное предположение и перспектива более широкого использования целлюлозных наноматериалов в различных областях науки и техники основаны на новых подходах к их функционализации, модификации, упорядочению и самоорганизации.

Многие из (био)датчиков скоро будут созданы на основе природных анизотропных наноматериалов и это поколение (био) сенсорных платформ может революционизировать обычные технологии зондирования. Более широкое использование других анизотропных веществ в разработке и создании новых поколений материалов и устройств приведет к появлению эффективных и универсальных технологий создания батарей, суперконденсаторов, топливных элементов, других простых, экономичных оптических/электрических аналитических устройств (датчиков) с широким спектром практического использования (рис. 2).



Рис. 2. Применение функциональных анизотропных материалов

Следует добавить, что в настоящее время интенсивно развиваются исследования анизотро пных нанокомпозитов, предназначенных для создания новых поколений материалов и перспективных для использования в микро- и наноэлектронике (рис. 3).

В качестве вариантов формирования структурированных материалов на поверхностях несомненный интерес представляет способ создания ориентации молекул на упорядоченных наносетчатых пленках алюминия, оксидов  $In_2O_3$  и  $SnO_2$  (ITO), сформированных методом электрохимического анодирования, поры которых могут иметь различные диаметр, глубину и поверхностный рельеф.



Рис. 3. Анизотропные нанокомпозиты

Было установлено, что модификация поверхностей, создание и формирование структурированных пленок с диаметром пор 50–200 нм позволяет получать однородную ориентацию молекул анизотропных материалов и жидких кристаллов (ЖК). Используя данные плёнки в качестве ориентирующих поверхностей, можно достичь улучшения качества ориентации молекул ЖК, временных и электрооптических параметров жидкокристаллических устройств отображения информации.

При этом по сравнению с традиционными методами создания ориентирующих покрытий, электрохимическое анодирование, позволяющее получать различные плёнки с регулярной рельефной поверхностью, является более простым и экономичным методом.

Комбинация анизотропных материалов, плёнок и поверхностей, характеризующихся упорядоченной рельефной структурой, открывает новый подход к разработке и созданию различных высококачественных устройств отображения с улучшенными параметрами.

Таким образом, анизотропные свойства и хорошее упорядочение молекул анизотропных веществ и материалов дают возможность получать оригинальные высокоупорядоченные композиты, которые могут быть использованы в микро- и наноэлектронике для создания разнообразных устройств на их основе, включая электрооптические устройства отображения, сенсоры, датчики.

Анализ литературных данных и проведенные исследования показали, что среди потенциальных материалов и устройств, которые могут быть получены с использованием свойств анизотропных материалов, структурированных и упорядоченных поверхностей, следует отметить:

– легкие и прочные композитные материалы (нити, пленки и т. д.);

- структурированные пленки и поверхности;
- гибкие экраны;

– датчики и сенсоры.

-электрооптические устройства отображения информации.

Очевидно, что изучение анизотропных соединений, природных материалов, процессов самоорганизации в физико-химических системах, использование моделей биоэволюции являются основой развития современного материаловедения и приборостроения. В этой связи возникает необходимость перейти от химии индивидуальных молекул к супрамолекулярной химии анизотропных соединений, а именно, новому направлению исследований – *анизотропному материаловедению* и детальному изучению *процессов самоорганизации*, лежащих в основе создания природных материалов и жизни на Земле.

Предлагаемая методология является креативной, имеет целый ряд отличительных достоинств, в сравнении с традиционными методами получения аналогичных структур и их практического использования. Можно констатировать, что анизотропные материалы и системы стали находить применение во всех сферах жизнедеятельности человека: медицине, электронике. В наших силах можно лишь предугадывать научную и практическую значимость, потенциал анизотропных материалов и упорядоченных систем, поскольку именно эта область будет ограничиваться природой мышления человека и его фантазиями. Очевидно, что анизотропные природные материалы, способность их к самоорганизации выполняют огромную роль с момента мироздания всего живого на планете, а может и за её пределами.

#### Литература

- [1] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
- [2] Безбородов В.С. Химия жидкокристаллических материалов / В.С. Безбородов. Мн.: БГТУ, 2017. 277 с.
- [3] Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Lapanik V.I,. Sasnouski G.M. Liquid Crystals. v. 42, p.1124-1138, 2015.
- [4] Peng B.L., Dhar N., Liu H.L., Tam K.C., Can. J. Chem. Eng. v. 99 (5), p. 1191–1206. 2011.

#### ANISOTROPIC MATERIALS: PROPERTIES, APPLICATION IN MICRO- AND NANOELECTRONICS Bezborodov V.S., Mikhalenok S.G., Kuzmenok N.M., Talroze R.V., Lapanik V.I.

Belarusian State Technological University, Minsk A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow Institute of Applied Physical Problems of BSU, Minsk

The prospects for the use of liquid crystalline and anisotropic materials in micro- and nanoelectronics are discussed and considered. It has been shown that anisotropic liquid crystalline compounds and materials based on them can be obtained from various polyfunctional organic compounds and biopolymers. It is shown that the development and research of anisotropic materials, the study of their self-organization processes, the creation of various devices based on them, including electro-optical display devices, sensors, sensors, are one of the promising areas for the development of modern materials science and instrument engineering.

# РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ МЕЖФАЗНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ Шебзухова М.А., <u>Афашагов А.А.</u>, Кузамишев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Получены соотношения для размерной зависимости межфазной сегрегации в бинарных системах с использованием концепции о разделяющих поверхностях и поверхностном натяжении. Проведены численные расчеты состава твердой наночастицы и жидкой матрицы, а также состава поверхностного слоя для бинарных систем Ti-Mo и Cr-Ti.

Одним из актуальных направлений в исследованиях физики поверхности является изучение межфазной или поверхностной сегрегации, под которой понимается преимущественное концентрирование отдельных компонентов на границах раздела фаз [1-5]. Знание величины сегрегации совместно с объемными характеристиками системы позволяет в рамках современных теорий получать сведения о ближней упорядоченности в поверхностном слое, в частности находить поверхностные коэффициенты активности компонентов, значения избыточных термодинамических функций на поверхности и т.п., что важно для фундаментальных исследований.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по исследованию состава поверхности в бинарных металлических системах. Так, с использованием метода слоя конечной толщины [6], была построена термодинамическая теория по изучению межфазного натяжения и межфазной сегрегации на плоских границах в бинарных и многокомпонентных системах [7]. Однако гораздо больший интерес представляет разработка аналогичной теории для искривленных границ раздела конденсированных фаз. Это связано, в первую очередь, с развитием нанотехнологий, а также с современными запросами материаловедения и микроэлектроники. В литературе уже имеются работы, посвященные изучению размерной зависимости межфазного натяжения и других термодинамических характеристик искривленных границ раздела конденсированных фаз [8-11].

В настоящей работе предпринята попытка изучения размерного эффекта межфазной сегрегации на границе дисперсной частицы и матрицы в бинарной системе в изотермических условиях.

Как известно, количественной мерой при описании межфазной сегрегации является относительное соотношение числа разносортных атомов в переходном слое (атомная или мольная доля того или иного компонента). Рассмотрим бинарную систему, в которой имеется два сорта атомов (*i*=1,2), содержащую  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы в условии термодинамического равновесия. При этом  $\alpha$ -фаза является сферической частицей (наночастица) с концентрацией  $x_i^{(\alpha)}$  (мольная доля), а  $\beta$ -фаза – это макроскопическая фаза (матрица) с концентрацией  $x_i^{(\beta)}$ . Применим подход, основанном на концепции о разделяющих поверхностях и поверхностном натяжении [6]. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения *r*.

Воспользуемся условием равновесия в гетерогенной системе и запишем следующие соотношения

$$\omega_{i}d\sigma = \left(\upsilon_{i\alpha}^{(\sigma)} - \upsilon_{i}^{(\alpha)}\right)dP^{(\alpha)} - \left(s_{i}^{(\sigma)} - s_{i}^{(\alpha)}\right)dT + \upsilon_{i\beta}^{(\sigma)}dP^{(\beta)} - x_{j}^{(\sigma)}g_{jj}^{(\sigma)}dx_{j}^{(\sigma)} + x_{j}^{(\alpha)}g_{jj}^{(\alpha)}dx_{j}^{(\alpha)}, \quad (1)$$

$$\left(s_{i}^{(\sigma)} - s_{i}^{(\alpha)}\right) dT + \upsilon_{i}^{(\alpha)} dP^{(\alpha)} - \upsilon_{i}^{(\beta)} dP^{(\beta)} = x_{j}^{(\alpha)} g_{jj}^{(\alpha)} dx_{j}^{(\alpha)} - x_{j}^{(\beta)} g_{jj}^{(\beta)} dx_{j}^{(\beta)}, \tag{2}$$

$$dP^{(\alpha)} = dP^{(\beta)} + d\left(\frac{2\sigma}{r}\right),\tag{3}$$

где  $\sigma$ - межфазное натяжение на границе  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз,  $s_i^{(\xi)}$  и  $v_i^{(\xi)}$  – парциальные значения (на моль) энтропии и объема *i*-го компонента в  $\xi$  – фазе ( $\xi=\alpha,\beta$ ),  $\omega_i$  – парциальная молярная поверхность *i*-го компонента,  $v_{i\alpha}^{(\sigma)}$  и  $v_{i\beta}^{(\sigma)}$  – парциальные значения частей парциального молярного объема *i*-го компонента в поверхностном слое, расположенные со стороны  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз от поверхности натяжения ( $v_i^{(\sigma)} = v_{i\alpha}^{(\sigma)} + v_{i\beta}^{(\sigma)}$ ),  $g_{ij} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_j^2}$  – вторая производная от молярного термодинамического потенциала g по концентрации *j*-го компонента  $x_j$ , T – температура, P – давление. В соотношениях (1)–(3) все верхние индексы относятся к фазам, а нижние – к компонентам.

Проведем дальнейшее рассмотрение при условии постоянства давления во внешней  $\beta$ -фазе и заданной степени дисперсности частицы, т.е.  $P^{(\rho)} = const$  и r = const. В качестве первого приближения допустим, что  $\mu_i \sim \ln x_i$ , где  $\mu_i - x$ имический потенциал *i*-го компонента. В дальнейшем это предположение может быть заменено другим соотношением, где учитывается взаимодействие компонентов в рамках определенных моделей. В данном приближении все парциальные величины в выражениях (1)–(3) можно принять равными таким же величинам, но для чистых компонентов

 $(s_i \approx s_{0i}, v_i \approx v_{0i})$ . В рамках такого приближения  $g_{jj} = \frac{RT}{x_j(1-x_j)}$ .

Тогда из (1)-(3) будем иметь

$$\frac{2}{r}d\sigma = -\frac{s_j^{(\beta)} - s_j^{(\alpha)}}{\upsilon_j^{(\alpha)}}dT + \frac{RT}{\upsilon_j^{(\alpha)}}d\ln\frac{x_j^{(\beta)}}{x_j^{(\alpha)}},$$
(4)

где  $s_j$ ,  $v_j$  и  $x_j$  во всех фазах зависят от радиуса кривизны r.

После интегрирования (4), получим
$$x_{i}^{(\beta)}(r) = x_{i}^{(\alpha)}(r) \exp\left[\frac{\overline{s}_{0i}^{(\beta)}(r) - \overline{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(T - \overline{T}_{0i}(r)\right) + \frac{2\overline{\upsilon}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(\sigma(r) - \overline{\sigma}_{0i}(r)\right)\right], \quad (5)$$

где  $\bar{v}_{0i}(r)$ ,  $\bar{s}_{0i}(r)$ ,  $\bar{\sigma}_{0i}(r)$ ,  $\bar{T}_{0i}(r)$  – молярные значения объема, энтропии, межфазного натяжения и температуры  $\alpha -\beta$  равновесия для чистого *i*-го компонента при температуре  $\bar{T}_{0i}$ , соответственно.

Соотношение (5), связывающее составы наночастицы и матрицы в бинарной системе, можно записать для случаев *i*=1 и *i*=2. Затем, складывая их почленно и учитывая, что  $x_1 + x_2 = 1$ , получим искомое выражение для концентрации *l*-го компонента в наночастице с радиусом поверхности натяжения *r* в виде

$$x_{1}^{(\alpha)}(r) = \frac{1-M}{N-M},$$
(6)  

$$\Gamma \mathcal{A} \mathbf{e} \ N = \exp\left[\frac{2\overline{\upsilon}_{01}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(\sigma(r) - \overline{\sigma}_{01}(r)\right) + \frac{\overline{s}_{01}^{(\beta)}(r) - \overline{s}_{01}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(T - \overline{T}_{01}(r)\right)\right],$$

$$M = \exp\left[\frac{2\overline{\upsilon}_{02}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(\sigma(r) - \overline{\sigma}_{02}(r)\right) + \frac{\overline{s}_{02}^{(\beta)}(r) - \overline{s}_{02}^{(\alpha)}(r)}{RT} \left(T - \overline{T}_{02}(r)\right)\right].$$

Для нахождения состава  $x_1^{(p)}(r)$  матрицы с учетом радиуса кривизны можно использовать выражение (5), записанное также для 1-го компонента, где первый сомножитель выражается в виде (6).

Как было показано выше, величины  $s_j$ ,  $v_j$  и  $x_j$  во всех фазах зависят от радиуса кривизны *r*. Для них можно получить соотношения, используя обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса для однокомпонентной системы при  $r \neq const$  и учитывая постоянство давления в макроскопической  $\beta$ -фазе.

$$\overline{s}_{0i}^{(\sigma)}(r) - \overline{s}_{0i}^{(\beta)}(r) = -\overline{\omega}_{0i} \left(\frac{d\sigma_{0i}^{(\alpha\beta)}}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} - \left(\overline{s}_{0i}^{(\beta)}(r) - \overline{s}_{0i}^{(\alpha)}(r)\right) \left(1 - \rho_{0i} - \frac{\overline{\upsilon}_{0i\beta}^{(\sigma)} - \rho_{0i}\overline{\upsilon}_{0i}^{(\beta)}}{\overline{\upsilon}_{0i}^{(\alpha)}(r)}\right), \quad (7)$$

$$\overline{\nu}_{0i\beta}^{(\sigma)}(r) = \overline{\omega}_{0i}\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)} \left[ 1 + \frac{\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)}}{r} \right)^2 \right], \tag{8}$$

$$\tilde{\omega}_{0i}(r) = \overline{\omega}_{0i}(r) \left\{ 1 + \frac{2\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)}}{r} \left[ 1 + \frac{\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)}}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)}}{r} \right)^2 + (\rho_{0i} - 1) \frac{\overline{\upsilon}_{0i}^{(\alpha)}(r)}{\overline{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)} \overline{\omega}_{0i}} \right] \right\},$$
(9)

где  $\rho_{0i} = \frac{v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}}{v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)}} \, \bar{\delta}_{0i}^{(\alpha\beta)} - параметр Толмена$ *i*-го компонента на границе а и β-фаз.

Для того, чтобы определить параметр Толмена, введем в рассмотрение дополнительную разделяющую поверхность. Выберем в качестве такой поверхности – эквимолекулярную разделяющую поверхность  $r_e$ . Эти две поверхности связаны через параметр Толмена соотношением  $\delta = r_e - r$ . Параметр Толмена  $\delta_{04}^{(\alpha\beta)}$ , который входит в полученные выше соотношения, имеет отношение к границе раздела двух конденсированных фаз *i*-го компонента и может быть рассчитан по методике, предложенной в [12].

Для концентрации в межфазном (поверхностном) слое из приведенных выше соотношений следует

$$x_{i}^{(\sigma)}(r) = x_{i}^{(\beta)}(r) \exp\left\{\frac{\tilde{\omega}_{0i}(r)\left[\sigma^{(\alpha\beta)} - \bar{\sigma}_{0i}^{(\alpha\beta)}(r)\right] - \bar{s}_{0i}^{(\sigma)}(r) - \bar{s}_{0i}^{(\beta)}(r)\left[\bar{T}_{0i}(r) - T\right]\right\}}{RT}\right\}.$$
 (10)

По соотношениям (5), (6) и (10) были проведены численные расчеты для ряда бинарных металлических систем. При этом на первом этапе можно использовать формулу Томсона для  $\overline{T}_{01}(r)$  и Толмена для  $\overline{a}_{01}^{(\alpha\beta)}(r)$ , а затем использовать более строгие соотношения, полученные в [13, 14]. Результаты расчетов размерной зависимости межфазной сегрегации для металлических систем Ti-Mo и Cr-Ti представлены в таблице. При проведении расчетов сначала теоретически рассчитывались линии ликвидус и солидус для макроскопического случая (*macro*) на всем интервале концентраций от 0 до 100 % и в межфазном слое. Затем расчеты велись для наночастиц с различными радиусами поверхности натяжения.

Таблица – Размерные зависимости состава наночастицы (α-фаза), матрицы (β-фаза) и межфазного слоя (σ-фаза) при температуре равновесия

Система		Ti-Mo		Cr-Ti			
Температура	T=2000 K			T=1800 K			
<i>г</i> , нм	$x_{Mq}^{(\alpha)}$	х <mark>(</mark> в) Мо	$\chi_{M0}^{(\sigma)}$	$\chi_{Ti}^{(\alpha)}$	$x_n^{(\beta)}$	$\chi_{Ti}^{(\sigma)}$	
2	53,68	42,87	43,37	4,47	10,43	7,85	
5	25,92	18,08	18,45	12,01	24,49	20,50	
10	16,81	11,20	11,46	15,79	29,89	26,26	
15	13,78	9,04	9,27	17,29	31,78	28,42	
macro	7,76	4,94	5,34	20,86	35,74	32,50	

Система Ті-Мо характеризуется наличием непрерывной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Твердые растворы в этой системе имеют ОЦК – структуру. В макроскопическом случае результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [15]. Из расчетных данных по этой системе следует симбатное изменение концентраций  $x_{Mo}^{(\alpha)}$ ,  $x_{Mo}^{(\beta)}$  и  $x_{Mo}^{(\sigma)}$  при соответствующей температуре равновесия при всех размерах наночастицы (*r*=2, 5, 10, 15 нм) и в макроскопическом случае (*macro*). Как видно, при переходе к более малым размерам твердых наночастиц, находящихся в жидкой матрице в изобаро-изотермических условиях, имеет место возрастание концентрации молибдена в фазах и межфазном слое.

В системе Cr-Ti, в отличие от системы Ti-Mo, равновесие твердых и жидких растворов имеет место при температурах ниже температуры плавления чистых компонентов титана и хрома. Также в этой системе имеется возможность сосуществования равновесия твердых и жидких растворов с одинаковыми составами. В макроскопическом случае вычисленные значения отличаются от экспериментальных [15] на 2,22%. Сравнение рассчитанных значений для случая равновесия твердой наночастицы и жидкой матрицы с экспериментальными данными невозможно ввиду отсутствия последних.

Расчеты для рассматриваемой системы Cr-Ti были проведены до точки минимума. В этой области концентрация титана в матрице больше по сравнению с концентрацией этого компонента в дисперсной частице, т.е.  $x_{Tt}^{(\beta)} > x_{Tt}^{(\alpha)}$  при всех значениях радиуса поверхности натяжения. Расчеты показали, что состав наночастицы и матрицы изменяется симбатно в изобаро-изотермических условиях. Также проведенные расчеты  $x_{Tt}^{(\sigma)}$  показали, что концентрация титана является промежуточной по сравнению с концентрация титана в дисперсной частице.

#### Литература

- 1. Шебзухов А.А. // Поверхность. Физика, химия, механика, 1983. № 8. С. 13-22.
- 2. Шебзухов А.А. // Поверхность. Физика, химия, механика, 1983. № 9. С. 31-39.
- 3. Шебзухов А.А., Карачаев А.М. // Поверхность. Физика, химия, механика, 1984. № 5. С. 58-67.
- 4. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2008. Т. 72. № 10. С. 1424-1426.
- 5. Сергеев И.Н., Кумыков В.К., Созаев В.А., Шебзухова М.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2008. Т. 72. № 10. С. 1464-1466.
- 6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., Химия, 1967, 388 с.
- 7. Афашагов А.А., Шебзухова М.А. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2023. Т..13. №.2. С. 5-10.
- 8. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2007. Т. 71. № 5. С. 755-757.
- 9. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2017. Т. 81. № 5. С. 656-660

- Афашагов А.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // ФТТ, 2022. Т. 64. № 10. С. 1585-1590.
- 11. Афашагов А.А., Шебзухова М.А., Бжихатлов К.Ч., Ципинова А.Х. // ФММ, 2023. Т. 124. № 10. С. 1–10.
- 12. Vogelsberger W.J., Marx G. // Z. Phys. Chem., 1976. V. 257. P. 580 586.
- 13. Кузамишев А.Г., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2021. Т. 85. № 9. С. 1263-1266.
- 14. Кузамишев А.Г., Шебзухова М.А., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А. // ТВТ, 2022. Т. 60. № 3. С. 343-349.
- 15. Хансен А., Андерко К. Структура двойных сплавов. Том 1, 2, М., Металлургиздат, 1962.

## SIZE EFFECT OF INTERPHASE SEGREGATION IN BINARY METAL SYSTEMS M.A. Shebzukhova, A.A. Afashagov, A.G. Kuzamishev

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik sh-madina@mail.ru, afashagov.anzor@bk.ru, alimkuzamishev@mail.ru

Relations for the size dependence of interfacial segregation in binary systems are obtained using the concept of separating surfaces and surface tension.. Numerical calculations of the composition of the solid nanoparticle and liquid matrix, as well as the composition of the surface layer for binary Ti-Mo and Cr-Ti systems were carried out.

## МЕМРИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ МУЛЬТИФЕРРОИК/ПОЛУПРОВОДНИК <u>Рамазанов Ш.М.</u>, Гаджиев Г.М., Селимов Д.А., Сулейманов С.И.

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

Методом атомного слоевого осаждения на поверхности нанотрубок оксида титана TiO<sub>2</sub>-NTs получена тонкая пленка BiFeO<sub>3</sub> (BFO). Разработана гетероструктура мультиферроик/полупроводник BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-NTs/Ti (BFOT) с управляемыми электрическими характеристиками. BFOT обладает как свойствами сегнетоэлектрика так и полупроводника с нелинейной проводимостью зависящей от величины и времени подачи напряжения. Анализ температурной зависимости изменения заряда показало наличие токов утечки в структуре BFOT, обусловленные захватом и высвобождением носителей заряда с дефектных уровней. Полученная структура BFOT обладает свойствами резистивного переключения.

#### Введение

Мемристоры являются одним из наиболее перспективных элементов современной микроэлектроники, обладая такими уникальными свойствами как квазинепрерывное изменение проводимости и длительное сохранение резистивных состояний [1].

С развитием новых методов определения характеристик и технологий получения образцов, а также открытием сегнетоэлектрического и антиферромагнитного поведения в пленках ВFO в последние два десятилетия послужило толчком к применению тонких мультиферроидных пленок для устройств нового поколения в котором сочетается свойства как сегнетоэлектрика так и полупроводника [2]. 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: отсутствие свинца/усталости и высокая температура Кюри ( $T_c$ ). Эти оксиды имеют слоистую структуру перовскита, в которой флюоритоподобные слои ( $Bi_2O_2$ )<sup>2+</sup> чередуются с перовскитоподобными блоками ( $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ )<sup>2-</sup>.

Оксид титана это один из модельных объектов для изучения процессов резистивного переключения [3]. Фазовые превращения TiO<sub>2</sub> могут создавать различные области проводимости [4]. В том числе и смешанную проводимость. Использование оксидов - мультиферроиков и полупроводников с разными ионными потенциалами могут индуцировать положительный поверхностный заряд и снизить работу выхода исходного материала со смешанной проводимостью. Поверхностные диполи в сегнетоэлектрике, вызванные изменениями в энергетическом ландшафте, в свою очередь могут перераспределять плотности электронного заряда. Таким образом, такая гетероструктура может обладать адаптивными свойствами и перестраиваться под внешнее воздействие путем изменения поляризации и характера проводимости.

#### Образцы и методика эксперимента

Пленки BFO выращивались методом атомно-слоевого осаждения (ACO) на установке ALDCERAM ML-200. В качестве подложки использовалась титановая пластина, на которой предварительно электрохимическим методом была получена пленка  $TiO_2$ -NTs в виде массива нанотрубок. Метод ACO позволяет получать пленки со 100% конформностью, что актуально для выбранной системы. Более детально эксперимент описан в работе [5].

#### Результаты и их обсуждение

В структуре ВFOT изменение сопротивления происходит при приложении напряжения с образованием фазовых границ и перераспределением кислородных вакансий. При наличии в структуре ионов Fe и Ti со степенями окисления отличающимися от однородной кристаллической структуры индуцируются кислородные вакансии. Появление Ti<sup>3+</sup> вызвано тем, что атомы Fe частично замещают атомы титана в TiO<sub>6</sub> октаэдрах. Аналогично переходу Fe<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup>, при переходе Ti<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  Ti<sup>3+</sup> замена приводит к усилению сегнетоэлектрической остаточной поляризации. А также происходит усиление гибридизации Bi 6s электронов с 2р орбиталью кислорода что способствует к генерации и усилению подвижности дырок и сдвигу края валентной зоны. При термической обработке (660 °C) исходная фаза анатаза частично трансформируется в рутиловую фазу. Дополнительно, взаимодействие пленки BFO с подложкой TiO<sub>2</sub>-NTs образует промежуточные фазы Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Bi<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>18</sub> [6].

Из-за сложной морфологии поверхности доменные границы могут создавать неоднородный поверхностный потенциал. Вероятно этот заряд через неоднородности с относительно низким сопротивлением стекается на нижний электрод, а положительный заряд сохраняется. Что может, в свою очередь, поляризовать BFO. Чтобы понять механизм захвата и высвобождения заряда мы сделали температурные измерения BAX. На рисунке 1 показана BAX при различных температурах.



Рисунок 1. ВАХ структуры ВГОТ в логарифмическом масштабе при разных температурах, время задержки t = 0.1 с

Как видно из рисунка, по мере увеличения температуры петля ВАХ сужается, вместе с тем значения тока по контуру петли растут и при T = 250 °C петля схлопывается почти в линию, а значение тока в конце прямого хода возрастает на два порядка для T = 250 °C. Рост проводимости с увеличением температуры обусловлено увеличением концентрации носителей. В свою очередь, увеличение проводимости затрудняет поляризационные процессы в диэлектрике (сегнетоэлектрике), поскольку это конкурирующие механизмы, внутреннее поле в образце ослабевает по мере нагрева. Понятие – время релаксации заполнения уровня  $\tau$  определяет время нахождения носителя тока на уровне  $E_t$  ловушки и время его опустошения после отключения/включения активационного процесса, в общем случае является функцией температуры. Время  $\tau$  связана с энергией ловушки  $E_t$  следующим соотношением:

$$\tau = (\sigma v_T N)^{-1} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right)$$

где  $\sigma$  – сечение захвата,  $\upsilon_T$  – средняя относительная скорость теплового движения заряда по отношению к ловушке, N – концентрация ловушек (дефектов). В процессе формирования проводящих каналов в полупроводниковом состоянии, через изолирующий слой происходит мягкий пробой, который вызывает скачок тока с последующим изменением напряжения. Было обнаружено, что ток увеличивался а напряжение на образце снижалось что исключало жесткий пробой в микроструктуре диэлектрика. Процессы эмиссии заряда внутри образца могут спровоцировать фазовые переходы и образование промежуточных метастабильных областей с высокой проводимостью [7]. Большие удельные емкости при высоких скоростях тока и высокую стабильность можно объяснить образованием проводящих каналов и кислородных вакансий. На рисунке 2 показаны электрические характеристики образца.



Рисунок 2. (а) – ВАХ образца ВГОТ при подаче двунаправленного треугольного импульса с разным временем развертки напряжения, (b) – временная зависимость в состоянии HRS и LRS

При подаче постоянного напряжения в высокоомном состоянии HRS со временем практически изменения не происходит. Небольшой рост плотности тока наблюдается в области более 10<sup>2</sup> сек в низкоомном состоянии LRS. Большие поля способствует выравниванию распределения ловушек. Что позволяет носителям заряда двигаться более свободно по материалу. При 10 В происходит электронный фазовый переход. Разница между HRS и RLS достигает рекордных значений – более 5 порядков. Для более детальной оценки значений времени релаксации заполнения уровня нужны прямые осциллоскопические и импульсные измерения в низкоомном, промежуточном и высокоомном состояниях.

#### Заключение

Модификация поверхности подложки нанотрубок из диоксида титана показало хорошее фазовое взаимодействие структуры BFOT с управляемыми электрическими характеристиками. BFOT обладает как свойствами сегнетоэлектрика так и полупроводника с нелинейной проводимостью, зависящей от величины и времени подачи напряжения. Температурные зависимости BAX показали перераспределение заряда в образце. В процессе взаимной диффузии Ti↔Fe в материале формируются области с неоднородной проводимостью. Дефекты структуры и вакансии кислорода создают уровни в запрещенной зоне. В свою очередь эти дефекты участвуют в процессе резистивного переключения.

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

#### Литература

- 1. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, and R.S. Williams, Nat. 2008 4537191 **453**, 80 (2008).
- J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, Science 299, 1719 (2003).
- 3. G.A. Illarionov, S.M. Morozova, V.V. Chrishtop, M.A. Einarsrud, and M.I. Morozov, Front. Chem. 8, 556815 (2020).
- 4. S. Wu, X. Luo, Y. Long, and B. Xu, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 493, 012010 (2019).
- 5. F. Orudzhev, S. Ramazanov, D. Sobola, A. Isaev, C. Wang, A. Magomedova, M. Kadiev, and K. Kaviyarasu, Nanomaterials **10**, 2183 (2020).
- 6. S. Ramazanov, F. Orudzhev, and G. Gajiev, Surfaces 2024, Vol. 7, Pages 1-11, 7, 1 (2023).
- S. Ramazanov, F. Orudzhev, G. Gajiev, V. Holcman, R. S. Matos, H.D. da Fonseca Filho, Ş. Ţălu, and D. Selimov, Appl. Surf. Sci. 647, 158863 (2024).

#### MEMRISTIVE PROPERTIES

## OF MULTIFERROIC/SEMICONDUCTOR HETEROSTRUCTURE <u>Ramazanov Sh.M.</u>, Gajiev G.M., Selimov D.A., Suleymanov S. I.

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

A thin film of  $BiFeO_3$  (BFO) was obtained by atomic layer deposition on the surface of titanium oxide nanotubes  $TiO_2$ -NTs. A multiferroic/semiconductor  $BiFeO_3/TiO_2$ -NTs/Ti (BFOT) heterostructure with controllable electrical characteristics has been developed. BFOT has both the properties of a ferroelectric and a semiconductor with nonlinear conductivity depending on the magnitude and time of voltage application. Analysis of the temperature dependence of the charge change showed the presence of leakage currents in the BFOT structure, caused by the capture and release of charge carriers from defective levels. The resulting BFOT structure has resistive switching properties.

## <sup>1</sup>Ингушский государственный университет, Магас <sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет, Грозный

Изучена электропроводность монокристаллов  $Tl_{1\to x}Cu_xInSe_2$ ( $0 \le x \le 0,025$ ) и  $Tl_{1\to x}Ag_xInSe_2$  ( $0 \le x \le 0,03$ ) в интервале температур 4,2–300 К. Установлено наличие прыжкового механизма проводимости в данных кристаллах. С ростом концентрации Си или Ag в кристаллах твердых растворов замещения степень компенсации падает что приводит к увеличению концентрации акцепторов, т.е. к образованию примесной зоны.

*Ключевые слова:* кристалл, прыжковая проводимость, электропроводность.

Изучению температурных зависимостей электропроводности монокристаллов TllnSe<sub>2</sub> посвящены работы [1-4], однако характер ее поведения при низких температурах пока еще не изучен детально. Учитывая это, нами предпринята попытка установления некоторых закономерностей в поведении температурной зависимости монокристаллов TllnSe<sub>2</sub> в интервале температур 4,2–300 K, а также влияния катионного замещения атомов таллия в кристаллах TllnSe<sub>2</sub> на атомы меди (серебра).

Исследование электропроводности проводилось в лаборатории Р.В. Парфеньева ЛФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН на установке в интервале температур 4,2–300 К. Подъем и спуск температуры производился программно. Вся снимаемая информация с кристалла, а также параметры работы установки заносились через устройство ввода-вывода информации «Камак» в ЭВМ и магнитный диск. Обработанные результаты выводились на графопостроитель или принтер. Подробное описание и принцип действия выше указанной установки представлены в нашей работе [5].

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости электропроводности только трех монокристаллов *p*-типа TlInSe<sub>2</sub> *p*-Tl<sub>0,99</sub>Cu<sub>0,01</sub>InSe<sub>2</sub> и *p*-Tl<sub>0,975</sub>Cu<sub>0,025</sub>InSe<sub>2</sub>, так как аналогичные зависимости кристаллов *p*-Tl<sub>0,99</sub>Ag<sub>0,01</sub>InSe<sub>2</sub> и *p*-Tl<sub>0,97</sub>Ag<sub>0,03</sub>InSe<sub>2</sub> отличались незначительно. Указанные зависимости при *T*<100 К обнаруживают прыжковую проводимость, описываемую зависимостью вида:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{4}}; \ T_0 = \frac{16}{kN_F a^3},$$
(1)

где:  $T_0$  – характеристическая температура; k - постоянная Больцмана;  $N_F$  – плотность состояний вблизи уровня Ферми; a - радиус локальных примесных состояний  $a=1/\alpha$ ;  $\alpha$  - постоянная спада волновой функции;  $(\psi \sim exp(-a/r))$  локализованного носителя.



Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводимости кристаллов: 1 – TlInSe<sub>2</sub>; 2 – Tl<sub>0,99</sub>Cu<sub>0,01</sub>InSe<sub>2</sub>; Tl<sub>0,975</sub>Cu<sub>0,025</sub>InSe<sub>2</sub>



Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов:  $1 - TlInSe_2$ ;  $2 - Tl_{0,99}Ag_{0,01}InSe_2$ ;  $3 - Tl_{0,97}Ag_{0,03}InSe_2$ 

В области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (Variable range happing, VRH) электроны совершают прыжки между уров-

нями с близкими к уровню Ферми энергиями на расстояния r, много большие среднего расстояния между примесями  $N^{1/3}$  (N – концентрация примесей). Если волновая функция примеси на больших от нее расстояниях спадает по закону

$$\psi \sim \exp(-a/r),\tag{2}$$

то теория VRH, учитывающая наличие кулоновской щели приводит к зависимости (3) проводимости от температуры [6]. Из этих зависимостей следует, что прыжковая проводимость вида (3) наблюдается в исследуемых кристаллах в весьма широкой области температур от 100 К до 30 К. Согласно [7] электропроводность  $\sigma$  можно выразить в виде:

$$\sigma = A_1 exp\left[-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right] + A_2 exp\left[-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right] + A_{31} exp\left[-\frac{\varepsilon_{31}}{kT}\right].$$
(3)

Первый член зависимости обусловлен тепловой ионизацией примесей, так что при самых низких температурах он пренебрежительно мал. Второй член возникает в результате проводимости по примесной зоне, т.е. при низких концентрациях примеси, когда волновые функции электронов на соседних примесных атомах начинают перекрываться и вместо отдельных энергетических уровней для каждого атома примеси образуется энергетическая зона. Третий член обусловлен прыжковым характером проводимости, согласно которому электропроводность по примесям может существовать при такой концентрации, когда они настолько удалены друг от друга, что непосредственное перекрытие волновых функций пренебрежительно мало. В этом случае механизм электропроводности реализуется перескоком носителя заряда от одного примесного центра к другому не занятому носителем. Прыжковая проводимость возникает при низких температурах в компенсированных полупроводниках. Например, присутствие акцепторов в полупроводнике *n*-типа ионизирует часть доноров. Электрон будет в этом случае будет переходить с нейтральных (заполненных) донорных уровней «А» на заряженные уровни «В» (рис. 3). Благодаря разбросу уровней электрон может перемещаться от одного уровня к другому, поглощая или испуская фонон, т.е. переход осуществляется случайным образом. Очевидно при приложении электрического поля возникает большая вероятность прыжка носителя в направлении уменьшения потенциала, т.е. за счет прыжковой электропроводности возникает электрический ток.

Анализ примесной проводимости исследованных кристаллов показал, что при T>100 К, прыжковая проводимость переходит в обычную активационную с энергиями активации акцепторов 0,445, 0,338, 0,196 эВ для p-TlInSe<sub>2</sub>, p-Tl<sub>0,99</sub>Cu<sub>0,01</sub>InSe<sub>2</sub> и p-Tl<sub>0,975</sub>Cu<sub>0,025</sub>InSe<sub>2</sub>, соответственно. В области прыжковой проводимости существуют донорные состояния с энергиями 0,015; 0,007; 0,004 эВ, соответственно. Значения характеристических температур для этих кристаллов равны, соответственно,  $T_{0}=7\cdot10^{2}$ ;  $10^{4}$ ;  $2\cdot10^{5}$  К.



Рис. 3. Механизм прыжковой проводимости в компенсированном полупроводнике *n*-типа

Анализ примесной проводимости исследованных кристаллов показал, что при T > 100 К, прыжковая проводимость переходит в обычную активационную с энергиями активации акцепторов 0,445, 0,338, 0,196 эВ для *p*-TlInSe<sub>2</sub>, *p*-Tl<sub>0,99</sub>Cu<sub>0,01</sub>InSe<sub>2</sub> и *p*-Tl<sub>0,975</sub>Cu<sub>0,025</sub>InSe<sub>2</sub> соответственно. В области прыжковой проводимости существуют донорные состояния с энергиями 0,015; 0,007; 0,004 эВ соответственно. Значения характеристических температур для этих кристаллов равны соответственно  $T_0=7\cdot10^2$ ;  $10^4$ ;  $2\cdot10^5$  К.

Известно, что чисто стехиометрические кристаллы TlInSe<sub>2</sub> содержат заметное количество акцепторных центров, обусловленные присущими самому материалу соединения, структурными дефектами. Поскольку они по своей природе вызваны дефектами самой кристаллической решетки соединения TlInSe<sub>2</sub>, то в отличие от неконтролируемых химических примесей, их невозможно устранить даже многократной зонной чисткой. Энергия активации этих дефектов («термоакцепторов») незначительна ~ 0,08 эВ и поэтому в области комнатных температур, они оказываются уже термически ионизированными, тем самым создают заметное число положительных носителей тока – дырок ( $3 \cdot 10^{12} - 1, 2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>). С другой стороны, авторы [8] установили наличие в кристаллах TlInSe<sub>2</sub> заметного количества примеси кремния, проникающего в кристаллов. Так элементы IV группы периодической системы для TlInSe<sub>2</sub> являются донорами, то естественно предположить, что исследованные кристаллы являются компенсированными.

С ростом *x* в кристаллах  $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$  (*x*=0; 0,01; 0,02; 0,025), как и в кристаллах  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  (*x*=0; 0,01; 0,02; 0,03), степень компенсации, очевидно, падает. Это хорошо проявляется на графиках (см. рис. 1 и 2). С ростом содержания атомов меди (серебра) в кристаллах  $TIInSe_2$  происходит, вероятно, увеличение концентрации акцепторов, что приводит к образованию примесной зоны, которая постепенно приближается к валентной зоне. Возникновение примесной зоны приводит к уменьшению энергии актива-

ции, а при слиянии этой зоны с основной – энергия активации становится равной нулю.

## Литература

- Isayev T.J. and Hopkins B.H. Crystal growth, symmetry and physical properties ofthallium, gallium disulphide TlGaSe<sub>2</sub> // J.of Crystal Crowth. 1975. V. 29. № 1. P. 121-122.
- 2. Карпович И.А., Червова А.А., Демидова М.И. и др. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> и TlInS<sub>2</sub> // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1872. Т. 8. С. 70-72.
- 3. Бьюб Р. Фотопроводность твердых тел. // М.: ИЛ. 1962. 534 с.
- 4. Рывкин С.М. Рекомбинация в полупроводниках // В кн.: Полупроводники в науке и технике. М.-Л. АН СССР. 1959. Т. 2. С. 463-515.
- 5. *Матиев А.Х.* Фазовые равновесия и электронные свойства системы TlInSe<sub>2</sub>-CuInSe<sub>2</sub>: Дисс..... на соиск. учен. ст. канд. физ.-мат. наук. Грозный, 1991. 207 с.
- 6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. // М. 1979. 416 с.
- 7. Смит Р. Полупроводники. М.: НЛ. 1982. 467 с.
- 8. *Чапанова Л.М.* Дисс. ...на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Баку. 1986. 252 с.

## NICOTEMPERATURE CONDUCTIVITY IN CRYSTALS $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2 (0 \le x \le 0,025) \amalg Tl_{1-x}Ag_xInSe_2 (0 \le x \le 0,03)$ *A.Kh. Matiyev*, *R.T. Uspazhiev*

Department of general physics Ingush State University, Magas Department of physics Grozny State Petroleum Technical University, Grozny

The electrical conductivity of  $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$  ( $0 \le x \le 0,025$ ) and  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ ( $0 \le x \le 0,03$ ) single crystals was studied in the temperature range 4.2–300 K. The presence of a hopping conductivity mechanism in these crystals was established. With increasing concentration of Cu or Ag in crystals of substitutional solid solutions, the degree of compensation decreases, which leads to an increase in the concentration of acceptors, i.e. to the formation of an impurity zone.

## ИЗМЕРЕНИЯ ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОМ СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКА МЕТОДОМ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ Калмыков Ш.А.

# Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик kshagir@mail.ru

Разработан эллипсометрический метод определения профиля распределения радиационных дефектов по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника. Метод основан на оцифровке экспериментальных зависимостей поляризационных углов от координаты в имплантированном слое полупроводника и расчёте оптических постоянных тонких плёнок, образованных оцифровкой, по эффективным значениям оптических констант ниже лежащей части образца, служащей подложкой.Этим методом измерены зависимости оптических констант от глубины в имплантированных слоях кремния типа КДБ-10, облученных ионами фосфора с энергией 100 кэВ и дозами от 2,5 $\cdot 10^{14}$  до 6,24 $\cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Из полученных зависимостей следует, что имплантированные слои имеют слоистую структуру, а их аппроксимация даёт кривые, соответствующие распределениям дефектов по глубине, известных в литературе.

#### Введение

Ионная имплантация является эффективным методом изменения свойств полупроводников и металлов, и в связи с этим, основой многих технологических процессов микро- и наноэлектроники. Ионная имплантация - технологический прием внедрения ускоренных ионов в твердую мишень с целью легирования. Например, наиболее удобным способом создания *р-п*-переходов в кристалле является ионная имплантация, поскольку этот технологический этап позволяет с высокой точностью контролировать концентрацию и распределение внедренной примеси по глубине [1]. В результате имплантирования ионов в полупроводник в зависимости от дозы, энергии, плотности тока, типа ионов и температуры в объёме полупроводника возникает то или иное распределение внедрённых ионов и вызванных ими дефектов. Большое число радиационных дефектов в полупроводнике приводят к сильному изменению его оптических постоянных. Эллипсометрия обеспечивает измерение с высокой точностью этих величин. Благодаря этому эллипсометрические измерения чувствительны к процессам ионной имплантации и отжигу дефектов. На основе исследований методом одноволновой эллипсометрии была установлена корреляция между профилем оптических постоянных с распределением дефектов [2] и внедренных ионов [3,4]. На этом основаны интерпретация результатов и наших исследований ионно-имплантированных слоёв кремния методом эллипсометрии.

Эллипсометрия - оптический метод исследования и диагностики поверхностей жидких и твердых тел, основанный на анализе изменений состояния поляризации отраженного от поверхности светового пучка. Если на поверхность падает поляризованный свет с определенным эллипсом поляризации, то вследствие взаимодействия с исследуемым объектом возникает отраженный и преломленный лучи, имеющие другую эллиптическую поляризацию. Изменения амплитуды Ѱ и фазы ▲ световой волны при отражении, названные поляризационными углами отражающей системы, определяются природой веществ и структурой образца через их оптические свойства, а также условиями эксперимента. Классическая эллипсометрия занимается измерением оптических постоянных и толщины поверхностных пленок с резкими границами раздела между фазами [5,6]. Однако часто в реальных отражающих системах составные части, свойства которых подлежит исследованию, не являются абсолютно однородными, а границы раздела между ними резкими, как это требует математическая модель (3), лежащая в основе эллипсометрии. Трудности математического описания механизма отражения света от такой системы в большинстве случаев вынуждают принять более простую модель исследуемой системы, характеризуемую с помощью некоторых эффективных параметров [7]. Это позволяет проводить исследования без учета таких параметров реальной отражающей системы, как неоднородность слоев, шероховатость, анизотропия и т.д. В некоторых случаях для устранения указанной трудности применяют образцы-спутники. Например, в [4], а затем в [8] при нахождении профилей оптических постоянных имплантированного кремния использовались образцы-спутники. Обзор до середины 80-х года, выполненный нами до наших исследований неоднородных систем, приводится в [9].

Ещё к началу 80-х в ИФП СО АН СССР были созданы эллипсометрические установки высокого класса и программные комплексы, позволяяющие решать *прямую* и *обратную задачи* эллипсометрии на основе уравнения (3) [10]. Прямая задача заключается в вычислении поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  отражающей системы с известными оптическими параметрами. Вычисление некоторых неизвестных оптических параметров исследуемой системы по измеренным значениям поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  называют *обратной задачей эллипсометрии*. Принцип действия программы для решения обратной задачи ОРТІМ из программного комплекса [10] (или именуемый в [5] «Поиск») заключается в поиске методом оптимизации такой модели отражающей системы оптические параметры, которой обеспечивают совпадение поляризационных углов  $\Delta_{J}^{t}$ ,  $\Psi_{J}^{t}$ , рассчитанных решением прямой задачи эллипсометрии, с соответствующими экспериментальными значениями  $\Delta_{J}^{s}$ ,  $\Psi_{J}^{g}$ , измеренных на исследуемом образце. Значения

оптических параметров модели, при которых рассчитанные углы  $\Phi_{j}^{*}, \Psi_{j}^{*}$  совпадают с измеренными углами  $\Phi_{j}^{*}, \Psi_{j}^{*}$  с точностью, не превышающей ошибки эксперимента, принимаются как характеристики исследуемого объекта [5]. Таким образом, программа Поиск позволяет по экспериментальным значениям поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , измеренным при разных углах падения  $\varphi_{\bullet}$  или при вариации толщины пленки d, определять одновременно любой набор из пяти параметров (d,  $n_1, k_1, n_2, k_2$ ) отражающей системы (рис. 2). В [5] показано, что измерения с разными толщинами слоя дают более устойчивые результаты оптических постоянных подложки и получили для монокристаллического кремния  $n_2=3,865$ ,  $k_2=0,023$  и  $n_1=1,46$  для двуокиси кремния.

К возможности применения данной программы для расчета параметров однородной пленки на неоднородной подложке пришли к выводу из следующих соображений. Эллипсометрические параметры  $\Psi$  и  $\Delta$ , измеренные на любой поверхности однородной и неоднородной подложки, выражают изменение состояния поляризации падающего света при отражении. Т.е. углы Ψ и Δ однородной и неоднородной подложки являются мерой отражательного и поляризационного воздействия подложки на падающий на него луч света. Следовательно, подложки однородный и неоднородный эквивалентны по отношению к одинаковым слоям на них, хотя комбинация значений их поляризационных углов при этом могут быть разными. Понятно, что и оптические постоянные, соответствующие этим углам, которых можно вычислить по уравнениям (1, 2), тоже являются действующими, т.е., эффективными (и). Поэтому расчёт параметров плёнки на неоднородной подложке с эффективными оптическими постоянными и должен давать такие же результаты как при расчёте параметров плёнки на однородной подложке.

Прежде чем применить эту программу к неизвестным объектам, она была испытана нами на модельных и реальных образцах. Модели составляли из решений прямой задачи для систем, состоящих из однородной плёнки на однородной подложке, а реальные образцы получали окислением в сухом кислороде и анодным окислением кристаллического и ионноимплантированного кремния. Результаты показали, что

Для исследования ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометрическим методом нами был разработан способ, основанный на расчетах толщины анодного окисла, выращенного на поверхности ионнолегированного кремния, и эффективных значений показателей преломления и поглощения облученного кремния, служащего подложкой для анодного окисла. Первые измерения зависимостей поляризационных углов  $\Delta$  и  $\Psi$  от толщины ионно-имплантированного кремния показали, что характер этих кривых, а также вычисляемых с помощью них и, определяется энергией и дозой облучения ионов [11]. Оказалось, что по этим графикам можно судить о степени разрушения, а определяемые по ним толщина имплантированного слоя практически совпадает с теоретическими и экспериментальными данными. Впоследствии был найден способ установления профиля оптических констант по глубине ионно-имплантированного слоя n(x) и k(x) по кривым и [12, 13]. Общая форма профилей оптических констант, полученных этим методом, хорошо согласуется с профилями распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния, найденными другими методами.

Кроме того применение этого метода в сочетании с рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) позволяет определить одновременно с профилем радиационных дефектов и профили распределения ионновнедренных атомов примеси [14].

Таким образом, описанный нами в [7] способ расчета параметров однородной пленки с помощью эффективных оптических констант подложки и оказался эффективным для определения распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое кремния n(x) и k(x).

В связи с этим этот метод используется нами до настоящего времени для определения толщины и оптических констант пленок на ионно-имплантированном кремнии, профиля распределения радиационных дефектов [11–13] и в сочетании с РФА профиля распределения ионно-внедренных атомов примеси [14]. В [15] профиль оптических констант n(x) и k(x) находили аппроксимацией полиномом 2-й степени экспериментальных зависимостей эффективных оптических констант  $n_{э\phi}(x)$  и  $k_{э\phi}(x)$  ионно-имплантированного кремния от толщины нарушенного слоя на ней. Такая аппроксимация даёт куполообразную форму, по которой можно определить положение максимума концентрации дефектов и толщину нарушенного слоя.

В следующей работе [16] был разработан и реализован другой метод определения распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника. Метод заключается в секционировании всего имплантированного слоя полупроводника на тонкие слои, оптические постоянные которых рассчитываются по модели однородных сред, по экспериментальным зависимостям поляризационных углов от координаты слоев и эффективным оптическим константам ионно-имплантированного полупроводника, служащего подложкой для каждого из них. Рассчитанные таким образом, зависимости n(x) и k(x) ионно-имплантированного полупроводника от их координаты в нарушенном слое, имеют сложный характер и осциллируя, проходят через максимумы. В связи с этим

для получения общего хода кривые n(x) и k(x) были, как и  $n_{3\phi}(x)$  и  $k_{3\phi}(x)$  в [15], аппроксимированы полиномом 2-й степени. Полученные таким образом, координаты максимумов оптических констант и толщины области их изменения хорошо согласуются с соответствующими параметрами профилей распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния, найденных другими методами. Но такая аппроксимация экспериментальных кривых, как и в [15], указывая на максимумы концентраций дефектов и толщины нарушенных слоёв, не даёт реальный вид профилей дефектов в образцах.

Настоящая статья посвящена описанию этого метода и результатам исследования ионно-имплантированных слоев кремния этим методом.

#### Эллипсометрия

В работах [7, 9, 11] показана возможность расчета толщины и показателя преломления анодного окисла, выращенного на поверхности ионно-легированного кремния по эффективным значениям показателей преломления и поглощения облученного кремния, служащего подложкой для анодного окисла. Под эффективными оптическими постоянными неоднородной подложки мы принимаем, вычисляемые по измеренным поляризационным углам ▲ и Ψ на чистой поверхности этой подложки (рис. 1) по формуле для однородной среды [5,6]



Рис. 1. Отражение света от границы между однородными средами

$$n_{1}^{2} - k_{1}^{2} = n_{0}^{2} \sin^{2} \varphi_{0} \left[ 1 + tg^{2} \varphi_{0} \frac{\cos^{2} 2\Psi - \sin^{2} 2\Psi \sin^{2} \Delta}{\left(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta\right)^{2}} \right];$$
(1)  
$$2n_{1}k_{1} = n_{0}^{2} \sin^{2} \varphi_{0} tg^{2} \varphi_{0} \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{\left(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta\right)^{2}},$$
(2)



Рис. 2. Отражение света от системы среда(0)-пленка(1)-подложка(2)

где  $n_0$  - показатель преломления окружающей среды;  $\varphi_0$  - угол падения света на образец;  $\Psi$ ,  $\Delta$  - поляризационные углы отражающей системы, определенные экспериментально.

Математическая модель отражающей системы «однородный поглощающий слой на однородной подложке» с резкой границей раздела между ними (рис. 2) имеет вид [5, 6]

$$tg\Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-2i\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-2i\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-2i\beta}}, \quad (3)$$

где  $\Psi$  и  $\Delta$  – поляризационные углы отражающей системы;  $r_{01p}$ ,  $r_{01s}$ ,  $r_{12p}$ ,  $r_{12s}$ - коэффициенты отражения Френеля для p - и s-компонент электрического поля от границ раздела 0-1 и 1-2. Фазовый угол  $\beta$  (фазовая толщина плёнки) может быть выражен через длину волны в вакууме  $\lambda$ , угол падения  $\varphi_0$ , комплексные показатели преломления среды  $N_0$ , плёнки  $N_1$  и толщины плёнки d:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda}\right) \left(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0\right)^{\frac{1}{2}}.$$
(4)

Уравнение (3), называемое основным уравнением эллипсометрии, выражает функциональную связь поляризационных углов  $\Psi$  и  $\Delta$  трехслойной отражающей системы, измеренных в заданных экспериментальных условиях ( $n_0$ ,  $\varphi_0$  и  $\lambda$ ) с показателями преломления и поглощения плёнки ( $n_1$ и  $k_1$ ), подложки ( $n_2$  и  $k_2$ ) и толщины плёнки d.

Настоящая статья посвящена применению этого метода к поглощающим плёнкам и определению распределения радиационных дефектов в ионно-имплантированных слоях кремния.

## Расчет оптических постоянных однородной поглощающей плёнки по эффективным оптическим постоянным неоднородной подложки

Метод расчета параметров прозрачной однородной плёнки по эффективным оптическим константам неоднородной подложки и, описанный в [7, 9, 11], испытан на модели, представляющей систему с одинаковыми по оптическим постоянным плёнками на неоднородной подложке. Конструкция тонкая однородная поглощающая плёнка на неоднородной подложке создавались из решения прямой задачи эллипсометрии с шагом по толщине плёнки d=20 Å для модели с параметрами  $n_1 = 4.63$ ,  $k_1 = 0.70$ ,  $n_2 = 3.865$ ,  $k_2 = 0.023$  и толщиной слоя равным 2000 Å. Такие значения оптических констант имеет аморфизованный ионной имплантацией слой



Рис. 4. Слоистая структура на подложке

кремния [5]. Таким образом, получили "образец", состоящий из 100 однородных поглощающих слоев с одинаковыми толщинами, одинаковыми оптическими постоянными и поляризационными углами, характеризующими всю систему, расположенную ниже поверхности каждой плёнки (например, j-той плёнки на рис. 4). По значениям ( $\Psi$ ,  $\Delta$ )<sub>j</sub> рассчитывали эффективные оптические постоянные и по формулам (1) и (2), которые характеризуют подложку и слой до j-той границы. Ясно, что система, расположенная ниже этой j-той границы и характеризуемая величинами и, является подложкой для вышележащей j+1 пленки. Следовательно, рассчитывая оптические константы  $n_{j+1}$  и  $k_{j+1}$  каждой плёнки по эффективным значениям оптических постоянных и ниже лежащей системы, служащей подложкой для нее и поляризационными углами ( $\Psi$ ,  $\Delta$ )<sub>j+1</sub>, мы должны каждый раз получить заданное значение оптических постоянных слоя, т.е.  $n_{j+1} = n_1 = 4,63$  и  $k_{j+1} = k_1 = 0,76$ .

Расчеты провели для всех плёнок, для их разных толщин и в разных областях слоя. Результаты расчёта зависимости n и k от координаты расположения плёнок в слое представлены на рис. 5.



Рис. 5. Зависимости оптических постоянных *n* и *k* однородных плёнок от толщины неоднородной подложки

Из графиков видно, что наибольший разброс значений n и k относительно заданных (4.63 и 0,76) имеет место в основном для сверхтонких (20 Å) плёнок и составляет тысячные доли единиц. Следовательно, рассчитанные рассмотренным способом значения показателей преломления n и поглощения k плёнок и округленные до 2-го знака после запятой полностью совпадают с заданными их значениями в модели. Т.е. описанный в [7,9,11] способ расчета параметров прозрачной однородной плёнки по эффективным оптическим константам неоднородной подложки и оказался корректным и для поглощающей однородной плёнки. Такая возможность исключает необходимость математического моделирования структуры сложной подложки.

Таким образом, разработанный нами метод позволяет рассчитать оптические параметры прозрачной и поглощающей однородной плёнки на неоднородной подложке и обходить проблему математического моделирования структуры сложной подложки при решении обратной задачи эллипсометрии.

### Определение распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое кремния по эффективным оптическим константам неоднородной подложки эллипсометрическим методом

Применим теперь изложенный выше способ расчета оптических параметров однородной пленки к сугубо неоднородной отражающей системе, а именно для определения распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника по экспериментальным зависимостям поляризационных углов  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$ . Это можно сделать если эти зависимости сняты с таким мелким шагом, в пределах толщины которого *n* и *k* можно считать постоянными. Если в эксперименте это условие не соблюдалось, можно оцифровать кривые  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  с требуемым шагом и приступить к расчетам профиля распределения оптических постоянных по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника n(x) и k(x). Таким образом, алгоритм определения профилей n(x) и k(x) будет следующим:

1) измерение  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$ ;

2) оцифровка экспериментальных кривых  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  с требуемым шагом;

3) расчет значений и системы лежащей ниже каждой границы от поверхности образца по значениям  $\Delta_j(x)$  и  $\Psi_j(x)$  и которая служит подложкой для прилегающей сверху пленки (см. рис. 4);

4) расчет оптических констант каждой пленки *n*<sub>j</sub> и *k*<sub>j</sub>, толщина которой равна шагу оцифровки;

5) и, наконец, построение графиков n(x) и k(x) по полученным результатам.

Следуя этому алгоритму, рассчитали профили распределения оптических постоянных n(x) и k(x) в ионно-имплантированных слоях кремния для которых зависимости  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  получали измерениями  $\Delta$  и  $\Psi$  на эллипсометре ЛЭФ-3М-1 по мере удаления тонких слоёв облучённого кремния с поверхности образца по методике, описанной в [7, 11].

Исследованию подвергались пластины кремния типа КДБ-10 (111), облученные при комнатной температуре ионами фосфора  $P^+$  с энергией 100 кэВ и дозами: 2,5 · 10<sup>14</sup>, 5 · 10<sup>14</sup>, 7,5 · 10<sup>14</sup>, 1,25 · 10<sup>15</sup> и 6,24 · 10<sup>15</sup> ион/см<sup>2</sup>. Пластины кремния облучались при малых плотностях тока ( $i = 0,02 \div 0,1$  мкА/ см<sup>2</sup>), исключающей существенный нагрев образца, в направлении, составляющем с осью <111 угол 7° для сведения к минимуму каналирования инонов.

Расчеты проводили по программам ПОИСК [10], Эллипсо [17], Get-Data Graph Digitizer [18] и Origin [19].

#### Результаты и их обсуждения

Результаты измерений зависимостей  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  для 4-х из исследованных образцов, которые потом оцифровывались с шагом 20 Å, представлены на рис. 5. Рассчитанные по разработанному нами алгоритму графики

n(x) и k(x) по оцифрованным значениям кривых  $\Delta(d)$  и  $\Psi(d)$  на рис. 5, приведены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что рассчитанные зависимости  $n_t(x)$  и  $k_t(x)$  носят сложный характер (кривые 1). Оптические постоянные  $n_t$  и  $k_t$ , осциллируя, проходят через максимум. Сложный характер зависимостей  $n_t(x)$  и  $k_t(x)$  нельзя считать обусловленным методикой расчета, так как, во-первых, на модельном эксперименте (рис. 5) такой сильной «вибрации» величин не наблюдалось, во-вторых, экстремумы на графиках на рис. 6 образуются несколькими (примерно, от 5 до 10) точками.



Рис. 6. Экспериментальные зависимости  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  в слоях кремния, легированных ионами фосфора с энергией 100 кэВ дозами в *ион/см*<sup>2</sup>:  $a - 2.5 \cdot 10^{14}$ ;  $6 - 5 \cdot 10^{14}$ ;  $e - 7.5 \cdot 10^{14}$ ;  $e - 1,25 \cdot 10^{15}$ 



Рис. 7. Распределения оптических постоянных *n* и *k* по глубине в имплантированном слое кремния, легированном  $P^+$  с E=100 кэВ и дозами в ион/см<sup>2</sup>:  $a - 2,5 \cdot 10^{14}$ ;  $\delta - 5 \cdot 10^{14}$ ;  $e - 7,5 \cdot 10^{14}$ ;  $e - 1,25 \cdot 10^{15}$ ; 1 -рассчитанные зависимости  $n_t(x)$  и  $k_t(x)$  по  $\Delta_t(x)$  и  $\Psi_t(x)$ , полученными оцифровкой экспериментальных кривых  $\Delta(x)$  и  $\Psi(x)$  на рис. 6; 2 -сглаживающие, произведённые методами: *a* и e - FFT Filter;  $\delta$  и e - аппроксимацией Гауссовой функцией

Возможно, сложный характер  $n_t(x)$  и  $k_t(x)$  обусловлен распределениием по глубине дефектов по типам и концентрациям, приводящим к образованию слоистой структуры, в каждом из которых  $n_t$  и  $k_t$  имеют свою траекторию с одним максимумом. В подтверждение этого вывода можно привести [20], в которой отмечено, что процесс накопления радиационных дефектов немонотонен и испытывает осцилляции. Моделирования структуры кластеров радиационных дефектов методом Монте-Карло также подтверждает этот вывод, результаты которой показывают, во-первых, периодическое распределение кластеров по глубине повреждённого слоя, во-вторых, распределения концентрации дефектов в каждом кластере проходит через максимум [21].

Таким образом, общий характер распределение радиационных повреждений описывается Гауссовой функцией, как и распределение имплантированных ионов при дозах выше 2,5 ·  $10^{14}$  и ниже 1,25 ·  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Доза полной аморфизации D<sub>p</sub>, при которой аморфная фаза начинается с поверхности, находится в диапазоне 1,25 ·  $10^{15} < D_p < 6,24 · 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

Основными параметрами распределения ионов в имплантированном слое, описывающие Гауссовой функцией, служат средний проективный пробег  $R_p$ , среднеквадратичный разброс пробегов  $M_p$  и толщина имплантированного слоя.

Из графиков б, в и г рис. 7 следует, что толщины дефектных слоёв  $X_d$ , найденные по началам выхода кривых на минимальное и постоянное значение ( $n_{min}=const$ ,  $k_{min}=const$ ), что указывает на полное удаления имплантированного слоя, находится в пределах 180÷ 200 нм. Также видно, что положения максимумов концентрации дефектов  $R_d$  находятся примерно на глубине 80 нм. В этом диапазоне находятся значения толщины нарушенного слоя, определяемые из расчетных [22] и экспериментальных кривых распределения радиационных дефектов [23]. Положение максимума концентрации дефектов  $R_d = 0.8R_p$  [24], средний проективный пробег  $R_p$  ионов  $P^+$  с E=100 кэВ в кремнии равен 124 нм [25], следовательно, 100 нм.

Полученные нами значения параметров профилей  $R_a$  и  $X_a$  несколько ниже литературных данных. Это могло быть вызвано, во-первых, распылением поверхности образца, которое становится ощутимым при высоких дозах облучения. Во-вторых, рекомендуемое в [3] соотношение  $d_{St} = 0.41d_{StO_2}$  получено для достаточно толстых плёнок (100-150 нм). Для удаления тонких слоёв кремния, мы выращивали анодную плёнку толщиной около 15 нм. В таких тонких плёнках не окисленного кремния больше, соответственно, коэффициент перевода SiO<sub>2</sub> в Si должен быть больше чем 0,41. Это несоответствие, в результате накопления ошибок при многократных циклических расчетах, могло привести к заметно меньшим значениям параметров  $R_a$  и  $X_a$ .

Экстремальные значения *n* и *k*, их координаты и толщина нарушенного слоя, найденные по сглаживающим линиям, приводятся в таблице.

		-			-			_	-
	$n_0$	$k_0$	<i>n</i> <sub>max</sub>	x <sub>n</sub>	<i>k</i> <sub>max</sub>	$x_{ m k}$	$n_{\min}$	$k_{\min}$	X <sub>d</sub>
а	3,93	0,001	4,25	85	0,12	167	3,96	0,1	140
б	3,9	0,14	4,44	77	0,48	84	3,86	0,11	152
в	4 06	0.23	4 79	77	0.71	80	3 85	0.003	207

4.02

0.6

47

40-140 0.71 100-150 3.88

0.11

200

Таблица. Параметры профилей оптических постоянных *n* и *k* по глубине в имплантированном слое кремния (глубины в нанометрах)

Как видно, значения *n* и *k* в максимумах профилей n(x) и k(x) растут в соответствии с возрастанием степени нарушения с увеличением дозы облучения и при дозе возникновения аморфного слоя достигают близких известным значениям, соответствующим аморфизованному состоянию кремния (n = 4,63 и k = 0,76). Графики также отражают увеличение степени повреждения поверхности образца (рост  $n_0$  и  $k_0$ ) с увеличением дозы облучения, имеющее место при ионной имплантации полупроводников.

#### Литература

1. В.А. Швец, С.В. Рыхлицкий. Метод эллипсометрии в науке и технике. Автометрия, № 1, 1997.

2. Ibragim M.M., Bashara N.M. Ellipsometric study of 400 ev ion damage in silicon // Surf. Sci., 1972, v. 30, No 3, pp. 632-640.

3. Adams J.R. Complex refractive index and phosphorus consentration profiles in P ion implanted silicon by ellipsometry and auger electron spectros-copy // Surf. Sci., 1976, v. 56, No l, p. 307-15.

4. Adams J.R., Bashara N.M. Determination of the complex index profiles in  ${}^{31}P^+$  ion implanted silicon by ellipsometry // Surf. Sci., 1975, v. 49, No 2, p. 441-458.

5. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семененко А.И. и др. Основы эллипсометрии.- Новосибирск: Наука, 1979 г. – 424 с.

6. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. – 583 с.

7. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1984, с. 101-106.

8. Мардежев А.С., Серяпин В.Г., Швец В.А. Профили показателей преломления и поглощения в кремнии, имплантированном ионами фосфора. ФТП, том 22, вып. 7, 1988.

9. Калмыков Ш.А. – В дисс.: Влияние ионного облучения и окисления на поверхностные свойства кремния. Нальчик, 1986. – 147 с.

10. Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсометрии / И.Г. Бурыкин, Л.П. Воробьева, В.В. Грушецкий и др. -Новосибирск: Наука, 1980. – 194 с.

11. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1984, с. 40-48.

12. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Хоконов Х.Б. Сб. Физика и химия поверхности. Нальчик: КБГУ, 1985, с. 100-112.

13. Калмыков Ш.А. – В дисс.: Влияние ионного облучения и окисления на поверхностные свойства кремния. Нальчик, 1986, с. 122-132.

14. Поверхность. Ренген., синхротр. и нейтр. исслед. 2017, № 3, с. 95.

15. Калмыков Ш.А. Исследование ионно-имплантированных слоев кремния эллипсометрическим методом. В кн. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы X Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2018, с. 191.

16. Калмыков Ш.А. Расчет профиля распределения оптических констант по глубине в ионно-имплантированном слое полупроводника по эффективным значениям оптических постоянных подложки. В кн. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XI Международной научнотехнической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2019, с. 211.

17. Панов М.Ф. Свид. РФ № 2010611459 Ellips0 // СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 2010.

18. GetData Graph Digitizer. getdata-graph-digitizer.com.

19. Программа для построения графиков Origin. Origin lab.com/index.

20. Brice D.K. Spatial distribution of energy deposited into atomic processts in ion-implanted sillicon. - Rad. Eff., 1970, v. 6, №1-2, p. 77-78.

21. Волкова Е.В., Оболенский С.В. Метод Монте-Карло в задачах моделирования структуры кластеров радиационных дефектов. Применение технологии высокопроизводительных вычислений. Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014.–81.

22. Гаштольд В.Н., Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Смирнов Л.С. Профили дефектов при имплантации ионов в кремнии. ФТП, 1975, т. 9, вып. 5, с. 835-839.

23. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 5 (2), с. 250–259

24. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И. Ионное легирование полупроводников. М: Энергия, 1975. – 128 с.

25. Таблицы параметров пространственного распределения ионноимплантированных примесей: /Л.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин; Минск: БГУ, 1980. – 352 с.

## MEASUREMENTS OF THE DISTRIBUTION PROFILE OF RADIATION DEFECTS IN AN ION-IMPLANTED SEMICONDUCTOR LAYER ELLIPSOMETRY METHOD *Kalmykov Sh.A.*

## Kabardino-Balkarian State University, Nalchik kshagir@mail.ru

An ellipsometric method has been developed for determining the depth distribution profile of radiation defects in an ion-implanted semiconductor layer. The method is based on digitizing the experimental dependences of polarization angles on the coordinate in the implanted semiconductor layer and calculating the optical constants of thin films formed by digitization based on the effective values of the optical constants below the underlying part of the sample, which serves as a substrate. This method measured the dependence of optical constants on depth in implanted silicon layers of the KDB-10 type, irradiated with phosphorus ions with an energy of 100 keV and doses from  $2.5 \cdot 10^{14}$  to  $6.2 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. From the obtained dependences it follows that the implanted layers have a layered structure, and their approximation gives curves corresponding to the depth distributions of defects known in the literature.

## КВАНТОВОЕ ТРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛАСТИН <u>Кунашев З.А.,</u> Лампежев А.М., Дедков Г.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках флуктуационно-электромагнитной теории проведены численные расчеты квантовой силы трения металлических и диэлектрических пластин из золота и диоксида кремния. Показано, что при температурах ниже 20 К абсолютные значения сил трения золотых пластин выше на 5-8 порядков величины.

Пространственные корреляции квантовых и тепловых флуктуаций поляризации и намагниченности конденсированных тел, а также вакуумного электромагнитного поля приводят к появлению флуктуационных электромагнитных сил между атомными частицами, атомами и макроскопическими телами, и между последними. В частности, возникает сила притяжения между электронейтральными металлическими или диэлектрическими пластинами (полупространствами), находящимися на расстоянии а друг от друга –сила Казимира-Лифшица (КЛ). Флуктуационно-электромагнитные силы в различных системах также обычно называются силами Ван-дер-Ваальса. При относительном движении тел со скоростью *V*, помимо силы притяжения, между телами возникает сила трения КЛ (при температуре  $T \neq 0$  **T**  $\neq 0$ ) или сила квантового трения (при T = 0). При нерелятивистских скоростях V и отличной от нуля температуре  $T \neq 0$  эта сила пропорциональна *V*, а при квантовом трении – более высоким нечетным степеням скорости <sup>V</sup>. Экспериментальное измерение силы трения КЛ является важнейшей приоритетной (но до сих пор не решенной) задачей физики взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. В этой связи проведение теоретических расчетов силы трения КЛ с целью наиболее оптимального выбора материалов контактирующих тел представляет высокий интерес.

При проведении численных расчетов квантовой силы КЛ использовались результаты [1,2], полученные в рамках флуктуационноэлектромагнитной теории Полевого-Левина-Рытова [3], относящиеся к системе двух толстых параллельных пластин (рис. 1). Верхняя пластина движется параллельно нижней с нерелятивистской скоростью V, а нижняя покоится. В случае пластин немагнитных металлов основной вклад в силу трения связан с их магнитным взаимодействием, обусловленным токами Фуко, а расчетная формула имеет вид [2] (здесь и далее сила трения отнесена к единице площади пластин).



Рис. 1. Конфигурация системы в расчетах силы квантового трения.

$$F_{\mathcal{X}}V = 2K\zeta \int_0^\infty dy y^* \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi \cos\phi \int_0^{\zeta y\cos\phi} dt \frac{\mathrm{Im}W_1\mathrm{Im}W_2}{|D|^2}.$$
 (1)

где

 $K = \frac{\hbar v_m^2 \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^2}{2\pi^3}, \quad \zeta = \left(\frac{V}{c\beta_m}\right), \quad \beta_m = \frac{v_m}{\omega_p}, \quad \gamma_t = \frac{v_t}{v_m},$  $v_m = \max(v_1, v_2), v_2, v_3 - коэффициенты затухания пластин 1 и 2, соответст$ вующие их остаточным сопротивлениям,  $\omega_{P}$  – плазменная частота металла, а  $w_1$ ,  $w_2$  и D определяются соотношениями

$$w_{1} = \sqrt{y^{2} + \frac{t}{t + i \cdot \gamma_{1}}} \cdot w_{2} = \sqrt{y^{2} + \frac{t^{-}}{t^{-} + i \cdot \gamma_{2}}},$$
  
$$t^{-} = t - \zeta \cos \phi \sqrt{y^{2} + \beta_{m}^{2} t^{2}} \qquad (2), (2)$$
  
$$D = (y + w_{1})(y + w_{2})\exp(\lambda y) - (y - w_{1})(y - w_{2})\exp(-\lambda y) \qquad (3). (3)$$

В (3), кроме того,  $\lambda = \frac{\omega_{p} \alpha}{c}$ . В случае одинаковых пластин, при 

$$F_{\mathcal{X}}V = -\frac{\pi K\zeta^{4}}{2^{12}\lambda^{2}} = -\frac{\hbar\omega_{p}^{2}}{2^{18}\pi^{2}} \left(\frac{\omega_{p}}{c}\right)^{2} \left(\frac{V}{c}\right)^{2} \left(\frac{V}{av_{0}}\right)^{2} = -\frac{1}{2^{9}\rho_{0}^{2}a^{2}} \left(\frac{V}{c}\right)^{4}, \qquad (4)$$

где Ро –остаточное сопротивление металлических пластин, соответствующее параметру затухания при нулевой температуре. Численные расчеты интеграла (1) подтверждают зависимость (4).

В отличие от трения металлических пластин, в расчетах квантовой силы трения диэлектрических пластин, в частности пластин диоксида кремния SiO<sub>2</sub>, основной вклад обусловлен электрическим взаимодействием, а расчетная формула приводится к виду

$$F_{x} = \frac{\hbar}{4\pi^{n}} \left( \frac{\omega_{1}}{\alpha^{n}} \right) \int_{0}^{\infty} dy y^{2} \exp(-2y) \int_{0}^{xn} d\phi \cos\phi \int_{0}^{\beta y \cos\phi} dx R(x, y, \phi) , \qquad (5)$$

101

 $R(x, y, \phi) = \frac{\Delta_1'(x)\Delta_1'(x - \beta y \cos \phi)}{|1 - \Delta_1(x)\Delta_2(x - \beta y \cos \phi)\exp(-y)|^2} \Delta(x) = \frac{\varepsilon(x) - 1}{\varepsilon(x) + 1} \beta = \frac{V}{\omega_1 6}, \text{ ве$ личины с двумя штрихами обозначают мнимые части соответствующих $функций, <math>\omega_1$ -частотный параметр, входящий в формулу, аппроксимирующую диэлектрическую проницаемость SiO<sub>2</sub> [4]:

$$\varepsilon(x) = 1 + \frac{2.513}{0.775 - x^2 - \mathbf{i} \cdot x \cdot \mathbf{0.422}} + 3. \frac{727}{5.845 - x^2 - \mathbf{i} \cdot x \cdot \mathbf{0.751}}, x = \frac{\omega}{\omega_1}$$

В рассматриваемом случае при типичном расстоянии  $a \ge 10$  нм между пластинами будем иметь  $\beta \approx [10]^{1}(-6) V(M/C) <<1$  практически при всех нерелятивистских скоростях. Тогда, в частности, выполняется условие  $x \ll 1$ . В этом пределе из (5) следует

$$F_{\mathcal{X}} \approx \frac{1}{32\pi^2} K \left(\frac{\hbar\omega_1}{\alpha^2}\right) \beta^2 = \frac{K}{32\pi^2} \left(\frac{\hbar\omega_1}{\alpha^2}\right) \left(\frac{V}{\omega_1 \alpha}\right)^2, \tag{7}$$

где численный коэффициент  $K \cong 2.038$  получается в результате вычисления интеграла

$$K = \int_{0}^{\infty} \left[ dy \frac{y^{5} \exp(-2y)}{\Box} \right] 1 - 0.436 \exp(-y) \Big|^{2}$$
(8)

Из сравнения формул (4) и (7) следует, что зависимость силы квантового трения металлических и диэлектрических пластин от ширины щели кардинально различается:  $F_{x} \sim a^{-2}$  в первом случае и  $F_{x} \sim a^{-6}$  во втором. При этом зависимость от скорости в обоих случаях одинакова:  $F_{x} \sim V^{*}$ . Отношение силы (4) к (7) лежит в пределах от ~2 · 10<sup>-в</sup> до ~2 · 10<sup>-в</sup> при изменении остаточного сопротивления величины золота В пределах ОТ Ом м до 2.13 · 10<sup>-18</sup> Ом м. Это соответствует эксперименталь-2.3 . 10-10 ным данным для золота при температурах T < 5K. Результаты численного расчета силы квантового трения по формуле (5) без использования приближения \* «1 в (6) показаны на рис. 2. Пунктирной линией показан также результат расчета по формуле (7).



Рис. 2. Сила квантового трения пластин диоксида кремния в единицах  $\frac{\hbar}{4\pi^2} \left( \frac{\omega_1}{\alpha^2} \right)$  как функция параметра скорости и расстояния  $\beta = \frac{V}{\omega_1 \alpha}$  (сплошная линия). Пунктирная линия –приближение (7), взятое с коэффициентом 1/60

#### Литература

[1] Dedkov G. V. JETP Lett., 117, 952 (2023).

- [2] Dedkov G. V. Physics (mdpi) 6, 13 (2024).
- [3] Polevoi V. G. JETP 71, 1119 (1990).
- [4] Chen Dye-Zon A., Hamam R., Doljacic M., Joannopoulos J. D., and Gang Chen, Appl. Phys. Lett. 90, 191921 (2007).

## UANTUM FRICTION OF METALLIC AND DIELECTRIC PLATES <u>Kunashev Z. A.,</u> Lampezhev A. M., and Dedkov G. V.

Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Numerical calculations of the quantum friction force of metallic and dielectric plates made of gold and silicon dioxide were carried out within the framework of fluctuation-electromagnetic theory. It is shown that at temperatures below 20 K the friction forces for gold plates are higher by 3-8 orders of magnitude.

## ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ <u>Смаль Н.О.</u>, Дедков Г.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В рамках аддитивного приближения для ван-дер-ваальсова взаимодействия получены аналитические выражения для потенциалов взаимодействия тонкостенных сферических частиц с произвольными радиусами и параметрами стенок, сплошных сферических и тонкостенных сферических частиц, а также сплошных сферических частиц. В качестве примера рассчитаны потенциалы взаимодействия для димера  $C_{60}$  и взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с поверхностью пиролитического графита.

Развитие микро- и нанотехнологий в последние десятилетия дало мощный толчок исследованию дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) сил в области переходных расстояний 1–10 нм. Сегодняшний уровень технологии позволяет надежно контролировать зазор между трехмерными телами порядка 100 нм с точностью до единиц нанометров, а латеральные размеры области со столь малым зазором составляют десятки микрон. Хотя сила на единицу площади на таких расстояниях невелика, полная сила оказывается существенной из-за значительной площади поверхности. Таким образом, появляется новая область применения дисперсионных сил (ДС), порожденная развитием современных микро- и нанотехнологий.

В этой связи, в частности, большое значение приобретают теоретические расчеты ДС между наночастицами сферической и близкой к ней формы, например, в геометрии сфера –пластина, шар –сфера с тонкими стенками и др., которые наиболее характерны для фуллеренового и коллоидного вещества. Проведение таких расчетов целесообразно даже в аддитивном приближении Гамакера [1] при дополнительной перенормировке константы вдаимодействия, позволяющей, в определенной степени, учесть неаддитивность ДС.

Пользуясь симметрией задачи, было получено следующее выражение для потенциала ДС между сплошными частицами с радиусами  $a_1, a_2$  и расстоянием *R* между центрами

$$U(R, a_1, a_2) = -\frac{H_{12}}{6} f(R, a_1, a_2) \tag{1}, \tag{1}$$
  
$$f(R, a_1, a_2) = \frac{\ln(R^2 - (a_1 + a_2)^2)}{R^2 - (a_1 - a_2)^2} + \frac{4a_1a_2(R^2 - a_1^2 - a_2^2)}{(R^2 - (a_1 - a_2)^2)(R^2 - (a_1 - a_2)^2)} \tag{2}$$

где  $H_{1_2}$  –константа Гамакера. В другом (эквивалентном) виде формула (2) была впервые получена в [1]. В перенормированном виде  $H_{1_2} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C_8$ , где  $\rho_{1_2}$  –объемные концентрации атомов частиц, а *С* –константа потенциала ДС для взаимодействия двух атомов.

Для двух тонкостенных сферических частиц формулы, аналогичные (1) и (2), имеют вид

$$U_{ss}(R) = -\frac{2\pi^2}{R} \Delta a_1 \Delta a_2 C_0 \rho_1 \rho_2 f_{ss}(R, a_1, a_2), \qquad (3)$$

$$f_{ss}(R) = a_s \left( \frac{a_1^s}{\left( (R - a_s)^s - a_1^s \right)^s} - \frac{a_1^s}{\left( (R + a_s)^s - a_1^s \right)^s} + \frac{4}{3} \left[ \frac{a_1^4}{\left( (R - a_s)^s - a_1^s \right)^s} - \frac{a_1^4}{\left( (R + a_s)^s - a_1^s \right)^s} \right] \right) (4)$$

$$(4)$$

где  $\Delta a_1$  и  $\Delta a_2$  –толщина стенок частиц. Можно показать, что формула (4) симметрична к перестановке индексов  $1 \leftrightarrow 2$ .

Используя (3) и (4), нетрудно получить формулу для потенциала ДС димера  $C_{60}$ :

$$U(R) = -\frac{75C_6}{4a^6s^4} \left(\frac{1}{(s-1)^2} + \frac{1}{(s+1)^2} - \frac{2}{s^3}\right), s - \frac{R}{2a}.$$
 (5)

Формула (5) совпадает с результатом [28], если учесть, что в [28] константа перед функцией параметра *S* в формуле, аналогичной (5), записывается *N*<sup>2</sup>*C*<sub>6</sub>

в виде  $\overline{\mathbf{6(2a)}^6}$ , где  $N = \mathbf{60}$ . В свою очередь, для  $C_{\mathbf{60}}$  можно использовать соотношение  $C_{\mathbf{6}} = \mathbf{4}\epsilon\sigma^6$ , где  $\epsilon$  и  $\sigma$  параметры потециала Леннарда-Джонса

 $u(r) = -4\varepsilon \left( \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right)$ для взаимодействия двух атомов углерода. Нужно раметров, поэтому получаемые в результате величины равновесных расстояний  $R_{\bullet}$  димера  $C_{6\bullet} - C_{6\bullet}$  и энергии связи  $U_{\bullet}$  этих фуллеренов изменяются в некоторых пределах. Так, для структуры двумерного молекулярного кристалла С<sub>60</sub> с гексагональной структурой экспериментальные значения  $R_0$  варьируются от 0.95 до 1 nm [3], а величина энергии связи состав-0.85 эВ случае связь ляет (в ЭТОМ на одну приходится  $U_{\rm D} = 0.85/3 = 0.283$  эВ), в работе [2] приводятся значения  $R_{\rm D} = 1.0056$  нм и  $U_{\rm p} = 0.278$  3B, a B [4] -  $R_{\rm p} = 1.016$  HM и  $U_{\rm p} = 0.324$  3B. Все эти значения согласуются с (5) при учете отталкивательной части потенциала взаимодействия C<sub>60</sub> – C<sub>60</sub>. На рис. 1 показаны результаты численного расчета таких потециалов, выполненные по формуле (5) с добавлением вклада отталкивания вида Bexp(-b(R - R0)) с параметрами B, b и R0. При этом в

основу расчета коэффициентов B и b были положены значения  $U_0$ ,  $R_0$ , соответствующие работам [2, 3].



Рис. 1. Потенциал взаимодействия димера  $C_{60}$ . Кривые 1 и 2 соответствуют минимальным и максимальным экспериментальным значенииям радиуса молекулы  $C_{60}$  по работе [3]. Кривая 3 соответствует [2]

Для расчета потенциала взаимодействия молекулы C<sub>60</sub> с поверхностью пиролитического графита использовалась формула (1), в которой  $a_1 = a_1 a_2 \rightarrow \infty$ . Взаимодействие тонкостенной молекулы с пластиной при этом получается при вычитании из (1) аналогичной формулы с заменами  $d \rightarrow d + \Delta a$  и  $a \rightarrow a - \Delta a$ . Оставляя при вычислении члены, пропорциональные  $\Delta a$ , и учитывая соотношение  $\rho \Delta a = \frac{60}{4\pi a^2}$ , получим

$$U(d) = -\frac{5\pi C_{\bullet} \rho}{2 a} \left( \frac{1}{d^2} - \frac{1}{(d+2a)^2} \right), \tag{5}$$

где *d* – расстояние апекса молекулы фуллерена от пластины графита, *P* – объемная плотность атомов графита, *a* – радиус молекулы C<sub>60</sub>. Результаты вычисления функции *U(d)* при  $C_6 = 2 \cdot 10^{-8}$  эВ·нм<sup>6</sup> (аналогично значению  $C_6$ , использовавшемуся в [3]) и *P* = 110 нм<sup>-8</sup> для нескольких значений радиуса *a* молекулы C<sub>60</sub> показаны на рис. 2.

Потенциал отталкивания вносит не более 5% вклада в энергию связи димера  $C_{60}$ , поэтому можно предположить, что и в рассматриваемом случае энергия отталкивания молекулы  $C_{60}$  от поверхности графита имеет такой же порядок величины, а результирующая энергия связи практически полностью определяется вкладом энергии ван-дер-Ваальса.



Рис. 2. Потенциал ван-дер-ваальсова взаимодействия (взятый с обратным знаком) молекулы  $C_{60}$  с поверхностью пластины пиролитического графита. Кривые в порядке сверху-вниз соответствуют радиусам фуллерена  $C_{60}$  **а** = 0.9, 1.0 и 1.1 нм.

#### Литература

- [1] H. C. Hamaker, Physica. -1937. V.4. -P. 1058.
- [2] L. A. Zhirifalco, J. Phys. Chem. -1992. V.96. -P. 858.
- [3] C. D. Reddy, Zhi Gen Yu, Yong Wei Zhang, Scientific Reports, 2015. DOI:10.1038/srep12221.
- [4] Р.М. Никонова, Л.И. Ладьянов, С.Ш. Рехвиашвили, А.В. Псху. ТВТ. 2021. Т. – 59 (2). – С. 184.

## VAN DER WAALS INTERACTION OF SPHERICAL NANOPARTICLES <u>Smal N.O.</u> and Dedkov G.V.

#### Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

Within the framework of the additive approximation for the van der Waals interaction, analytical expressions are obtained for the interaction potentials of thin-walled spherical particles with arbitrary radii and wall parameters, solid spherical and thin-walled spherical particles, as well as solid spherical particles. As an example, the interaction potentials for the C60 dimer and the interact-tion of the C60 fullerene with the surface of pyrolytic graphite were calculated.

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СИЛА ТРЕНИЯ ЗОНДА АСМ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКА Канаметов А.А., Макаев А.Т., <u>Хагасов А.Т.</u>, Хадзегов А.Р.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Получены формулы для силы электростатического трения аксиально-симметричного зонда, движущегося параллельно плоской поверхности проводника. Разработаны численный алгоритм и программа расчета силы электростатического трения. В качестве примера вычислены силы трения сферического зонда вблизи металлической поверхности. Характер зависимости силы трения от расстояния до поверхности согласуется с экспериментальными данными, а абсолютные значения сил, полученных в результате расчета на 8 порядков меньше экспериментальных.

Электростатическая сила трения является одной из возможных составляющих диссипативных сил между двумя телами, разделенными вакуумным или воздушным зазором, при их относительном движении. Измерения электростатических сил имеют большое значение для интерпретации данных ACM [1-5], а также при проектировании МЭМС-устройств [6,7].

В данной работе проводится расчет силы трения, приложенной к движущемуся зонду [4]. Распределение кольцевых зарядов на зонде предполагается фиксированным и обусловленным внешним напряжением U. Распределение индуцированных зарядов на пластине находится путем решения точной электродинамической задачи.

На рис. 1 показана конфигурация системы и используемая декартова система координат (x,y,z), связанная с образцом. Пробное тело с фиксированными кольцевыми зарядами  $q_m$ , имеющими координаты  $(x_m+Vt, y_m, z_m)$ , движется с постоянной скоростью V над образцом с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(\omega)$ , зависящей от частоты  $\omega$ . В рамках нерелятивистского приближения V/c <<1, электродинамическая задача сводится к решению уравнения Пуассона для электростатического потенциала  $\phi(x,y,z,t)$ :

$$\Delta \phi(x, y, z, t) = -4\pi \sum_{j} q_{j} \delta(x - (x_{j} + Vt)) \delta(y - y_{j}) \delta(z - z_{j})$$
(1)

Уравнение (1) решается методом, развитым в [2]. Выражение для силы тения  $F_x$ , приложенной к зонду приобретает при этом вид:

$$F_{x} = \frac{1}{2\pi} \sum_{m} \sum_{j} q_{m} q_{j} \iint_{-\infty}^{\infty} D(k_{x} v, k) e^{ik(\mathbf{r}_{m} - \mathbf{r}_{j})} e^{-k(\mathbf{z}_{m} + \mathbf{z}_{j})} \frac{(ik_{x})}{k} d^{2}k$$
$$F_{x} = \frac{i}{2\pi} \sum_{j} \sum_{m} q_{j} q_{m} \int d^{2}k \frac{k_{x}}{k} D(k_{x} V, k) \exp(-ik(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{m}) \exp(-k(z_{j} + z_{m}))), \qquad (2)$$

где  $\mathbf{r}_m = (x_m, y_m), \mathbf{r}_j = (x_j, y_j), k_x V = \omega.$


Рис. 1. Геометрическая конфигурация сферического зонда с радиусом R и декартова система координат, используемая в расчетах. Показана схема разбиения на элементарные кольцевые заряды, где  $r_m$  - радиус *m*-го кольца поверхности зонда с зарядом  $q_m$ ,  $\Delta_m$  - шаг сетки, соответствующий кольцу с номером *m* 

Типичные скорости зондов АСМ очень малы даже в динамических режимах сканирования (V << 1 м/c), поэтому при типичном расстоянии апекса зонда от поверхности (10 нм) основные вклады в (2) связаны с волновыми векторами порядка  $10^8 \text{ м}^{-1}$ . Сила трения  $F_x$  определяется мнимой частью функции (3).

Для проводящих материалов, описываемых низкочастотным приближением, диэлектрическую проницаемость можно записать в виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}.$$
 (4)

В случае сферического зонда заряд распределен на его поверхности аксиально-симметрично. С учетом этого выражение для силы трения можно записать в следующем виде [2]:

$$F_{x} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m} \sum_{j} q_{m} q_{j} \int d^{2}k \, \frac{k_{x}}{k} \operatorname{Im}(D(k_{x}V,k)) J_{0}(kr_{m}) J_{0}(kr_{j}) \exp(-k(z_{m}+z_{j})), \quad (5)$$

где  $J_0(x)$  – функция Бесселя.

При расчете электростатических сил трения  $F_x$  на сферическом металлическом зонде с радиусом R, движущемся параллельно поверхности

(3)

потенциалы зонда и образца считались равными U и нулю, соответственно. Для диэлектрической проницаемости обоих материалов используем формулу (3). Общее число кольцевых зарядов принималось равным N=300.

Для упрощения численных расчетов вводились безразмерные величины зарядов  $\tilde{q}_m = q_m / UR$ ,  $\tilde{q}_j = q_j / UR$  и переменной u = z/R а формула (5) принимала вид:

$$F_x = -\frac{VU^2}{2R} f_0 \sum_{m,j} \widetilde{q}_m \widetilde{q}_j T_x(r_m / R, r_j / R, (z_m + z_j) / R)$$
(6)

где вспомогательная функция  $T_x(x,y,z)$  определена соотношением

$$T_{x}(x, y, z) \equiv \int_{0}^{\infty} dkk^{2} J_{0}(kx) J_{0}(ky) \exp(-kz)$$
(7)

На рисунке 2 показаны результаты расчета силы  $F_x$  в относительных единицах  $VU^2/4\pi\sigma R$  и  $U^2$  в зависимости от относительного расстояния апекса  $z_0/R$ .



Рис. 2. Сила F<sub>x</sub>, выраженная в относительных единицах, в зависимости от расстояния апекса зонда от поверхности металла

В этом случае единице силы  $\tilde{F}_x$  на рисунке 2 соответствует абсолютное значение силы трения  $0.478 \times 10^{-10}$  нН (при V=1 м/с, V=1 В, R=10 нм,  $\sigma=1.85 \times 10^{17}$  с<sup>-1</sup> для Au).

Измерения сил трения были проведены в работах [8, 9]. Наибольший интерес представляет сравнение результатов расчета силы трения с экспериментом [9], в котором радиус сферического наконечника зонда (Au) был равен 1 мкм (при тех же значениях остальных параметров).

При  $z_0=20$  нм и T=300 К измеренная величина диссипативной силы, пропорциональной скорости зонда, составляла  $F_x \sim 3 \times 10^{-12}$  Н. В нашем случае, пользуясь графиком на рисунке 2, получим величину  $F_x \sim 1.8 \times 10^{-20}$  Н. Абсолютное значение силы трения выше, чем следует из результатов расчета в [10]  $F_x \approx 5.3 \times 10^{-21}$  Н (при тех же значениях остальных параметров), но также значительно меньше, чем величина диссипативной силы, измеренной в [9].

#### Заключение

В рамках разработанного метода получены выражения для силы электростатического трения. Разработаны численный алгоритм и программа расчета силы электростатического трения при движении сферического зонда параллельно поверхности плоского образца. Вычислена сила трения проводящей сферы вблизи металлической поверхности при фиксированной разности потенциалов между ними. Сравнение этих результатов с имеющимися экспериментальными значениями диссипативных сил в условиях электростатического взаимодействия обнаруживает расхождение на 8 порядков величины в меньшую сторону, что говорит о необходимости пересмотра, как экспериментальных данных, так и уточнения теоретических моделей.

#### Литература

- 1. Дедков Г.В., Канаметов А.А., Дедкова Е.Г. // ЖТФ. 2009. Т. 79. № 54. С. 79.
- 2. Дедков Г.В., Канаметов А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 6. С. 1.
- Sacha G. M., Sahagun E., Saenz J.J. // J. of Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 024310 (1-4).
- 4. Hudlet S. // Eur. Phys. J. 1998. Vol. B2. P. 5.
- 5. Fumagalli L., Gramse G., Esteban-Ferrer D., Edwards M.A., and Gomila G. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol.96. P.183107.
- 6. Batra R. C., Porfiri M., Spinello D. // J. Sound Vib. 2008. Vol. 309. P. 600.
- 7. Hu Y.J., Yang J., Kitipornchai S. // J. Sound Vib. 2013. Vol. 332. P. 3821.
- 8. Kisiel M., Gnecco E., Gysin U., Marot L., Rast S., Meyer E. // Nat. Mater. Lett. 2011. № 10. P. 2936.
- Stipe B.C., Mamin H.J., Stowe T.D., Kenny T.W., and Rugar D. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 096801.
- 10. Volokitin A.I., Persson B.N. // J., Rev. Mod. Phys. 2007. Vol. 79. P.1291.

## ELECTROSTATIC FRICTIONAL FORCES ON AFM PROBE NEAR CONDUCTOR SURFACE Kanametov A.A., Makaev A.T., <u>Hagasov A. T.</u>, Hadzegov A. R. Kabardino- Balkarian State University, Nalchik kanametov a@mail.ru

General formulas of the force of electrostatic friction of an axially symmetric probe moving parallel to a planar surface of an conductor are obtained. A numerical algorithm and a program for calculating the electrostatic friction force have been developed. As an example, the friction force of a spherical probe near a metal surface is calculated. Nature of dependence of the frictional forces on distances to the surface is in good agreement with the experiments, and absolute values of the forces are less by 8 orders of magnitude in compare with the experimental data.

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

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-CdAs<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНОГО ДАВЛЕНИЯ Камилов И.К.<sup>1</sup>, <u>Сайпулаева Л.А.<sup>1</sup></u>, Тебеньков А.В.<sup>2</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала <sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва l.saypulaeva@gmail.com

На барических зависимостях удельного электросопротивления, коэффициента Холла в гидростатических условиях при P = 5,5 ГПа n-CdAs<sub>2</sub> обнаружен обратимый структурный фазовый переход. С увеличением давления наблюдался эффект отрицательного магнитосопротивления, величина которого возрастала с ростом внешнего магнитного поля. Максимальная величина отрицательного магнитосопротивления составляла 8 % в поле 1 Тл. Установлено, что увеличение магнитного поля приводит к уменьшению электросопротивления. Обнаружен резкий рост отрицательного магнитосопротивления в области давлений, предшествующих структурным изменениям. Термоэдс с ростом давления падает, но остается выше значений, характерных для металлов. Подобное поведение характерно для собственных полупроводников. Согласно рентгеноструктурным данным, были выделены два обратимых фазовых перехода в CdAs<sub>2</sub> при  $P \approx 6$  ГПа и  $P \ge 20$  ГПа.

Влияние всестороннего давления на электросопротивление, коэффициент Холла исследована в [-5]. Кинетика фазового превращения, находящегося в однородном внешнем поле, при условии, что не происходят релаксации внутренних напряжений, подробно изучалась, определены характеристические точки, параметры фазового перехода и динамика изменения фазового состава с давлением. Анализ исследования зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Холла от гидростатического давления при комнатной температуре указывают на наличие в CdAs<sub>2</sub> фазового перехода при P=5,5 ГПа. Измерение  $\rho(P)$  и  $R_X(P)$  при сбросе давления происходит с большим гистерезисом. На барических зависимостях ρ(P) и  $R_X(P)$  при сбросе давления также наблюдался фазовый переход при *P*=3,6 ГПа. Совпадение значений начальных точек зависимостей р(*P*) и  $R_{X}(P)$  при подъеме давления со значениями конечных точек этих кривых при сбросе давления свидетельствует об обратимости фазового превращения и об отсутствии диссоциации и изменения фазового состава в исследованных образцах. Величины концентраций и подвижностей до и после фазового превращения позволяют сделать вывод – в диарсениде кадмия при давлении P=5,5 ГПа имеет место фазовый переход. Отсутствие рентгеноструктурных исследований при высоких давлениях не дает возможности более определенно судить о фазовом превращении в CdAs<sub>2</sub>.

Рентгеноструктурные измерения проводили в алмазной камере высокого давления с прозрачными наковальнями и окнами для ввода и вывода рентгеновского излучения (рис. 1).



Рис. 1. Камера высокого давления с алмазными наковальнями для рентгеноструктурных исследований; 1 – корпус камеры, 2 – входные и выходные окна для рентгеновского излучения, 3 – алмазные наковальни, 4 – гаскета из рениевой фольги, 5 – образец, 6 – среда, передающая давление

Наряду с электросопротивлением и величиной Холла, характеризующими тип и концентрацию носителей заряда, весьма информативным эффектом представляется магнетосопротивление, величина и знак которого определяются подвижностями участвующих в электропроводности носителей заряда.

На рисунке 2 представлена дифрактограмма исследованного нами образца диарсенида кадмия в алмазной камере при атмосферном давлении. Видны рефлексы исходной тетрагональной фазы, и пики, принадлежащие рениевой гаскете.



Рис. 2. Дифрактограмма CdAs<sub>2</sub> в алмазной камере при атмосферном давлении

Образцы CdAs<sub>2</sub> были синтезированы и аттестованы в институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН) [6]. Давления до 50 ГПа создавали в КВД с наковальнями из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, и служат

контактами при измерении электрических свойств образцов, помещенных в КВД [7]. Исследуемые образцы, имели толщину от 10 до 30 мкм и диаметр около 0,2 мм. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в работах [7–9]. Измерения термоэдс проводили при постепенном увеличении давления от ~ 16 ГПа до максимального ~ 50 ГПа через определенные барические интервалы, выдерживая образец перед тем, как провести измерение, некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки, и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного значения. На рисунке 3 представлена полученная дифрактограмма при давлении 6.0 ГПа Предсказанный по электрическим свойствам фазовый переход произошел при P = 6,0 ГПа.



Рис. 3. Дифрактограмма при давлении 6 ГПа

Далее были продолжены исследования *n*-CdAs<sub>2</sub> с целью изучения поведения электрического сопротивления, магнитосопротивления, и термоэдс (S) при квазигидростатических давлениях. На рис. 4 барическая зависимость сопротивления в полулогарифмических координатах. В отсутствие магнитного поля CdAs<sub>2</sub> переходит в низкоомное состояние при давлении порядка 25–30 ГПа.

Итак, в интервале давлений гидростатического 0–9 и квазигидростатического 16–50 ГПа *n*-CdAs<sub>2</sub> испытывает три структурных изменения (16– 22 ГПа, 22–38 ГПа и 38–50 ГПа), которые полностью обратимы. Приложение поперечного магнитного поля величиной 1 Тл приводит к смещению перехода в низкоомное состояние в область давлений 35–40 ГПа. На рис. 5 представлены барические зависимости магнетосопротивления при различных полях для двух циклов давления. Наибольшее падение сопротивления при включении магнитного поля наблюдается в образцах в области давлений 35–40 ГПа, и достигает примерно 15 %. Резкое увеличение ОМС наблюдается в интервале давлений, предшествующих структурным изменениям.



Рис. 5. Барическая зависимость магнетосопротивления

Термоэдс S также информативный кинетический коэффициент в явлении переноса. На рис. 6а дана кривая зависимости S от первого цикла сжатия *n*-CdAs<sub>2</sub>, а на рис. 6б приведена кривая зависимости от давления при повторном сжатии. Видно, что при обоих случаях термоэдс уменьшается с давлением, причем при первом сжатии S падает от ~130 мкВ/гр. до ~25 мкВ/гр., а при повторном сжатии от ~100 мкВ/гр. до ~20 мкВ/гр. Объяснить в целом поведение S можно тем, что с ростом давления образец становится вырожденным с ростом давления, а что касается уменьшения S с ростом давления можно объяснить при повторном сжатии образец не успевает перейти на первоначальное состояния в результате того что процесс

восстановления первоначального состояния длится дольше чем время снижения приложенного давления.



Рис. 6. Барическая зависимость термоэдс: а – первый цикл. б – второй цикл

#### Литература

- Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Арсланов Р.К., Маренкин С.Ф. Влияние гидростатического сжатия на электрофизические свойства монокристаллического диарсенида кадмия // Неорган. материалы. 2001. Т.37, № 4, С.405-408.
- 2. Mollaev A.Yu., Saypulaeva L.A., Arslanov R.K., Gabibov S.F., Marenkin S.F. // Electrophysical properties of ZnAs<sub>2</sub> and CdAs<sub>2</sub> at hydrostatic pressure up to 9 GPa. 2002. Journal "High Pressure Research", p.181-184.
- 3. Моллаев А.Ю., Маренкин С.Ф., Варнавский С.А. Фазовые превращения в полупроводниках А2В5 при высоком давлении. Инженерная физика №2, с.6-12 (2005).
- 4. Моллаев А.Ю., Камилов И.К., Арсланов Р.К., Сайпулаева Л.А., Джамамедов Р.Г., Маренкин С.Ф., Бабушкин А.Н. Кинетические эффекты в *n*-CdAs2, *p*-ZnAs2 и твердых растворах Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>As<sub>2</sub>. Журнал неорганической химии, Т.54, №1, с.122 (2009).
- 5. Моллаев А.Ю., Сайпулаева Л.А., Алибеков А.Г., Маренкин С.Ф., Бабушкин А.Н. Фазовые превращения в полупроводниках AIIBV при высоком давлении. ФТП, Т.43, вып.6, с.730 (2009).
- 6. С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, А.Б. Маймасов, В.А. Попов, Неорганические материалы 33. №12. 1439 (1997).
- 7. L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, et al. High Temperatures – High Pressures 6, 499 (1974).
- 8. A.N. Babushkin. High Press. Res. 6, 349 (1992).
- 9. A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov. J.Phys.: Condens. Matter. 5, 8659 (1993).
- 10. А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин. Неорганические материалы 37, № 4, 405 (2001).

11. A.Yu. Mollaev, L.A. Saypulaeva, R.K. Arslanov, S.F. Gabibov, S.F. Marenkin, High Pressure Research 22, 181 (2002).

## PHASE TRANSFORMATIONS OF n-CdAs<sub>2</sub> UNDER DIFFERENT PRESSURES I.K. Kamilov1, L.A. Saypulaeva1, A.V. Tebenkov2, S.F. Marenkin3

## <sup>1</sup>Institute of Physics, DFRC of the RAS, Makhachkala <sup>2</sup>Ural Federal University, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg

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

A reversible structural phase transition was found on the baric dependencies of electrical resistivity, hall coefficient under hydrostatic conditions at P=5.5GPa n-CdAs2 as the pressure increased, the effect of negative magnetoresistance was observed, the magnitude of which increased with the increase in the external magnetic field. the maximum value of negative magnetoresistance was 8 % in the 1T field it has been established that an increase in the magnetic field leads to a decrease in electrical resistance. a sharp increase in negative magne-toresistance in the area of pressures preceding structural changes was detected. the thermal emf decreases with increasing pressure, but remains above the values typical for metals. this behavior is typical for native semiconductors. according to X-ray diffraction data, two reversible phase transitions in CdAs2 were identified at pressures: at  $P \approx 6$  GPa and  $P \ge 20$  GPa.

## МИКРОВОЛНОВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И КЛАСТЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРБЕНЗОЛ–Н-БУТАНОЛ *Азизов С.*

Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики, Институт Физики, Баку samir\_azizov@mail.ru

В настоящем сообщении приводятся результаты измерений для раствора хлорбензол-н-бутанол. Диэлектрическая проницаемость ε' и показатель диэлектрических потерь ε" измерены на волнах длиной λ=40,0; 30,2; 20,0; 6,40; 3,21; 2,09; 1,18; 0,75 см в интервале температур от -20 до 60 °C. Погрешности измерений составляют 1-2 % для ε', 3-5 % для ε", увеличиваясь с укорочением длины волны λ. Представлены прямые доказательства протоноакцепторного поведения хлорбензола и определены количественные характеристики молекулярного движения, отражающего процессы кластеризации в терминах OH...-π-связи.

**Ключевые слова:** диэлектрическая спектроскопия, диэлектрическая релаксация, комплексная диэлектрическая проницаемость, диэлектрические свойства, хлорбензол, н-бутанол.

#### Введение

Для изучения процессов формирования ориентационной составляющей электрической поляризации жидкостей с целью получения информации о строении среды, в которой осуществляется вращательное движение структурных единиц – носителей постоянных электрических диполей, широко используются методы диэлектрической спектроскопии [1–3]. Следует отметить, что традиционная интерпретация релаксационных спектров дисперсии – поглощения базируется на двух постулатах:

1) одиночные молекулы являются единственным видом носителей диполей;

2) ориентационная подвижность носителя определяется его структурой и ближним порядком.

Основным источником экспериментальной информации о кластерах являются спектроскопические методы вследствие их более высокой чувствительности к структурированию на уровне промежуточного порядка.

#### Результаты и их обсуждение

Анализ диэлектрического поведения концентрированных растворов н-бутанола в хлорбензоле [1–4] выявил косвенные признаки комплексообразования в терминах межмолекулярной водородной связи ОН...– $\pi$ -типа.

24-10

Ввиду преобладания в изученных растворах связей О-Н...О-типа можно было ожидать, что более подробные сведения об этом эффекте удастся получить в области составов, отвечающих разрушению водородносвязанной структуры н-бутанола.

В отличие от более концентрированного раствора (3:1), в спектре которого присутствуют два раздельных максимума [1, 2], на  $\varepsilon''(\lambda)$ -кривых растворах 9:1 наблюдается единственный пик релаксационного поглощения (рис. 1).



Рис. 1. Зависимости показателей диэлектрических потерь раствора 9:1 от длин волн при температурах: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 0; 5 – (–20) °C

Однако выраженная асимметрия длинноволнового края, растущая с понижением температуры и особенно заметная на дуговых и линейных диаграммах, указывает на существование низкочастотного (НЧ) вклада. Обработка спектра показала, что остающаяся после вычета основного высокочастотного (ВЧ) вклада длинноволновая область может быть описана только с помощью двух независимых вкладов (рис. 2).

Соответственно частотный ход є', є" подчиняется уравнению

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty 3} + \sum \Delta_j \left[ 1 + \left( i \omega \tau_j \right)^{1 - \alpha_j} \right]^{-1}, \ j = 1, 2, 3,$$

где  $\Delta_j = \varepsilon_{0j} - \varepsilon_{\infty j}$ ,  $\varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{02}$ ,  $\varepsilon_{\infty 2} = \varepsilon_{03}$ , а остальные величины имеют обычный смысл. Ниже приведены значения оцененных релаксационных параметров спектра поглощения раствора 9:1 и измеренных  $\varepsilon_{01}$  (таблица).



Таблица. Значения оцененных релаксационных параметров спектра поглощения раствора 9:1 и измеренных  $\varepsilon_{01}$ 

t, °C	<b>E</b> <sub>01</sub>	E <sub>03</sub>	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
60	5,48	2,40	22,0	9,6	7,0	0,20	0,08	2,80	0,00	0,20	0,00
20	6,02	2,44	53,0	16,5	10,5	0,40	0,18	3,00	0,00	0,50	0,00
-20	6,76	2,50	130	40,0	19,0	0,61	0,30	3,35	0,01	0,60	0,02
		2				1.0-	-12				

Примечание. Значения  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  даны в  $10^{-12}$  с.

Если для НЧ-и ВЧ-вкладов небольшое симметричное распределение времен релаксации появляется только при самых низких температурах, то промежуточный (ПЧ) вклад характеризуется очень широким распределением с сильной температурной зависимостью α<sub>2</sub>. Следует подчеркнуть, что любые попытки неучитывание ПЧ-вклада приводят к большим расхождениям между расчетным и наблюдаемым спектрами.

Изложенные результаты согласуются с поведением, ожидаемым в рамках предложенной в работе [4, 5] модели. Прежде всего не вызывает сомнений отнесение ВЧ-вклада, все характеристики которого очень близки чистого хлорбензола. Упорядоченное таковым ДЛЯ на основе К О-Н...О-связи строение областей смеси, занятых молекулами спирта [6], сохраняется и в растворе 9:1, о чем свидетельствуют характеристики НЧ-вклада, позволяющие отнести его к процессу распада мультимеров н-бутанола. значительное уменьшение энергии Однако активации НЧ-релаксации (~3,7 ккал/моль против 5,5-6,5 ккал/моль в концентрированных растворах и чистом спирте) с одновременным ростом скорости распада цепочек указывает на существенные изменения структуры. Наряду с повышением доли мономеров возникает некоторое распределение цепочек по длинам, что проявляется в уширении НЧ-процесса. Все это способствует появлению в суммарном спектре ПЧ-области.

#### Заключение

Рассмотрение характеристик ПЧ – области дает основание полагать, что она отражает процессы кластеризации в результате взаимодействия между протоном гидроксилов и  $\pi$ -электронами кольца хлорбензола. Действительно, сравнительно высокое значение энергии активации ПЧ-релаксации (~3,0 ккал/моль) попадает на нижний край величин, характерных для межмолекулярной водородной связи. Далее времена релаксации  $\tau_2$  в 4–7 раз (различие увеличивается с понижением температуры) превышают времена  $\tau_2$  растворов н-бутанол–н-гексан с таким же содержанием спирта [7]. Что касается распределения  $\tau_2$ , то для ПЧ-области оно в 1,5–2 раза шире, чем для дополнительной области в растворах н-бутанол–н-гексан. Характер температурного поведения  $\alpha_2$  в растворе 9:1 можно понять, предположив, что кроме кластеров 1:1 образуются и более сложные, которые, однако, не обладают достаточной устойчивостью и быстро разрушаются при повышении температуры.

### Литература

- [1] S.T. Azizov, G.M. Askerov //Investigation of the equilibrium and dynamic characteristics of the dielectric polarization of a chlorobenzene-n-butyl solution // AJP Fizika, volume XXVI № 2, section: En, pp. 15–17, 2020. http://physics.gov.az/Dom/2020/AJP\_Fizika\_02\_2020\_en.pdf.
- [2] S.T. Azizov, O.A.Aliev, R.G.Abaszade // Low-frequency dielectric properties of acetone // International Journal of Latest Research in Science and Technology (2016) v 5 58–62.
- https://www.mnkjournals.com/journal/ijlrst/pdf/Volume\_5\_4\_2016/10678.pdf
- [3] S.R. Kasimova // Measurements of the Dielectric Properties of Strongly Absorbing Substances at Microwave Frequencies // Meas. Tech. 58, (2016) 1372 – 1375. https://doi.org/10.1007/s11018-016-0901-9.
- [4] Ya.Yu. Akhadov. Dielectric parameters of pure liquids // Moscow, (1999) 854. https://search.rsl.ru/ru/record/01000640835.
- [5] C.J.F. Böttcher and P.Bordewijk // Theory of Electric Polarization // v. 2, 2-nd. edn. Elsevier, Amsterdam (1978). https://doi.org/10.1002/bbpc.19800841128.
- [6] D. Kumar, S.K. Sit, S.N. Singh, S. Sahoo // Investigation of dielectric relaxation in dipolar liquids from conductivity measurement // Bulletin of Materials Science, Vol. 45, 37–49. 2022. https://doi.org/10.1007/s12034-021-02597-x.
- [7] T. Bachhar, S. Sit, S. Laskar, and S. Sahoo // Investigation of dielectric relaxation in tributyl phosphate from susceptibility and conductivity measure-

ment under microwave field // Bulletin of Materials Science (2021) v. 44, 120. https://doi.org/10.1007/s12034-021-02366-w.

### MICROWAVE ABSORPTION AND CLUSTERING IN THE SYSTEM CHLOROBENZENE–N-BUTANOL Samir Azizov

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

This report presents the results of measurements for a solution of chlorobenzene n-butanol. Dielectric constants  $\varepsilon'$  and dielectric losses  $\varepsilon''$  were measured at waves with lengths  $\lambda = 40.0$ ; 30.2; 20.0; 6.40; 3.21; 2.09; 1.18; 0.75 sm in the interval temperatures -20 to  $60^{\circ}$ C. The measurement errors are 1-2 % for  $\varepsilon'$ , 3-5 % for  $\varepsilon''$ , increasing with shortening wavelength  $\lambda$ . Direct evidence of the pro-ton-acceptor behavior of chlorobenzene is presented and quantitative character-istics of molecular motion are determined, reflecting the clustering processes in terms of OH...– $\pi$  bonds.

*Keywords:* Dielectric spectroscopy, dielectric relaxation, complex dielectric constant, dielectric properties chlorobenzene, n-butanol.

## О ГИСТЕРЕЗИСЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Вересов С.А., Серов С.В., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.

# Тверской государственный университет, Тверь nsdobnyakov@mail.ru

Методом молекулярной динамики проведено исследование процессов плавления и кристаллизации в четырехкомпонентной наносистеме Au-Cu-Pd-Pt различного состава. Установлена закономерность изменения диапазона между температурами плавления и кристаллизации (явление гистерезиса). Выявлен наиболее термически стабильный состав.

Комплексное исследование закономерностей и механизмов формирования локальной и мезоскопической структуры бинарных [1, 2] и многокомпонентных наночастиц (металлических наносплавов) [3, 4], а также изучение степени стабильности [5] различных структурных модификаций и механизмов термоиндуцированных структурных превращений представляет фундаментальный и практический интерес. Кроме того, термодинамические характеристики исследуемых наночастиц влияют на их степень стабильности [6]. В данной работе в качестве объекта исследования для гистерезиса температур плавления и кристаллизации в четырехкомпонентных наночастиц нами была выбрана наносистема Au-Cu-Pd-Pt. В качестве потенциала межатомного взаимодействия нами используется многочастичный потенциал сильной связи [7]. Перекрестные параметры находились с использованием правила Лоренцо-Бертло [8].

На рис. 1 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии для двух наносистем (с наименьшей и наибольшей величине температурного гистерезиса) при скорости изменения температуры 0,5 К/пс. Как было предложено в [4] для процессов плавления и кристаллизации могут быть выделены температуры, отвечающие началу и концу процесса (см. результаты, представленные в таблице).



ной наносистемы Au-Cu-Pd-Pt различного состава

Система	$T_m^{start}$ , K	$T_c^{start}$ , K	$\Delta T = T_m^{start} - T_c^{start},  \mathrm{K}$
Pd <sub>240</sub> -Pt <sub>80</sub> -Au <sub>60</sub> -Cu <sub>20</sub>	933	748	185
Pd <sub>480</sub> -Pt <sub>160</sub> -Au <sub>120</sub> -Cu <sub>40</sub>	1014	780	234
Pd720-Pt240-Au180-Cu60	1062	782	280
Pd <sub>960</sub> -Pt <sub>320</sub> -Cu <sub>80</sub> -Au <sub>240</sub>	1073	782	291
Pd <sub>1200</sub> -Pt <sub>400</sub> -Au <sub>300</sub> -Cu <sub>100</sub>	1108	784	324
Pd <sub>2400</sub> -Pt <sub>800</sub> -Au <sub>525</sub> -Cu <sub>200</sub>	1140	797	343

Таблица. К величине температурного гистерезиса плавления и кристаллизации в четырехкомпонентных наночастицах Au-Cu-Pd-Pt

Очевидно, что величина как температур, отвечающих началу соответствующего фазового перехода, так величина гитерезиса этих температур зависит от состава четырехкомпонентной наносистемы Au-Cu-Pd-Pt и определяют интервал их термической стабильности. В нашем случае доминирующее положение занимают атомы Pt. В соответствии с развиваемой концепцией Сдобнякова Н.Ю. в многокомпонентных наночастицах атомы каждого компонента могут проявлять определенные закономерности сегрегационного поведения. В частности, предлагается подразделить атомы компонент на следующие группы: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации (их распределение либо остается тем же, что и в начальной конфигурации, либо становится однородным по всему объему наночастицы). Для изучения конкретных закономерностей структурообразования нами использовалось свободное ПО [9]. На рис. 2 показана сегрегация атомов в наночастице на примере эквиатомных составов после плавления 1500 К (слева на каждой вкладке) и после охлаждения до 300 К (справа на каждой вкладке). Можно отметить визуальное сходство полученных конфигураций, что может свидетельствовать о том, что в процессе охлаждения существенных перестроек атомов, связанных с перемещением из центральной части наночастицы в периферийные области и оболочку, а также в обратном направлении не происходит. Также с целью изучения индивидуального сегрегационного поведения атомов в четырехкомпонентной наносистеме Au-Cu-Pd-Pt на рис. 3 показано пространственное расположение каждого компонента. Видно, что с ростом числа частиц характер расположения опредленного сорта атомов принципиально не меняется. Этот факт требует дополнительной проверки, но в целом согласуется с закономерностями сегрегации в бинарных наночастицах, состоящих из тех же сортов атомов [10, 11].



Рd<sub>240</sub>-Pt<sub>80</sub>-Au<sub>60</sub>-Cu<sub>20</sub> Pd<sub>2400</sub>-Pt<sub>800</sub>-Au<sub>525</sub>-Cu<sub>200</sub> Рис. 2. Конечные атомные конфигурации в четырехкомпонентных нанонаночастицах Au-Cu-Pd-Pt. Обозначения: желтые атомы – золото, коричневые – медь, синие – палладий, серые – платина



Рис. 3. К идентификации типа сегрегационного поведения (верхняя строка – Pd<sub>240</sub>-Pt<sub>80</sub>-Au<sub>60</sub>-Cu<sub>20</sub>, нижняя строка – Pd<sub>2400</sub>-Pt<sub>800</sub>-Au<sub>525</sub>-Cu<sub>200</sub>). Цвета сортов атомов соответствуют рис. 2

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., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. – Тверь: Изд-тво ТвГУ, 2021. – 168 с.

2. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 2023. – 144 с.

3. Вересов С.А., Савина К.Г., Веселов А.Д., Серов С.В., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371–382.

4. Колосов А.Ю., Савина К.Г., Вересов С.А., Серов С.В., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. Сценарии структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах: атомистическое моделирование // Физикохимические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 432–443.

5. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С. О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244.

6. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., Talyzin I.V., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Alymov M.I. Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – Art. No 247. – 15 p.

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. Paz Borbón L.O. Computational studies of transition metal nanoalloys. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p.

9. 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.

10. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations // Metals. 2023. – V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p.

11. Wang Q., Nassereddine A., Loffreda D., et al. Cu segregation in Au–Cu nanoparticles exposed to hydrogen atmospheric pressure: how is fcc symmetry maintained? // Faraday Discussions. – 2023. – I. 242. – P. 375–388.

## ON HYSTERESIS OF MELTING AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURES IN FOUR-COMPONENT NANOPARTICLES Veresov S.A., Serov S.V., Kolosov A.Yu., Savina K.G., Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu.

Tver State University, Tver nsdobnyakov@mail.ru

The melting and crystallization processes in the four-component Au-Cu-Pd-Pt nanosystem of various compositions were investigated using the molecular dynamics method. A pattern of changes in the range between the melting and crystallization temperatures (the phenomenon of hysteresis) has been established. The most thermally stable composition has been identified.

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МДП-СТРУКТУР В ХЛОРСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе исследованы электрические характеристики МДП-структур. где слой окисла сформирован применением трихлорэтилена. Приведены зависимости изменения напряжения плоских зон вольт-фарадной характеристики и величины подвижного заряда в результате термопотенциальной тренировки образцов от расхода азота. Показано, что применение трихлорэтилена позволяет уменьшить плотность поверхностных состояний.

Для пассивации полупроводниковых приборов поверх слоя термически выращенной двуокиси кремния обычно наносят пленку фосфорносиликатного стекла [1], которое служит геттером и барьером для щелочных ионов. Фосфорно-силикатное стекло стабилизирует пороговые напряжения МДП-структур, но в то же время дает ряд нежелательных эффектов – например, увеличение плотности поверхностных состояний, существенно ухудшающее характеристики приборов с зарядовой связью. Эти эффекты отсутствуют, если при окислении вводить в окисляющую среду хлорсодержащие вещества – C1<sub>2</sub>, HCl, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>; хлор препятствует внедрению щелочных ионов в окисел во время выращивания [1] и нейтрализует их в самом окисле [2]. Введение в окисляющую среду часто применяемого хлористого водорода повышает электрическую стабильность МДП-структур и время жизни неосновных носителей, а также уменьшает плотность поверхностных состояний и уровень собственных шумов [3]. Однако, хлористый водород при наличии влаги вызывает коррозию деталей, изготовленных из кварцевого стекла и нержавеющей стали. Это указывает на необходимость применения другого источника хлора, например, трихлорэтилена [4, 5]. В работе исследованы электрические характеристики МДП-структур, для которых при формировании слоя окисла применен трихлорэтилен.

Образцы МДП-структур формировали на кремниевых подложках с проводимостью *n*-типа и ориентацией (100). Слой окисла выращивали при температуре 1200 °C в течение 14 мин. в потоке осушенного кислорода. Хлор вводили в окисел, добавляя к кислороду азот, пропущенный через сосуд с трихлорэтиленом при температуре 34 °C. Перед выгрузкой из реактора подложки в течение 2 мин. отжигали в потоке азота, а затем медленно (во избежание образования напряжений кристаллической решетки) удаляли из зоны максимального нагрева. На обеих сторонах подложки с помощью вакуумного напыления и фотолитографии создавали контакты. Попытки последующего отжига образцов в форминг-газе (30 мин. при 450 °C) и влажном азоте (10 мин. при 500 °C) дали практически одинаковые ре-

зультаты. Аналогичным образом были получены контрольные образцы, для которых при формировании слоя окисла не применяли трихлорэтилен либо иное хлор-содержащее вещество.

Зависимость толщины слоя окисла от расхода, пропускаемого через трихлорэтилен азота, как и в случае HCl и Cl<sub>2</sub>, описывается параболой (при фиксированных температуре и продолжительности окисления). Это увеличение скорости окисления в присутствии хлора связана с ускоренной диффузией кислорода и водяных паров, а также ускорением реакции на поверхности раздела кремний-окисел [6]. Следует отметить, что пленки окисла, сформированные при расходе пропускаемого через трихлорэтилен азота свыше 150 см<sup>3</sup>/мин, отличались большими токами утечки.

На рис. 1 показаны иллюстрирующие степень стабильности окисла кривые зависимости изменения напряжения плоских зон вольт-фарадной характеристики V<sub>FB</sub> и величины подвижного заряда Q/q в результате термопотенциальной тренировки образцов от расхода пропускаемого через трихлорэтилен азота N<sub>2</sub>; термопотенциальную тренировку проводили в течение 10 мин при температуре 200 °С и напряженности электрического поля 2\*10<sup>6</sup> В/см. Кривые "1" на рис. 1 типичны дли образцов с уровнем загрязнения щелочными ионами (которое происходило в процессе напыления контактов) около 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>; как видно, для снижения плотности подвижного заряда до приемлемого уровня необходимо подавать в реактор при выращивании окисла не менее 60 см<sup>3</sup>/мин азота, пропускаемого через трихлорэтилен. Кривые "2" характерны для образцов, контакты которых были сформулированы после очистки напылительной установки. Плотность подвижного заряда для контрольных образцов составляла около 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>. Снижение температуры при термопотенциальной тренировке образцов приводило к уменьшению V<sub>FB</sub> (см. рис. 1) до уровня порядка 0,1 В.

На рис. 2 показана кривая зависимости времени сохранения заряда конденсаторной структурой от расхода пропускаемого через трихлорэтилен при выращивании окисла азота  $N_2$ . При этих измерениях конденсатор из состояния накопления (+2 B) с помощью импульса переводили в состояние сильного обеднения (-7 B). Время сохранения заряда для контрольных образцов не превышало 10 с. Столь существенное увеличение времени сохранения заряда свидетельствует об уменьшении комбинированного эффекта скорости объемной генерации носителей (обратно прерации носителей (пропорциональной плотности поверхностных состояний и сечению захвата поверхностных состояний).



Рис. 1. Зависимости изменения напряжения плоских зон вольт-фарадной характеристики  $V_{FB}$  и величины подвижного заряда Q/q в результате термопотенциальной тренировки образцов от расхода азота  $N_2$ 



Рис. 2. Зависимость времени сохранения заряда конденсаторной структурой от расхода пропускаемого через трихлорэтилен азота N<sub>2</sub>

Зависимости плотности быстрых поверхностных состояний  $N_{SS}$  от расхода пропускаемого через трихлорэтилен при выращивании окисла азота  $N_2$ : вольт-фарадные измерения выполнены с помощью квазистатического метода, показали, что плотность состояний для контрольных образцов превышала  $2*10^{10}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup>; столь низкая плотность состояний для нестабилизированного окисла объясняется высокотемпературным отжигом образцов в потоке азота после окисления и низкотемпературной термообработкой после формирования контактов. Применение трихлорэтилена позволяет уменьшить, плотность поверхностных состояний до уровня менее, чем  $10^{10}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup>.

Помимо конденсаторов были также исследованы полевые транзисторы с каналом *p*-типа, всего три группы (по типу окисла в области затвора): 1 группа – приборы, для которых при формировании окисла применяли трихлорэтилен (расход азота 50 см<sup>3</sup>/мин.); 2 группа – приборы с обычным термически выращенным окислом, без стабилизации фосфором; 3 группа – приборы с обычным термически выращенным окислом, стабилизированным с помощью фосфора. Металлизацию на все транзисторы наносили с применением электронной пушки. Сравнительные измерения показали, что формирование окисла с применением трихлорэтилена позволяет получать, при оптимальной геометрии приборов, полевые транзисторы с превосходными шумовыми характеристиками [7].

Дальнейшие исследования должны быть направлены на оценку времени сохранения заряда, эффективности переноса и темновых токов для приборов с зарядовой связью и МДП-датчиков изображения. Представляет интерес также то обстоятельство, что термическое выращивание окисла на кремнии с применением трихлорэтилена можно проводить при сравнительно низкой температуре (около 900 °C).

### Литература

- 1. Зи С. Технология СБИС: М. Мир, 1986, 404 с.
- 2. Зи С.Физика полупроводниковых приборов: М. Мир, 1984, 456 с.
- Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.Черкесова Н.В. Влияние хлористого водорода на параметры МОП-структур // Материалы VIII Международнойнаучно-технической конференции «Микро- и нанотехнологиив электронике», Нальчик, 2016, с. 310-312.
- 4. Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Кутуев Р.А. Способ изготовления полупроводникового прибора. Патент 2680989 РФ, опубликовано 1.03.2019, Бюл. № 7.
- 5. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния, Патент. РФ 2539801, 2015. Бюл. № 3.
- 6. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы // учебное пособие, Нальчик: КБГУ, 2016, 89 с.
- 7. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Проектирование радиационно стойких полупроводниковых приборов и интегральных микросхем // Учебное пособие, Нальчик: 2017, 94 с.

## THE EFFECT OF OXIDATION OF TIR STRUCTURES IN A CHLORINE-CONTAINING MEDIUM ON THEIR CHARACTERISTICS Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.

## Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The research analyzes the electrical properties of MDP structures in which the oxide layer is generated with trichloroethylene. The effects of thermal potential training of samples on nitrogen consumption are demonstrated in terms of changes in the voltage of the flat zones of the volt-farad characteristic and the value of the mobile charge. It has been demonstrated that using trichloroethylene allows for the reduction of surface state density.

## ФОРМИРОВАНИЕ БОРОФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ Черкесова Н.В., Здравомыслов Д.М., Гаев Э.Д.

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

В работе рассмотрен метод получения пленок борофосфорсиликатного стекла из смеси на основе тетраэтилортосиликата, стимулируя его озоном. Показано, что при температуре осаждения 400 °C, скоростях потоков газовой смеси на основе тетраэтилортосиликата (TEOS), триметилфосфата и триметилбората, равных соответственно 160, 16 и 12 см<sup>3</sup>/мин, скорость осаждения, зависит от величины отношения потоков O<sub>3</sub>/TEOS. Предложенная технология выращивания пленок борофосфорсиликатного стекла обеспечивает скорость проведения процесса 3 нм/с, при отношении O<sub>3</sub>/TEOS, равном 2,28.

Тенденция увеличения степени интеграции ИС в направлении создания ультрабольших ИС (УБИС), характеризующихся топологической нормой 6-22 нм, связана с разработкой новых технологических методов их изготовления и соответствующих материалов [1-4]. Особенно при этом ужесточаются требования к планаризирующему диэлектрику [5], что обусловливает необходимость модификации стандартного метода химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении (APCVD), применяющегося для получения пленок борофосфорсиликатного стекла (BPSG) из смеси моносилана, кислорода, фосфина и диборана - стандартного межслойного диэлектрика. Замена указанной газовой смеси смесью на основе тетраэтилортосиликата (TEOS) позволяет получить конформное окисное покрытие. Однако, проведение процесса его получения при пониженном давлении, имеет такие недостатки, как низкая скорость осаждения (0,15 нм/с) и высокая температура осаждения (700 °С), а также использование токсичного фосфина. В связи с этим предложили реализовать метод получения пленок BPSG из смеси на основе TEOS, стимулируя его озоном, чтобы устранить недостатки [6].

Скорость потока органических газообразных веществ контролировали, варьируя скорость пропускания несущего газа - азота. Озон получали разложением кислорода в тлеющем разряде. Смешивание потоков озона и реакционных газовосуществляли в непосредственной близости от поверхности пластины кремния во избежание протекания газофазных реакций вне реакционной зоны.

Как показали эксперименты, при температуре осаждения 400 °C, скоростях потоков TEOS, триметилфосфата (TMP) и триметилбората (TMB), равных соответственно 160,16 и 12 см<sup>3</sup>/мин, скорость осаждения, зависела от величины отношения (r) потоков  $O_3$ /TEOS, как это видно из рис. 1. Ха-

24-32

рактер зависимостей в области r<0,6 свидетельствует о том, что здесь скорость осаждения лимитируется наличием озона в области осаждения. При r>0,6 легирующие газы способствуют росту скорости осаждения в тех же условиях по сравнению с процессом выращивания нелегированной пленки SiO<sub>2</sub>. Постепенное уменьшение скорости осаждения при r более 1,0 указывает на то, что происходит потребление TEOS за счет протекания газофазных реакций, которые стимулируются как избытком озона, так и легирующими газами. Несколько различный характер влияния величины r на концентрацию бора (1) и фосфора (2) в пленке окисла S<sub>i</sub>O<sub>2</sub> объясняется более интенсивным окислением B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 2).



Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от величины отношения r потоков  $O_3/TEOS$ : верхняя -  $O_3/(TEOS + TMP)$ , средняя -  $O_3/(TEOS + TMB)$ , нижняя - $O_3/TEOS$ 



Рис. 2. Характер влияния величины (r) потоков O3/TEOS на концентрацию бора 1(O<sub>3</sub>+TEOS + TMB) и фосфора 2(O<sub>3</sub> + TEOS + TMP) в пленке окисла

Установлено, что при высоких содержаниях озона (r=2,28) адсорбирующееся количество легирующей примеси зависит только от скорости доставки их в зону реакции, причем ТМВ подавляет адсорбцию фосфора осажденной пленкой. В результате полученные пленки BPSG содержат от 4 до 7 мол. % фосфора и 5–15 мол. % бора.

Для оценки диэлектрических свойств выращенных пленок BPSG изготавливали МДП-диоды с алюминиевыми электродами площадью 1 мм<sup>2</sup>. Зависимость плотности тока от электрического поля измеряли сразу после выращивания диэлектрической пленки (кривая 1) и после отжига (900 °C, 30 мин в азоте), вызывавшего ее расплавление (кривая 2) рис. 3. Как видно из рис., более плотные после отжига пленки имеют достаточно хорошие для их использования в технологии УБИС электрические свойства.



Рис. З.Зависимость плотности тока от электрического поля после выращивания диэлектрической пленки (кривая 1) и после отжига (900 °C, 30 мин в азоте) (кривая 2)

Предложенная технология выращивания пленок BPSG обеспечивает скорость проведения процесса 3 нм/с, при отношении O<sub>3</sub>/TEOS, равном 2,28. Достигнута однородность пленок по толщине  $\pm 1,5$  % на пластине диаметром 150 мм и ее воспроизводимость  $\pm 1,1$  % в партии пластин. Уровень легирования полученных пленок позволяет проводить их повторное расплавление, в результате которого осуществляется планаризация конформным диэлектрическим слоем BPSG [7, 8].

#### Литература

- 1. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы // учебное пособие, Нальчик: КБГУ, 2016, 89 с.
- 2.Красников, Геннадий Яковлевич. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов [Текст] / Г.Я. Красников, 2011. – 800 с.
- 3. Громов Д.В., Краснюк А.А. Материаловедение для микро- и наноэлектроники: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008 – 156 с.
- 4.Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Cherkesova.N.V. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research volume 177 (ISEES 2018), p.p. 377-379.
- 5.Зятьков, Игорь Иванович. Базовые процессы планарной технологии [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / И.И. Зятьков, А.Н. Кривошеева, 2018. –1 эл. опт. диск (CD-ROM)
- 6. Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Способ изготовления полупроводникового прибора. Патент 2804293 РФ, Опубликовано: 27.09.2023 Бюл. № 27.
- 7. Технология СБИС [Текст]: в 2 кн / [К. Пирс [и др.]]; под ред. С. Зи. Кн. 1 / пер. с англ. В.М. Звероловлева [и др.], 1986. 404 с.

8. Технология СБИС [Текст]: в 2 кн. / [К. Могэб [и др.]]; под ред. С. Зи. Кн. 2 / пер. с англ. В.Н. Лейкина [и др.], 1986. 453 с.

## FORMATION OF BOROPHOSPHOROSILICATE GLASS BY VAPOR DEPOSITION Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.

#### Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

The study discusses a method for making borophosphorosilicate glass films from a tetraethyl orthosilicate mixture using ozone as a catalyst. It is demonstrated that at a deposition temperature of 400°C, the flow rates of a gas mixture based on tetraethyl orthosilicate (TEOS), trimethyl phosphate, and trimethylborate are 160.16 and  $12cm^3/min$ , respectively, and the deposition rate is proportional to the magnitude of the  $O_3/TEOS$  flow ratio. The suggested technology for generating borophosphorosilicate glass films has a processing speed of 3nm/s and an  $O_3/TEOS$  ratio of 2.28.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЯВЛЕНИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ *Мустафаева Д.Г.*

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Проведен анализ соединений переменного состава и тонких пленок на их основе. Рассмотрено влияние состава на физические свойства и области их применения.

При применении материалов, обладающих высокой электропроводностью, большой термоЭДС, и малой теплопроводностью, возможно увеличение эффективности преобразования [1-5]. Параметры, определяющие эффективность преобразования вещества, зависят от концентрации свободных носителей. Теплопроводность может быть представлена в виде двух частей: теплопроводности кристаллической решетки и электронной теплопроводности. В металлических сплавах и металлах величина эффективности преобразования весьма невелика за счет небольшого коэффициента термоЭДС.

К настоящему времени изучено значительное число термоэлектрических материалов, перспективных для практического применения как по рабочему интервалу температур (Т), так и по термоэлектрической добротности (Z). Значительно меньше число материалов, которые широко используются для практических целей. В основном это сплавы. Наиболее широко применяются тройные сплавы. Для сплавов характерна существенно более низкая скорость роста в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности, нежели скорость роста в направлении вдоль плоскостей, то есть свойственна сильная анизотропия роста.

Концентрированное переохлаждение, ухудшающее термоэлектрическую добротность материалов, может иметь место при получении сплавов. Это воздействие можно уменьшить, применяя небольшие скорости роста и высокий градиент температуры на границе жидкость – твердое вещество. Методами холодного и горячего прессования, а также непрерывного литья и экструзии производятся термоэлектрические материалы и тройные сплавы. При высоких температурах ZT сплавов уменьшается из-за воздействия собственной проводимости – малая ширина запрещенной зоны. Легирование производят для достижения максимальной термоэлектрической добротности. В зависимости от концентрации легирующей примеси электропроводность и термоЭДС могут изменяться в широких пределах, при этом ZT сохраняет высокие значения.

При исследовании электрофизических свойств проводят измерение падения напряжения при двух противоположенных направлениях тока через образец. Полученные результаты усредняются, что позволяет устано-

вить электропроводность с весьма высокой степенью точности. Измерения показали, что вдоль длины образца разброс электропроводности лежит в пределах 2–2,5 %, что подтверждает однородность исследуемых материалов. По падению напряжения, образовываемого за счет разности температур на концах образца, проводили измерение термоЭДС.

Значительный разброс данных по физическим свойствам соединений халькогенидов металлов обусловлен сильной зависимостью их свойств от собственной дефективности структур.

После того как величина термоЭДС определена, далее в зависимости от рассеяния атомов в кристаллической решетке на акустических колебаниях, вычисляют значение химического потенциала, а потом концентрацию частиц, затем определяют значения электронной составляющей теплопроводности, которая с отклонением состава от стехиометрии повышается. Что определено повышением концентрации носителей заряда, и соответствует существующему пониманию влияния вакансий на свойства.

Для соединений переменного состава характерен полиморфизм. Проявляется он в отклонении от стехиометрии, а также при варьировании температур в полиморфных отклонениях. Кроме того, полиморфизм проявляется в наличии нескольких зон гомогенности. Таким образом, имеет место высокая зависимость от электрофизических свойств различных составов. Подвержены изменению химические связи и кристаллическая структура в зависимости от электрофизических параметров. Для соединений характерна кристаллизация со стехиометрическим отклонением, о чем свидетельствует изучение диаграмм состояния соединений. Формирование полупроводниковых фаз переменного состава в системах характеризуется смещением границ гомогенности в сторону увеличения халькогена.

Обоснованный подход к выбору состава для получения материалов, а на их основе пленок, разработка технологии позволят создавать тонкопленочные преобразователи энергии с оптимальными свойствами. Для халькогенидов характерна разупорядоченность полупроводниковых свойств, поэтому для изучения свойств и дальнейшего применения необходимо систематически обоснованное применение поликристаллических образцов.

В соединениях появление донорных уровней, связанных с междоузельными атомами, приводит к возникновению дополнительных собственных дефектов решетки, обладающих глубокими компенсирующими акцепторными уровнями, на которые захватываются слабосвязанные электроны.

Термоэлектрическая добротность соединений халькогенидов меди переменного состава убывает по мере увеличения концентрации носителей заряда выше оптимальной, что обусловлено убыванием его термоЭДС и увеличением общей теплопроводности.

Термоэлектрические пленки получают вакуумным напылением. При получении тонких пленок соединений компоненты пара и конденсата несколько отличаются от составных частей исходного материала, что свойст-

венно неорганическим соединениям и сплавам. Это определяется различием давления испаряющихся паров, входящих в состав вещества компонентов.

Тонкие пленки, которые изготовлены методом вакуумного напыления, имеют плотность по сравнению с массивными материалами существенно меньшую. Обстоятельства роста существенно воздействуют на параметры поверхности выращенной пленки. При осаждении при малых температурах подложки неравномерность поверхности соответствует распределению Пуассона. Увеличение температуры подложки вызывает более высокую подвижность адатомов, при этом конденсация, главным образом, начинает протекать на поверхности углублений. Таким образом, благодаря конденсации происходит сглаживание поверхности пленки. Отношение реальной площади пленки к ее геометрической площади служит количественной мерой шероховатости. После завершения технологических операций нанесения образующаяся на поверхности подложки пленка в сравнении со своим равновесным состоянием оказывается либо растянутой, либо сжатой.

Для снижения напряжений в пленке, определенных разностью коэффициентов термического расширения предпочитают подложки с коэффициентом термодинамического расширения, согласующимся с коэффициентом пленки.

Адгезия тонких пленок с подложкой при импульсном методе значительно выше, чем у пленок, полученных, например, термовакуумным методом. Это объясняется высокой энергией конденсирующихся частиц при распылении, несколько электронвольт, в то время как при испарении энергия осаждаемых частиц составляет доли электронвольт.

Зависимости термоэлектрической добротности соединений халькогенидов и тонких пленок на их основе указывают, что термоэлектрическая добротность от состава для соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок на их основе имеет идентичные зависимости.

При выборе материала для преобразователей имеет место специфические сложности, которые возникают при воспроизведении характеристик соединения, пленочного материала и материала подложки. Изменение свойств произведенных пленок (термоэлектрических) значительно зависит от технологического режима их нанесения, и может сильно отличаться от параметров испаряемого вещества. Наличие дефектов, структурных несовершенств является одной из причин, которые затрудняют разработку технологии, которая в свою очередь обеспечивает стабильность и высокую воспроизводимость их параметров. Механические характеристики тонких пленок значительно отличаются от схожих характеристик массивных материалов. Повышение точности и надежности технологии позволит обеспечить воспроизводимость характеристик и параметров пленок, а также повысить уровень технологии.

Тонкие пленки соединений могут быть применены также при изготовлении гетеропереходов, для использования их в фотовольтаических преобразователях энергии. Фотовольтаические преобразователи – это приборы с *p*- и *n*-переходами, преобразующие оптические излучения в электрическую энергию. Для работы фотовальтаических преобразователей не требуется внешнего источника энергии, так как p- и n-переход при освещении сам превращается в источник напряжения. Наиболее типичный пример фотовольтаического преобразователя – солнечные батареи с высокой эффективностью. В солнечных батареях используются гетеропереходы с поверхностным слоем из широкозонного материала для повышения эффективности преобразования. Ток обусловлен электронами, которые собираются в узкозонном полупроводнике, где они являются неосновными носителями.

#### Литература

1. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Теплофизические свойства халькогенидных полупроводниковых соединений и влияние дефектов на их свойства // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18. № 2. С. 76-82.

2. Мустафаева Д.Г. Улучшение термоэлектрических свойств материала и повышение эффективности процессов преобразования // Нано- и микросистемная техника. 2021. Т. 23. № 5. С. 243-246

3. Мустафаева Д.Г. Формирование эффективных микропленочных преобразователей с воспроизводимыми параметрами // Нано- и микросистемная техника. 2021. Т. 23. № 3. С. 157-161.

4. Мустафаева Д.Г. Технологические аспекты формирования, обеспечения воспроизводимости и соответствия параметров пленочных преобразователей // Качество. Инновации. Образование. 2020. № 6 (170). С. 71-75.

5. Мустафаева Д.Г. Конструктивно-технологические подходы при создании пленочных преобразователей // Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22. № 3. С.148-152.

## PHYSICAL PROPERTIES AND PHENOMENA IN CHALCOGENIDE SEMICONDUCTOR COMPOUNDS AND THIN FILMS *Mustafaeva D.G.*

## North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Abstract. An analysis of compounds of variable composition and thin films based on them was carried out. The influence of the composition on the physical properties and areas of their application is considered.

## ФИЗИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАННЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ *Мустафаева Д.Г.*

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Проведен анализ различных методов и способов модификации материалов носителями энергии при создании приборных структур на основе полупроводниковых материалов с заданными физическими свойствами.

При создании приборных структур на основе полупроводниковых материалов с заданными физическими свойствами применяют различные подходы, методы и способы [1-4]. В процессах модификации материалов носителями энергии могут выступать электроны, ионы, нейтроны, а также кванты рентгеновского и оптического излучения. Инициация технологических процессов радиационной обработки, которые выполняются без видимого нагрева образца и на основе образования радиационных нарушений, происходит под воздействием ускоренных электронов и ионов, а также под воздействием у-излучений. Влияние связано с образованием радиационных нарушений и стимуляцией химических реакций. Технологические процессы в зависимости от характера технологического воздействия делятся на две группы. К первой группе технологических процессов относят контролируемое введение радиационных нарушений. Здесь введение нарушений выполняется на стадии производства отдельных элементов структуры. Введение нарушений совершается локально с помощью различного рода масок. Ко второй группе технологических процессов относят управление электрическими характеристиками готовых изделий. Здесь управление выполняется с помощью сплошных потоков быстрых частиц, облучающих структуру прибора.

Радиационные дефекты, которые возникают под воздействием проникающего излучения, ведут себя по электрическим параметрам как акцепторы и доноры, которые обладают химической природой. Подобным образом, радиационное легирование можно применять с целью изменения свойств сплавов. Постоянная модификация характеристик материалов может совершаться за счет проникающего излучения и имеет свойство сохраняться в интервале рабочих температур.

Большое количество разнообразных структурных нарушений в материалах возникает под воздействием облучения частицами больших энергий. Часть из структурных нарушений восстанавливается после прекращения процесса облучения. Другая часть нарушений сохраняется на длительный период, В материале после окончания облучения возникают радиационноструктурные точечные дефекты. К таким дефектам относятся доноры, то есть междоузельные атомы, и акцепторы – изолированные вакансии. Следующим шагом является их взаимодействие с атомами легирующих и остаточных примесей. Итогом взаимодействия является образование сложных стабильных комплексов, вероятность формирования которых определяется в результате высокой подвижности компонент пар Френкеля, а также определяется присутствием междоузельных атомов и барьера для аннигиляции вакансий.

Условия облучения, к которым относятся температура, вид энергии, интенсивность излучения, а также интегральный поток, влияют на скорость формирования радиационных центров. Кроме того, на приведенную скорость оказывает влияние начальное состояние кристалла. Под начальным состоянием кристалла подразумевается плотность дислокации, концентрация носителей и тип проводимости.

При облучении нейтронами имеет место наведенная радиоактивность, сложность в получении, дозиметрия однородных прецизионных пучков тепловых нейтронов, применение нейтронов для локального облучения с целью добиться легирования в структурах интересуемых профилей.

В случае нейтронного облучения роль вторичных каскадных процессов мала и вероятно формирование значительного числа первичносмещенных атомов при протонном облучении. При прохождении быстрых электронов через кристалл их энергия в основном расходуется на неупругое рассеяние на атомах, что приводит к их ионизации и возбуждению.

Электронная бомбардировка имеет отличие от процесса облучения протонами. Отличие проявляется в передаче атомам в мишени определенной энергии, необходимой для их отклонения, электроны в результате их низкой массы должны перемещаться с релятивистской скоростью. Электрон при этом проходит через облако орбитальных электронов, испытывая при этом силы кулоновского взаимодействия с ядрами. При облучении электронами процедура передачи энергии наиболее трудна, нежели в случае тяжелых частиц. С тем чтобы сформировать радиационный дефект (организовать отклонение), электроны должны иметь релятивистские скорости, что при расчетах приводит к существенному усложнению всех формул.

Вследствие высокой приникающей способности гамма-квантов и незначительного превышения энергии комптоновских электронов над пороговыми энергиями образования смещений атомов в материалах облучение гамма-квантами  $C_0^{60}$  приводит к весьма однородному распределению по всему объему кристаллов точечных радиационно-структурных дефектов. По сравнению с облучением быстрыми электронами, при гамма-облучении в значительной степени ниже полное поперечное сечение создания отклонений. При гамма-облучении достигается равномерность распределения радиационно-структурных дефектов в объеме кристаллов, и отсутствует
остаточная активация.

Наилучшей проникающей радиацией для воздействия на характеристики халькогенидов металлов является облучение быстрыми электронами, с учетом значений пробега и равномерности распределения радиационноструктурных модификаций в кристаллах и при отсутствии остаточной радиоактивности.

Теплопроводность и электропроводность реальных кристаллов связаны с наличием атомных точечных дефектов. Вследствие этого изменение числа дефектов под воздействием проникающей радиации приводит к изменению главных электрофизических характеристик материалов. Структура энергетических зон, строение решетки, энергия бомбардирующих частиц, а также их природа, оказывают влияние на значимые свойства облучаемых кристаллов и, соответственно, на типы радиационных нарушений.

Образование больших уровней определяет повышение скорости объемной рекомбинации и соответственно снижение времени существования неравновесных носителей заряда. Для разных видов проникающей радиации присутствует отношение между модификацией частоты рекомбинации – величины, обратной времени жизни частиц-носителей, и интегральным потоком облучения.

Часть энергии частица способна непосредственно отдать атому, смещая его из нормального узла решетки. Вследствие этого формируются пары вакансия – междоузлие (дефект по Френкелю). Подобные дефекты, как правило, ликвидируются после термообработки (отжига), для которой зачастую необходимы высокие температуры.

При передаче энергия по величине большая, чем энергия порога смещения атомов проявляется как дефект по Френкелю. Пороговой именуется минимальная энергия, которую необходимо передать колеблющемуся около положения равновесия атому, для того чтобы он оказался в междоузлии. Значение пороговой энергии зависит от множества факторов, например, таких, как взаимная ориентация направления движения кристаллографических осей и бомбардирующих частиц, температура образца во время облучения и т.д. Если энергия, сообщенная атому, превосходит пороговую, то атом может самостоятельно формировать новые дефекты, передвигаясь по кристаллу и сталкиваясь с прочими атомами.

Действие протонного излучения отличается от действия электронного благодаря различию в массах бомбардирующих частиц (следовательно, и различию в передаваемой атомам решетки энергии). Протоны образовывают пары вакансия-междоузлие с примыкающими к ним целыми областями нарушенной структуры. Следует отметить, что потоки заряженных частиц формируют сравнительно мало дефектов, так как в основном они испытывают кулоновское рассеяние на ядрах атомов (неупругое столкновение), а данный механизм рассеяния отличается очень слабой передачей энергии от частицы к атому. Полярные дефекты, находящиеся рядом друг с другом, могут объединиться. В данном случае случится рекомбинация – взаимное устранение пары дефектов. Тем не менее, дефекты могут также уходить друг от друга, тогда связь между ними будет исчезать. Подобные дефекты могут, в частности, подойти к границе зерна поликристаллического тела. При этом если поверхностная энергия границы уменьшается, то дефект будет адсорбирован. Также вероятна адсорбция дефектов дислокациями. Дислокации постоянно находятся в кристаллах и наиболее многочисленны в холоднодеформированных материалах. Дефект, приблизившийся к осевой линии дислокации на 2–3 межатомных расстояния, способен адсорбироваться ею, что приводит к закреплению дислокации.

Переход системы в квазиравновесное состояние соответствует температуре отжига. Снижение концентрации изолированных вакансий, участвующих в комплекс образовании, вызвано рекомбинацией междоузельных атомов и вакансий из-за кулоновского взаимодействия между ними, и приводит к наблюдаемому уменьшению концентрации центров.

Квазиравновесное состояние, которое обладает минимальным уровнем свободной энергии, формируется из электронно-дырочного газа и системы первичных подвижных дефектов. Минимальный уровень свободной энергии в широкозонных материалах может быть достигнут благодаря сокращению энергии системы в случае захвата носителей заряда на уровне, образующихся в процессе облучения дефектов. Чтобы добиться квазиравновесного состояния в материале р-типа требуется наличие дефектов с близкими к зоне проводимости донорными уровнями. Инверсия типа проводимости в широкозонных материалах халькогенидов меди не наступает по причине перехода свободных носителей заряда на уровни дефектов, что определено скоростью накопления дефектов данного типа по мере приближения к собственной падает, поскольку снижается выигрыш энергии. Подбором наилучшего диапазона рабочих температур для определенного материала можно добиться роста эффективности.

Концентрация частиц-носителей заряда остается неизменной, когда примесные уровни всецело ионизированы при изменении температуры в границах примесной проводимости. Таким образом, при концентрации носителей заряда, которая равна оптимальной концентрации носителей заряда, достигаются условия наилучшей эффективности материала. Поэтому с достаточно хорошей точностью величину теплопроводность можно рассматривать как теплопроводность решетки. Таким образом, из анализа следует, что основной характеристикой, которая формирует свойства термоэлектрического материала, является величина добротности.

Облучение высокоэнергетичными электронами дает возможность усовершенствовать свойства соединений халькогенидов меди, и оптимизировать их термоэлектрические характеристики.

Для модификации свойств материалов применяют также ионное ле-

гирование. В этом случае, когда ускоренный ион входит в твердое тело, он взаимодействует с его электронами и может передавать им энергию, а также атомам посредством ион-атомных сил, обязанных своим происхождением потенциалу экранированного кулоновского взаимодействия между ядрами иона и атомов мишени. Эти два типа процессов дают независимые вклады в суммарные удельные энергетические потери на длине свободного пробега через твердое тело.

Столкновения второго рода могут приводить к большим дискретным потерям энергии и к существенным изменениям направления движения. Относительный вклад механизмов энергетических потерь зависит от двух переменных: атомного номера частицы z1 и энергии Е. Так, в случаях, когда величина z1 имеет высокие значения, а энергия – низкие, преобладает ядерное торможение. И, наоборот, при низких атомных номерах частиц и высокой энергии преобладает электронное торможение.

Процесс облучения выполняется коллимированным пучком ионов в направлении, перпендикулярном к поверхности мишени. Поэтому в каждом слое, расположенном параллельно мишени, число частиц определяется проекцией пробегов на данное направление или же рассчитывается распределением ионов вдоль исходного пути частиц. К значимому свойству распределения ионов по глубине относится страгглинг, то есть среднеквадратическое отклонение проецированных пробегов. Другим важным свойством является средний проецированный пробег ионов. Таким образом, информация об явлениях, сопровождающих процесс ионного облучения пленок, имеет важное значение для решения ряда задач. К таким задачам относятся разработка и использование приборных структур, а также приборов на их основе. Также к таким задачам можно отнести направленную модификацию характеристик исследуемых пленок. Ионно-лучевая технология применяется для халькогенидов металлов первой группы и предоставляет возможность изготовления на основе них различных приборов и элементов приборостроения.

Средний пробег находится в зависимости от энергии бомбардирующей частицы, а на рассеяние оказывает значительное влияние отношение масс атомов мишени и налетающего иона. Построение функции распределения осуществляется с помощью их интегральных характеристик (моментов). Метод моментов является оптимальным с точки зрения построения функций распределения для решения задач установления профиля внедренной примеси и проникновения заряженных частиц в веществе.

Экстремум профиля примеси стремится к поверхности с увеличением атомного веса и порядкового номера введенного в процессе облучения иона. Для получения однородно легированной поверхности образцов применяли электрическое сканирование ионного луча по двум перпендикулярным направлениям: по вертикали и по горизонтали. Для облучения образцов использовали ионы азота, кислорода и фосфора с величиной энергии равной 100 кэВ. В процессе облучения проводят контроль температуры термопарой. При воздействии ионных пучков на образец его температура не превышала комнатную.

Для анализа образца воспользовались методами вторично-ионной масс-спектроскопии (ВИМС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Указанными методами проводилось снятие профилей концентрации, имеющих высокую значимость в технологии изготовления приборных структур.

В ходе исследования распределения примесей по глубине выполнялась бомбардировка быстрыми ионами с одновременной регистрацией вторичных ионов и эмитируемых оже-электронов. Полученные методами ВИМС и ЭОС профили распределения по глубине у азота, кислорода и фосфора сопоставимы с теоретическими данными распределения. Внедренные первичные ионы имеют Гауссово распределение в соответствии с теорией.

Таким образом, исходя из информации, полученной с помощью экспериментов и теоретического анализа, можно отнести к значимым характеристикам, определяющим для пленок материалов халькогенидов металлов первой группы относительные пробеги частиц, относятся атомный номер z атомов мишени и бомбардирующих частиц, а также их масса A. Профиль концентрации зависит от величины z и A для первичных ионов. При помощи метода эллипсометрии на ионно-имплантированных образцах соединений халькогенидов металлов первой группы исследовали изменение оптических констант: коэффициента экстинкции (k) и показателя преломления (n).

Степень изменения оптических свойств зависит от материала, величиины энергии частиц и их заряда. Поэтому для разных материалов и видов заряженных частиц используют разные модели. Фактически энергия, отдаваемая частицами при столкновении, и количество отклонений имеет случайный характер, то есть является величиной непостоянной. Получается, что оставшиеся ионы распределяются внутри материала по определенному объему. Функция распределения и ее характеристики отображают пробеги ионов, распределение которых связано с модификациями оптических констант. В связи с этим, важно прогнозировать распределение пробегов для ионов с заданной энергией в облученном материале. В соответствии с формулой Лорентц-Лоренца величина преломления материала непосредственно связанна с плотностью составляющих его ионов и электронной поляризацией.

Электронная поляризуемость для большинства ионов не влияет на изменение показателя преломления, который подвержен увеличению при повышении плотности атомов при формировании химических соединений, которые, в свою очередь, обусловлены имплантацией ионов. В процессе отжига происходит снижение показателя преломления, так как он имеет зависимость от локального изменения плотности вещества. Приведенная информация подтверждается изменениями параметров глубинного распределения и ее функцией. Например, при увеличении массы иона снижается

расстояние пробега иона, что говорит о потери энергии, которая расходуется при упругом столкновении, что, в итоге, сводится к росту концентрации радиационных дефектов (за счет меньшей толщины поврежденного слоя; за счет роста числа дефектов, приходящихся на один ион). Таким образом, максимум концентрационных профилей ионно-имплантированной примеси с увеличением порядкового номера и атомного веса внедренного иона при облучении смещается к поверхности, изменения оптических констант обусловлены изменением дефектности исследуемых материалов.

### Литература

1. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Формирование структур пленочных преобразователей с заданными параметрами // Нанои микросистемная техника. 2017. Т. 19. № 1. С. 40-44.

2. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Влияние ионизирующих излучений на электрофизические свойства халькогенидов элементов первой группы // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19. № 4. С. 215-218.

3. Мустафаева Д.Г. Принципы получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок с заданными свойствами на их основе // Прикладная физика. 2015. № 6. С. 36-41.

4. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Модификация свойств материалов при создании преобразователей с заданными характеристиками // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2014. № 2 (180). С. 45-47.

## PHYSICAL MODIFICATION OF MATERIALS FOR CREATION OF DEVICE STRUCTURES WITH SPECIFIED PHYSICAL PROPERTIES *Mustafaeva D.G.*

### North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Abstract. An analysis of various methods and methods for modifying materials with energy carriers when creating device structures based on semiconductor materials with specified physical properties was carried out.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЫ ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ НА *Т-Р* МАГНИТНОЙ ДИАГРАММЕ MnAs <u>Арсланов Т.Р.</u><sup>\*1</sup>, Сидоров В.А.<sup>2</sup>, Риль А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, <sup>2</sup>Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва <sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Москва \*arslanovt@gmail.com

В работе представлено экспериментальное исследование магнитной восприимчивости  $\chi(T,P)$  в диапазоне температур 80-300 К и давлений до 5 ГПа с целью определения нижней границы орторомбической ферромагнитной фазы (ФМ-1) высокого давления MnAs. На основе данных измерений  $\chi(T,P)$  было установлено, что граница фаз ФМ-1 и ФМ-2 демонстрирует рост температуры нижнего ферромагнитного перехода существенно выше 80 К с повышением давления. Построена фазовая T-P диаграмма, на которой уточнена область распространения фазы ФМ-1.

#### Введение

MnAs занимает особое место среди соединений пниктитов марганца в связи с большими перспективами в технологиях магнитокалорического (МКЭ) охлаждения [1] и спиновой электроники [2]. Фундаментальный интерес к магнетизму MnAs является предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований с начала прошлого века и, главным образом, обуславливается особенностью его магнитных превращений в тесной связке с изменением кристаллической структуры. В условиях атмосферного давления и с нагревом при температуре  $T_C = 317$  К происходит резкий фазовый переход первого рода из ферромагнитной (ФМ) гексагональной α-MnAs (NiAs типа) в низкосимметричную орторомбическую β-MnAs фазу (MnP типа). При дальнейшем повышении температуры гексагональная структура восстанавливается (у-MnAs фаза) путем непрерывного фазового перехода второго рода при  $T_t = 398$  К. Исследования магнитных свойств при воздействии высоких давлений сыграли важную роль в понимании магнетизма MnAs, которые выявили не только рекордное повышение величины МКЭ ( $\Delta S=267 \ \text{Дж/кг K}$ ) [3], но и позволил сконструировать богатую Т-Р фазовую диаграмму [4,5]. В частности, было показано, что фазовое превращение между фазами  $\alpha$ -MnAs и  $\beta$ -MnAs может быть вызвано сравнительно малым давлением ~ 0.1 ГПа, а орторомбическая  $\beta$ -MnAs является парамагнитной в широким интервале температур.

*T-P* магнитная фазовая диаграмма арсенида марганца представлена до давлений 1.1 ГПа в работе [4] и до 3.2 ГПа в работе [5]. На данных фазовых диаграммах, отмечается разнообразие магнитных упорядочений, та-

ких как, спиральные фазы, АФМ и ФМ высокого давления, находящихся преимущественно в структуре *B*31 (β-MnAs). Фазовые превращения между различными типами упорядочений изучались методами нейтронной дифракции в достаточно узком диапазоне давлений (до 0.9 ГПа) [6]. С другой стороны, эксперименты по деполяризации нейтронов, выполненные до 8 ГПа в области комнатной температуры, выявили интересную особенность [7]. Показано, что деполяризация нейтронов, обусловленная ферромагнетизмом, сначала полностью исчезает в диапазоне давлений 0.3–1.5 ГПа, а затем появляется вновь и возрастает с повышением давления. Получение результаты указывают на существование ФМ фазы высокого давления (ФМ-1), магнитный момент которой отличен от исходной α-MnAs. Исследования нейтронной дифракции при давлении 3.8 ГПа и температурном диапазоне 15-300 К [8] подтвердили наличие орторомбической ФМ фазы при Т=295 К, а с понижением температуры до 110 К сообщалось о появлении дополнительных рефлексов магнитной структуры с  $d_{hkl} = 4.99$  и 2.35 Å. Ранее из по результатам магнитных измерений [5] было предложено существование двух типов ФМ фаз высокого давления (ФМ-1 и ФМ-2), граница между которыми ниже 110 К на магнитной фазовой Т-Р диаграмме определена условно.

В настоящей работе представлены измерения магнитной восприимчивости  $\chi(T,P)$  в диапазоне температур 80-300 К и давлений до 5 ГПа, направленные на уточнения нижней границы орторомбической ферромагнитной фазы (ФМ-1) высокого давления MnAs.

#### Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические образцы MnAs были получены вакуумноампульным методом из высокочистых составляющих элементов (As и Mn. Измерения магнитных свойств при высоком давлении были выполнены в миниатюрной камере «Тороид» в пределе гидростатического давления до 5 ГПа [9]. В качестве среды предающей давление использовалась смесь глицерин-вода 3:2. Для реализации измерений магнитной восприимчивости под давлением, в ячейке высокого давления использовалась индукционно связанная катушка, на первичную обмотку которой подавался ток 5 мA и частота 777 Гц (вставка к рис. 1а).



Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости MnAs при различных давлениях. На вставке приведено изображение гаскеты с тефлоновой капсулой в которой находится катушка для измерения магнитной восприимчивости

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости  $\chi(T,P)$  измеренные в режиме нагрева от 77 К. Поведение магнитной восприимчивости при давлениях P>0.42 ГПа демонстрирует появление магнитных превращений (в виде резких изменений либо максимумов  $\chi$ ), одновременно связанных как с переходом в ФМ-1 состояние, так с переходом между фазами ФМ-1 и ФМ-2. При P=0.42 ГПа, каких-либо изменений  $\chi$  не наблюдалось, что указывает о парамагнитном состоянии MnAs в орторомбической структуре, в соответствии с результатами работы [4]. Однако, слабая динамика изменения  $\chi$ начинает возникать при P=0.74 ГПа, на которой, помимо начальных точек перехода в ФМ-1 и ФМ-2 фазы, выявляется максимум при T=240 К, связанный с АФМ фазой MnAs [4]. В целом, с повышением давления до 4.95 ГПа, температура перехода между фазами ФМ-1 и ФМ-2 смещается в сторону высоких значений, заметно превышающих 80 К.

Полученные точки магнитных фазовых переходов из зависимости  $\chi(T,P)$  были нанесены на *T-P* фазовая диаграмму и представлены на рис. 2. Для сравнения на данной фазовой диаграмме также приводятся результаты предыдущих работ [4,5]. Таким образом, нами была определена фазовая линия между, как между ФМ-1 и ФМ-2 фазами, так и верхняя граница фазы ФМ-1. На представленной *T-P* фазовой диаграмме нижняя граница ФМ-1 развивается со средним темпом  $dT_{C2}/dP = +18.7$  К/ГПа.



Рис. 2. *Т-Р* фазовая диаграмма MnAs, построенная по данным магнитных измерений и данным литературы

#### Заключение

В заключении нами было выполнено низкотемпературное измерение магнитной восприимчивости в интервале температур 80-300 К и давлений до 5 ГПа поликристаллического MnAs. По результатам этих измерений впервые определена граница между фазами ФМ-1 и ФМ-2, которая сопровождается ростом температуры перехода заметно выше 80 К с повышением давления до 5 ГПа. Выявлена тенденция к замедлению роста температур обоих ферромагнитных переходов с ростом давления, что вероятно может привести к смене знака барического коэффициента  $dT_C/dP$  при более высоких давлениях.

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

#### Литература

- 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. S. Gama et al. PRL 93, 237202 (2004).
- 4. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, and J.B. Goodenough, Phys. Rev. 177, 942 (1969).

- 5. I.F. Gribanov, É.A. Zavadskiœ, and A.P. Sivachenko, Fiz. Nizk. Temp. 5, 1219 (1979)
- 6. N.N. Sirota, et al. J. Phys. 32 (2-3), 1 (1971).
- 7. K.M. Podurets, et al, Physica B 297, 258 (2001).
- 8. V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, K.M. Podurets, B.N. Savenko, and V.A. Somenkov, Crystallography Reports **48**, 54-57 (2003).
- 9. A.E. Petrova, V.A. Sidorov, S.M. Stishov, Physica B **359–361**, 1463–1465 (2005).

# DETERMINATION OF THE ORTHORHOMBIC FERROMAGNETIC PHASE LOWER BOUNDARY ON THE *T-P* MAGNETIC DIAGRAM OF MnAs <u>*T.R. Arslanov<sup>1</sup>*</u>, V.A. Sidorov<sup>2</sup>, A.I. Ril<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics, DFRC RAS, 367003 Makhachkala <sup>2</sup>Institute for High Pressure Physics, RAS, 108840, Troitsk, Moscow <sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 119991 Moscow

We present an experimental study of the magnetic susceptibility  $\chi(T,P)$  of MnAs in the temperature range of 80-300 K and pressures up to 5 GPa in order to determine the lower limit of the high-pressure orthorhombic ferromagnetic phase (FM-1). Based on the data  $\chi(T,P)$ , it has been found that the boundary between the FM-1 and FM-2 phases demonstrates an increase in the temperature of the lower ferromagnetic transition, significantly above 80 K with increasing pressure. A corresponding T-P phase diagram is constructed, where the region of distribution of the FM-1 phase has been shown.

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

# МЕХАНИЗМЫ ПАМЯТИ И ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ, ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ *Троян Е.<sup>1</sup>, Смирнов А.<sup>1</sup>, Степанов А.<sup>1</sup>,* Жовнерик Н.<sup>1</sup>, Хиао Вей Сун<sup>2</sup>, Женгбиао Лиу<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск <sup>2</sup>Южный университет науки и технологии, Шеньчжень

В предлагаемой статье анализируется возможность создания тонкопленочных элементов памяти и порогового переключения на основе одного халькогена – теллура.

*Ключевые слова:* тонкие пленки, халькогенидные соединения, эффекты переключения и памяти.

#### Введение

Халькогенидные стекла переключаются из состояния с высоким сопротивлением (ВЫКЛЮЧЕНО, «OFF-state») в состояние с низким сопротивлением (ВКЛЮЧЕНО, «ON-state») при пороговом напряжении U<sub>пор</sub> в сильных электрических полях. При этом возможно переключение двух типов: (а) пороговое переключение, когда структура возвращается в выключенное состояние сразу же после снятия приложенного напряжения и (б) переключение с памятью, когда включенное состояние сохраняется даже после снятия приложенного напряжения. Это свойство обычно называется энергонезависимой памятью с фазовым переходом (РСМ). Материалы, используемые в РСМ, как правило представляют собой стекла на основе теллура, к наиболее перспективным из которых можно отнести соединения типа Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, и, в частности, лежащие на линии квазибинарного разреза GeTe - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. К ним относятся, например, GeTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSbTe<sub>7</sub> и вышеупомянутый Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Однако несовершенство и высокая стоимость технологии PCM системы Ge-Sb-Te затрудняет переход от создания экспериментальных прототипов к широкомасштабному производству. Это является актуальной задачей, решение которой имеет важное научное и практическое значение.

#### 1. Экспериментальные результаты

Одним из возможных путей решения указанной проблемы может быть введение модифицирующего элемента, изоморфного с одним из основных компонентов халькогенидного полупроводника, что должно обеспечить примесное замещение и изменение электрофизических свойств исследуемых РСМ материалов. С этой точки зрения перспективной модифицирующей примесью является алюминий Al, изоморфный со Sb [1, 2]. В связи с этим, мы провели иследования возможности управления электрофизическими свойствами РСМ материалов путем введения различной концентрации модифицирующей примеси Al в пленки Te [3].

Первоначально была изготовлена многослойная тонкопленочная структураха: Al-Te(1)-TeO<sub>2</sub>-Te(2)-Me (где, Me: Ni, Cr, Mo). Окисел теллура получали напуском воздуха в вакуумную камеру после осаждения первого слоя теллура Te(1).

Сразу же после изготовления ВАХ такой структуры была линейна и удельным достаточно высокоомна (c сопротивлением ρ=80,0...120,0 Ом·см). Через 1,5-2 часа ВАХ превращалась в диодную (прямая ветвь – минус на нижнем электроде). Еще приблизительно через час структура при напряжении Uth=3,5-4,0 В переходила в низкоомное состояние с участком отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). Известно [3], что материал нижнего электрода (Al), диффундируя в пленки Те может модифицировать его электрофизические свойства. Изготовленный тонкопленочный элемент имел следующие характеристики порогового переключения: напряжение переключения из высокоомного («OFF-state») В низкоомное состояние («ON-state») составляло U<sub>пор</sub>=3,5...4,0 В, удерживающее напряжение U<sub>hold</sub>=1,1...1,2 В, отношение сопротивлений элементов в низкоомном R<sub>ON</sub> и высокоомном R<sub>OFF</sub> состояниях  $R_{OFF}/R_{ON}=10^3...10^4$ .

# 2. Феноменологическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках

Для объяснения полученных результатов нами была предложена феноменологическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках [3], которая позволила выявить оптимальные условия формирования элементов с прогнозируемыми электрическими параметрами. Эта модель базируется на предположении, что в момент переключения в открытое состояние («ON-state») в активной области тонкопленочных элементов формируется узкая кристаллическая зона из высокопроводящих метастабильных дихалькогенидных кластеров AlTe<sub>2</sub> с метавалентными связями, направленными вдоль линий электрического поля, в которых сохраняется остаточная внутренняя поляризация P<sub>in</sub>:

$$P_{in.}=-kU_{hold.}$$

где, k — коэффициент пропорциональности, связанный с диэлектрической проницаемостью активного материала,  $U_{hold.}$  — напряжение удержания элемента в низкоомном состоянии. Если эти предположения верны, то полученные метастабильные дихалькогенидные кластеры  $AITe_2$  могут быть «удержаны» и зафиксированы, как структурные образования при комнат-

ной температуре не только внешним, но и внутренним полем той же или большей величины и с противоположно направленным вектором. Это так называемый эффект фиксированной «индуцированной поляризации». В связи с этим мы пришли к выводу, что необходимо создавать дополнительные слои активного материала, окружающие данные метастабильные дихалькластеры, В которых возможен эффект стабильнокогенидные фиксированной («индуцированной») поляризации с P<sub>ind</sub> ≥P<sub>in</sub>. Только в этом случае будет наблюдаться эффект памяти. И, наоборот, когда в слоях активного материала стабильно-фиксированная поляризация отсутствует или мала, то при уменьшении внешнего напряжения (U ≤ U<sub>hold</sub>) будет наблюдаться эффект переключения. Известно [4], что такими свойствами обладают сегнетоэлектрические пленки SnTe и GeTe. В связи с этим мы изготовили и исследовали структуру Al-Te-SnTe-TeO2-SnTe-Me, в которой Me это Ni, Cr, или Mo). В результате мы получили стабильно работающий тонкопленочный элемент памяти с рекордными низкими временами переключения t<sub>sw</sub> ≤ 1мкс). Кроме того, для проверки предлагаемой модели были проведена ЯМР – спектроскопия специально подготовленных для этого образцов элементов памяти, находящихся в «OFF- state» и «ON-state» состояниях. Мы получили <sup>27</sup>Al ЯМР-спектры с частотой вращения 14 кГц под магическим углом (MAS), записанные с помощью широкоугольных спектрометров Brucer AVANCE III мощностью 16,4 Т, используя зондовую головку НХҮ диаметром 3,2 мм. Данные спектры приведены на рис.

Из рисунка видно, что атомы Al претерпевают обратимые тетраэдрическо-октаэдрические перегруппировки во время фазового перехода (переключения из «OFF- state» в «ON-state» состояние). Известно, что октаэдрическая координация атомов переходных металлов является характерной чертой полиморфных структурных образований, наблюдающихся в дихалькогенидах MoTe<sub>2</sub>, WTe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>, VTe<sub>2</sub> и др. [5]. Мы полагаем также, что наблюдаемые спектры подтверждают существование в «ON-state» таких дихалькогенидных кластеров, как AlTe<sub>2</sub>. Эти метастабильные кластеры образуются в кристаллической фазе (шнуре проводимости) элементов памяти под воздействием сильного внешнего электрического поля и фиксируются как структурные образования при комнатной температуре индуцированным внутренним полем пленки SnTe той же или большей величины, но с противоположно направленным вектором.



Рис. <sup>27</sup>Al MAS NMR спектры образцов элементов памяти, находящихся в «OFF- state» (а) и «ON-state» состояниях (b)

# Литература

- 1. Electrical switching in Sb doped AlTe glasses, Pumlianmunga ,K. Ramesh, Journal of Physical and Chemistry of Solids, 2017.
- 2. Electrical Switching and Other Properties of Chalcogenide Glasses, S. Asokan, Journal of the Indian Institute of Science v. 91:2, 2011.
- 3. Колосницын Б.С., Троян Е.Ф. Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных неупорядоченных халькогенидных полупроводниках, Доклады БГУИР, №2 (104), 2017, стр.25–30.
- 4. Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. Микроскопическая теория динамики решетки. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах. Усп. Физ. Наук, т. 154, в.1, 1998, стр. 3–48.
- 5. Emerging two-dimensional tellurides, Saif Siddique et al., 2021, Elsevier Ltd.

# MEMORY AND SWITCHING MECHANISMS, CRYSTAL PHASE FORMATION IN NEW GENERATION OF CHALCOGENIDE SEMICONDUCTORS Troyan Eugeniy<sup>1,2</sup>, Smirnov Aliaksandr<sup>1</sup>, Stsiapanau Andrey<sup>1</sup>, Zhauneryk Mikita<sup>1</sup>, Sun Xiao Wei<sup>3</sup>, Liu Zhengbiao<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk <sup>2</sup>New Europe Innovative Technologies, Inc., Minsk <sup>3</sup>Southern University of Science and Technology, Shenzhen

The possibility of creation of thin film memory elements and threshold switching elements on the base of one chalcogenide – tellurium is analyzed in the proposed article.

Keywords: thin films, chalcogenide alloys, switching and memory effects.

# К ПРОБЛЕМЕ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Анофриев В.А., Антонов А.С., Семенова Е.М., Кузьмин Н.Б., Сдобняков Н.Ю.

# Тверской государственный университет, Тверь nsdobnyakov@mail.ru

Обсуждается использование аппарата фрактальной геометрии для анализа поверхности тонких пленок. Результаты для пленок железа получены с использованием ACM и CTM. Анализируются программные алгоритмы для первичной обработки изображений и накопления статистики, а также проблема выбора ПО для эффективной интерпретации данных.

В области физики твердого тела и материаловедения, исследование поверхностей и материалов связано с разработкой методик определения характеристик поверхности [1] и их физических свойств. Аппарат фрактальной геометрии может быть успешно использовано для такого рода исследований [1-3]. Отметим, что разработка технологий нанесение тонких пленок требует решения ряда задач от тщательного выбора материалов, методов осаждения до последующей обработки [4-8] с целью минимизации деградации поверхности при различных физико-химических процессах (коррозия, окисление, разрушение рельефа). Для исследования поверхностей на атомном уровне широко применяются методы атомно-силовой микроскопии (ACM) и сканирующей туннельной микроскопии (CTM).

Первичная обработка изображений, полученных с помощью этих методов, представляет собой комплексную задачу, требующую коррекции дрейфа, удаления шума и компенсации неоднородностей, получаемых в ходе исследования образца (рис.). Применение различных программных алгоритмов и фильтров, таких как фильтрация Фурье, коррекция с помощью полиномов или же использование матричных фильтров позволяет достичь высокой точности в визуализации и анализе. В данном случае были применены лишь фильтры сглаживания. Кроме того, для получения статистически значимых результатов необходим накопительный анализ большого объема данных, что достигается за счет автоматизации процессов измерений и последующего анализа. Изучение поверхностей на нализировать самоподобие и масштабную инвариантность, включая расчет фрактальной размерности.

Выбор программного обеспечения для анализа данных является еще одной важной задачей. ПО должно быть подобрано в соответствии с конкретными исследовательскими задачами, будь то единичная обработка данных ACM/CTM или более комплексный анализ, включая статистиче-

ские исследования. Использование таких программ, как Gwyddion, Mountains SPIP для первичной обработки, а также разработка собственных алгоритмов для специализированного анализа, позволяет достичь значительных успехов в исследованиях. Так, с использованием Mountains SPIP предсказывает значение фрактальной размерности 2,34; Gwyddion – 2,32; ПО [9, 10] – 2,35, экспериментальные данные [11], полученные на масштабе порядка 3,5 мкм – 2,52–2,69.





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: ТвГУ, 2019. – 168 с.

2. Иванов Д.В., Антонов А.С., Кузьмин Н.Б., Сдобняков Н.Ю., Афанасьев М.С. О закономерностях формирования фрактальных структур на поверхности металлических пленок разной толщины // Известия РАН. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – № 10. – С. 1389-1396.

3. Зигерт А.Д., Кузьмин Н.Б., Сдобняков Н.Ю., Иванова А.И., Дунаева Г.Г., Семенова Е.М. Фрактальный анализ магнитооптической визуализации перемагничивания постоянного магнита в импульсном поле // Известия РАН. Серия физическая. – 2023. – Т. 87. – № 10. – С. 1385-1388.

4. Хлопов Д.В., Леесмент С.И., Карбань О.В. и др. Анализ и фильтрация изображений сканирующей зондовой микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 6. – С. 36-43.

5. Хлопов Д.В., Карбань О.В., Телегина М.В. и др. Метод выделения

границ объектов на изображениях сканирующей зондовой микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 2. – С. 71-77.

6. Волкова Л.Л. Метод подавления шума в изображениях на основании кратномасштабного анализа // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – № 6 (18). – 15 с.

7. Ткаль В.А., Воронин Н.А., Соловьев В.Г. и др. Вейвлет-обработка изображений нанокомпозитов, полученных сканирующими туннельным и электронным микроскопами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 6. – С. 37-39.

8. Липанов С.И. Математические модели, программно-аппаратные и технологические средства для контроля и классификации изображений наноструктур в туннельном микроскопе, дисс. ... канд. тех. наук. – Ижевск: ИМ УрО РАН, 2017. – 167 с.

9. Свидетельство № 2023614856 Российская Федерация. FractalSurface 2.0: программа для анализа поверхности на наноуровне / H.Ю. Сдобняков, В.А. Анофриев, А.В. Низенко, А.С. Антонов, Д.В. Иванов, Н.Б. Кузьмин; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2023613525; заявл. 28.02.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 06.03.2023.

10. Анофриев В.А., Низенко А.В., Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276.

11. Forrest S.R., Witten T.A. Jr Long-range correlations in smoke-particle aggregates // Journal of Physics A: Mathematical and General. -1979. - V.12.  $-N_{2} 5. - P. L109-L117.$ 

## ON THE PROBLEM OF IMAGE PROCESSING OF THE SURFACE OF THIN METALLIC FILMS Anofriev V.A., Antonov A.S., Semenova E.M., Kuz'min N.B., Sdobnyakov N.Yu.

Tver State University, Tver nsdobnyakov@mail.ru

The applicability of fractal geometry apparatus for analyzing the surface of thin films is discussed. The results for iron films were obtained using AFM and STM. Software algorithms for primary image processing and accumulation of sta-tistics are analyzed, as well as the problem of choosing software for effective data interpretation.

# НАНОЧАСТИЦЫ InSe, GaSe И GaS, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ЖИДКОСТИ

Салманов В.М.<sup>1</sup>, Гусейнов А.Г.<sup>1</sup>, Рагимов С.С.<sup>1</sup>, Мамедов Р.М.<sup>1</sup>, Джахангиров М.М.<sup>2</sup>, Мамедова Т.А.<sup>1</sup>, Ахмедова Ф.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Бакинский Государственный Университет, Баку <sup>2</sup>Азербайджанский Технический Университет, Баку

Методом лазерной абляции твердой мишени в жидкости синтезированы наночастицы GaS, GaSe и InSe с размерами 4–25 нм. Показано, что полученные наночастицы сохраняют кристаллическую структуру объемного материала. Определены ширины запрещенных зон исследованных наночастиц, которые оказались равными  $E_g=2,64$  эВ (GaS),  $E_g=2,64$  эВ (GaSe) и  $E_g=2,15$  эВ (InSe). Край полосы поглощения и максимум спектров люминесценции наночастиц, были сдвинуты в коротковолновую область на величины ~0,5–0,9 эВ относительно объемного материала.

Получение и исследование наноструктур на основе малоизученных и в то же время наиболее перспективных слоистых полупроводников InSe, GaSe и GaS, благодаря их большой нелинейной восприимчивости, высокой подвижности электронов и прямой оптической запрещенной зоне, открывает большие возможности применения их в нелинейной оптике, быстродействующей электронике и в солнечных элементах. Одним из наиболее распространенных методов получение полупроводниковых наночастиц является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердых мишеней, находящихся в вакууме или в окружающем газе, либо в жидкости [1]. Лазерная абляция это довольно простой, быстрый и прямой способ синтеза наночастиц. В этом методе не требуются большие времена для проведения химических реакций, а также высокие температуры и давления или многоступенчатые процессы, характерные для химического синтеза. Метод ИЛА применим практически с неограниченной комбинацией материалов мишеней и жидкостей, что позволяет осуществлять синтез наночастиц-форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени зависит от параметров лазера, используемого для абляции (длины волны излучения, длительности и частоты следования импульсов, энергии в импульсе), а также от условий окружения (вакуум, фиксированное давление газа, либо жидкость). Следует отметить, при лазерной абляции, как правило, используют полупроводниковые кристаллы, выращенные различными методами (Бриджмена, зонной плавки, Чохральского и т.д.), которые отнюдь не являются простой технологической задачей, высокая температура (~1000 °C), неконтролируемые примеси, дефекты, большая трата времени (иногда несколько суток), многочисленное техническое оборудование и т.д.). Нами наряду с указанным методом, предлагается иной способ лазерной абляции, а именно, вместо применения полупроводниковых кристаллов, использование отдельных элементов, составляющих компонентов исходного вещества с участием соответствующих растворов. Как показали проведенные нами экспериментальные исследования, структурные характеристики и оптические свойства наночастиц полученные этим способом значительно превосходят аналогичные характеристики наночастиц, полученные из объемных кристаллов. Данная работа посвящена синтезированию наночастиц InSe, GaSe и GaS методом лазерной абляции в жидкости.

Наночастицы InSe, GaSe и GaS были синтезированы путем лазерной абляции твердой мишени в жидкой среде. В качестве исходного материала были использованы слоистые кристаллы InSe, GaSe и GaS, элементы In и Ga, с особой чистотой (~99 %) и растворы SeO<sub>2</sub>. Реакция происходила по нижеследующей формуле:

$$In + SeO_2 + H_2O = InSe + H_2O + O_2$$
$$Ga + SeO_2 + H_2O = GaSe + H_2O + O_2$$

излучения импульсный B использовался качестве источника Nd:YAG-лазер со встроенными генераторами 2-й и 3-й гармоник, предназначенный для генерации излучения с длиной волны 1064, 532 и 335 нм. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс, частоты следования импульсов 10 Гц, максимальная мощность ~12 MBт/см<sup>2</sup>. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Спектры оптического поглощения и люминесценции наночастиц InSe исследовались с использованием автоматического монохроматора М833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение ~0,024 нм на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350-2000 нм. На рисунке 1 представлены различные методы синтезирования наночастиц InSe, GaSe и GaS лазерной абляции, объемные кристаллы InSe, GaSe, GaS(a), элементы In или Ga (б) и элементы In и Ga вместе (в) с соответствующими растворами. Процесс абляции проводили лазерным излучением с длиной волны  $\lambda$ =1064 нм, с энергией в импульсе 135 мДж в течение ~ 10 мин.

Сразу после облучения лазерным импульсом, формировались наночастицы исследованных материалов. Установлено, что цвет свежей суспензии коллоидных растворов зависит от плотности потока лазерного излучения. Для наночастицы GaSe, синтезированных при низкой плотности потока лазерного излучения, цвет был светло-красным, который изменился на темно-оранжевый после увеличения плотности потока лазерного излучения. Аналогичные изменения наблюдались и для других наночастиц InSe и GaS. Это могло быть результатом изменения размера наночастиц в зависимости от плотности потока абляционного лазера.



Рис. 1. Различные методы синтезирования наночастиц InSe, GaSe и GaS лазерной абляцией, с использованием объемных кристаллы InSe, GaSe, GaS (a), элементов In или Ga (b) и элементов In и Ga вместе (c) с соответствующими растворами

На рисунке 2 представлены фотографии коллоидных растворов GaSe, GaS, InSe (a) и использованных кристаллов до абляции (б).



Рис. 2. Коллоидные растворы GaSe, GaS, InSe, полученные методом лазерной абляции в жидкой среде (*a*), использованные кристаллы до абляции (*b*)

На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебая-Шерера [2] были вычислены размеры полученных наночастиц, который оказались равнымb 4–25 нм. На рисунке 3 представлены SEM (а) и AFM (б) изображения наночастиц *InSe* на стеклянной подложке. Изображения, полученные с помощью SEM, показывают, что полученные вещества состоят из сферических нанокристаллов с размерами ~ (4–25) нм, которые собираются в полидисперсивной форме. Гомогенное распределение частиц на представленном рисунке AFM не наблюдается. Анализ структуры наночастиц InSe методом спектроскопии дисперсной энергии рентгеновских лучей (EDAX) показывает, что отношение индия к селену составляет в In:Se=1:1, показывая, что состав вещества находится в стехиометрическом соотношении.



Рис. 3. SEM (*a*) и AFM (*b*) изображения наночастиц *InSe* на стеклянной подложке

Кривые поглощения наночастиц GaS, GaSe и InSe представлены на рисунке 4. Как видно из рисунка, спектры поглощения охватывают широкий диапазон длин волн от 400 до 600 нм. Учитывая, что эти материалы являются полупроводниками с прямой запрещенной зоной, из зависимости  $\alpha^2 \sim f(hv)$ , была определена ширина запрещенной зоны исследованных образцов, которая оказались равной 2,97, 2,64 и 2,15 эВ, соответственно, для наночастиц GaS, GaSe и InSe.

Эти величины оказались больше, чем шириной запрещенной зоны объемных кристаллов на величину 0,5–0,9 эВ [3]. Следует отметить, что сдвиг края полосы поглощение наночастиц в коротковолновую область спектра по сравнению с объемным кристаллом, является характерной особенностью полупроводниковых наночастиц, которое связано с квантоворазмерным эффектом.



Рис. 4. Спектры оптического поглощения (*a*) и зависимости  $\alpha^2 \sim f(hv)$  (*b*) наночастиц GaS (1), GaSe (2) и InSe (3)

Спектры фотолюминесценции наночастиц GaS, GaSe и InSe, возбуждаемые второй гармоникой Nd:YAG-лазера ( $\hbar \omega = 2,34 \Rightarrow B$ ) представлены на рисунке 5. Как видно из рисунка, максимумы в спектрах люминесценции находятся в удовлетворительном согласии со спектрами поглощения исследованных наночастиц. По нашему мнению, наблюдаемые излучения в спектрах люминесценции наночастиц GaS, GaSe и InSe обусловлены зонно-зонным переходом у края фундаментальной полосы поглощения.



Рис. 5. Спектры фотолюминесценции наночастиц GaS(1), GaSe(2) и InSe (3), возбуждаемые второй гармоникой Nd:YAG-лазера ( $\hbar \omega = 2,34_{3}B$ )

#### Литература

- 1. G.N. Makarov. Advances in Physical Sciences, 2013, v.183(7), p.673-677.
- 2. S.S. Mao. J. Nanotechnology. 2004, v.1, p. 42-85.
- 3. V. Chikan, D.F. Kelley. Nano Leters. 2002, v.2, p. 141-153.

InSe, GaSe AND GaS NANOPARTICLES SYNTHESIS BY LASER ABLATION IN LIQUID <sup>1</sup>Salmanov V.M., <sup>1</sup>Huseynov A.H., <sup>1</sup>Ragimov S.S., <sup>1</sup>Mammadov R.M., <sup>2</sup>Jahangirov M.M., <sup>1</sup>Mamedova T.A., <sup>1</sup>Ahmedova F.S.

> <sup>1</sup>Baku State University, Baku <sup>2</sup>Azerbaijan Technical University, Baku

Using laser ablation of a solid target in a liquid, GaS, GaSe and InSe nanoparticles with sizes of 4–25 nm were synthesized. It was shown that the resulting nanoparticles retain the crystalline structure of the bulk material. The band gaps of the studied nanoparticles were determined, which turned out to be equal to  $Eg=2.64 \ eV$  (GaS),  $Eg=2.64 \ eV$  (GaSe) and  $Eg=2.15 \ eV$  (InSe). The edge of the absorption band and the maximum of the luminescence spectra of nanoparticles were shifted to short wavelengths by values of ~0.5-0.9 eV relative to the bulk material.

# ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ Жуков Н.Д.

#### Общество с ограниченной ответственностью «НПП Волга», Саратов

Полупроводниковые нанокристаллы, синтезированные методом горячей инъекции в коллоидном растворе, имеют свойства квантовой проводимости и квантовых осцилляций, выраженные на ВАХ малыми и большими пиками тока. Нанокристаллы могут быть применены как электронный мемристор, однофотонные излучатель и регистратор в фотонном и квантовом компьютерах, квантовых коммуникациях.

Наночастицы, квантовые точки, нанокристаллы имеют, по меньшей мере, тридцатилетнюю историю с поэтапным развитием исследований их свойств – от простого к сложному. Наночастицы – это частицы с размерами до 100 nm, основными отличительными свойствами которых являются большие «насыпная» поверхность и химическая активность. Квантовые точки – это наночастицы с размерами до 10 nm с основными отличительными свойствами размерного экситонного ограничения, кулоновской блокады и лестницы, баллистического туннельного электронного транспорта. В основе физики квантовых точек лежат модели нульмерного объекта. Структурное совершенство наночастиц и квантовых точек ограничено свойствами шарика, а кристаллическое совершенство либо не рассматривается, либо, по умолчанию, принимается таким же, как для большого кристалла. Нанокристаллы (NC) - это наночастицы разной морфологической одно-, двух и трехмерной формы с размерным электронным квантованием хотя бы по одному из геометрических направлений. Свойства квантовой размерности неизбежно связаны с требованиями к совершенству кристаллической структуры. В последние годы к нанокристаллам проявляется повышенный научный и практический интерес [1].

Применения рассматриваемых физических объектов отличаются благодаря ограничениям их свойств: наночастицы – это, в основном, составляющие композитных материалов, называемых, благодаря чему, нанокомпозитами; квантовые точки – это, в основном, фотолюминофоры с их масштабным использованием в различных вариантах дисплеев; нанокристаллы – пока не нашли масштабных применений из-за их физической сложности, но реально ожидают использования в элементной базе наноэлектроники: супер- и фотонных компьютеры, квантовая связь, биоинформатика.

*Коллоидный синтез наночастиц* проводится, как правило, в среде высококипящих органических растворителей (метод горячей инъекции), одновременно выполняющих роль координатора (ускорителя) процесса. Правильно подобранные условия синтеза позволяют получить наночасти-

цы наиболее однородные по составу, с минимальным разбросом форм и размеров, и, соответственно, характеризующиеся максимальной однородностью структурно-физических и физико-химических свойств.

Спецификой синтеза нанокристаллов является более детальное рассмотрение условий образования совершенной кристаллической структуры. При этом используют как химические, так и физические подходы. Прямая экстраполяция феноменологических законов коллоидной химии на ультрадисперсную область, как правило, не корректна. Это связано с тем, что в ультрадисперсной области многие свойства веществ существенно зависят от размеров частиц, причём изменения в свойствах могут быть вызваны разными причинами.

Кинетическая модель нуклеации при синтезе представляется как метастабильная система локально выделенных статистически независимых нанозон, в каждой из которых может возникнуть только один зародыш критического размера. Это событие возникает в результате локальной флуктуации состава и приводит к формированию жизнеспособного зародыша в данной нанозоне. Процесс его появления рассматривается как переход броуновской частицы (молекулы или атома) в нанозону через потенциальный барьер её границы. Этот переход «лишнего» объекта создаёт в нанозоне необходимое для фазового перехода локальное пересыщение. При образовании зародышей нанокристаллов (нуклеации) в растворе и последующих изменениях их состояния действуют термодинамические механизмы, описываемые изменением энергии Гиббса. Для задачи получения совершенного коллоидного нанокристалла термодинамическое рассмотрение имеет принципиальное значение – с ростом нанокристалла его объёмная энергия увеличивается, а влияние поверхностной – уменьшается, при некотором (критическом) размере нанокристалла поверхностная энергия достигнет наименьших значений, например, энергии Ван-дер-Ваальса, после чего кристалл будет нарастать неуправляемо, с присоединением атомов и молекул-«чужаков» [2].

В нашей работе получены нанокристаллы наиболее исследуемых вариантов узкозонных полупроводников – PbS, InSb, HgSe (рис. 1).



Рис. 1 – *а*: типичный фрагментарный ТЕМ-снимок нанокристаллов NC-InSb на пленке Легмюра-Блоджетт; *b*: гистограммы распределения нанокристаллов по размерам Свойства всех вариантов наночастиц отличаются принципиальным обстоятельством – электронным размерным квантованием. Наилучшим образом это проявляется в нанокристаллах узкозонных полупроводников, для которых наблюдаются специфические характерные свойства – квантовая проводимость и квантовые токовые осцилляции. На вольтамперных характеристиках нанокристаллов эти проявления выглядят как квазипериодические небольшие по току пики и одиночные резкие большие пики тока при определённых значениях напряжения (рис. 2).



Рис. 2. *а*: BAX: 1, 2, 3 – NC-InSb; *b*: пики проводимости, цифры над кривыми – вычисленные значения размеров нанокристаллов  $a_n$  для случаев квантовых чисел q=1 (одиночные и нижние) и q=2 (верхние)

В квантоворазмерном нанокристалле проводимость рассматривается нами в модели одномерной глубокой протяжённой квантовой ямы с проявлениями в ней инжекции электрона, его транспорта и туннельной эмиссии. Движение электрона внутри нанокристалла описывается решением уравнения Шредингера и дебройлевским волновым процессом. Значения энергии электрона определяются размерным ограничением электронного волнового процесса и рассчитываются в зависимости от типа полупроводника (значений эффективной массы электрона) и размеров нанокристалла. Квантово-волновой процесс транспорта электрона в глубокой протяжённой квантовой яме сопровождается пространственно-временными осцилляциями заряда, в частности, осцилляциями Блоха. Эти осцилляции квантово-механическое явление, обусловленное пространственно-временной неустойчивостью заряда (электрона), находящегося в периодическом потенциале кристаллической решётки и, в частности, под действием электрического поля. Физическая суть явления обусловлена отражениями дебройлевской волны от кристаллографических плоскостей так, что электрон в пространстве зонной диаграммы нанокристалла совершает колебательное движение вдоль оси волнового вектора около начала координат в схеме повторяющихся зон Бриллюена.

**Применения нанокристаллов** в нашем варианте предлагается на основе создания проводящей наноячейки с квантоворазмерными частицами, которая может быть элементом одноэлектронного транзистора, мемристора, однофотонной пары. При этом физико-химическими основами создания наноячеек являются процессы и модели коллоидного синтеза нанокристаллов и их адресного размещения методом ПЛБ-монопленок, рассмотренные в данной работе, и явления квантовой проводимости с учетом влияния на нее излучений. Такая наноячейка может стать основой для формирования чипа наносхемы на одноэлектронном и однофотонном принципах. При этом рабочими в наносхеме будут следующие наноэлементы.

Элемент памяти – электронный мемристор. Мемристорный эффект заключается в изменении под действием напряжения и сохранении после его снятия сопротивления элемента. По современному состоянию технологических работ в этом направлении используются наноразмерные оксидные материалы, изменяющие свою структуру и, соответственно, сопротивление под действием напряжения. Понятно, что при таком способе быстродействие элемента не будет высоким. Полупроводниковый нанокристалл (NC) в своём исходном состоянии не проводит и становится проводящим, если инжектировать а него электрон, который, однако, под действием поля туннелирует из него через некоторое ультракороткое время его резонансного движения в NC. Если этим временем ограничить воздействие напряжением, то электрон останется в NC как в глубокой протяжённой потенциальной яме. Нанокристалл будет «заряжен» электроном, и это состояние сохранится, пока не будет приложен импульс напряжения большей, чем при записи, длительности. Такой мемристор можно назвать электронным.

Элементы оптопары – однофотонные излучатель и болометр. В квантоворазмерном нанокристалле благодаря резонансному движению в нём инжектированного электрона происходят осцилляции заряда. При этом такой квантовый осциллятор излучает по-фотонно в дальнеинфракрасном и терагерцевом спектрах. В таком же нанокристалле под действием излучения происходит электронный «разогрев», обуславливающий изменение положения резонансного пика на ВАХ. Эффект проявляется как фотонный болометр. Кроме ультравысокого (пикосекундного) быстродействия излучение такой оптопары параметрировано, и можно ожидать, что она не будет реагировать на внешние сторонние воздействия, что важно для защиты от паразитных влияний.

*Кубиты квантовых компьютеров*. В данном случае кубит – два абсолютно одинаковых нанокристалла. Эти NC, в которых энергия электрона зависит только от размера дистанции его волнового движения (размера NC), излучая дробные (запутанные) фотоны, мгновенно и абсолютно связаны ими и таким образом взаимодействуют друг с другом. При этом их фотоны не взаимодействуют с другими (не похожими) NC. В элементе наносхемы кубитов столько, сколько одинаковых пар (или другого количества – троек, четверок и т.д.) NC (они отличаются еще и материалом, что увеличит число кубитов). Ячейки с одинаковыми NC выявляются путем измерений BAX и определения точки напряжения резонансного пика. На все NC подано не резонансное смещение. При подаче на выбранные NC импульса резонансного напряжения на одинаковых с ними мгновенно возникает резонансное состояние. Таким образом можно построить логически связанные элементы с мгновенной передачей состояния. Модели электронного транспорта и выбора логических нуля и единицы представлены на рис. 3.



Рис. 3. Модели электронного транспорта и выбора логических нуля и единицы

Ограничения [3] купируются подбором полупроводника, формы и размеров, способов синтеза нанокристаллов, режимов управления: одиноэлектронная и однофотонная система – в квантоворазмерном нанокристалле может быть только один квазисвободный квантуемый электрон; электрон имеет много связанных состояний, определяемых решением уравнения Шрёдингера, из которых выбираются два (кубит), обладающих свойством суперпозиции; состояния управляются внешним электрическим полем (напряжением) и имеют начальное и конечное положение; состояния изолируются от внешней среды снятием напряжения в течение времени декогеренции»; состояния имеют свойства электронной и фотонной запутанности (новое свойство).

#### Литература

1. Federico Montanarella, Maksym V. Kovalenko. Three Millennia of Nanocrystals. *ACS Nano* **2022**, *16* (4), 5085-5102. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11159.

2. Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, С.Н. Штыков. Размерное моделирование синтеза и проводимости коллоидных квантовых точек. Физика и техника полупроводников, 2022, том 56, вып. 6, с.с. 552–557. DOI: 10.21883/FTP.2022. 06.52588.9809. 3. Нельсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. М: Мир. 2006. 824 с.

# SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION *Zhukov N.D.*

Limited Liability Company "NPP Volga", Saratov.

Semiconductor nanocrystals synthesized by hot injection in a colloidal solution have the properties of quantum conductivity and quantum oscillations, expressed on the current-voltage characteristics by small and large current peaks. Nanocrystals can be used as an electronic memristor, single-photon emitter and recorder in photonic and quantum computers, quantum communications. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА, ИНДИЯ, СУРЬМЫ И ТЕЛЛУРА Горох Г.Г.<sup>1</sup>, Федосенко В.С.<sup>1</sup>, Эм М.<sup>1</sup>, Таратын И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектронки , Минск <sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск

Сформированы наноструктурированные системы на основе соединений висмута, индия, сурьмы и теллура, представляющие собой массивы электроосажденных нанопроводов бинарных полупроводников и наноструктурированные композитные пленки, полученные ионным наслаиванием на матрицы анодного оксида алюминия. Проведены комплексные исследования морфологии и состава полученных композитных пленок методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Одним из актуальных направлений современных технологий микрои наноэлектроники является синтез композитных материалов определенного состава, обладающих определенными характеристиками. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является формирование мультикомпонентных систем химическими и электрохимическими методами в порах анодного оксида алюминия (AOA), которые сами по себе энергетически и экономически малозатратные, но и наиболее удобны для создания подобных наносистем. Научная идея состоит в создании на поверхности подложки тонкого функционального слоя с регулярно размещенными в нем наночастицами полупроводниковых соединений висмута, индия, сурьмы и теллура в качестве наноструктурированных матриц для оптоэлектронных и наноэлектронных устройств [1].

Предлагается два технологических подхода. Первый подход заключается в использовании диэлектрической регулярной нанопористой матрицы анодного оксида алюминия (AOA) для заполнения пор в ней полупроводниками из электролитов, что позволит создать нанопровода из отдельных полупроводников и их бинарных соединений [2]. Второй подход состоит в использовании матрицы AOA для нанесения на нее соединений этих полупроводников методом ионного осаждения (ИН) [3]. В основе метода лежит циклическая обработка подложек в ион-содержащих растворах солей металлов, в результате которой на поверхности подложки происходит осаждение и взаимодействие катионов и анионов с образованием труднорастворимого соединения [4]. Модифицируя поверхность AOA и создавая матрицы разной толщины с различными размерами пор, можно управляемо создавать наносистемы с заданными структурными параметрами [5]. В данной работе представлены результаты композитных пленок на основе полупроводников Bi, Sb, in и Te в матрицы AOA электрохимического осаждения и ионного наслаивания, и исследования морфологии и элементного состава сформированных структур.

Электрохимическое осаждение нанопроводов проводили в сформированных пористых матрицах из анодного оксида алюминия толщиной 35 мкм, с порами диаметром 40 нм с медным проводящим подслоем. Исследования процессов формирования нанопроводов проводили для пар соединений InSb-Bi и Sb-Te. Электрохимические условия осаждения антимонида индия, теллура и висмута представлены в таблице.

Материал	Состав	Плотность тока	Время осаждения,
	электролита	осаждения, мА/см <sup>2</sup>	минут
InSb	0,16 M SbCl <sub>3</sub>	14,8	50
	0,12 M InCl <sub>3</sub> ,		
	pH = 1.45		
Bi	$0,1 \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{ pH} = 1$	7,3	12
Те	0,02 M H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	17,9	34

Таблица – Электрохимические режимы осаждения нанопроводов

Электролит для осаждения теллура был получен путем смешивания прекурсоров калия теллурита, раствор 2 %, и серной кислоты, с последующим фильтрованием осадка сульфата калия (1).

$$K_2 TeO_3 + H_2 SO_4 \rightarrow H_2 TeO_3 + K_2 SO_4 \downarrow \tag{1}$$

Результаты исследований нанопроводов InSb-Bi и Sb-Te представлены на рисунке 1. На СЭМ изображениях видна высокая степень заполняемости нанопор (рис.1,а). Наличие плавного перекрытия концентраций Bi и InSb в области гетероперехода (рис. 1, б) обусловлено особенностью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа и диаметром сканирующего луча, равным 3 мкм, который захватывает отклик как от Bi, так и от InSb на границе данных материалов в порах.

Анализ спектров электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и маппинг распределения элементов по образцу Sb-Te показал, что несмотря на последовательное электрохимическое осаждение сурьмы и теллура, теллур обнаружился по всей длине нанопроводов (рис. 2, г, д). Наблюдается увеличение относительной концентрации теллура на верхней границе нанопроводов, незначительное снижение концентрации теллура по мере их углубления и постепенное выравнивание до определенного значения по всей протяженности нанопровода. Это явление можно объяснить подтравом стенок пористого оксида в щелочной среде электролита для осаждения теллура, дальнейшей миграцией ионов теллура под действием электрического поля в образовавшихся пустотах между стенками пор и нанопроводами сурьмы вплоть до основания пор и заполнением этих пустот теллуром.



Рис. 1 СЭМ изображение и результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа пористого темплейта со сформированными структурами InSb-Bi (а,б) и Sb-Te (в,г)



Рис. 2 Рентгеноспектральный микроанализ пористого анодного оксида алюминия с нанопроводниками сурьмы и теллура. Маппинг (а) алюминия, (б) кислорода, (в) сурьмы, (г) теллура На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические исследо-

вания последовательно осажденных соединений Bi–Te; Bi–Sn и Sn–Te, сформированные методом ионного последовательного осаждения из катионных растворов 0,05 M SnSO<sub>4</sub>; 0,1 M Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,02 M H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, в качестве и анионного раствора служила подогретая вода.



Рис. 3 СЭМ изображения поверхностей (а,б,в) и сколов (г,д,е) соединений Bi–Sn–Te (а,г); Sn–Te (б,д) и Bi–Te (в,е) в порах АОА

На рисунках За и Зг представлены электронно-микроскопические изображения поверхности и скола композитного соединения Bi–Sn–Te в матрице AOA. Поверхность композита представляет собой сплошную пленку, равномерно закрывающую поры снаружи. Внутри пор полученный осадок также равномерно заполнил весь объем пор без пустот. На рисунке Зб и Зд представлены поверхность и скол двухкомпонентного соединения Sn–Te в матрице AOA. Осадок представляет собой более рыхлую консистенцию, входы в поры остаются открытыми. На рисунке Зв и Зе представлены изображения поверхности и скола соединения Bi–Te. В данном случае поры остались практически пустыми, мелкие частицы осели лишь на стенках пор и на поверхности оксида, не закрывая входы в поры.

На рисунке 4 приведены результаты электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа сформированных композиционных систем – EDX спектры и таблицы данных. В EDX-спектре металлоксидных систем Bi–Sn–Te (рис. 4a) присутствуют все элементы исследуемой системы с преобладанием Bi и Te. Атомарное соотношение Bi, Te, Sn, Al и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 17,49% Bi: 25,37% Te: 39,71% O: 5,96%Sn и 4,48%Al. (рис. 4б). Соотношение элементов металлоксидных систем Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>O<sub>z</sub> в порах AOA приведено на рисунках 4в и 4г, соответственно. В данной системе преобладает Bi, его количество в три раза превосходит количество Te, однако, в объеме матрицы AOA их количество не велико. Атомарное соотношение Bi, Te и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 3,13% Bi: 1,08% Te: 57,30% O: и 38,49%Al. (рис. 4г).



Рис. 4 EDX спектры и таблицы данных композиционных металлоксидных систем Bi–Sn–Te (a, b); и металлоксидных систем Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ( $B, \Gamma$ ) в порах AOA

Проведенный комплекс исследований позволил разработать научные основы технологии изготовления перспективных полупроводниковых матрично-пленочных структур для сенсорных и фотоэлектрических микросистем.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ РБ на 2021-2025 г. «Материаловедение, новые материалы и технологии» (задание № 2.19 и задание № 1.14).

### Литература

- Investigations into the physical properties of SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> bilayered structures along with photocatalytic and antibacterial applications / A. Arfaouia [et al.] // Thin Solid Films. – 2018. – Vol. 648. – P. 12–20.
- 2. Obukhov I.A., Gorokh G.G., Lozovenko A.A., Smirnova E.A. Matrices of indium antimonide nanowires and their applications // Infocommunication and radioelectronic technologies. 2018. T. 1. No. 1. P. 78–94.
- Zakhlebayeva A., Lazavenka A., Gorokh G. Multicomponent Sn–Mo–Ocontaining films formed in anodic alumina matrixes by ionic layer deposition // Materials Today: Proceedings.– 2021.–V.37.– Part 4.– P. 4064-4070. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.252
- Successive Ionic Layer Deposition (SILD): Advanced Method for Deposition and Modification of Functional Nanostructured Metal Oxides Aimed for Gas Sensor Applications / V.P. Tolstoy, S.D. Han, G. Korotcenkov // Metal Oxide Nanostructures and Their Applications : Ed. A. Umar and Y.-B. Hahn. 2010. Vol. 3. P. 1–58.
- Gorokh G., Zakhlebayeva A., Lazavenka A., Sobolev N., Zhylinski V., Bogomazova N., Yarmolich M., Kalanda N. / Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices // Physica Status Solidi (b). – 2020. – Vol. 257. – No. 3. – 1900283 (8 pp.). – https://doi.org/10.1002/pssb.202070018

## FORMATION AND STUDY OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS BASED ON SEMICONDUCTOR COMPOUNDS OF BISMUTH, INDIUM, ANTIMONY AND TELLURIUM Gorokh G.<sup>1</sup>, Fiadosenka U.<sup>1</sup>, Em M.<sup>1</sup>, Taratyn I.<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk <sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Minsk

Nanostructured systems based on bismuth, indium, antimony and tellurium compounds have been formed, representing arrays of electrodeposited nanowires of binary semiconductors and nanostructured composite films obtained by ion layering on anodic aluminum oxide matrices. Comprehensive studies of the morphology and composition of the obtained composite films have been carried out using scanning electron microscopy and electron probe X-ray spectral microanalysis.

# МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ ПРИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Параметры интегральных микросхем определяются степенью совершенства поверхности, качества обработки и геометрической формы обработанных полупроводниковых пластин, так как эти несовершенства сказываются на последующих технологических процессах. Химикодинамический процесс обработки подложек позволяет получать поверхность с высокой однородностью, плазмохимическая обработка обладает высокой разрешающей способностью и точностью обработки поверхности подложки.

В производственном процессе изготовления интегральных элементов применяют различные технологические подходы позволяющие улучшить параметры готовых приборных структур [1-7]. Электрические параметры готовых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем существенно зависят от степени совершенства поверхности, качества обработки и геометрической формы обработанных полупроводниковых пластин, так как эти несовершенства механической резки, шлифования и полирования неблагоприятно сказываются на последующих технологических процессах. Оценку качества процессов механической обработки полупроводниковых пластин производят по критериям годности: размеры и форма полупроводниковых пластин, чистота обработки поверхности, глубина механически нарушенного слоя.

При этом определяют толщину пластин путем измерения ее в нескольких точках поверхности, стрелы прогиба – как разность значений толщины пластины в двух точках, расположенных в центре пластины на противоположных ее сторонах, клиновидности – как разность значений толщины пластины в двух точках, расположенных по ее краям на противоположных концах пластины, отнесенную к диаметру пластины и плоскостности пластин после каждого вида механической обработки – измерением толщины пластины в нескольких точках, расположенных по диаметру пластины.

Контроль чистоты обработки поверхности пластин включает в себя определение шероховатости – оценивают высотой микровыступов и микровпадин на поверхности пластины, наличием на поверхности сколов, рисок, впадин и выступов – контролируется визуально с помощью микроскопа.

Глубина механически нарушенного слоя является основной характеристикой качества обработки полупроводниковых пластин. Несовершенства кристаллической решетки приповерхностного слоя полупроводниковой пластины после резки, шлифования и полирования – механически нарушенный слой. Процессы шлифования и полирования приводят к уменьшению толщины нарушенного слоя.

Определение глубины механически нарушенного слоя осуществляют путем последовательного стравливания тонких слоев нарушенной области и контроля поверхности полупроводниковой пластины.

Контроль качества полупроводниковых пластин имеет немалое значение для последующих технологических операций изготовления интегральных микросхем, так как позволяет исправить отклонение от нормы параметров забракованных при контроле пластин. При некачественном проведении контроля пластины, имеющие какие-либо дефекты или несоответствие требуемым критериям годности, попадают на последующие технологические операции, что приводит к неисправимому браку и снижению процента выхода годных изделий на этапе их изготовления.

Поэтому для полной очистки подложки от загрязнений необходимо выбрать технологический процесс, который включал бы в себя ряд последовательных операций, каждая из которых позволяла бы удалять с поверхности один или несколько видов загрязнений. Требования по чистоте поверхности подложки диктуется той технологической операцией, на которую поступают эти подложки.

Отметим, что химико-динамический процесс обработки подложек позволяет получать поверхность с высокой однородностью. Ионноплазменная обработка подложек является одним из характерных процессов в полупроводниковой микроэлектронике. Способ плазмохимической обработки подложек обладает преимуществом – он свободно управляем и позволяет проводить регулировку режима на всех стадиях его проведения, имеет незначительную инерционность, обладает высокой разрешающей способностью и точностью обработки поверхности подложки.

При плазмохимической обработке можно совместить в одной камере несколько различных технологических операций: очистку поверхности, травление и осаждение новых слоев. Это позволяет снизить загрязнения подложек, исключить трудоемкие технологические операции такие, как промывка и сушка подложек.

На различных этапах технологического процесса изготовления интегральных микросхем на исходные полупроводниковые пластины осаждают различные по толщине и форме металлические слои. В полупроводниковой технологии осаждение гальванических покрытий применяют для получения омических контактов к исходной полупроводниковой подложке, создание электродных выводов, контактных площадок и токоведущих дорожек, нанесение многослойных металлических композиций.

При создании микроэлектронных приборных структур прилагают технологические принципы формирования приборных структур с воспро-

изводимыми параметрами и имеет место элементно-технологическая и конструктивная интеграции.

Формирование диэлектрических слоев на поверхности кремния назначено для пассивации поверхности пластины после создания в ней элементов микросхемы. Наличие такого слоя препятствует адсорбции атомов из окружающей среды на поверхность пластины, тем самым исключается образование электропроводящих дорожек, шунтирующих *p-n*-переходы. Для этой цели применяются оксид и нитрид кремния. Диэлектрические слои из оксида и нитрида кремния используются при операции фотолитографии в качестве маскирующих покрытий. Диэлектрические слои необходимы также для создания МДП-транзисторов микросхем.

Получить пленку оксида кремния на поверхности кремниевой пластины можно используя методы термического окисления и химического осаждения. При термическом окислении рост пленки оксида кремния происходит за счет окисления кремния кислородом (сухое окисление) или парами воды (влажное окисление). Температура процесса находится в диапазоне 800–1300°С. Чем выше температура, тем выше скорость роста пленки оксида кремния.

На скорость роста слоя оксида кремния влияют температуры и окислительная среда, а также давление газа-окислителя. Повышение давления увеличивает концентрацию молекул окислителя, растворенных в приповерхностном слое, при этом увеличивается градиент концентрации молекул в слое оксида кремния и скорость диффузии. Окисление при повышенном давлении водяного пара позволяет получать оксидные пленки толщиной 2–3 мкм, что существенно при формировании изопланарных структур, приборов с зарядовой связью.

На скорость роста слоя оксида кремния оказывает влияние кристаллографическая ориентация кремниевой пластины. Окисление на пластине с ориентацией (111) происходит быстрее, чем с ориентацией (100). Влияние ориентации особенно заметно при относительно низких температурах. Зависимость скорости окисления от кристаллографической ориентации истолковывается различным кристаллографическим направлением пластины и соответствует разному количеству связей атомов кремния.

Существенное влияние на скорость роста слоя оксида кремния оказывает концентрация легирующей примеси в исходной пластине кремния. Это влияние обусловлено явлением сегрегации примеси на границе раздела оксид-кремний.

Прогресс в технологии термического окисления был достигнут при добавлении в окислительную среду хлора и хлорсодержащих компонентов, что позволило увеличить скорость окисления, улучшить стабильность электрических характеристик и повысить пробивное напряжение оксидных слоев. Увеличение скорости окисления обусловлено образованием механических напряжений в растущем слое оксида, что способствует увеличению

скорости диффузии молекул окислителя. Улучшение качества оксидных слоев обусловлено тем, что ионы хлора способны связать ионы натрия и калия, оказывающих очень негативное влияние на характеристики оксида.

В технологии микроэлектроники применяются также методы осаждения слоев оксида кремния путем пиролиза кремнийорганических соединений (тетраэтоксилана) и окисление силана. Для многих диффузантов проницаемость слоев из силана значительно меньше, чем слоев из оксида кремния. Это позволяет делать их более тонкими, что повышает разрешающую способность фотолитографии.

Используют также комбинации слоев типа оксида кремния-нитрида кремния. Получить слои из нитрида кремния можно методом прямого нитрирования поверхности кремния азотом, аммиаком или гидразином.

Слои из оксида алюминия используют в качестве изолирующих или защитных покрытий в МДП-структурах. Оксид алюминия обладает повышенной радиационной стойкостью, имеет высокие электрические характеристики, высокую диэлектрическую проницаемость, что обеспечивает эффективное использование слоев в элементах памяти.

Слои из оксида алюминия получают методом анодного окисления предварительно нанесенного на пластину тонкого слоя алюминия, методом реактивного распыления алюминиевой мишени в кислородной плазме, распылением подложки из сапфира электронным или лазерным лучом в вакууме, пиролизом алюминийорганических соединений.

При формировании элементов интегральной электроники применяют материаловедческий и технологический подходы, что позволяет совершенствовать и развить процессы при их изготовлении. К существенным процессам относится эпитаксия.

В процессе эпитаксиального выращивания образующаяся фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку подложки с образованием переходного эпитаксиального слоя. Переходный слой способствует когерентному срастанию двух решеток по плоскостям и направлениям со сходной плотностью упаковки атомов, через него передается основная информация о кристаллической структуре подложки в эпитаксиальный слой.

Эпитаксиальные слои в структурном отношении более совершенны, чем объемные монокристаллы. Они обладают однородностью распределения легирующих примесей. Содержание неконтролируемых примесей в них значительно ниже.

Эпитаксиальные процессы в технологии электронных средств предназначены для решения различных задач. Одним из важнейших применений эпитаксии является процесс формирования скрытого слоя в полупроводниковых интегральных микросхемах. Наличие скрытого слоя позволяет повысить быстродействие биполярных транзисторов и всей микросхемы в целом. Создать сильнолегированный скрытый слой, расположенный на достаточно большой глубине кремниевой пластины, не прибегая к эпитаксиальному процессу, трудно.

Изменяя концентрацию легирующей примеси в эпитаксиальном слое, можно получать слои с отличным от подложки уровнем легирования. Это позволяет получать высокоомные слои на низкоомной подложке или создавать резкие *p*-*n*-переходы, не прибегая, например, к твердофазной диффузии.

Возможно также непрерывное изменение степени легирования эпитаксиального слоя в процессе его выращивания, что приводит к постепенному изменению уровня легирования по толщине слоя. Что применяется в производстве полупроводниковых солнечных батарей с улучшенными рабочими характеристиками.

Важная область применения операции эпитаксии связана с изготовлением структур КНД («кремний на диэлектрике»). В этом случае на монокристаллической подложке, в качестве которой используют сапфир, шпинель, оксид кремния или оксид бериллия, наращивают тонкий слой монокристаллического кремния.

С помощью фотолитографии в слое формируются изолированные друг от друга «островки» кремния, в которых с помощью ионного легирования создаются полевые транзисторы и другие элементы микросхем.

Наибольшее распространение получили структуры КНС («кремний на сапфире»). При наращивании слоев кремния на подложке из SiO<sub>2</sub> получаются, как правило, аморфные слои, но последующая их рекристаллизация посредством обработки поверхности лазерным или электронным лучом позволяет получать монокристаллический эпитаксиальный слой хорошего качества.

С помощью гетероэпитаксии можно создавать гетерогенные электронно-дырочные переходы, применяемые в оптоэлектронике. Нашли применение гетеропереходы при создании таких изделий, как светодиоды, полупроводниковые лазеры.

При молекулярно-лучевой эпитаксии поверхность полупроводниковой подложки в сверхвысоком вакууме в строго контролируемых условиях обрабатывается молекулярными пучками, в результате чего на подложке формируется эпитаксиальный слой. Важной особенностью молекулярнолучевой эпитаксии является низкая скорость роста слоя, что позволяет контролировать химический состав наращиваемого слоя и корректировать процесс по мере необходимости. Молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет формировать эпитаксиальный слой нужного химического состава и кристаллической структуры.

Поскольку в таких структурах используется изолирующая подложка, то электрическая емкость элементов невелика, что способствует снижению потребления энергии и повышению быстродействия. Полученные таким

способом микросхемы обладают малыми токами утечки, радиационной стойкостью и высокой степенью интеграции.

Легирование эпитаксиального слоя примесными атомами осуществляется из отдельных испарителей независимо от основных молекулярных пучков. Это позволяет реализовывать самые различные профили распределения примесных атомов по глубине эпитаксиального слоя.

Молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет с высокой точностью контролировать и корректировать параметры растущих эпитаксиальных слоев. Установки снабжены оборудованием для химического анализа, это, в частности, оже-спектрометры и масс-спектрометры. Особенно хорош данный метод для получения многослойных структур с разным компонентным составом, но с близкой кристаллической структурой из полупроводниковых соединений и твердых растворов на их основе. На основе таких структур можно создавать полупроводниковые приборы с уникальными свойствами.

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. Материаловедческо-технологический подход при формировании межсоединений в микроэлектронных приборных структурах // Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22. № 5. С. 271-276.

3. 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.

4. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Элементнотехнологическая и конструктивная интеграции при создании микроэлектронных приборных структур // Наноиндустрия. 2020. Т.13. №2 (95). С. 108-113.

5. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Формирование контактно-металлизационных систем с улучшенными технологическими параметрами // Наноиндустрия. 2020. Т.13. №2 (95). С. 122-125.

6. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Контактнометаллизационные системы при создании элементов 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. 154-157.

7. 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.

## MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGICAL APPROACHES TO IMPROVING THE FORMATION OF ELEMENTS OF INTEGRAL ELECTRONICS *Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.*

## North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The parameters of integrated circuits are determined by the degree of surface perfection, processing quality and geometric shape of the processed semiconductor wafers, since these imperfections affect subsequent technological processes. The chemical-dynamic process of processing substrates makes it possible to obtain a surface with high homogeneity; plasma-chemical processing has high resolution and precision in processing the surface of the substrate.

## МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Эффективность функционирования процессов определяется технологическими подходами, методами и средствами их контроля, обеспечивающие высокую воспроизводимость параметров и технологических режимов проведения операций. Применение методов и приемов микро- и нанотехнологии, обеспечивает возможность контролируемым образом создавать и модифицировать структуры, имеющие новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в функционирующие системы.

При создании приборных структур микро- и наноэлектроники применяют различные технологические подходы, методы и средства контроля процессов обеспечивающие высокую воспроизводимость параметров и технологических режимов проведения операций, что обуславливает эффективность функционирования производственных процессов [1-7].

Микро- и нанотехнологии, развитие которых во многом определяет прогресс науки и техники и, в частности, микро- и наноэлектроники, базируются на основе последних достижений физики твердого тела, квантовой электроники, физической химии и технологии полупроводниковых материалов. Для их развития необходимо установление фундаментальных законномерностей, определяющих физико-химические особенности формирования микро- и наноразмерных структур, их электронные и оптические свойства.

Нанотехнология обычно рассматривается как продолжение развития основных тенденций микротехнологий, а именно как совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Для борьбы с примесями используется герметизация процессов, уменьшение температуры обработки, применение эпитаксиального кремния и многие другие средства. Среди них все большее значение приобретает геттерирование дефектов.

Геттерирование на дислокациях и механических напряжениях, искусственно создаваемые на тыльной стороне пластины кремния. Подвижные дефекты притягиваются к дислокациям кристаллической решетки. Дефекты кристаллической структуры на обратной стороне пластины притягивают к себе и связывают точечные дефекты, становящиеся подвижными при повышенных температурах. Таким образом, в процессе обработки на лицевой стороне пластины, где располагаются приборы, в меньшей степени образуются дефекты структуры.

Поскольку некоторые точечные дефекты могут становиться зародышами новых дефектов, геттерирование на дефектах обратной стороны пластины проводится перед первым окислением.

Нарушение кристаллической структуры обратной стороны пластины достигается при помощи пескоструйной обработки или шлифовки. Для создания дефектов обратной стороны используют ионную имплантацию.

Образование дефектов при помощи лазера свободно контролируется и не вносит загрязнений. При определенной плотности потока излучения создаваемые лазером дефекты оказываются более устойчивыми при дальнейшей обработке, чем дефекты структуры пластины, полученные другими способами. Они удерживали примеси даже после тепловых циклов технологического процесса. Для введения геттерирующих дефектов в кристалл кремния используют лазеры: Nd с непрерывной накачкой, генерирующий импульсы при модуляции добротности с высокой частотой повторения. Он обеспечивает локальный характер дефектов и необходимую скорость обработки поверхности.

Импульсы лазера с энергией 0,6 мДж и длительностью 100 нс, фокусируются до размера пятна 60 мкм, в результате образуется дорожка шириной 70 мкм и глубиной 3 мкм. Расстояние между дорожками составляет 0,5 мм, поэтому при частоте повторения 10 кГц лазер обрабатывает пластину диаметром 100 мм менее чем за 30 с.

На периферии лазерного пятна наблюдается высокая концентрация скользящих дислокаций. Они аналогичны дислокациям, возникающим при обычных способах нарушения кристаллической структуры обратной стороны пластины. Под поверхностью лазерного пятна образуются микротрещины и связанные с ними ряды закрепленных дислокаций. При тепловой обработке микротрещина отжигается, но закрепленные дислокации оказываются стабильными. Мерой концентрации дефектов в кремнии является время жизни неосновных носителей.

Пленочные технологии обнаруживаются стержневыми во всех процессах изготовления электронных устройств и их элементов, которые применяются для получения пленок металлов, полупроводников и диэлектриков, а также для формирования пленочных приборных структур.

Технологичным способом образования оксидов кремния без участия материалов подложки является пиролитическое разложение различных кремний органических соединений. Что дает возможность осаждать оксидные пленки кремния на подложку из произвольного материала, позволяет свести к минимуму перераспределение примесей, которое имело место в исходной подложке, т.е. сохранить геометрические размеры и электрические параметры активных и пассивных областей подложки, низкая температура процесса. В планарной технологии изготовления интегральных микросхем применяется метод термического окисления кремния, при котором защитные диэлектрические пленки SiO<sub>2</sub> получают при нагревании исходных кремниевых подложек в окислительной среде. Этот метод позволяет получать высококачественные маскирующие пленки, равномерные по толщине и структуре и обладающие высокими защитными и диэлектрическими свойствами.

Для получения защитных диэлектрических пленок на кремнии используют термическое окисление в парах воды высокой чистоты.

Влияние на скорость роста оксидной пленки оказывают ориентация подложки, тип электропроводности и концентрация примеси исходной подложки. Высокая концентрация примеси в подложке влияет на скорость реакции окисления на границе раздела кремний-оксид, либо на коэффициенты диффузии окислителей.

Полученные пленки SiO<sub>2</sub> равномерны по толщине по всей поверхности пластины, обладают достаточной сплошностью, стабильностью химического состава и хорошей маскирующей способностью при проведении процессов диффузии.

Для нанесения защитных пленок оксида кремния используют испарении монооксида кремния. Методом реактивно-катодного распыления получают пленки оксида кремния, подвергая распылению в присутствии кислорода кремниевую мишень.

Наряду с защитными диэлектрическими пленками диоксида кремния в производстве интегральных микросхем применение находят и пленки нитрида кремния. Пленки нитрида кремния обладают меньшей проницаемостью для диффузантов, используемых в обычной планарной технологии, чем пленки диоксида кремния.

Пленки оксидов металлов образуют на поверхности полупроводникового материала защитные покрытия, которые обладают высокой влагоустойчивостью и термостойкостью.

В производстве применяют защитные пленки на основе оксидов алюминия, титана, бериллия, циркония. Исходный материал берут в виде порошков. В качестве несущего агента может быть использован галоген или галоидное соединение водорода. Осаждение защитных пленок проводят в реакционных камерах, в которых устанавливается градиент температуры между источником и полупроводниковым материалом.

При изготовлении интегральных микросхем термическое испарение и ионно-плазменные процессы используют для создания омических переходов, пассивных элементов тонкопленочных схем, межэлементной изоляции и коммутации. Для оценки качества тонкопленочных покрытий контролируют их толщину и структуру.

В качестве диэлектрика в тонкопленочных конденсаторах используют пленки оксидов кремния SiO и тантала Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а в качестве обкладок – пленки металлов высокой проводимости. Обкладки конденсаторов выпол-

няют из пленок алюминия. При этом верхние обкладки танталовых конденсаторов изготовляют из пленок алюминия с подслоем ванадия.

Контактные площадки пленочных интегральных микросхем являются продолжением соединительных проводниковых линий (межсоединений) и служат для припайки или приварки внешних выводов корпуса.

Пленочные технологии являются ключевыми во всех процессах изготовления современных электронных устройств. Их применяют для получения пленок металлов, полупроводников и диэлектриков, а также для формирования пленок разной структуры: аморфной, поликристаллической или монокристаллической. В современном планарном КМОП-процессе эти технологии повышают функциональную и экономическую эффективность, надежность и миниатюризацию пассивных и активных элементов.

### Литература

1. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Формирование качественных показателей продукции в производственных условиях // В сборнике: Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2023). Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2023. С. 212-216.

2. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Управление качеством и функциональные характеристики продукции // В сборнике: Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2023). Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2023. С. 217-221.

3. Мустафаев Г.А., Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г. Принципы функционирования системы управления качеством продукции // В сборнике: Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2023). Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием Института перспективных технологий и индустриального программмирования РТУ МИРЭА. МИРЭА, 2023. С. 222-226.

4. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Действенность и контроль производственных процессов наукоемкой продукции // В сборнике: Национальная научно-техническая конференция с международным участием. Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2022). Сборник докладов конференции Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2022. С. 106-109.

5. 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. 6. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Нормативное обеспечение и сопровождение производственного процесса высокотехнологичной продукции // В сборнике: Инновационные технологии, в электронике и приборостроении. сборник докладов Российской научнотехнической конференции с международным участием. Москва, 2021. С. 431-433.

7. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Эффективное управление производственным процессом создания наукоемкой продукции // В сборнике: Инновационные технологии, в электронике и приборостроении. сборник докладов Российской научно-технической конференции с международным участием. Москва, 2021. С. 437-439.

# MICRO- AND NANOTECHNOLOGIES IN THE CREATION OF INSTRUMENT STRUCTURES Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

## North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The efficiency of the functioning of processes is determined by technological approaches, methods and means of their control, ensuring high reproducibility of parameters and technological modes of operations. The use of methods and techniques of micro- and nanotechnology provides the ability to create and modify structures in a controlled manner that have new qualities and allow their integration into functioning systems.

# НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Проведен анализ различных методов нанесения пленок при формировании приборных структур, защитных диэлектрических пленок, определения основных параметров пленок. Важнейшим критерием, определяющим максимальную глубину проникновения легирующей примеси в полупроводниковые кристаллы при проведении процесса диффузии, является толщина защитных диэлектрических пленок. Защитные диэлектрические пленки обеспечивают возможность проведения локальной диффузии донорной и акцепторной примеси, формирование изолированных друг от друга активных и пассивных элементов микросхем, а также защищать p-n-переходы от внешних воздействий.

Тонкие пленки приобрели исключительное значение в самых разнообразных областях современной науки и техники. Свойства тонких пленок зависят от способа и условий получения, типа поверхности, на которую тонкая пленка нанесена, размерного фактора и структуры полученных пленок [1-4].

Совокупность технологических операций, составляющих маршрут производства приборных структур, направлена на подготовку поверхности подложки, нанесение пленок на подложку и формирование конфигураций тонкопленочных элементов, защиту и герметизацию изделия от внешних воздействий.

Нанесение пленок на подложку осуществляется термическим испарением в вакууме и конденсацией их паров на поверхности подложки ионным распылением мишеней из наносимых материалов, химическим осаждением пленок из газовой фазы.

Для формирования конфигураций проводящего, резистивного и диэлектрического слоев используют различные методы: масочный, фотолитографический, электронно-лучевой, лазерный.

Защитные диэлектрические пленки играют важную роль в изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем по планарной технологии. Они дают возможность проводить локальную диффузию донорной и акцепторной примеси, формировать изолированные друг от друга активные и пассивные элементы микросхем, а также защищать *pn*-переходы от внешних воздействий.

Наиболее распространенным в планарной технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем является метод термического окисления кремния, при котором защитные диэлектрические

пленки диоксида кремния получают при нагревании исходных кремниевых подложек в окислительной среде. Этот метод позволяет получать высококачественные маскирующие пленки, равномерные по толщине и структуре и обладающие высокими защитными и диэлектрическими свойствами.

Для получения защитных диэлектрических пленок на кремнии используют термическое окисление в парах воды высокой чистоты. Высокотемпературную реакцию кремния с водяным паром используют в том случае, когда количество пара не ограничивает скорость реакции. Для поддержания необходимого парциального давления водяных паров у поверхности кремниевых пластин воду подогревают.

Структурное формирование пленки оксида происходит за счет диффузионного переноса воды через слой оксида к поверхности кремния. На структурное формирование пленки оксида оказывает влияние водород, образующийся в процессе реакции окисления и диффундирующий в глубь пластины.

Чем ниже температура процесса окисления, тем ближе к линейному закон образования слоя оксида. Линейный характер роста оксидной пленки наблюдается в парах воды высокого давления при температуре 500-800°С.

Рост пленки оксида по линейному закону имеет место в том случае, когда скорость окисления ограничена скоростью химической реакции на границе кремний-оксид. На участке линейного роста скорость реакции зависит от количества свободных связей атомов кремния, которые могут реагировать с молекулами воды на границе раздела кремний-оксид.

Большое влияние на скорость роста оксидной пленки оказывают ориентация подложки, тип электропроводности и концентрация примеси исходной подложки. Скорость окисления в парах воды зависит от ориентации исходной пластины кремния только в низкотемпературной области, где рост оксидной пленки не подчиняется параболическому закону. Скорость роста оксидной пленки в сухом кислороде меньше, чем в парах воды.

Процесс окисления кремния во влажном кислороде представляет собой комбинацию двух процессов окисления: в парах воды и в сухом кислороде. Сухой и очищенный от примесей кислород пропускают через водяную баню, где он насыщается горячими водяными парами, и затем подают его в рабочую камеру. Содержание влаги в потоке кислорода определяется температурой водяной бани и скоростью потока кислорода.

Наиболее технологичным способом образования оксидов кремния без участия материалов подложки является пиролитическое разложение различных кремнийорганических соединений.

Анодное окисление кремния является одной из основных электродных реакций, происходящих на поверхности исходной пластины при воздействии на нее электролита и электрического тока. Метод анодного окисления включает две модификации: окисление поверхности кремния в жидком электролите и окисление в газовой плазме. Для нанесения защитных пленок оксида кремния используют методы, основанные на испарении монооксида кремния. В одном методе используется технический порошкообразный монооксид кремния, во-втором методе кремниевый электрод нагревается в атмосфере кислорода.

При использовании в качестве источника испарения порошка монооксида кремния одним из наиболее важных моментов для получения однородной защитной оксидной пленки является конструкция лодочки для порошка монооксида кремния. Скорость испарения зависит от геометрии лодочки, температуры, давления, а также от однородности порошка монооксида. Скорость испарения регулируют изменением электрической мощности, служащей для нагрева лодочки.

Метод реактивно-катодного распыления оксида кремния основан на использовании электрического разряда между электродами при низком давлении окисляющего газа. Под действием бомбардировки ионизированными молекулами газа материал катода испаряется в виде свободных атомов или в виде соединений, образующихся при реакции катода с остаточными молекулами газа.

Наряду с защитными диэлектрическими пленками диоксида кремния в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем все более широкое применение находят пленки нитрида кремния. Пленки нитрида кремния обладают меньшей проницаемостью для диффузантов, Скорость осаждения пленки нитрида кремния зависит от температуры проведения процесса и соотношения между тетрахлоридом и аммиаком.

При использовании защитных диэлектрических пленок в процессах планарной технологии подвергают контролю основные характеристики: толщину пленки, наличие в ней сквозных отверстий (пористость) и количество дефектов на границе раздела кремний-защитная пленка. Толщина защитной диэлектрической пленки является существенным критерием, определяющим максимальную глубину проникновения легирующей примеси в полупроводниковые кристаллы при проведении процесса диффузии в планарной технологии. Толщина защитных диэлектрических пленок определяется с помощью: микровзвешивания, интерферометрии и эллипсометрии.

Эллипсометрический метод измерения толщины пленок основан на отражении линейно поляризованного луча от поверхности защитной пленки. В результате образуется эллиптически поляризованная отраженная волна. Измерив эллиптичность отраженной волны, можно определить толщину пленки, вызвавшей соответствующие изменения поляризации падающей волны. Для оценки отраженной волны в эллипсометрическом методе, используются соотношения между фазой и амплитудой падающей волны и фазой, и амплитудой волны, отраженной от поверхности пленки. Эллипсометрический метод позволяет наиболее точно измерить толщину пленки.

Для определения пористости пленок используют методы электролитического осаждения меди, диффузионного легирования и электрографический. Наиболее эффективным неразрушающим методом контроля пористости, позволяющим определять местонахождение, геометрические размеры и плотность сквозных отверстий в пленках, является электрографический метод.

В качестве материалов для защиты *p*-*n*-переходов используются различные кремнийорганические лаки и компаунды, обладающие относительно высокой влагостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Наряду с лаками и компаундами для защиты поверхности полупроводниковых кристаллов с *p-n*-переходами находят применение кремнийорганические вазелины в сочетании с влагопоглотителями.

Защитные пленки диоксида и нитрида кремния нашли широкое применение в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, получаемых по планарной и планарно-эпитаксиальной технологии.

В производстве полупроводниковых приборов для защиты кристаллов с *p*-*n*-переходами применяют защитные пленки на основе оксидов алюминия, титана, бериллия, циркония и др.

Метод защиты пленками стекла используется также для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Защита стеклом способствует улучшению электрических параметров приборов и интегральных микросхем, так как слой стекла связывает ионы, мигрирующие по поверхности *p-n*-перехода. Защитная плёнка стекла повышает так же стабильность, надёжность и срок службы приборов интегральных микросхем.

Боросиликатные стекла отличаются низкой электропроводностью, малыми диэлектрическими потерями, хорошей механической прочностью, термической и климатической стойкостью.

Алюмосиликатные стекла нашли применение для защиты *p-n*переходов, выполненных на кремнии, они обладают коэффициентами термического расширения, близкими к коэффициенту термического расширения кремния.

Стекла сложного состава используют для защиты интегральных микросхем, имеющих алюминиевую разводку на поверхности пластины.

При использовании защитных диэлектрических пленок в процессе планарной технологии контролю подвергают толщину пленки, которая является основным критерием, определяющим максимальную глубину проникновения легирующей примеси в полупроводниковые кристаллы при проведении процесса диффузии. Защитные диэлектрические пленки обеспечивают возможность проведения локальной диффузии донорной и акцепторной примеси, формирование изолированных друг от друга активных и пассивных элементов микросхем, а также защищать *p-n*-переходы от внешних воздействий.

### Литература

1. Козырь И.Я. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Кн. 1. Общая технология / И.Я. Козырь, Ю.И. Горбунов и др. – М.: Высшая школа, 1989. – 233 с.

2. Курносов А.И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А.И. Курносов, В.В. Юдин. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.

3. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.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.

4. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Формирование микроэлектронных приборных структур с заданными свойствами // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2019. С. 309-312.

## APPLICATION OF FILMS IN THE FORMATION OF MICROELECTRONIC DEVICE STRUCTURES Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Abstract. An analysis of various methods of film deposition for the formation of device structures, protective dielectric films, and determination of the main parameters of films was carried out. The most important criterion that determines the maximum penetration depth of the dopant into semiconductor crystals during the diffusion process is the thickness of the protective dielectric films. Protective dielectric films provide the possibility of local diffusion of donor and acceptor impurities, the formation of active and passive elements of microcircuits isolated from each other, and also protect p-n junctions from external influences.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА ПРИ ЛАЗЕРНОМ НАПЫЛЕНИИ ЛАТУНИ ЛС59 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА Воропай Е.С.<sup>1</sup>, Коваленко М.Н.<sup>1</sup>, Алексеенко Н.А.<sup>2</sup>, Зажогин А.П.<sup>1</sup>

# <sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск <sup>2</sup>Институт порошковой металлургии, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из смешанных оксидов меди и цинка, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из латуни марки ЛС59 на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формирование 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<sub>2</sub>O (с шириной запрещенной зоны 1.2 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<sub>3</sub>, оксида азота NO<sub>2</sub> и сероводорода H<sub>2</sub>S [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 пластинки из латуни марки ЛС59 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 латуни марки ЛС59 при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510,0 нм) и Zn (481,053 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина латунной пластинки 1,2 мм.





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 мишени увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 80 град. По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии меди возрастает практически в 1,5 раза, в то время как интенсивность линии цинка в 2,5 раза. То есть в данном случае цинк поступает в факел более интенсивно, чем медь.

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.

На рис. 2 приведены снимки входных отверстий сформированных на поверхности мишеней из латуни и для сравнения меди.



Рис. 2 Снимки входных отверстий в латуни (a) и меди (б) для 100, 50 и 10 импульсов (угол 60 град)

Сравнивая снимки видна существенная разница в формировании входных отверстий для различных мишеней.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправлено 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 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образцов с напыленной пленкой оксидов меди и цинка (латунь), оксидов меди и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2a, 2б и 2в, соответственно.



Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди и цинка: a – образец элемента напыление латуни; б – напыление оксидов меди; в – напыление латуни на стекле

На рис. 2в 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]. Начальное сопротивление пленки 2а более 1000 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH<sub>3</sub>.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень, состоящую из пластинки латуни марки ЛС59 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 смешенных оксидов меди и цинка, 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 DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS MADE OF COPPER AND ZINC OXIDES DURING LASER DEPOSITION OF LS59 BRASS IN AN AIR ATMOSPHERE Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A., Zazhogin A.P.

> Belarusian State University, Minsk Powder metallurgy institute, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from mixed oxides of copper and zinc, with fairly good mechanical and sensitive characteristics, were studied by ablation with dual laser pulses of a target made of LS59 brass onto a foil-clad fiberglass substrate in an air atmosphere. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of exposure of the radiation on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА АБЛЯЦИИ НА ПРОЦЕССЫ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА Воропай Е.С.<sup>1</sup>, Коваленко М.Н.<sup>1</sup>, Алексеенко Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск <sup>2</sup>Институт порошковой металлургии, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди легированных оксидами железа, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами гибридной мишени состоящей из склеенных между собой пластинок из меди M2 и стали 08кп на подложку из стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния угла падения и количества импульсов на процессы при целенаправленном формирование компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку. Резистор напылен на дорожку шириной 300 мкм изготовленной в медной фольге на мишени из фольгированного стеклотекстолите. Оценены параметры чувствительности сенсора на аммиак, воду и уксусную кислоту.

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<sub>2</sub>O (с шириной запрещенной зоны 1.2 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<sub>3</sub>, оксида азота NO<sub>2</sub> и сероводорода H<sub>2</sub>S [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.

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 М2 и железа Ст2 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.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu, Fe при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и цинка при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (510,55 нм) и Fe (407,17 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм, железной 0,4 мм.



Рис. 1. а, б, в – зависимость интенсивности линий Cu I (510,554 нм) и Fe I (407,17 нм) от количества импульсов и угла; г – зависимость температуры плазмы меди

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 кратера, увеличении глубины 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 меди М1 в факел начинают поступать атомы и ионы железа совместно с атомами меди, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из железа.

В нашем случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит с одной стороны к дополнительной экранировке, а с другой, по видимому более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, взаимодействующего с боковой поверхностью микроканала в медной мишени испаряя ее стенки. Образующиеся при этом окисленные продукты будут турбулентно перемешиваться и разлетающегося преимущественно по направлению отверстия и формируя лазерный факел, направленный на подложку. Из анализа рисунков можно сделать вывод, что угол абляции порядка  $70^{\circ}$  обеспечивает более благоприятные условия для получения смешанных нанопродуктов из оксидов меди и железа. Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям меди (510,55 и 515,324 нм). Результаты для угла 70 град приведены на рис. 1г.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправлено 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 43 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 26.



Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди легированных цинком: *a* – 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 FeO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к различным оксидам железа. Начальное сопротивление пленки 2а более 1000 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары NH<sub>3</sub>.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии 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 INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE PROCESSES OF DEPOSITION OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DOPED WITH IRON DURING LASER SPUTTERING OF COPPER AND IRON IN AN AIR ATMOSPHERE *Voropay E.S., Kovalenko M.N., Alekseenko N.A.*

## Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with iron oxides, with fairly good mechanical and sensitive characteristics, have been studied using the method of ablation with dual laser pulses of a hybrid target consisting of plates of M2 copper and 08 steel glued together on a fiberglass substrate in the atmosphere. air. Studies have been carried out to study the influence of the angle of incidence and the number of pulses on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of a laser torch directed onto the substrate. The resistor is deposited onto a 300-micron-wide track made of copper foil on a target made of foilcoated fiberglass. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were assessed.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

#### Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов железа с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени из стали 08кп на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формирование 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 [1, 2].

Известно, что в зависимости от условий синтеза возможно формирование различных структурных модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и др.) гидроксидов и оксидов железа. Термодинамически стабильной является только  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Адсорбционно-каталитические свойства композитов зависят как от размеров частиц, так и от структурных модификаций Fe-содержащих фаз. Перспективным направлением применения гамма-оксида железа является получение водорода из воды под действием солнечной радиации, либо путем прямого фотокатализа, поскольку в объемном состоянии ширина запрещенной зоны  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет ~ 2.2 эВ, то большая часть солнечного спектра может быть им поглощена.

При уменьшении размера полупроводниковых НЧ, начиная с определенного, характерного для каждого типа полупроводника, наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны и сдвиг оптического спектра в коротковолновую область. Показано, что ширина запрещенной зоны наноразмерных НЧ увеличивается до 4.5 эВ, что обусловлено квантоворазмерным эффектом.

Имеются данные о том, что  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется высокой чувствиительностью к O<sub>3</sub>, этанолу, ацетону [3]. В работе представлены данные по газочувствительности ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> к парам ацетона и этанола. Максимальные значения газочувствительности к обоим газам имеет цинковый феррит. Его чувствительность к этанолу почти в 6 раз превышает чувствительность оксида цинка и в 25 раз – оксида железа, а чувствительность к ацетону увеличивается в 1250 раз по сравнению с оксидом цинка и приблизительно в 70 раз по сравнению с оксидом железа. Процесс детектирования восстанавливающего газа заключается в адсорбции молекул газа и последующем их окислении. Адсорбция молекулы газа на поверхность оксида металла относится к кислотно-основным реакциям, а последующий процесс окисления молекулы газа является окислительно-восстановительной реакцией.

Полученные в работе данные, показывают, что на поверхности ZnO преобладают льюисовские кислотные центры при невысоком содержании бренстедовских центров, что свидетельствует о малом количестве гидроксильных групп и такой ориентации элемент-кислородных связей, при которой на поверхность выходят преимущественно атомы Zn. Поверхность  $Fe_2O_3$  преимущественно заполнена слабокислыми бренстедовскими центрами (гидроксильными группами с pKa = 5,0), образующимися в результате диссоциативной адсорбции воды, а также льюисовскими основными центрами (атомами кислорода) с pKa < 0.

Для ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характерно высокое содержание бренстедовских центров, обладающих выраженными кислотными свойствами (pKa = 2,5) за счет особенностей перераспределения электронной плотности в элементкислородных связях смешанного оксида и способных вступать в окислительно-восстановительные реакции с участием активного и относительно легко отщепляющегося протона. Указанный фактор может являться причиной высокой эффективности газовых сенсоров на основе ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления пористой поверхности основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из железа 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 0 до 6 мкс железо распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Fe при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Fe I (407,17 нм и 389,57 нм) с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1а. На рис. 1б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина железной пластинки 0,180 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.



Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Fe: а – от угла; б – от количества импульсов для углов 50, 60, 70, 80 и 90 градусов; в – зависимость температуры плазмы железа для углов и количества импульсов

Как видно из графика, представленного на рис 1а, интенсивность линий железа существенно зависит от угла падения лазерного излучения на мишень. 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 мишени увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 80 град. По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии возрастает, но это примерно в 3 раза ниже, чем при угле падения 80 градусов. Температура электронов в лазерном факеле определена методом Орнштейна по линиям железа. Результаты средней температуры для различных углов и количества импульсов приведены на рис. 1в. Как видно из графиков температура при малых углах падения импульсов значительно выше. Интенсивность линий (концентрация атомов в факеле) при этом значительно ниже, то есть плазма более разреженная.

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. На рис. 2 приведены снимки входных отверстий (форма сопла) при воздействии 50 импульсов для углов падения 50 и 90 градусов.



Рис. 2. Снимки входных отверстий после воздействия 50 импульсов: а- угол 50 град; б – угол 90 град

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленной полоской, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов железа проводилось при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 3. Черная дорожка – оксиды железа. Средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.



Рис. 3. Изображение поверхности элемента после напыления оксидов железа

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы оксидов железа, 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.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.

3. С.С. Карпова, В.А. Мошников, С.В. Мякин, Е.С. Коловангина. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //Физика и техника полупроводников, Т. 47, вып. 3 (2013) 369-373.

# RESEARCH OF THE PROCESSES OF SPRAYING GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM IRON OXIDES DURING LASER SPRAYING OF IRON IN THE AIR ATMOSPHERE Ermalitskaia K.F., Voropay E.S., Krasnoperov N.N, Zazhogin A.P.

### Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from iron oxides with fairly good mechanical and sensitive characteristics have been studied using the method of ablation of dual laser pulses of a target from steel 3 onto a foil-coated fiberglass substrate in an air atmosphere. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of radiation exposure on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОК ВаZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ СДВОЕННЫМИ ИМПУЛЬСАМИ КЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ВаZr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА *Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.*

Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения нанопленочных сегнетоэлектрических материалов методом абляции сдвоенными лазерными импульсами мишени, состоящей из керамики BaZr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> на подложку из фольгированного медью стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формирование компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку и качество пленки.

В последнее время возможность использования сегнетоэлектрических (СЭ) материалов в качестве устройств памяти цифровой информации привлекает все больше внимания в связи с приближением к предельным возможностям технологии Flash-памяти, доминирующей на данный момент. Растущие потребности в быстродействии, емкости, энергоэффективности энергонезависимой памяти в электронике и мобильных устройствах диктуют поиск новых физических механизмов записи и хранения информации. На сегодняшний день известно и широко используется множество технологий реализации запоминающих устройств. В зависимости от технологии памяти используются требуемые оптические, электрические, магнитные свойства материалов. Вместе с тем, фундаментальные исследования в области физики конденсированного состояния, тонкопленочного материаловедения и физики наноструктур в последние годы открыли новые физические эффекты, позволяющие предложить принципиально новые механизмы для реализации запоминающих наноустройств, и снять физические ограничения на их масштабирование, быстродействие и энергопотребление. Для реализации новых физических концепций записи и хранения информации критически важен синтез новых материалов- часто существующих в слоях толщиной в несколько нанометров- и детальное исследование их свойств, в том числе, в многослойных структурах, что должно позволить их «функционализацию».

Стоит отметить, что в большинстве работ по росту и исследованию тонкопленочных оксидных СЭ материалов чаще всего используются материалы со структурой перовскита, такие как  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ,  $BaSr_xTi_{1-x}O_3$  и прочие. Связано это с тем, что рост кислородосодержащих

СЭ пленок лучше производить в атмосфере кислорода либо с последующим отжигом в кислороде [2].

Среди множества методов получения тонкопленочных структур для исследовательских задач метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) является одним из наиболее универсальных и широко применяемых. Преимуществами ИЛО являются гибкость в выборе материалов для осаждения, возможность регулировки и контроля многих параметров роста (скорость осаждения, давление в камере, температура подложки, выбор реактивных газовых сред), энергетический спектр потока частиц, конденсируемых на подложке.

Достаточно широкий диапазон энергии осаждаемых частиц достигается возможностью регулировки энергии лазера, а также возможностью напыления в атмосфере буферных газов, рассеяние на молекулах которого, приводит к торможению осаждаемых частиц. Метод ИЛО, кроме того, характеризуется возможностью использования крайне широких диапазонов давлений от сверхвысокого вакуума до 10 кПа, что дает возможность реализации роста в атмосфере реактивных газов (например, получение пленок оксидов металлов при распылении металлической мишени в атмосфере кислорода).

В случае распыления нескольких однокомпонентных мишеней можно получать пленки с точно заданной стехиометрией, определяемой соотношением количества импульсов по каждой из мишеней. В случае абляции многокомпонентной мишени при соблюдении необходимых условий распыления и роста также подбором параметров импульсов можно добиться практически полного совпадения стехиометрии получаемой пленки со стехиометрией мишени. Таким образом, метод ИЛО по сравнению с некоторыми другими методами получения тонких пленок обладает рядом преимуществ и позволяет решить задачи получения тонких и ультратонких пленок.

Уже первые работы по применению лазеров для напыления покрытий показали, что при лазерном испарении многокомпонентной мишени возможно напыление тонких пленок сложного состава [2]. В то же время следует отметить, что в ряде последующих работ было обнаружено, что при лазерной абляции образцов сложного состава (сверхпроводники, сплавы, керамики и т.д.) соотношение компонентов в напыляемом покрытии не всегда соответствует данному соотношению в исходном образце [3, 4]. Это приводит к необходимости подбора условий эксперимента (изменение состава мишени, испарение в атмосфере специально подобранного газа и т.д.) для получения покрытия заданного состава. Лазерное излучение используется также для пробоотбора и создания лазерной плазмы с последующим анализом ее состава или ее продуктов. Для проведения анализа необходимо, чтобы состав лазерной плазмы отражал стехиометрию образца и исключал влияние селективного испарения его компонентов. К сожалению, на практике добиться этого не удается. Было установлено, что степень изменения соотношения компонентов в плазме определяется как свойствами лазерного излучения, так и природой образца [5]. Было показано [6], что уменьшение длительности лазерного импульса и длины волны лазерного излучения, а также увеличение плотности мощности уменьшают проявление нарушения стехиометрии. Для определения нарушения стехиометрии при лазерном испарении вещества используются как прямые методы (оптическая эмиссионная спектроскопия, массспектроскопия), так и косвенные (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных ионов, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия). При использовании метода оптической эмиссионной спектроскопии нарушение стехиометрии определяют по отношениям интенсивностей спектральных линий для разных элементов в плазме.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании серий высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени, представляющей собой сегнетоэлектрический конденсатор из  $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ , 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.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ва, Zr и Ti при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Ва II (455,124 нм), Ті II (456,92 нм), Ті I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1 и 2а.

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.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий атомов и ионов Ва II (455,124 нм), Ті II (456,92 нм), Ті I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от количества импульсов и угла



Рис. 2. а – зависимость интенсивности линий атомов и ионов Ва II (455,124 нм), Ті II (456,92 нм), Ті I (497,939 нм), Zr I (473,677 нм) от углов; б – изображение поверхности элемента после напыления

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 60 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 4 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображение поверхности образца с напыленной пленкой, полученное с помощью микроскопа Микмед (увеличение 160 раз), приведено на рис. 26.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сложную по составу мишень позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять пленочные СЭ элементы, методом абляции сдвоенными лазерными на подложку из фольгированного медью стеклотекстолита в атмосфере воздуха.

#### Литература

1. Scott J.F., Araujo C.A.P.D., "Ferroelectric Memories" //Science, Vol. 246, (1989) 1400-1405.

2. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York: Wiley. – 1994. – 613 p.

3. Phipps C. Laser Ablation and its Applications. – New York: Springer. – 2007, – 586 p.

4.С.М. Першин, В.Н. Леднев, Д.Е. Богаткин, Т.А. Лабутин, А.Ф. Бункин, Физика селективного испарения компонентов при лазерной абляции нержавеющих сталей // Квантовая электроника. Т. 42, № 7 (2012) 605–611.

5. Chan W.T., Russo R.E. Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. // Spectrochim. Acta, Part B, 46, (1991) 1471-1489.

6. Russo R.E., Mao X.L., Chan W.T., Bryant M.F., Kinard W.F. Laser Ablation Sampling With Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry For The Analysis Of Prototypical Glasses. // J. Anal. At. Spectrom., V. 10, (1995) 295-316.

STUDY OF THE PROCESSES OF SPUTING BaZr<sub>x</sub>TI<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> NANOFILMS DURING LASER SPRAYING WITH DOUBLE PULSE CERAMIC TARGET BaZr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> IN THE AIR ATMOSPHERE *Ermalitskaia K.F., Krasnoperov N.N, Zazhogin A.P.* 

#### Belarusian State University, Minsk

The possibilities of producing nanofilm ferroelectric materials by ablation with dual laser pulses of a target consisting of BaZr0.2Ti0.8O3 ceramics onto a substrate of copper foil fiberglass in an air atmosphere have been studied. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of exposure of the radiation on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed at the substrate and the quality of the film.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ТИТАНА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

#### Белорусский государственный университет, Минск

Изучены возможности получения газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов титана, с достаточно хорошими механическими и чувствительными характеристиками, методом абляции сдвоенными лазерными импульсами титановой мишени на подложку из фольгированного стеклотекстолита в атмосфере воздуха. Проведены исследования влияния количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формирование 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.

Тонкие пленки оксидов титана и прежде всего оксидов 4-валентного титана  $TiO_2$  в их различных модификациях имеют большое будущее в современных наукоемких технологиях благодаря их уникальным электрофизическим, оптическим, химическим и бактерицидным свойствам. Такие пленки можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства.

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.

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными каталитическими свойствами, в частности с тем, что на поверхности пленки оксида титана многие токсичные соединения при воздействии ультрафиолетового излучения могут быть разложены до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>0 [1, 2]. Одним из наиболее распространенных фотокатализаторов является TiO<sub>2</sub>. Принцип фотокаталитического действия оксида титана заключается в преодолении «запрещенной зоны» полупроводника и переходе электрона из валентной зоны в зону

проводимости при поглощении кванта УФ-излучения, при этом образуется пара «электрон-дырка» и электрон получает возможность свободно перемещаться в объеме полупроводника. Далее, в водном растворе и атмосфере, содержащей кислород, свободный электрон реагирует с молекулой кислорода, что приводит к образованию супероксид радикала, а «дырка», взаимодействуя с гидроксид-ионом, что приводит к образованию гидроксил-радикала по реакциям. Ширина «запрещенной зоны» для наиболее активной фотокаталитической фазы TiO<sub>2</sub> – анатаза составляет 3.2 эВ, что соответствует излучению с длиной волны 387 нм. Так как доля излучения с длиной волны менее 387 нм в солнечном спектре, способная активировать процесс разделения зарядов составляет около 5% принимаются меры для того чтобы задействовать более широкий спектр солнечного излучения. Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [3, 4]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен ряд работ [3-6]. Авторами показаны возможности синтеза фрактальных нитей, кластеров и многослойных структур при лазерном воздействии на металлические мишени в буферных газах, обсуждаются принципы формирования фрактальных структур при распространении плазмы в воздухе.

Разрабатываемый в данной работе подход для напыления пористой поверхности основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из титана 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 0 до 6-мкс титан распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ті при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс. Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Ti I (503,384 нм) и ионов Ti II (456,954) нм с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1а. На рис. 1б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина титановой пластинки 0,7 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.



Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ті: а – от угла; б – от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

Как видно из графика, представленного на рис 1a, интенсивность линий титана существенно зависит от угла падения лазерного излучения на мишень. 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 мишени увеличивается почти в два раза при угле 50 градусов по сравнению с углом 80 град. По мере формирования канала при увеличении количества импульсов доля поглощенной энергии существенно возрастает. Так для угла 50 градусов интенсивность линии возрастает, но это примерно в два раза ниже, чем при угле падения 80 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, кластеризации подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. На рис. 2 а приведен снимок входных отверстий (форма сопла) при воздействии 10, 50 и 100 лазерных импульсов на мишень.



Рис. 2. Снимки входных отверстий после воздействия 10, 50 и 100 импульсов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок Напыление на поверхность фольгировытравленными полосками, ванного стеклотекстолита, с шириной 300 мкм, наночастиц оксидов титана проводилось при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. В нашем случае следует отметить, что нанесение TiO2 на подложку из стеклотекстолита (основа диоксид кремния) также уменьшает ширину запрещенной зоны полупроводника и таким образом, этот метод можно рассматривать в качестве дешевого и эффективного допирования.

Высокая удельная поверхность фотокатализатора позволяет повысить его активность за счет увеличения количества адсорбированного разлагаемого вещества и поглощаемого электромагнитного излучения.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 3.



Рис. 3. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов титана

На рис. светлая дорожка – оксиды титана, средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество и угол падения импульсов на мишень) позволяющими напылять газочувствительные нанопленочные резисторы 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.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.

3. Федер Е. Фракталы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1991. 264 с.

4. Н.Е. Каск, Е.Г. Лексина, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров, Д.Б. Чопорняк. Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении// Квантовая электроника, Т. 32, № 5 (2002) 437-442.

5. Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров. Фрактальные структуры в лазерном факеле // Квантовая электроника, Т. 33, № 1 (2003) 437-442.

6. Б.М Смирнов Генерация кластерных пучков // УФН Т. 73 № 6 (2003) 609-648.

### RESEARCH OF THE PROCESSES OF SPRAYING GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM TITANIUM OXIDES DURING LASER SPRAYING OF TITANIUM IN THE AIR ATMOSPHERE *Ermalitskaia K.F., Voropay E.S., Krasnoperov N.N, Zazhogin A.P.*

#### Belarusian State University, Minsk

The possibilities of obtaining gas-sensitive nanofilm resistors from titanium oxides, with fairly good mechanical and sensitive characteristics, have been studied by ablation of a titanium target with dual laser pulses onto a foilclad glass fiber laminate substrate in an air atmosphere. Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of exposure of the radiation on the target on the processes during the targeted formation of the component and charge composition of the laser torch directed to the substrate and the quality of the film. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА ОЛИВИНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕГО СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ Зажогин А.П.<sup>1</sup>, Орехова Н.А.<sup>2</sup>, Пухтеев А.О.<sup>2</sup>, Харитончик Р.А.<sup>2</sup>, Петрукевич П.В.<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск <sup>2</sup>Средняя школа № 64, Минск

Проведены исследования влияния параметров сдвоенных лазерных импульсов (энергии, интервала между импульсами, количества импульсов) на формирование компонентного состава лазерной плазмы методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (ЛАЭМС) при абляции образцов оливина. Показана возможность формирования однородного химического состава поверхности варьируя параметры лазерных импульсов.

Оливин (группа оливина) – породообразующий минерал, магнезииально-железистый силикат с формулой (Mg,Fe)2[SiO<sub>4</sub>]. Образует группу или ряд оливина. Содержание Fe и Mg варьирует между двумя конечными членами непрерывного изоморфного ряда оливинов: форстеритом (Fo) – Mg<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] и фаялитом (Fa) – Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]. Оливин слагает основные и ультраосновные магматические породы и очень широко распространён в мантии. Это один из самых распространённых на Земле минералов. Оливин – типичный глубинный высокотемпературный (температура плавления около 1400–1900 °C при нормальном давлении, в зависимости от состава) минерал. Он распространён во многих видах метеоритов – палласитах, в маннтийных породах, в магматических и высокотемпературных метаморфических и метасоматических породах.

Кинетика кристаллизации оливина может предоставить количественную информацию о временных масштабах накопления и дифференциации магмы. Знание скоростей роста также имеет решающее значение для характеристики конкуренции между кинетикой роста и диффузии при переменных температурных условиях магмы. Повышение точности моделей скорости роста и морфологического развития оливина также может предоставить ценную информацию о скорости захвата расплавных включений, содержащих другие минералы, и их точности в сохранении исходного состава расплава. Если рост происходит быстро по сравнению с диффузионным восстановлением равновесия элементов в окружающем расплаве, могут образовываться пограничные слои, что ставит под угрозу интерпретацию состава включений в расплаве. Временные рамки формирования пограничных слоев также требуют надежных оценок темпов роста. Оливин содержит многочисленные включения различного типа, включая расплавные. Однако только единичные из них могут быть отнесены к первичным [1,2]. Метод экспериментального исследования микровключений в минералах является перспективным подходом к решению этой проблемы. Хорошо образованные кристаллы оливина встречаются преимущественно в жилах альпийского типа. Размер кристаллов может достигать десятка сантиметров.

Целью настоящей работы являлось изучение химического состава поверхности образца кристалла оливина и оценки возможности формирования ее однородной по химическому составу. Размер исследуемого кристалла примерно 2,3 см. Оценку локального пространственного и объемного распределения элементов проводили методом лазерной многоканальной спектрометрии, используя лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd<sup>3+</sup> (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ~ 15 нс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Энергия импульсов 35 мДж. Количество импульсов на одну точку 30.

На рис. 1а приведена фотография кристалла оливина. Места воздействия серий сдвоенных лазерных импульсов на рис. 1б. На белой части есть видно небольшое вкрапление, имеющее черный цвет.



Рис. 1. а – снимок кристалла оливина, б – исследованная часть кристалла

На рис. 26 и 2в приведено послойное распределение Mg, Ca и Fe в указанных точках.



Рис. 2. Распределение элементов: а - в точках в исследованной части образца; б – послойное распределение элементов в 5 точке

При сравнении графиков на рис. 2а видно существенное отличие по распределению ряда элементов в исследованных областях кристалла. Химический состав вкрапления точки 5 существенно отличается от большинства точек. По-видимому, минерал вкрапления относится к разновидности Са-содержащих оливинов [1].

Послойное распределение элементов в 5 точке приведено на рис. 26. Видно, что основная масса кальция сосредоточена в верхних 10 слоях. Содержание алюминия также в основном сосредоточено в первых слоях.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на кристаллические образцы минерала (оливина), позволили определить точки на поверхности кристалла с вкраплениями иных минералов. Показано, что используя различное количество импульсов абляции, возможно целенаправленно изменять химический состав поверхности.

#### Литературf

1. Криволуцкая Н.А., Брянчанинова Н.И. Оливины магматических пород // Российский Химический журнал. № 2. (2010) 50-61.

2. Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. – СПб.: Наука. 1999. – 252 с.

# RESEARCH OF THE PROCESSES OF MODIFICATION OF THE SURFACE OF AN OLIVINE CRYSTAL UNDER INFLUENCE ON DOUBLE LASER PULSES Zazhogin A.P., Orehova N.A., Puhteev A.O., Haritonchik R.A., Petrukevich P.V.

Belarusian State University, Minsk Secondary school No. 64, Minsk

Studies have been carried out of the influence of the parameters of dual laser pulses (energy, interval between pulses, number of pulses) on the formation of the component composition of laser plasma using laser atomic emission multichannel spectrometry (LAEMS) during ablation of olivine samples. The possibility of forming a uniform chemical composition of the surface by varying the parameters of laser pulses has been shown.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ ИЗ ОБСИДИАНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕЕ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ Зажогин А.П.<sup>1</sup>, Орехова Н.А.<sup>2</sup>, Пухтеев А.О.<sup>2</sup>, Харитончик Р.А.<sup>2</sup>, Петрукевич П.В.<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск <sup>2</sup>Средняя школа №64, Минск

Проведены исследования влияния параметров сдвоенных лазерных импульсов (энергии, интервала между импульсами, количества импульсов) на формирование компонентного состава лазерной плазмы методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии (ЛАЭМС) при абляции образцов обсидиана. Показана возможность формирования однородного химического состава поверхности, варьируя параметры лазерных импульсов.

Вулканические стекла часто являются главными концентраторами редких и рассеянных элементов относительно аналогичных им по составу раскристаллизованных магматических (вулканических) пород. Быстрое остывание (закалка) магматического расплава, способствует захвату подвижных элементов стекловатой основной массой, не позволяя им отделиться от расплава с летучими компонентами – фтором, хлором, водой и др., как это происходит при постепенной раскристаллизации "обычных" магматических пород. Кроме того, концентрация и рассеяние элементов в вулканических стеклах определяются степенью их гидратации, ведущей к заметному перераспределению легко подвижных элементов. В первую очередь это относится к гидратированным перлитам риолитового состава, в которых содержание щелочных и щелочноземельных элементов неоднородно даже в отдельных участках одного геологического тела. Этот фактор приходиться учитывать при статистической обработке геохимических данных по перлитовым проявлениям.

В целом, микроэлементный состав стекол из различных вулканов индивидуален. Следовательно, зная геохимический "портрет" вулканического стекла из конкретного коренного источника, с большой достоверностью можно выявить его аналоги среди археологических образцов с помощью статистической обработки геохимических данных. Таким же образом можно решить и обратную задачу выявления коренных источников вулканического стекла.

Минеральный состав обсидиана похож на состав гранита: полевой шпат 60–65 %, кварц 25–35 %, слюды 5–10 %, роговая обманка и биотит тоже составляют от 5 до 10 % массы породы. Химический состав соответ-

ственно также аналогичен граниту: SiO<sub>2</sub> 68–72 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15–18 %, Na<sub>2</sub>O 3– 6 %, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1–5 %, CaO 1,5–4 %, MgO до 1,5 % и др.

Обсидиан плохо переносит высокую температуру, физические удары, повышенную влажность, химическое воздействие.

Целью настоящей работы являлось изучение химического состава поверхности образца обсидиана и оценки возможности формирования ее однородной по химическому составу. Размер исследуемого образца примерно 5 см. Оценку локального пространственного и объемного распределения элементов проводили методом лазерной многоканальной спектрометрии, используя лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd<sup>3+</sup> (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ~ 15 нс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Энергия импульсов 36 мДж. Количество импульсов на одну точку 30.

На рис. 1а приведена фотография кристалла обсидиана и места воздействия серий сдвоенных лазерных импульсов. На черной части есть видно небольшое вкрапление, имеющее белыйый цвет.



Рис. 1. – снимок кристалла обсидиан с местами воздействия лазерных импульсов

На рис. 2а приведена зависимость интенсивности линий Mg, Al, Si, Ca, Ti и Fe от интервала между импульсами (энергия импульсов 36 мДж) и на рис. 26 – зависимость от энергии (интервал между импульсами 10 мкс).

На основании анализа графиков представленных на рис. 2а и 2б выбраны интервал между импульсами и энергия импульсов для проведения химического состава поверхности образца. Результаты представлены на рис. 2в. Видно, что концентрация элементов по поверхности распределена более менее равномерно.



Рис. 2. Зависимость интенсивности линий элементов: а – от интервала между импульсами, б – от энергии импульсов; в – в точках в исследованной части образца

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на стеклообразные образцы минерала (обсидиана), позволили определить распределение ряда химических элементов на поверхности. Показано, что используя различные параметры импульсов абляции, возможно целенаправленно изменять химический состав поверхности.

#### Литература

1. Кузьмин Я. В., Гребенников А. В., Попов В. К. Геология и археология обсидиана (рус.) // Наука из первых рук. – № 4. (2011) 116—123.

# ESEARCH OF THE PROCESSES OF MODIFICATION OF THE SURFACE OF AN OBSIDIAN SUBSTRATE WHEN INFLUENCED ON IT BY DUAL LASER PULSES Zazhogin A.P., Orehova N.A., Puhteev A.O., Haritonchik R.A., Petrukevich P.V.

Belarusian State University, Minsk Secondary school No. 64, Minsk

Studies have been carried out of the influence of the parameters of dual laser pulses (energy, interval between pulses, number of pulses) on the formation of the component composition of laser plasma using laser atomic emission multichannel spectrometry (LAEMS) during ablation of obsidian samples. The possibility of forming a homogeneous chemical composition of the surface by varying the parameters of laser pulses has been shown.

# НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ PbS <u>Мирошников Б.Н.<sup>1</sup></u>, Макарук К.С.<sup>1</sup>, Ермачихин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва <sup>2</sup>Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань

Представлены результаты исследований вольт-амперных (BAX) характеристик, спектральной плотности мощности шума и времени релаксации фотопроводимости фоторезисторов на основе сульфида свинца (PbS), полученных по различным технологиям.

Проблема изготовления фоторезисторов (ФР) на средний ИК диапазон – до 5 мкм была успешно решена в конце XX века. Основными материалами для этой области были сульфид свинца (PbS) – до 3 мкм и селенид свинца (PbSe) – до 5 мкм. Существовали две основные технологии – химическое осаждение и физическое напыление с последующим высокотемпературным отжигом [1, 2, 3]. Однако в XXI веке ситуация изменилась: ушло целое поколение технологов, не в лучшую сторону изменились необходимые химические компоненты, но в то же время появились новые, возможно прорывные идеи, среди которых хотелось бы отметить гидрохимическое осаждение [4, 5] и плазмохимический синтез [6].

При правильно изготовленных контактах эти ФР имеют линейные ВАХ в широком диапазоне температур (рисунок 1), а их ширина запрещенной зоны растет с повышением температуры, что нехарактерно для полупроводников.



Рисунок 1. Типичная ВАХ фоторезистора на основе PbS в диапазоне температур 9...350 К

В работе [3] было показано, что основные параметры рассматриваемых ФР (вольтовая чувствительность - ( $S_U$ ) и удельная обнаружительная способность ( $D^*$ )) зависят от времени жизни основных носителей заряда т: фоточувствительность прямо пропорциональна  $\tau$ , а  $D^*$  связана со спектром плотности мощности шума (СПМШ) ФР (рисунок 2).



Рис. 2 Спектр плотности мощности шума фоторезисторов на основе PbS

Известно [7], что СПМШ фоторезисторов имеет несколько составляющих:  $1/f^{\alpha}$ , генерационно-рекомбинационный (ГРШ), дробовой и тепловой или Джонсона-Найквиста. «Белый» независящий от частоты шум у ФР обычно определяется ГРШ (на рисунке 2 эта область несколько больше 1000 Гц). Мелкозернистые структуры обладали шумом типа  $1/f^{\alpha}$  во всем диапазоне.

Таким образом,  $S_U^*$  определяется отношением  $\tau_p/p$ , при малых концентрациях ловушек захвата (в материале, близком к монокристаллическому) рекомбинационные процессы должны соответствовать явлениям, характерным для монокристаллов, т.е. оже-рекомбинации, которая определяется зависимостью  $\tau_p \sim c/p^2$  (до  $\tau_p = 10$  мкс) (в этом случае возможна зависимость  $S \sim \tau_p^{3/2}$ ).

Таким образом, для увеличения  $D^*$  необходимо увеличивать  $\tau$ , а для улучшения частотных свойств – уменьшать.

При физическом осаждении без очувствления структуры они имели очень малое время жизни носителей, порядка 10 мкс и менее, такие структуры обычно имели напряжение шума равное напряжению сигнала. После отжига время жизни возрастало от 50 до 250 мкс, сигнал увеличивался, удельная обнаружительная способность (пропорциональная отношению сигнал-шум) возрастала. Химически осажденные структуры после слабого нагрева имели время жизни 150–450 мкс, соответственно возрастали сигнал (чувствительность приборов) и обнаружительная способность.

Образцы, полученные в последние время гидрохимическим методом осаждения с добавлением в реакционную ванну прекурсоров различной физико-химической природы, позволяет управлять составом, морфологией и функциональными свойствами синтезируемых пленок [4, 6]. Исследовались две группы пленочных структур PbS, в реакционную ванну которых были введены катализаторы в виде йодида аммония ( $NH_4I$ ) или перманганата калия ( $KMnO_4$ ) с различным молярным содержанием.

Показано, что в первой группе образцов  $PbS(NH_4I)$  с увеличением атомарного содержания йода в пределах от  $0,80 \pm 0,08$  до  $2,04 \pm 0,21$  ат. %, наблюдается уменьшение времени релаксации с 2 мс до 0,8 мс. Вторая группа образцов  $PbS(KMnO_4)$  не выявила зависимость времени релаксации от концентрации прекурсора  $KMnO_4$  в реакционной ванне, однако для всех образцов данной группы наблюдалось сильное снижение времени релаксации относительно классических показателей PbS [8]. Полученные результаты показывают перспективность данной технологии для оптикоэлектронных систем, отличающихся высокой чувствительностью, но высокой инерционностью, например, для пожарной сигнализации.

У образцов, полученных плазмохимическим синтезом, вероятно изза их чистоты (отсутствии загрязнений, в том числе группами  $OH^-$ ), время жизни носителей много меньше, описанных выше, что указывает на их перспективность для матричных структур, имеющих малое расстояние от контакта до контакта и предназначенных для высокочастотных оптикоэлектронных систем.

Авторы выражают особую благодарность Маскаевой Л.Н. и Мочалову Л.А. за предоставленные образцы фоточувствительных пленок.

### Литература

1. Буткевич В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца / Буткевич В.Г., Глобус Е.Р., Залевская Л.Н. // Прикладная физика. – 1999. – №2. – С. 52-56.

2. Пат. 2357321 Российская Федерация, МПК Н 01 L 21/36. Способ сенсибилизации химически осажденных пленок селенида свинца / М.П. Миронов,В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Дьяков, Р.Д. Мухамедьяров, Х.Н. Мухамедзяров, З.И. Смирнова; заявитель и патентообладатель УрФУ. – № 2008101601/28 ; заявл. 15.01.08 ; опубл. 27.05.09, Бюл. № 15.

3. Мирошникова И.Н. Методы управления фотоэлектрическими параметрами фоторезисторов PbS / Мирошникова И.Н, Мирошников Б.Н // LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2017. – 168 с. ISBN: 978-620-2-02930–8. 4. Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н., – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 218 с.

5. Quanjiang Lv. High Detectivity of PbS Films Deposited on Quartz Substrates: The Role of Enhanced Photogenerated Carrier Separation. Quanjiang Lv, Rongfan Li , Liangchao Fan, Zhi Huang, Zhenyu Huan, Mingyang Yu, Haohua Li, Guiwu Liu, Guanjun Qiao and Junlin Liu, Sensors. 23(20):8413 (2023). DOI: 10.3390/s23208413.

6. Мочалов Л.А. Перспективные материалы для фотодетекторов среднего ИК диапазона на основе многоэлементных халькогенидов свинца / Мочалов Л.А., Логунов А.А., Кудряшов М.А., Мирошникова И.Н., Мирошников Б.Н, Баранов А.Н. / Труды XXVI Международной научнотехнической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения М. АО «НПО «Орион», 2022 г. – М.: Издательство «ОФСЕТ МОСКВА», 2022. с. 113-115.

7. Мирошникова И.Н. Спектральные и шумовые характеристики фоторезисторов на основе сульфида свинца/ Мирошникова И.Н., Комиссаров А.Л., Васильева Н.Д., Мирошников Б.Н. / Вестник МЭИ 2010, № 4, С. 57-62.

8. Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Пресняков М.Ю., Мохаммед Х.С.Х. Влияние морфологии структуры на постоянную времени релаксации фоторезисторов на основе халькогенидов свинца / Труды XXV Международной научно-технической конференции и школы по фотоэлектронике и приборам ночного видения в 2-х томах. Том 2. – М.: АО «НПО «Орион», 2018 г. – М.: Издательство «ОФСЕТ МОСКВА», 2018. – С. 588-591.

# NEW TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE PHOTORESISTS BASED ON PBS Miroshnikov B.N.<sup>1</sup>, Makaruk K.S.<sup>1</sup>, Ermachikhin A.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow <sup>2</sup>Ryazan State Radio Engineering University, Ryazan

In this article presented results of researches of volt-ampere characteristics, noise power spectral density and relaxation time of photoconductivity of photoresistors based on lead sulfide (PbS) produced by using various technologies.

# ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ БУДУЩИХ ИННОВАЦИЙ <u>Каратышова Т.Я.,</u> Миронюк В.Н., Хассун О.А., Глуховской Е.Г.

Саратовский государственный университет, Саратов

В статье представлены результаты исследования сформированных органических тонких пленок на основе производного порфирина (ПП) с пиридиновой группой, который в свою очередь является перспективным материалом для получения молекулярных объёмных гетероструктур, тонкопленочных гетеропереходов и создания оптоэлектронных приборов. Наноструктуры получали с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. Результаты исследования показали, что полученные пленки обладают достаточно развитой поверхностью. Оптическими методами изучена электронная структура тонких пленок.

Порфирины открывают новые возможности для применения их в различных научных направлениях, таких как фотодинамическая терапия рака, создание солнечных элементов и светочувствительных устройств. Свойства порфирина зависят от наличия периферийных заместителей, включения металлов в порфириновое кольцо и конформации [1, 2]. Для получения высокоориентированных, бездефектных монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) важно понимать закономерности их самоорганизации на границе раздела воздух-вода. Решающее значение имеет строгий контроль технологических режимов, в том числе за количеством вещества, наносимого на поверхность воды [3, 4].

Монослои ПП формировали и исследовали в ванне KSV NIMA 2002 KN LB. В качестве водной субфазы использовали деионизированную воду. Исследования проводились при комнатной температуре 24°C. Для формирования монослоя использовали растворы производного порфирина pushpull типа с пиридиновой группой (структурная формула указана на рисунке 1) в хлороформе в концентрациях  $1 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-5}$  и  $1 \times 10^{-4}$  M.

Для формирования плавающих слоев растворы вносились на поверхность воды в количестве (V), равном 25, 50, 75 и 100 мкл. Время полного испарения растворителя составляло в каждом случае 10 мин, после чего МС сжимали двумя барьерами с постоянной скоростью 15 мм/мин. На рисунке 2 представлены  $\pi$ -A и  $C^{1}$ -A изотермы сжатия ПП в зависимости от объема, наносимого на поверхность водной субфазы. Изотермы сжатия показали слабую зависимость от объема раствора, наносимого на поверхность субфазы.



Рисунок 1 – Структурная формула ПП с пиридиновой группой



Эмпирическим путем были определены оптимальные для формирования плавающих слоев ПП значения C и V, равные  $3 \times 10^{-5}$  М и 300 мкл, соответственно. Монослой переносился на твердые подложки. После достижения заданного давления 20 мН/м и релаксации монослоя его переносили методом Ленгмюра–Шеффера с горизонтально ориентированной подложкой. Перед сканированием образцы высушивали при комнатной температуре. Затем рельеф поверхности (рисунок 3) образцов исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NANO (ACM HT-MДТ). Полученные изображения обрабатывали с помощью программы визуализации и анализа данных Gwyddion.

В спектре пропускания пленки на основе ПП наблюдается ряд пиков (рисунок 4), соответствующих так называемым Q-зоне (500-650 нм) и полосе Соре (около 400 нм) для порфиринов. Основное поглощение в спектре наблюдается в виде узкой интенсивной полосы с максимумом на длине волны 437 нм (полоса Соре).



Рисунок 3 – АСМ-изображение ПП (слева) и его профиль (справа) при давлении переноса 20 мН/м



Рисунок 4 – Спектр пропускания пленки ПП

Таким образом, в результате формирования и исследования органических наноматериалов на основе производного порфирина было установлено, что объем раствора, вносимого на поверхность для формирования MC, практически не влияет на вид изотерм сжатия и на механические параметры MC. Анализ изображений ACM показал, что полученные структуры имеют достаточно развитую поверхность. Средняя толщина пленки составляет 3 нм.

По оптическим спектрам наблюдается типичная картина для производных порфиринов АЗВ типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 21-73-20057) и Саратовского государственного университета.

#### Литература

- 1. Xue X., Lindstrom A., Li Y. Porphyrin-based nanomedicines for cancer treatment // Bioconjugate chemistry. 2019. V. 30. №. 6. P. 1585-1603.
- Миронюк, В. Н. Атомно-силовая микроскопия плавающих монослоев на основе порфирина push-pull типа / В. Н. Миронюк, А. Ж. К. Аль-Альвани, Е. Г. Глуховской // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микрои наноструктурами, метаматериалами и биообъектами : Сборник статей девятой Всероссийской научной школы-семинара, Саратов, 24 мая 2022 года / под ред. Ал.В. Скрипаля. – Саратов: Изд-во Саратовский источник. – 2022. – С. 110-114.
- Al-Alwani A. J., Mironyuk V. N., Pozharov M. V., Gavrikov M. V., Glukhovskoy E.G. Formation and phase behavior of porphyrin/arachidic acid mixed systems and morphology study of Langmuir-Schaefer thin films // Soft Materials. 2022. V. 20. №. 6. P. 31-321.
- 4. Al-Hassani A. et al. Miscibility of porphyrin/liquid crystal floating monolayers at the air–water interface // Phase Transitions. – 2024. – V. 97. – P. 1-9.
- 5. Al-Hassani, A. J. R., Al-Alwani A. J., Mironyuk V.N., and Pozharov M.V. Miscibility of porphyrin/liquid crystal floating monolayers at the air–water interface. // Phase Transitions. 2024. V.97. № 3. P. 192-200.

## FORMATION AND RESEARCH OF ORGANIC NANOMATERIALS FOR FUTURE INNOVATIONS <u>Karatyshova T.Ya.,</u> Mironyuk V.N., Hassoon O.A., Glukhovskoy E.G.

#### Saratov State University, Saratov

The article presents the results of a study of formed organic thin films based on a porphyrin derivative (PP) with a pyridine group, which in turn is a promising material for obtaining molecular bulk heterostructures, thin-film heterojunctions and the creation of optoelectronic devices. Nanostructures were obtained using Langmuir-Blodgett technology. The results of the study showed that the obtained films have a sufficiently developed surface. The electronic structure of thin films has been studied by optical methods.

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кодзасова Т.Л., Асланов М.А., Дзестелова А.А., Цалоев Д.С., Беченов А.В.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Представлены результаты получения многослойных систем на основе анодного наноструктурированного оксида алюминия. Проведены исследования оптических характеристик изготовленных образцов и результаты исследования с помощью растровой микроскопии.

*Ключевые слова:* пористый оксид алюминия, многослойные фотонные кристаллы, электролит, щавелевая кислота, ортофосфорная кислота, растровый микроскоп

В данной работе проведены теоретические и экспериментальные исследования по разработке методики изготовления многослойных систем наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия для разработки на их основе фотонных кристаллов и преобразователей солнечной энергии в электрическую. [1]

В настоящее время многослойные системы получают, в основном, методом термовакуумного напыления. Для получения многослойных мезопористых структур также применяют способ получения мультислоев, основанный на золь-гель процессах. Этот метод позволяет получать слои с большим диапазоном частиц с диаметрами от 2 нм до 100 нм. Обычно, одномерные фотонные кристаллы получают, путем создавая нескольких чередующихся слоев с разными показателями преломления. Различия между показателями преломления используемых материалов, количеством слоев и их толщиной определяют свойства многослойных систем. Увеличение разницы в показателях преломления и пропорциональная зависимость толщины мультислоев и длины волны падающего света создают условия для увеличения отражения света т.е. создания фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) в видимой, УФ и ближней ИК-части спектра.

Создание мезопористых структур с равномерным расположением и размерами пор является основой для получения многослойных фотоннокристаллических структур (МФС) с ФЗЗ в требуемом диапазоне длин волн.

В данной работе получены образцы наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия, на основе которых разработаны методы получения многослойных фотоннокристаллических структур.

Для изготовления многослойных структур применяли анодирование алюминиевой фольги при изменяющихся токах или напряжении. Анодирование проводили в растворах серной, щавелевой и ортофосфорной ки-

24-76

слот при разных режимах анодирования. Количество циклов анодирования варьировали от 3 до 30.

В работе была исследована возможность изготовления экспериментальных образцов многослойных фотоннокристаллических структур при разных условиях анодирования, в частности: в 5,10,15%-ной ортофосфорной кислоте при температуре 5-11°С, при плотности тока 2-20 мA/см<sup>2</sup>; с использованием 1,1 М серной кислоты при плотности тока 0,4-10 мA/см<sup>2</sup>; с добавлением 5 % щавелевой кислоты при плотности тока 10-20 мA/см<sup>2</sup>, с изменением параметров в течение процесса анодирования.

Полученные образцы исследовались с помощью растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе Phenom (рис. 1, 2).



Рис. 1 – Фото поверхности образца наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия



Рис. 2 – Фото скола образца наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия

Полученные данные свидетельствуют, что с помощью выбранных технологических режимов возможно получение слоистых структур на основе наноструктурированного пористого оксида алюминия. На фотографиях поверхности четко видна пористая структура многослойных фотоннокристаллических структур, причем диаметр пор можно варьировать, в зависимости от условий анодирования.

Снимки сколов экспериментальных образцов показывают наличие поперечных слоев в пористой структуре МФС, число которых также определяется условиями приложения переменных значений напряжения и плотности тока.

Исследование оптических характеристик экспериментальных образцов МФС с целью определения наличия фотонных запрещенных зон проводили с использованием спектрофотометра Specord  $250^+$  в диапазоне различных длин волн от 190 нм до 1100 нм. Исследования показали, анодирование алюминия в растворе серной кислоты как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режиме, позволило получить образцы, обладающие максимальным отражением (рис. 3, 4).



Рис. 3 – Спектр отражения образца при углах падения света 11, 30 и 50°



Рис. 4 – Спектр отражения образца при углах падения света 11. 30, 45 и 60°

Измеренные спектры отражения многослойных фотоннокристаллических структур показывают наличие фотонных запрещенных зон в видимом диапазоне длин волн. Измерение величины максимального и минимального отражения позволяют определить оптический контраст многослойных фотоннокристаллических структур по коэффициенту отражения.

Так, например, для некоторых образцов, значение оптического контраста запрещенной фотонной зоны по коэффициенту отражения составило около 1:10 при падении излучения под углом 110° (рис. 5). При этом наблюдается сдвиг максимума отражения в длинноволновую область спектра.





Увеличение количества циклов изменения напряжения анодирования приводит также к увеличению отражения и сдвигу ФЗЗ в длинноволновую

область. Эффект увеличения отражения наблюдается и при изменении угла падения света.

Проведенные работы по изготовлению образцов многослойных фотоннокристаллических структур при разных технологических режимах и исследование их свойств с помощью растрового электронного микроскопа Phenom и спектрофотометра Specord 250<sup>+</sup> позволили выбрать оптимальные условия получения МФС с требуемыми параметрами.

По проведенной работе можно сделать следующие выводы.

Установлено, что: использование в процессе электрохимического анодного окисления алюминия в электролитах растворов серной, ортофосфорной и щавелевой кислот, в сочетании с изменением плотности тока либо напряжения, позволяет получить многослойных фотоннокристаллических структур с различным количеством слоев; максимальное отражение в ФЗЗ увеличивается с увеличением количества циклов изменения тока или напряжения и при изменении угла падения света; разработанная технология позволяет получать многослойных фотоннокристаллических структур с оптическим контрастом по отражению не менее 1:10.

#### 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, 303с.

2. 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.

3. Кодзасова Т.Л., Кабулова Т.Р., Кодзасов В.А., Асланов М.А., Сабанов В.Х. Исследование свойств фотонных кристаллов на основе пористого оксида алюминия / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XI Международной НТК; Нальчик, 2019, 460 с.

## DEVELOPMENT AND RESEARCH OF MULTILAYER SYSTEMS FOR PHOTONIC CRYSTALS

Kodzasova T. L., Aslanov M.A., Dztstelova A. A., TsaloevD.S,, Bechenov A.V.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz

The results of obtaining multilayer systems based on anodic nanostructured aluminum oxide are presented. Studies of the optical characteristics of the manufactured samples and the results of the study using scanning microscopy were carried out.

*Keywords:* porous aluminum oxide, multilayer photonic crystals, electrolyte, oxalic acid, orthophosphoric acid, scanning microscope РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ Козырев Е.Н.<sup>1</sup>, Гончаров И.Н.<sup>1,2</sup>, Аскеров Р.О.<sup>1</sup>, Ванеева Д.Д.<sup>1</sup>, Кабисов Г.С.<sup>1</sup>, Калаев А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ <sup>2</sup>Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Целью данной работы являлись исследования возможности выращивания пористой упорядоченной структуры оксида алюминия, предназначенной для дальнейшего использования в качестве матрицы элемента преобразователя солнечной энергии на основе перовскита. Полученные структуры отвечают соответствующим требованиям по диаметру идентичных пор, достигающему 400 нм и более, а также высокой степени упорядоченности их расположения и оптической прозрачности.

Известно, что анодный пористый оксид алюминия (ПОА) с его уникальной структурой, электрическими и диэлектрическими характеристиками является весьма перспективным материалом для использования в различных изделиях твердотельной электроники. Одним из современных направлений является его возможное применение в конструкции элемента преобразователя солнечной энергии. В данном случае он может выполнять функции матрицы изделия, в которую в дальнейшем следует внедрить (осадить) галогенидный перовскитный материал. Необходимо получить партию нанопористых пленок оксида алюминия толщиной порядка 1 мкм, площадью до 1 дм<sup>2</sup>. При этом диаметр пор упорядоченной структуры должен варьироваться в различных партиях в пределах 100÷500 нм, будучи максимально идентичным в каждой отдельной структуре. В дальнейшем с полученными пленками будет проводиться серия экспериментов, включающая осаждение перовскита. По их результатам определится оптимальное значение данного диаметра.

Надо отметить, что имеется немало публикаций о новых методах синтеза пористого оксида алюминия, которые позволяют создать ПОА с повышенной степенью упорядоченности структуры [1, 2]. Однако по прежнему нет полных данных о разработке процесса анодирования с увеличенным диаметром пор, в частности до 1000 нм. Очевидно, что можно получать большие диаметры, растравливая полученные изначально малые поры до требуемого значения. Однако, в данном случае их диаметр по высоте будет неодинаковым.

Основными факторами, которые влияют на процесс анодирования, являются:

- напряжение анодирования;
- состав электролита, концентрация ингредиентов;
- температура раствора;
- продолжительность анодирования

– другие факторы.

Практика показала, что рост ПОА зависит от баланса процессов формирования пленки и электрохимического растворения ее в электролите. Скорость анодирования пленки зависит от тока, а скорость растворения определяется составом электролита и его температурой. Установлено, что чем выше ток, тем выше скорость анодирования. Чем больше температура, тем выше скорость растворения. Для оптимального анодирования ПОА скорость анодирования должна быть выше скорости растворения. При низких температурах это условие получается намного легче.

В ходе экспериментов, анодирование проводилось на лабораторной установке (рис. 1) с использованием источника постоянного тока.



Рисунок 1 – Экспериментальная установка. 1 – подставка с возможностью подогрева, 2 – образец в кассете, 3 – анод, 4 – раствор, 5 – мешалка, 6 – катод, 7 – блок питания

Анодом служила пленка из алюминия А-99, катодом - графит. Для получения ПОА с наибольшим диаметром отрабатывались составы электролитов, в составкоторых в заданный объем дистилированной воды в различных пропорциях входили: щавелевая кислота, борная кислота, щавелевокислый аммоний, паравольфрамат аммония, ортофосфорная кислота, винная кислота. Структура полученных образцов визуально исследовалась с использованием электронного микроскопа. С точки зрения упорядоченности расположения пор и требуемого значения их диаметра были определены два следующих наиболее оптимальных технологических подходов:

I – фосфорная кислота 5 г,

дистиллированная вода 0,7 л, напряжение анодирования U, 80B, сила тока I, 32 мA, время анодирования t, 30 мин с барьерным слоем, 2 мин без барьерного слоя, температура T, 11°C; II – щавелевая кислота 5,5 г, натрий фосфорнокислый двузамещенный 3 г, бура – 2 г, дистиллированная вода 0,7 л, напряжение анодирования U, 80B, сила тока I, 10 мA, время анодирования t, 20мин,

температура *T*, 10°С.

Процедурам анодирования предшествовали обезжиривание алюминиевой заготовки в ацетоне и последующий её отжиг в термостате при температуре 350°C в течение 1 часа.

На рисунке 2 представлены микрофотографии структур, полученные в ходе экспериментов. В процессе отработки составов электролитов было в частности установлено, что добавка буры приводит к росту эластичности и механической прочности ПОА. Борная кислота уменьшает хрупкость [2]. Паравольфрамат аммония способствует стабильности работы электролита.



Рисунок 2 – Микрофотографии анодной пленки оксида алюминия: а) технологический подход I; б) технология II

Пленки, полученные в указанных электролитах, имели хорошую механическую прочность, толщину 85-100 мкм. У структур, полученных в соответствии с технологией II, идентичность пор очевидно более высокая, их диаметр в среднем составил 0,35-0,4 мкм. Увеличение температуры раствора приводит к росту диаметра пор. На рисунке 3 приведены зависимости, отражающие изменение напряжения анодирования во времени. По ним можно судить о росте оксидной структуры.



Рисунок 3 – Динамика изменения напряжения U во времени в процессе анодирования.  $T_1 > T_2 > T_3$ 

Рост температуры анодирования интенсифицирует процесс растравливания оксида, что приводит к снижению её электрического сопротивления и, как следствие, росту U.

Полученные образцы - перспективный материал - основа для создания более сложных изделий различного применения. Они обладают регулярной, упорядоченной структурой; слабой чувствительностью свойств оксида к кристаллической структуре исходного A1; высокой однородностью пленок, получаемых на большой площади; высокой электропрочностью  $\rho \approx 5 \cdot 10^{15}$  Ом/см. Известно, что  $E_g$  кристаллического  $Al_2O_3$  составляет 5,75эB,  $E_g$  аморфного  $Al_2O_3 - 8,4$  эВ [1]; данные технологические подходы характеризуются высокой воспроизводимостью результатов анодирования.

Одно из направлений их использования - солнечная энергетика, подразумевает внедрение галогенидного перовскита (материала с общей формулой ABX<sub>3</sub>, где «А» соответствует таким моновалентным катионам, как органический метиламмоний (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, MA) и формамидиний (CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, FA) в выращенную структуру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующим формированием дополнительных рабочих слоев, обеспечивающих в частности транспорт электронов и дырок [3]. Присутствие алюминия в кристаллической решетке структуры может способствовать росту подвижности электронов по сравнению с решетками на основе TiO<sub>2</sub> и ZnO. Необходимо отметить, что тонкий слой пористого оксида алюминия обладает высокой

прозрачностью, что также важно при использовании его в составе солнечного элемента.

#### Литература

1. Д.И. Петухов, Р.Г. Валеев, С.М Решетников. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез. Учебное пособие. Ижевск. 2017, 153 с.

2. Liu C.Y., Datta A., Wang Y.L. Ordered anodic alumina nanochannels on focused-ion-be am-prepatterned aluminum surfaces // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. No. 1. P. 120–122.

3. М. Насируддин, М. Василопулу. Первоскитные солнечные элементы. Глобальная энергия. Том 29, № 1, 2023. С. 21-51.

## DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR OBTAINING ORDERED POROUS STRUCTURE AL2O3 FOR USE AS A MATRIX FOR A SOLAR ENERGY CONVERTER INTO ELECTRICAL ENERGY

Kozyrev E.N.<sup>1</sup>, Goncharov I.N.<sup>1, 2</sup>, Askerov R.O.<sup>1</sup>, Vaneeva D.D.<sup>1</sup>, Kabisov G.S.<sup>1</sup>, Kalaev A.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz <sup>2</sup>North Ossetian State University, Vladikavkaz

The purpose of this work was to study the influence of vacuum processing technology on the conversion coefficient of a two-chamber electron-optical converter. The article reflects the results of experiments carried out to identify the influence of the formation features of the intermediate photocathode on the value of the conversion coefficient, as well as the high-temperature effect of alkali metals on the stability of cathodoluminescent screens.

# ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ Хамдохов 3.М.<sup>1</sup>, Тешев Р.Ш.<sup>2</sup>, Лосанов Х.Х.<sup>2</sup>, Кудаева 3.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Интерес к получению металл - углеродных пленок различной структуры и фазового состава за последнее время значительно возрос в связи с расширением их использования в электронных приборах.

Для улучшения прочности и улучшения адгезии в углеродные пленки включают металлы [1]. Сплавы металла и углерода применяются для большей части промышленных изделий. Свойства сплава (прочность, стойкость к коррозии и т.д.) зависят от содержания углерода в сплаве и от способа его получения. Авторы работы [2] методом распыления композитного катода титан/углерод в атмосфере инертного газа Ar получили твердую композитную металл - углеродную пленку состава TiC/C. В работе [3] показана зависимость свойств защитных алмазоподобных кремний - углеродных покрытий от содержания титана.

Особый интерес представляет разработка методов получения композитных металл – углеродных пленок, содержащих углеродные наноструктуры, для автоэмиссионных (холодных) катодов.

В настоящей работе представлены результаты исследования с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) фазового состава металл – углеродных пленок наноразмерной толщины на основе Ti-C и Cr-C, полученных на подложках Si (100) методом одновременного электродугового распыления графита МПГ-6, титана и хрома. из двух испарителей.

Схема одновременного электродугового распыления графита и металла показана на рисунке 1. Преимущество данного подхода состоит в возможности варьировать в процессе напыления содержанием углерода и металла в плазменном потоке, и таким образом, получать пленки разного химического и фазового составов. Испаритель с графитовым катодом имеет систему магнитной сепарации для выделения микрочастиц графита из углеродной плазмы.

На рисунке 2 представлена фотография металлической и углеродной плазмы.

Для снятия спектров КРС использовался спектрометр Centaur U HR, ООО "Нано Скан Технология". Длина волны лазера 532.8 нм при мощности лазера 25 мВт.



Рис. 1 - Схема эксперимента: 1- графитовый катод; 2 – катод из металла; 3 - испаритель №1; 4 - испаритель №2; 5- микрочастицы графита; 6 – углеродная плазма; 7 – смотровые окна; 8 – ионная пушка; 9 – микрокапли металла; 10- система магнитной сепарации плазменного потока; 11 - металлическая плазма; 12 – подложка



Рис. 2. Фотография металлической и углеродной плазмы.

На рисунке 3 представлен спектр КРС композитной титан – углеродной пленки, который содержит три пика: D (1361 см-1), G (1593 см-1) и D' (1621 см-1). Положение пика G позволяет сделать вывод о том, что полученная пленка находится между высокоориентированным пиролитическим графитом и нанокристаллическим графитом (C-ng).



Рис. 3. Спектр КРС титан – углеродной пленки

На рисунка 4 представлен спектр КРС композитной пленки Cr-C, который содержит пики G (~1586 cm-1) и D (~1389 см-1), указывающие на образование кластеров с деформированными связями углерода с sp2-типом гибридизации. Полная ширина на половине высоты пиков G и D равны 102,5 см-1 и 245,0 см-1 соответственно, а отношение интенсивностей пиков G и D равно 0,86. Согласно расчету на основании экспериментальных данных [4] размер нанокластеров близок к 6 нм.



Рис. 4. Спектр КРС хром - углеродной пленки

Таким образом, метод одновременного электродугового распыления металла (титан, хром) и графита позволяет получить прочные композитные углеродные среды с наночастицами графита.

#### Литература

- 1. Р.А. Андриевский//Успехи химии. 1997. Т.66. С. 57.
- M.V. Kuznetsov, S.V. Borisov, O.P. Shepatkovskii, Yu.G. Veksler, and V.L. Kozhevnikov Investigation of TiC–C coatings by X-Ray photoelectron spectroscopy // Journal of surface investigation. x-ray, synchrotron and neutron techniques Vol. 3 No. 3 2009. p. 331–337.
- Баринов А.Д., Попов А.И., Чуканова Т.С., Емец В.М., Воронцов В.А. // Модификация диэлектрических свойств алмазоподобных кремнийуглеродных пленок путем введения титана. Материалы XII Международной научно- технической конференции - Нальчик: Каб.-Балк. унт., 31 мая – 5 июня. 2021 С. 293-298.
- 4. Пул-мл Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. С. 187

# FORMATION OF METAL-CARBON FILMS BY ELECTRIC ARC METHOD *Khamdokhov Z.M.*<sup>1</sup>, *Teshev R.Sh.*<sup>2</sup>, *Losanov Kh.Kh.*<sup>2</sup>, *Kudaeva Z.V.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Informatics and Regional Management Problems KBSC RAS, Nalchik <sup>2</sup>Kabardino-Balkar State University, Nalchik

# СЕКЦИЯ 4 ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ
# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОДОВ С НИЗКИМ ПАДЕНИЕМ НАПРЯЖЕНИЯ *Пригодский Д.М.* ФГУП «ВНИИА», Москва

В работе представлены результаты разработки и исследования новых мощных кремниевых диодов с низким падением напряжения. Предложена оригинальная структура защитной области диода и доказано ее преимущество в сравнении с защитой охранным кольцом.

Диод с низким падением напряжения (диод Шоттки) – это полупроводниковый прибор, электрические свойства которого обусловлены выпрямляющим переходом металл-полупроводник. Диоды Шоттки (ДШ) обладают преимуществами перед обычным диодом и имеют широкую сферу применения. По сравнению с *p-n*-переходом, ДШ имеет меньшую величину прямого падения напряжения  $U_{\rm np}$ , более высокое быстродействие, выпрямляющие свойства сохраняются при больших частотах и плотностях электрического тока. Но повышенный обратный ток  $I_{\rm oбp}$  ДШ при невысоком пробивном напряжении  $U_{\rm проб}$  ограничивает его использование, поэтому исследование конструктивно-технологических методов совершенствования электрических параметров ДШ является актуальной задачей.

Выбор выпрямляющего контакта для определенного типа проводимости кремния зависит от соотношения между значениями работы выхода электронов из кремния и металла. Кремниевые ДШ в основном изготавливают на полупроводниках n-типа, так как подвижность электронов больше, чем у дырок. Для кремния *n*-типа работа выхода электронов из полупроводника должна быть меньше, чем работа выхода электронов из металла [1]. В таблице 1 приведены наиболее распространенные металлы для изготовления барьерного контакта с кремнием и работа выхода электронов.

	'			,	,	1		
Материал	Si	Al	Mo	V	Ti	Cr	Ni	Pt
W, эВ	~4,0	4,2	4,2	4,2	4,4	4,6	4,9	5,3

При полном отсутствии окисленного слоя кремния и поверхностных состояний, то есть случай идеального контакта металла и кремния, показанный на рисунке 1, вероятность перехода электронов из кремния в металл будет выше, чем из металла в кремний. При этом в кремнии *n*-типа образуется обедненный электронами приконтактный слой, в котором пространственный заряд состоит из ионизированных атомов примеси. Поэтому приконтактный слой обладает большим по сравнению с остальным объемом кремния электрическим сопротивлением, а сам переход металлкремний обладает выпрямляющими свойствами. На практике получить идеальный контакт невероятно сложно ввиду несовершенства технологических процессов по очистке поверхности кремния и осаждения металла.



Рис. 1. Зонная диаграмма металла и полупроводника *n*-типа до электри ческого контакта (а) и после контакта и установления равновесия (б)

Основные электрофизические параметры ДШ главным образом зависят от барьерного металла, образующего выпрямляющий. Такие характеристики металла как работа выхода электронов, высота потенциального барьера (таблица 2) определяют величины  $U_{\rm np}$ ,  $I_{\rm oбp}$  и  $U_{\rm npo6}$ .

Таблица 2 – Высота потенциального барьера контакта металл-кремний *n*-типа

Металл	Al	Mo	Ti	W	Ni	Cu	Pd	Au	Re	Pt
ф <sub>Mn</sub> , эВ	0,5	0,56	0,6	0,66	0,67	0,69	0,71	0,81	0,9	0,9

При условии выбора наиболее оптимального металла по стоимости, унификации технологий осаждения и термической обработки, основной не решенной проблемой остается сложность получения приемлемой обратной ветви ВАХ ДШ [2]. Для поиска потенциально ненадежных мест кристалла при обратном смещении, проведено приборно-технологическое моделирование, которое показало, что большая величина  $I_{oбp}$  и малое  $U_{проб}$  обусловлены высокой напряженностью электрического поля вдоль резкого края границы контакта окна, где и протекает самый большой обратный ток (рисунок 2а).



Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля в кристалле Кроме этого, при использовании в качестве базы диода низкоомного кремния, получение качественной обратной ВАХ усложняется. Существует ряд конструктивно-технологических решений для устранения проблемы высокого  $I_{obp}$  ДШ: использование расширенной металлизации [3], формирование охранного кольца по периферии металлического контакта [4]. Все эти способы приводят к уменьшению напряженности электрического поля в потенциально ненадежном месте кристалла и к увеличению  $U_{npob}$ . Но в определенных применениях ДШ этого недостаточно, как показано в [5] использование защитной области из двойных колец позволяет значительно снизить  $I_{obp}$  и повысить  $U_{npob}$ . Такое решение позволяет использовать ДШ в различных применениях, например, используя низкоомный кремний можно создать радиационно стойкий ДШ с улучшенными электрическими праметрами (сохранение обратной ветви ВАХ при низком  $U_{np}$ ).

Моделированием доказано, что использование защитной области, состоящей из двух колец (охранного и делительного), приводит не только к защите границы контактного окна, но и к перераспределению и оттягиванию электрического поля к периферии кристалла за счет увеличения радиуса скругления линий напряженности (рисунок 2б).

Для расчета топологии кристалла проведено проектирование защитной области. С помощью приборно-технологического моделирования получены распределения легирующих примесей по эпитаксиальному слою кремния для достижения необходимого  $U_{проб}$  и создания защитной области. На рисунке 3 показаны уровни легирующих примесей в кремниевой эпитаксиальной структуре (фосфор  $N_d=10^{19}$  см<sup>-3</sup>), эпитаксиальном слое (фосфор  $N_d=2\cdot10^{15}$  см<sup>-3</sup>) и охранном и делительных кольцах (бор  $N_a=5\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup>).



Рис. 3. Профиль концентраций в структуре кристалла ДШ

Разработанный кристалл изготовлен из эпитаксиальной кремниевой структуры п-типа, которая содержит защитную область из двух колец р-типа, расположенных по периметру лицевого контакта: охранное кольцо и делительное кольцо (рисунок 4).

Барьерный контакт состоит из силицида молибдена, покрытого тонкой пленкой алюминия. Тыльный омический контакт – многослойный, состоит из титана, молибдена и никеля.



Рис. 4. Поперечный разрез изготовленного кристалла и вид сверху: 1 – кремниевая подложка *n*+; 2 – эпитаксиальная пленка *n*-типа; 3 – охранное кольцо *p*-типа; 4 – делительное кольцо *p*-типа; 5 – защитный слой; 6 – лицевой контакт; 7 – барьерный металл; 8 – тыльный контакт

Расстояние между кольцами подобрано таким образом, что при обратном смещении, близком к  $U_{проб}$ , области пространственных зарядов этих колец объединяются и образуют защитную область. Оптимальное расстояние между кольцами подобрано равным 8 мкм, а их ширина может варьироваться в промежутке от 15 мкм до 45 мкм, не влияя на результат. На рисунке 5 приведены результаты измерений экспериментальных образцов:  $I_{обр}$  ДШ с разработанной защитной областью в сравнении с ДШ с одним охранным кольцом. Отработка проводилась на эпитаксиальной структуре с толщиной приборного слоя 9 мкм и удельным сопротивлением 2,5 Ом см с использованием барьерного контакта из молибдена. Система из охранного и делительного колец позволила уменьшить  $I_{обр}$  в три раза и увеличить  $U_{проб}$  в 1,5 раза.  $I_{обр}$  (при 100 В) составил 20 мкА в НКУ.



Рис. 5. Зависимость обратного тока от структуры защитной области

На рисунке 6 приведена прямая ВАХ изготовленного ДШ с барьерным контактом из молибдена, как наиболее оптимального металла по стоимости, унификации технологии осаждения и термической обработки. Падение прямого напряжения при прямом токе 1 А составило 0,55 В.



Рис. 6. Прямая ВАХ изготовленного ДШ

Для кристалла ДШ разработан и изготовлен уникальный малогабаритный корпус из алюмонитридной керамики с повышенной теплопроводностью, описанный в [6], выдерживающий импульсы прямого тока 10 А при воздействии повышенной температуры плюс 85 °C.

Изготовлены экспериментальные образцы диодов и приведены результаты, подтверждающие адекватность предложенной конструкции защитной области, состоящей из двух колец, в результате выросло максимальное  $U_{проб}$  и уменьшились  $I_{обр}$  и  $U_{пр}$  ДШ.

#### Литература

- 1. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник // Пер. с англ. М.: Радио и связь. 1982. – 208 С.
- 2. Громов Д.Г., Мочалов А.И., Сулимин А.Д., Шевяков В.И. Металлизация ультрабольших интегральных схем // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 227 С.
- 3. Бормашов В.С., Волков А.П., Буга С.Г., Корнилов Н.В., Тарелкин С.А., Терентьев С.А. Способ изготовления диода Шоттки // Патент РФ RU2488912C2/27.07.2013г.
- 4. Солодуха В.А., Ланин В.Л., Соловьев Я.А. Повышение устойчивости структур диодов Шоттки с охранным кольцом к разрядам статического электричества // Вестник полоцкого государственного университета, 2015 с. 72-81.

- 5. Пригодский Д.М. Диод с низким падением напряжения // Патент РФ RU215720U1/22.12.2022г.
- 6. Пригодский Д.М., Прокопенко С.А., Холодков Д.А., Шабанов А.С. Диод с малым падением напряжения для поверхностного монтажа // Патент РФ RU212525U1/28.07.2022г.

## DESIGN AND RESEARCH OF DIODES WITH LOW VOLTAGE DROP Prigodskiy D.M.

## FSUE «VNIIA», Moscow

This paper presents the results of the design and research of new highpower silicon diodes with low voltage drop. The influence of barrier metals rhenium and molybdenum on the forward and reverse branches of the currentvoltage characteristic and the influence of the structure of the protective region on the electrical parameters of the diode were studied.

## СРАВНЕНИЕ РЕАЛИЗАЦИИ МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ЯЗЫКЕ ПРОГРАММИРОВАНИЯ MS VISUAL C# И В САПР ТСАД Плотникова Е.Ю., Арсентьев А.В., Винокуров А.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Сравнивается методика реализации классической модели окисления Дила-Гроува с использованием языка программирования высокого уровня С# и моделирование пластины кремния с аналогичными характеристиками в САПР TCAD.

Кристаллический кремний Si на сегодняшний день – это основной материал производства изделий полупроводниковой электроники. На пластинах из монокристаллического Si изготавливают как дискретные диоды и транзисторы, так и интегральные схемы (ИС). При разработке ИС с элементами микронного, субмикронного и наноразмера в качестве изолирующих областей (подзатворного диэлектрика, слоевой изоляции и маски для ионной имплантации или диффузии) основным используемым материалом остается оксид кремния SiO<sub>2</sub>.

Выращивание окисных пленок требуемой толщины и заданного качества требует возможности предварительного моделирования зависимости толщины пленки от типа окисления (в сухом кислороде или во влажном), от времени и от температуры окисления. В расчетах может учитываться наличие самородного слоя  $SiO_2$  на поверхности очищенной пластины Si. Процесс окисления протекает на границе  $SiO_2$ -Si, если обрабатываемая пластина находится в окислительной среде.

С высокой степенью точности процесс термического окисления можно рассчитать, используя модель Дила-Гроува, согласно которой:

1) окислитель (в сухом кислороде – O<sub>2</sub>, во влажном – пары H<sub>2</sub>O) переносится из потока газа на чистую поверхность пластины Si или на самородный/выращенный слой SiO<sub>2</sub> на поверхность раздела газ/SiO<sub>2</sub>;

2) окислитель проходит сквозь слой SiO<sub>2</sub> к поверхности раздела Si/SiO<sub>2</sub>;

3) окислитель, локализованный на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>, вступает в реакцию с Si, образуя новые молекулы SiO<sub>2</sub>.

При расчете переноса окислителя учитывают газофазный коэффициент переноса массы, равновесную концентрацию окислителя в SiO<sub>2</sub>, единичный вектор нормали к границе раздела газ/SiO<sub>2</sub> и концентрацию окислителя на границе раздела среда/SiO<sub>2</sub>. По закону Генри в зависимости от парциального давления окислителя (с поправкой на константу) рассчитывается равновесная концентрация окислителя в SiO<sub>2</sub>, по закону Фика – диффузия молекул окислителя в SiO<sub>2</sub>.

На границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> поток окислителя определяется через константу скорости реакции окисления, концентрацию окислителя на по-

верхности раздела и вектор нормали к поверхности Si. Считая данные потоки равным, можно рассчитать скорость роста слоя окисла

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_L},\tag{1}$$

где  $N_1$  – концентрация молекул окислителя в единице объема SiO<sub>2</sub>.

Приведенный выше алгоритм расчёта в одномерном и двумерном случае обычно реализуется на вручную или в математическом пакете (например, на MathCad или в MatLab). Из-за малой доступности намного реже используются специализированные САПР для технологических расчетов (TCAD). В данном исследовании разработано приложение для моделирования процесса окисления и построения графиков зависимости толщин оксидной пленки от параметров процесса термического окисления.

В качестве языка программирования был выбран MS C#, программа разрабатывалась в среде Visual Studio Community.

Базовыми значениями для расчета были установлены T, <sup>o</sup>C (температура процесса), z0, мкм (толщина самородного окисла), t, ч (длительность окисления) и постоянные  $E_1$ ,  $E_2$ , эВ (энергии активации),  $C_1$ ,  $C_2$ , мкм<sup>2</sup>/ч (предэкспоненциальные константы):

```
private double T = 1200, E1 = 0.71, E2 = 1.97, C1=2.24e2, C2 = 8.95e7, zi = 0, t = 5;
```

В таблице приведены значения  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $E_1$  и  $E_2$  для пластины кремния ориентацией (111).

	-	· /
В сухом кислороде	$C_1 = 7,72 \cdot 10^2 \text{ мкм}^2/\text{ч}$	$C_2 = 6,23 \cdot 10^6 \text{ мкм}^2/\text{ч}$
	$E_1 = 1,23$ эВ	$E_2 = 2,00 9B$
Во влажном кислороде	$C_1 = 3,86 \cdot 10^2 \text{ мкм}^2/\text{ч}$	$C_2 = 1,63 \cdot 10^8 \text{ мкм}^2/\text{ч}$
	$E_1 = 0,78 9B$	$E_2 = 2,05$ эВ

Таблица. Константы термического окисления для Si (111)

При проектировании данные постоянные внесены в базовый код и подставляются в расчёт выбором режима окисления (сухой или влажный кислород), как показано на рисунке 1.

В расчете по формуле Дила-Гроува для определения толщины окисной пленки используют промежуточные коэффициенты *A*, *B* и τ:

B = C1 \* Math.Exp(-E1 / (k \* (T+273))); A = B / (C2 \* Math.Exp(-E2 / (k \* (T+273)))); tau = (zi \* zi + A \* zi) / B;

в них подставляют константы из табл. и температуру окисления.

Далее отдельным методом Z0(double x) реализуется расчет толщины растущего  $SiO_2$ :

```
private double Z0(double x){return -A/2 + Math.Sqrt(A*A/4 + B*(x + tau));}
```

На рис. 1 (а) приведен расчёт термического окисления в сухом кислороде. Толщина оксидной пленки, выросшей за 5 часов, составляет порядка 0,46–0,47 мкм. При окислении во влажном кислороде (рис. 1 (б)) толщина SiO<sub>2</sub> равна порядка 2 мкм.



Рис. 1. Пример расчета термического окисления в сухом кислороде (а) и во влажном кислороде (б) с использованием разработанного программного комплекса

Сравним полученные результаты с моделированием в САПР технологического уровня. Для анализа был выбран ТСАD, в котором в качестве условия для расчета была создана подложка из кремния ориентацией (111) размером 20×10 мкм:

```
init silicon orientation=111 two.d
```

Модель Дила-Гроува предполагает расчет полубесконечной поверхности без боковых границ, тогда как для проектирования на TCAD задаются конечные размеры структуры кристалла. В данном случае погрешность моделирования была минимальна, так как для кристалла заданного размера в коде не были прописаны граничные условия, и, как следствие, построение велось с параметрами, близкими к полубесконечной поверхности из модели Дила-Гроува.

При расчете на TCAD была выбрана модель «COMPRESS», в которой дополнительно к расчёту по модели Дила-Гроува скорости роста SiO<sub>2</sub> добавлено упрощенное уравнение гидродинамического течения для получения потока окисных элементов.

Параметры окисления при моделировании на TCAD:

— для сухого кислорода (5 часов,  $1200\ ^{\rm o}C)$ : diffus time=5 hours temp=1200 dryo2;

-для влажного окисления (5 часов, 1200  $^{\rm o}C$ ): diffus time=5 hours temp=1200 weto2.

На данных параметрах были рассчитаны и визуализированы толщины выросшего окисла (рис. 2 (а) для случая окисления в сухом кислороде и рис. 2 (б) для окисления во влажном кислороде).



Рис. 2. Моделирование сухого окисления (a) и влажного окисления (б) в САПР ТСАD

САПР TCAD позволяет точно определить толщину выращенного окисла и вывести её в лог-файле с отчётом по моделированию, выдержки из которого приведены на рисунке 3.

```
ATHENA> EXTRACT> init inf="oxidation_dryO2.str"

EXTRACT> extract name="Tox_dryO2_1" thickness mater

Tox_dryO2_1=4768.8 angstroms (0.47688 um) X.val=5

EXTRACT> quit

Clog off (a)
```

```
ATHENA> EXTRACT> INIT INT= OXIGATION_wetO2.Str
EXTRACT> extract name="Tox_wetO2_1" thickness ma
Tox_wetO2_1=21099.2 angstroms (2.10992 um) X.va
EXTRACT>
```

Atonyplot -add oxidation drw02.str oxidation wet((6)

Рис. 3. Элементы выгрузки данных о толщине окисла из TCAD: (a) экстракция толщины окисла при сухом окислении, (б) – при влажном окислении

Результаты моделирования на TCAD:

- толщина окисла 0,47-0,48 мкм для окисления в сухом кислороде;

– толщина окисла 2,1 мкм для окисления во влажном кислороде.

Провели анализ окисления в течении 1 часа в сухом кислороде 0,19 мкм, во влажном 0,9 мкм; моделирование в TCAD дало значения 0,21 и 0,93 мкм, соответственно. Для 2 часов окисления: в сухом кислороде 0,28 мкм, во влажном 1,26 мкм; моделирование в TCAD – 0,3 и 1,32 мкм, соответственно.

Таким образом, разработанная программа позволяет с достаточной точностью моделировать толщины растущего окисла на кремниевой подложке. Результаты расчёта согласуются с моделированием в САПР ТСАD.

## Литература

- Технологическое проектирование интегральных схем. Программа SSuprem 4: Учеб. пособие для курсов лекций и лаб. работ по дисц. "Расчет и проектирование элементов интегральных схем и полупроводниковых приборов", "Основы САПР в микроэлектронике", "Моделирование технологических процессов микроэлектроники" для студ. спец. 41.0102 "Микро- и наноэлектронные технологии и системы", 41.01.03 "Квантовые информационные системы" всех форм обучения / В.В. Нелаев, В.Р. Стемпицкий.- Мн.: БГУИР, 2004.- 102 с.
- 2. Математическое моделирование технологических процессов: учеб. пособие / Н.В. Холодкова, С.А. Смирнов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2019. – 88 с.

COMPARISON THE HIGH-LEVEL PROGRAMMING MS VISUAL C# OF THE THERMAL OXIDATION MODEL FOR SILICON IN AND TCAD SILICON OXIDATION MODELING *Plotnikova E.Yu., Arsentev A.V., Vinokurov A.A.* Voronezh State Technical University, Voronezh

The technique for implementing the classical Deal-Grove oxidation model using the high-level programming language C# is compared with modeling a sili-con wafer with similar characteristics in TCAD.

## ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ЭМИССИОННЫХ ПРИЕМНИКОВ ИЗОБРАЖЕНИЙ АРХИТЕКТУРЫ ЭОП, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ В СПЕКТРАЛЬНОЙ СОЛНЕЧНО-СЛЕПОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЧАСТИ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА Беспалов В.А., Демидова А.Н., <u>Ильичёв Э.А.</u>, Корляков Д.А., Куклев С.В., Чистякова Н.Ю., Петрухин Г.Н., Попов А.В., Рычков Г.С., Соколов С.Д., Финогеев Н.В., Якушов С.С.

НИУ МИЭТ, г. Москва, Зеленоград

Работа посвящена разработкам фотокатодов и на их основе вакуумных эмиссионных приемников изображений, чувствительных к объектам, излучающим в солнечно-слепой ультрафиолетовой части (УФ-С) оптического диапазона.

Работа в спектральном диапазоне 150-300 нм (УФ-С) примечательна отсутствием на поверхности Земли в этой части спектрального диапазона фоновых излучений от Солнца. Такие приёмники излучений могут быть использованы для удалённой бесконтактной локации в пассивном режиме технического состояния ЛЭП (коронные либо частичные разряды по поверхностям изоляционных гирлянд), для бесконтактного мониторинга территорий, загрязнённых радиоактивными веществами. В режиме активной локации УФ-С приёмники могут быть эффективно использованы, например, при разведывательном бурение нефтеносных грунтов (мониторинг промывочных вод), либо для бесконтактной удалённой диагностики технического состояния магистральных трубопроводов (на предмет утечки нефтепродуктов).

На коммерческом рынке нет солнечно-слепых приёмников изображений. Действительно, приемники изображений на твердотельной элементной базе, для регистрации и распознавания объектов излучающих в солнечно-слепой части УФ диапазона, используют матричную КМОП либо ПЗС организацию (CCD42-40, CCD47-10, CCD30-84 от Teledyne Imaging), разрабатываются небольшими специализированными фирмами (Huazheng Electric Manufacturing, Uvirco Technologies, Photon Focus, JAI engineer, OFIL Systems) в комплекте с интерференционными фильтрами (120VBB, 170-VBB or Teledyne Acton Optics, BP250 or Midwest Optical Systems). Taкие комплексные приёмные устройства имеют малую квантовую эффективность (в лучшем случае порядка 10 %), и низкую токовую чувствительность. В части применений в обсуждаемой спектральной части оптического диапазона эмиссионных вакуумных приёмников изображений, можно упомянуть приёмники архитектуры ЭОП с фотокатодами на основе мультищелочных фотокатодов, или фотокатодов на основе Cs-Te, либо на основе твердых растворов GaN-AlN. Однако, перечисленные твердотельные и

вакуумные эмиссионные приемники изображений имеют длинноволновый «хвост», и их спектральная фоточувствительность простирается вплоть до 350-400 нм. Это вынуждает пользователей при работе с изделиями в дневное время использовать дорогостоящие нелинейные интерференционные фильтры (~2 тыс. долларов за штуку, фильтр BP250 от Midwest Optical Systems). Последние значительно ослабляют излучение в рабочем диапазоне (до  $\sim 35$  %), к тому же спектральные характеристики их пропускания являются функциями температуры окружающей среды. Выбор архитектуры приемника изображений и материала используемого сенсора определяет рабочие характеристики и функциональные возможности изделия. Работа в УФ диапазоне, из соображений возможности реализации высоких значений пороговой и токовой чувствительности, диктует необходимость использовать широкозонные материалы, либо прецизионные субмикронные мультислойные кремниевые приборные структуры, и изделия матричной организации на их основе. Качество барьерных и инжекционных контактов к широкозонным материалам оставляет желать лучшего, так что их утечки в приборах на твердотельной ЭКБ резко ограничивают пороговую чувствительность приёмников изображений. Выбор вакуумного эмиссионного приёмника изображений ЭОП архитектуры для работы в УФ-С диапазоне снимает ряд проблем, связанных с качеством р-п и гетеропереходов. При реализации приемлемых значений пороговой и токовой чувствительности в УФ-С приемниках ЭОП архитектуры основной проблемой являются трудности понижения величины энергии сродства к электрону у сенсорнопреобразовательного слоя фотокатода.

Мотивацией к выбору алмазного слоя в качестве сенсорно-преобразовательного слоя фотокатода, стали для нас следующие его качества: широкозонность (~ 5,45 эВ), отрицательная энергия сродства к электрону для некоторых (100 и 111) кристаллографических граней алмаза, термостойкость (до 800...900 °C в вакууме), радиационная стойкость (до 10<sup>8</sup> рад), возможность управляемого уровня легирования плёнок акцепторами. Выбор поликристаллической модификации алмазного слоя обусловлен необходимостью использовать при формировании алмазного фотокатода на тыльной стороне входного окна ЭОП гетероэпитаксию (PECVD метод роста на кварцевой подложке).

Ниже представлены результаты исследований, разработанных и изготовленных нами совместно с ООО МЭЛЗ ФЭУ солнечно-слепых приемников изображений ЭОП архитектуры, чувствительных в спектральном диапазоне 180–280 нм. У разработанных нами сенсорно-преобразовательных легированных бором алмазных фотокатодов УФ-С ЭОП характерные величины квантовой эффективности  $\eta \approx 0,1-0,3$ , пороговой чувствительности ~  $10^{-11}$  Вт, удельного сопротивления  $\rho \approx 20-200$  кОм/кв, и толщины слоя  $\Delta \approx 1,0-1,5$  мкм. На рисунке 1 представлена типичная характеристика спектральной фоточувствительности УФ-С ЭОП с фотокатодами на основе, легированных бором поликристаллических алмазных плёнок.



Рисунок 1. Спектральные характеристики разработанного УФ ЭОП с алмазным фотокатодом. На графике присутствуют люминесцирующие центры Cs (420...450 нм) и NV (610...640 нм)

Помимо пика чувствительности в рабочей УФ-С области (180-280 нм), наблюдается область паразитной фоточувствительности в спектральном диапазоне 420-450 нм, а также незначительный фотоэмиссионный отклик на излучения диапазона 610-640 нм. Как показали исследования, наличие фоточувствительности в спектральном диапазоне 420–450 нм связано с присутствием атомов цезия и его оксидов в приповерхностных слоях алмазного фотокатода, что обусловлено технологическими причинами. Наличие цезия в сенсорной пленке С\*:В связано с тем что процессы дегазации и отжига заготовок обсуждаемых УФ-С ЭОП перед их сборкой в производственных камерах, осуществлялись в тех же камерах, в которых проводились дегазация и формирование промышленных образцов ИК ЭОП с щелочными цезиевыми фотокатодами. При этом, следует заметить, что спектральным диапазоном люминесценции цезия, согласно литературным данным, является 420-450 нм. Ниже, на рисунках 2...4 представлены фотоизображения различных широкоапертурных УФ-С источников УФ-С излучений. В их числе: на рисунке 2 – на экране разработанного и изготовленного нами солнечно-слепого УФ-С ЭОП возникает широко-апертурное изображение дейтериевой лампы ДДС 30; на рисунке 3 представлено изображение пламени газовой горелки, а на рисунке 4 – картина излучений бактерицидной лампы.



Рисунок 2. Изображения проецируемого излучения на экране УФ-С ЭОП (выходного окна) при проецировании на входное окно однородного (диаметром ~ 25 мм) пятна суперпозиции УФ-С излучений (мощностью до 30 мкВт) и излучений видимого диапазона (интегрально, мощностью до ~1 мВт): при наличии фонового освещения в помещении в 100 люкс (а); при отсутствии фонового освещения в помещении (б); при частичном перекрытии (1/4) апертуры входного окна фильтром вырезающим ВУФ излучение, но пропускающим излучение «синего» сектора (связанного с Сs, 420–450 нм) видимого диапазона (в)





с УФ-С фильтром перед входным с УФ-С фильтром из окном (из покровного стекла) монокристаллического сапфира Рисунок 3. Изображение пламени газовой горелки на выходном экране УФ-С ЭОП (исходная мощность пламени излучения не превышает 20–30 мкВт, расстояние от объекта до приемника ~ 4–5 м)



Рисунок 4. Изображение излучения бактерицидной лампы, полученное с использованием УФ-С ЭОП с алмазным фотокатодом без (а) и с УФ-С (б) фильтром перед входным окном (диаметры массивов линейки из точечных источников излучений – 3 мм, расстояния между точечными источниками – 1,5 мм, расстояние до объекта ~ 5 м, длина волны УФ-С линиц излучения бактерицидной лампы ~ 240 и 250 нм, коэффициент увеличения окуляра – 15, фокус объектива ~ 25 мм, разрешение – 100 лин/мм)

Представленные в статье картины изображений объектов получены при наличии интенсивного фонового искусственного либо дневного освещения в видимой части оптического диапазона, которое (как показывают эксперименты) совершенно не сказывается на результатах наблюдений ультрафиолетовых изображений нашими приёмниками УФ-С изображений с алмазными фотокатодами. Солнечно-слепой характер вакуумных эмиссионных приёмников изображений ЭОП архитектуры а алмазным фотокатодом подтверждается отсутствием их реакции на проецирование на входное окно УФ-С ЭОП излучений «белого» света (0,5-0,9 мкм) мощностью до ~ 600 Вт, лазерного излучения с  $\lambda$ =545 нм мощностью ~ 50 мВт, излучения Ge-Ne лазера мощностью до ~ 2 мВт.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг., соглашение FSMR-2023-0003.

## RESEARCH AND DEVELOPMENT OF EMISSION IMAGE RECEIVERS OF IMAGE CT ARCHITECTURE, SENSITIVE IN THE SPECTRAL SUN-BLIND ULTRAVIOLET PART OF THE OPTICAL RANGE Bespalov V.A., Demidova A.N., Ilyichev E.A., Korlyakov D.A., Kuklev S.V., Chistyakova N.Yu., Petrukhin G.N., Popov A.V., Rychkov G. S.S., Sokolov S.D., Finogeev N.V., Yakushov S.S.

MIET, Moscow, Zelenograd

The work is devoted to the development of photocathodes and, on their ba-sis, vacuum emission image detectors that are sensitive to objects emitting in the solar-blind ultraviolet part (UV-C) of the optical range.

# РАЗРАБОТКА ОДНОКАНАЛЬНОГО ДВУХ-СПЕКТРАЛЬНОГО ЭМИССИОННОГО ПРИЕМНИКА ИЗОБРАЖЕНИЙ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 150...300 нм, И ОСУЩЕСТВЛЯЮЩЕГО ПРИВЯЗКУ ИЗОБРАЖЕНИЙ УФ-С-ОБЪЕКТОВ К ИК-ИЗОБРАЖЕНИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ ОБЪЕКТЫ МЕСТНОСТИ Беспалов В.А., Демидова А.Н., <u>Ильичёв Э.А.</u>, Корляков Д.А., Куклев С.В., Петрухин Г.Н., Попов А.В., Рычков Г.С., Соколов Д.С., Чистякова Н.Ю., Финогеев Н.В., Якушов С.С.

НИУ МИЭТ, г. Москва, Зеленоград

Обсуждаются подходы к разработке двухспектральных фотокатодов и одноканальных двухспектральных эмиссионных приёмников изображений на их основе, выполняющих функцию координатной привязки изображений УФ-С объектов к ИК (либо ВД) изображению окружающей объекты местности

В системах ультрафиолетового технического зрения существует проблема привязки изображений регистрируемых УФ-С объектов (150-300 нм) к ИК изображению (0,9-1,1 мкм) окружающей объекты местности. Причина в том, что регистрация объектов и местности осуществляется в существенно различных спектральных диапазонах, и поэтому традиционно приёмники УФ изображений (например, компании Uvirco Technologies) имеют 2-х канальную конструкцию, что влечёт за собою необходимость в точном совмещении полученных по различным оптическим каналам изображений УФ-С объектов и ИК изображения местности. При этом, каждый из каналов имеет свою входную оптико-механическую систему, свои сенсорно-преобразовательные блоки (УФ ЭОП и ИК ЭОП), свои матричные приемники изображений (например, ПЗС). Информация об объекте и местности объединяется блоком интеграции изображений, использующим специализированный программный продукт. Всё перечисленное значимо увеличивает стоимость двухканальных двух-спектральных приёмников изображений объектов.

Предложен подход к созданию одноканальных 2-х спектральных приёмников изображений, реализующих регистрацию изображений УФ-С объектов и их привязку к ИК изображению окружающей объекты местности. Суть предложения заключается в разработке для одноканального ЭОП двух-спектрального фотокатода на основе поликристаллических алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных люминесцирующими центрами. В настоящем докладе представлены результаты исследований возможности использования в алмазных фотокатодах NV-центров, люминесценция которых наблюдается в спектральном диапазоне 610–640 нм. На рисунках 1 и 2 представлены схема и результаты экспериментальных измерений, представляющих прямое доказательство факта люминесценции NV-центров в поликристаллических алмазных плёнках легированных бором и насыщенных NV-центрами, при возбуждении люминесценции УФ излучением мощностью ~ 1 мкВт и с энергией квантов соответствующей 220 нм.

Из представленной на рисунках информации следует, что при выполнении технологических условий формирования в алмазной плёнке люминесцирующих центров, насыщение плёнок азотом приводит к появлению у алмазных плёнок возможности прямого преобразования фотонов ультрафиолетового диапазона (с длинной волны короче 300 нм) в фотоны видимого диапазона (610...640 нм – в случае NV-центров).



Рисунок 1. Схема эксперимента: ТПИ – твердотельный преобразователь УФ-С-изображений в изображение видимого (ВД) диапазона, С\*:В:NV; УФ-С-фильтр (обычное стекло не пропускающее излучение короче 350 нм); ФПУ- фоточувствительное приёмное устройство; ПК – персональный компьютер



Рисунок 2. Интенсивность люминесценции регистрируемая ФПУ, при возбуждении УФ-С излучением (220 нм) неравновесных носителей в сенсорно-преобразовательной плёнке С\*:В:NV: 1 – в присутствии ТПИ; 2 – в отсутствии ТПИ

Однако, наличие явлений люминесценции алмазных пленок насыщенных NV-центрами отнюдь не означает их пригодность для изготовления УФ-С ЭОП, выполняющих функцию привязки изображений УФ-С объекта к ИК изображению местности. Необходимо чтобы близ областей локализации NV-центров в алмазных плёнках выполнялись условия для преобразования фотонов видимого диапазона (например, фотонов соответствующих длинам волн 610...640 нм) в фотоэлектроны. Для исследований такой возможности, нами были разработаны и изготовлены лабораторные образцы одноканальных УФ ЭОП с 2-х спектральным фотокатодом на основе алмазных плёнок, легированных бором и насыщенных NV-центрами. На рисунке 3 представлены спектральные характеристики УФ ЭОП с алмазным фотокатодом легированным бором и насыщенными в различных концентрациях NV-центрами. Чётко прослеживается наличие пика, отвечающего за преобразование УФ-С-фотонов в поток фотоэлектронов (пик при ~ 200-220 нм), и паразитные полосы фоточувствительности, связанные с фоновым загрязнением фотокатода цезием и азотом (азот из остаточной атмосферы в камере, ~  $10^{-5}$  мм рт. ст.).



Рисунок 3. Спектральные характеристики разработанного УФ ЭОП с алмазным фотокатодом. Присутствуют люминесцирующие центры Cs (420...450 нм) и NV-центры (610 и 640 нм)

На рисунках 4а,б представлены спектральные характеристики фоточувствительности одноканальных эмиссионных приёмников изображений архитектуры ЭОП с различными, технологически управляемыми, уровнями насыщения алмазного фотокатода NV-центрами (2-х спектральный алмазный фотокатод).



Рисунок 4 а, б. Спектральные характеристики разработанного УФ ЭОП с алмазным фотокатодом с различным уровнем насыщения плёнок NV-центрами ( $N_{NV}$  (б) >>  $N_{NV}$  (а))

Характер кривой спектральной чувствительности, динамика её изменений в зависимости от базовых технологических параметров и концентрации азота в камере роста, а также рост зависимости проводимости алмазных пленок насыщаемых NV-центрами и активационный характер её температурной зависимости (глубокий донорный центр с энергией активации 1,7 эВ), позволяют предложить энергетическую зонную диаграмму (рисунок 5) и физическую модель процессов возможных преобразований квантов оптического диапазона как в фотоны видимого диапазона, так и в фотоэлектроны.

Представленная энергетическая диаграмма позволяет связать наблюдаемые преобразования фотонов видимого диапазона (ВД) в фотоэлектроны с наличием отрицательной энергии сродства электронов для ряда граней (100 и 111) алмазных кристаллитов. При заполненном акцепторном уровне NV-центра, электрон, возбужденный в алмазном кристаллите в области NV-центра с его акцепторного на донорный уровень, имеет возможности снятия возбуждения: как возможностью рекомбинировать с выбросом такого же кванта видимого диапазона (640 нм), так и возможностью посредством туннелирования сквозь потенциальный барьер NV-центра выйти в вакуум в виде фотоэлектрона через одну из граней алмазного кристаллита с отрицательной энергией сродства к электрону.



Рисунок 5. Энергетическая зонная диаграмма 2-х-спектрального алмазного фотокатода легированного бором и насыщенного NV-центрами (C\*:B:NV)

Работа выполнена в рамках государственного задания 2023-2025 гг., соглашение FSMR-2023-0003.

## DEVELOPMENT OF A SINGLE-CHANNEL DUAL-SPECTRAL EMISSION IMAGE RECEIVER, SENSITIVE IN THE SPECTRAL RANGE 150...300 nm, AND LINKING IMAGES OF UV-C OBJECTS TO THE IR-IMAGE OF THE SURROUNDING AREA TERRITORY SITES Bespalov V.A., Demidova A.N., Ilyichev E.A., Korlyakov D.A., Kuklev S.V., Petrukhin G.N., Popov A.V., Rychkov G.S., Sokolov D.S., Chistyakova N.Yu., Finogeev N.V., Yakushov S.S.

## MIET, Moscow, Zelenograd

Approaches to the development of dual-spectral photocathodes and single-channel dual-spectral emission image detectors based on them, which perform the function of coordinate reference of images of UV-C objects to the IR (or VD) image of the surrounding area, are discussed.

## Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург НПП Политехцентр, Санкт-Петербург

Уменьшение размеров электронных устройств, таких как транзисторы, достигло пика, что создает проблемы для производства полупроводников. Размерные эффекты ведут к необходимости разработки новых вариантов конструкции полевого транзистора для применения в интегральных схемах.

## Прошлое

Днем рождения транзистора считается 23 декабря 1947 года. Тогда Уолтер Браттейн и Джон Бардин продемонстрировали первый в мире транзистор с точечным контактом. Так появился первый транзистор, названный «транзистором с точечным контактом». Это устройство было лишь прототипом, далеким от рабочего транзистора. В январе 1948 года Шокли предлагает новую конструкцию - транзистор с n-p-n структурой. Это был первый действующий биполярный транзистор.

Первые транзисторы были длиной в сантиметр, а уже к концу 1950-х годов их размеры измерялись миллиметрами. Изобретение интегральной схемы в 1958 году позволило уменьшить размер транзисторов до субмикронного уровня (рис. 1). Соучредитель компании Fairchild Роберт Нойс предложил использовать металлический алюминий для избирательного соединения компонентов на кремниевой подложке – так была создана интегральная электронная схема (ИС). В марте 1961 года Fairchild представила свою первую ИС, или микрочип, – цифровую логическую функцию, состоящую всего из четырех транзисторов и пяти резисторов. Компания также изобрела ряд дополнительных транзисторов, в том числе MOSFET или MOS-транзистор.

В середине 1950-х годов последовало несколько знаковых открытий и продуктов:

- 26 января 1954 года Bell Labs разработала первый рабочий кремниевый транзистор.
- В конце 1954 года компания Texas Instruments создала первый коммерческий кремниевый транзистор.
- В октябре 1954 года был выпущен первый транзисторный радиоприемник Regency TR-1.

 В 1957 году был выпущен первый массовый транзисторный радиоприемник Sony TR-63. Он разошелся тиражом семь миллионов экземпляров, что привело к массовому распространению транзисторных радиоприемников на рынке.



Рис. 1. Изменение размеров элементов ИС по годам

К 1960-м годам транзисторная технология стала доминирующей технологической силой. Устаревшие вакуумные лампы были вытеснены. В 1965 году Гордон Мур предсказал, что количество транзисторов в микрочипах будет удваиваться каждые два года [1].

## Настоящее

В последующие десятилетия промышленность начала переходить на новую архитектуру: в 2011 году появились транзисторы FinFET (fin field effect), а с 2017 года началась разработка GAA (gate-all-around). GAA – технология, позволяющая транзисторам проводить больший ток при сохранении относительно небольшого размера: так, производительность повысится на 25 %, а энергопотребление снизится на 50 %. В случае с finFET оба показателя находятся в диапазоне от 15 до 20 %.

В июне 2022 года компания Samsung объявила о начале производства 3-нм узла с применением транзисторной архитектуры GAA [2]. Samsung использует новый тип транзисторов под названием MBCFET (Multi-Bridge-Channel Field-Effect Transistor). Транзисторы MBCFET имеют затвор, который окружает весь канал, что обеспечивает лучший электростатический контроль и уменьшает короткоканальные эффекты (рис. 2).



Рис. 2. Эволюция конструкции полупроводникового транзистора

## Будущее

Несмотря на то, что в апреле 2005 года Гордон Мур заявил, что «закон Мура мертв» и транзисторы в конце концов достигнут пределов миниатюризации на атомном уровне [3], инженеры по-прежнему ищут способы обойти ограничения. Некоторые компании делают серьезные шаги в направлении разработки 3D-транзисторов. На конференции IEDM 2023 «большая тройка» производителей транзисторов – Intel, Samsung и TSMC продемонстрировала, каких успехов они достигли на пути к следующей эволюции транзисторов [4].

Intel презентовала технологию создания многослойных трёхмерных транзисторов. Компания объявила о создании первых в отрасли комплементарных полевых транзисторов (CFET) с вертикальной компоновкой и масштабированным шагом затвора до 60 нм. Но перед этим Intel собирается перейти на использование новых транзисторов RibbonFET [5], производство которых запланировано на первую половину 2024 года.

Китайская компания ChangXin Memory Technologies (CXMT) представила свой GAA-транзистор для чипов 3 нм. Эксперт из Winbond Electronics, назвал прогресс CXMT «впечатляющим» и свидетельствующим о том, что она в скором времени может представить инновационные продукты.

Антиамбиполярные устройства – это класс транзисторов, в которых положительные (дырки) и отрицательные (электроны) носители заряда могут перемещаться одновременно внутри полупроводникового канала. Исследовательская группа под руководством ученых-материаловедов из Городского университета Гонконга (CityU) недавно представила новую стратегию разработки универсальной электроники с использованием транзисторов, изготовленных из нанопроволок и нанохлопьев смешанных размеров. Это нововведение открывает путь к упрощению конструкции микросхем, обеспечивая универсальность и низкое рассеивание мощности в будущей электронике [6].

#### Заключение

В последние десятилетия, когда непрерывное масштабирование транзисторов и интегральных схем начало достигать физических и экономических пределов, производство полупроводниковых устройств контролируемым и экономически эффективным способом стало сложной задачей. Дальнейшее увеличение размера транзистора увеличивает ток утечки и, следовательно, рассеиваемую мощность. Естественным выходом из сложившейся ситуации является разработка новых типов транзисторов с повышенным быстродействием и уменьшенным тепловыделением.

#### Литература

- 1. Филимонов А.В. Специальные вопросы микро- и нанотехнологий. [Текст]: учебное пособие /А.В. Филимонов, А.Н. Андронов, А.Б. Устинов. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2019. – 237 с.
- 2. "Samsung Begins Chip Production Using 3nm Process Technology With GAA Architecture" (Press release). Samsung. Archived from the original on 30 June 2022.
- 3. Witkowski, Wallace (22.09.2022). "Moore's Law's dead". MarketWatch.
- 4. 2023 IEEE International Electron Devices Meeting December 9-13 2023.
- 5. https://spectrum.ieee.org/intel-20a.
- Wang, W. et al., Multifunctional anti-ambipolar electronics enabled by mixed-dimensional 1D GaAsSb / 2D MoS<sub>2</sub> heterotransistors // Device, 2024, 2(1), 100184

## 75 YEARS OF THE SEMICONDUCTOR TRANSISTOR: PAST, PRESENT AND FUTURE *Ivanov A.S., Filimonov N.A.*

## Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg NPP Polytechcentr, St. Petersburg

The downsizing of electronic devices such as transistors has reached a peak, posing challenges for semiconductor manufacturing. Size effects lead to the need to develop new design options for field-effect transistors for use in integrated circuits.

# КОМПАКТНАЯ СХЕМОТЕХНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МНОГОФИЛАМЕНТНОГО МЕМРИСТОРА Бусыгин А.Н., <u>Бобылев А.Н.</u>, Писарев А.Д., Удовиченко С.Ю.

#### Тюменский государственный университет

Представлена достаточно простая компактная схемотехническая многофиламентная модель резистивного переключения биполярного металлооксидного мемристора с контролируемой многоуровневой настройкой проводимости. Эта модель отличается более простыми уравнениями для тока и параметра состояния и лучшим согласием с экспериментальной вольт-амперной кривой по сравнению с известными схемотехническими моделями. С ростом числа филаментов в этой модели общее число параметров возрастает медленнее чем в других аналогичных моделях, что соответствует более быстрой и простой настройке модели на экспериментальные данные.

Перспективным направлением в нейроморфной электронике является использование мемристоров с многофиламентным резистивным переключением. Наличие нескольких проводящих филаментов проявляется в виде скачков проводимости на вольт-амперной характеристике. Большое число филаментов обусловливает возможность градуального изменения проводимости и, соответственно, многоуровневый или близкий к аналоговому характер резистивного переключения, необходимый при обучении искусственных синапсов нейроморфных устройств.

В последнее время активно разрабатываются компактные схемотехнические многофиламентные модели мемристора, позволяющие выполнять моделирование в существующих симуляторах электрических схем [1– 3]. Однако, они являются не эффективными с точки зрения времени расчета, поскольку имеют большое количество параметров настройки.

Целью настоящей работы является создание по сравнению с [1–3] достаточно простой компактной схемотехнической многофиламентной модели резистивного переключения биполярного мемристора с контролируемой многоуровневой настройкой проводимости в мемристоре, которая востребована для симуляции больших мемристорных массивов.

Модель построена на основе дифференциального уравнения первого порядка, описывающего единый параметр состояния для мемристора. Состояние филамента определяется общим параметром состояния мемристора и индивидуальным пороговым напряжением.

Эта модель позволяет эмулировать отдельные замыкания филаментов в отличие от схемотехнического конденсаторно-транзисторного эмулятора мемристора, описанного в [4], где общее изменение сопротивления

24-29

мемристора определяется работой конденсаторного интегратора и полевым транзистором в линейном режиме работы.

На рис. 1. представлена эквивалентная электрическая схема многофиламентного мемристора, в которой резисторы R<sub>f</sub> представляют собой филаменты, понижающие общее сопротивление мемристора при открытии соответствующих ключей. Ключи открываются при заданных напряжениях на конденсаторе C.



Рис. 1. представлена эквивалентная электрическая схема многофиламентного мемристора

Суммарный ток через мемристор  $I_m$ :

$$I_m = I_{hrs} + \sum_{i=1}^{N} I_{fi} = a \sinh(bV_m) + \sum_{i=1}^{N} \frac{V_m}{R_f} \theta(V_s - V_i).$$
(1)

где  $I_{mrs}$  – ток через мемристор в низкопроводящем состоянии,  $I_{fl}$  – токи через филаменты, *a* и *b* – подгоночные параметры,  $V_m$  – напряжение на мемристоре, N – количество филаментов,  $V_s$  – напряжение на конденсаторе  $C, V_l$  – пороговые напряжения филаментов.

Скорость изменения параметра состояния  $V_s$  равна  $\frac{dV_s}{dt} = \frac{l_s}{c}$ . Интегрирование этого уравнения выполняется с помощью электрической схемы из конденсатора С и источника тока  $l_s$ :

$$I_s = k_u V_m \theta (V_m - V_t) \theta (V_{smax} - V_s) + k_d V_m \theta (-V_m - V_t) \theta (V_s - V_{smtn}), \qquad (2)$$

где  $k_u$  – множитель скорости увеличения параметра состояния,  $k_d$  – множитель скорости уменьшения параметра состояния,  $V_t$  – пороговое напряжение на мемристоре для изменения параметра состояния,  $V_{smin}$  и  $V_{smax}$  – ограничение для параметра состояния снизу и сверху.

Схемотехническая модель настраивалась с помощью экспериментально полученных электрических характеристик мемристоров [5-7]. В [5] построена качественная модель многофиламентного механизма резистивного переключения композитного мемристора и образования металлизированных нитевидных наноканалов (филаментов) в оксидном слое. Разработанная схемотехническая модель мемристора содержит меньшее число настраиваемых параметров по сравнению с [1-3] (таблица). Общее количество параметров складывается из числа общих параметров (геометрические размеры мемристора, характеристики материала и т.д.) и числа параметров, связанных с числом филаментов N<sub>f</sub>.

Модель	Количество параметров
[1]	$3 + 9 \cdot N_f$
[2]	$11 + 4 \cdot N_f$
[3]	$11 + 2 \cdot N_f$
Предлагаемая модель	$6 + N_{f}$

Таблица. Сравнение настраиваемых параметров моделей многофиламентного мемристора

Из таблицы следует, что с ростом числа филаментов в предлагаемой модели общее число параметров возрастает медленнее, что соответствует более быстрой и простой настройке модели на экспериментальные данные.

Для проверки корректности настроенной компактной многофиламентной модели биполярного мемристора результаты численного моделирования были проверены путем сравнения с экспериментальными данными.

На рис. 2 показано сравнение модельных вольт-амперных характеристик с экспериментальными [6,7], полученными при постоянной развертке по напряжению. Эти мемристоры имеют площадь пересечения электродов 0.5х0.2 мм<sup>2</sup>, толщина активного слоя равна 1.5 и 100 нм, соответственно.



Рис. 2. Сравнение модельных и экспериментальных вольт-амперных характеристик: (а) мемристор [6]; (b) мемристор [7]

Совпадение модельной вольт-амперной кривой с экспериментальной подтверждает корректность разработанной модели мемристора. На вольтамперных характеристиках (рис. 2b) явно видны резкие изменения тока при переключении мемристора в разные резистивные состояния за счет последовательных замыкания филаментов на противоположный электрод. Наличие множества состояний сопротивления в модели мемристора особенно важно для моделирования мемристорных синапсов в искусственных нейронных сетях.

На рис. 3 показаны кривые синаптической пластичности для правила STDP (spike time-dependent plasticity), экспериментальные из [6] и рассчитанные с помощью предлагаемой модели мемристора при наличии одного и четырех филаментов.

Удовлетворительное совпадение модельной и экспериментальных кривых пластичности показывает корректность разработанной модели мемристора.



Разработанная схемотехническая модель мемристора отличается более простыми уравнениями для тока и параметра состояния и лучшим согласием с экспериментальной вольт-амперной кривой по сравнению с известными схемотехническиими моделями, что проявляется в более высоком значении коэффициента детерминации для модельной и экспериментальной ВАХ. С ростом числа филаментов в предлагаемой модели общее число параметров возрастает медленнее чем в других работах, что соответствует более быстрой и простой настройке модели на экспериментальные данные. В отличие от известных многофиламентных моделей, предлагаемая модель позволяет напрямую задавать требуемые резистивные состояния как сопротивления отдельных филаментов и условия их возникновения как пороговые значения параметра состояния. Упрощенное дискретное описание процесса резистивного переключения позволяет моделировать большие мемристорные массивы без значительных вычислительных мощностей.

Работа выполнена при финансировании Министерством науки и высшего образования в рамках НИР ГЗ (шифр FEWZ-2024-0020) при поддержке министерской программы «Приоритет 2030».

#### Литература

- Zhuo Y., Midya R., Song W., Wang Z., Asapu S., Rao M., Lin P., Jiang H., Xia Q., Williams R.S., Yang J.J. A dynamical compact model of diffusive and drift memristors for neuromorphic computing // Advanced Electronic Materials. 2022. V. 8. No. 8. P. 2100696. https://doi.org/10.1002/aelm.202270040.
- 2. González-Cordero G., Roldan J.B., Jiménez-Molinos F., Suñé J., Long S., Liu M. A new compact model for bipolar RRAMs based on truncated-cone con-

ductive filaments - A Verilog-A approach // Semiconductor Science and Technology. - 2016. - V. 31. - No. 11. - Article 115013. https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/11/115013

- Chee H.L., Kumar T.N., Almurib H.A.F. Electrical model of multi-level bipolar Ta2O5/TaOx Bi-layered ReRAM // Microelectronics Journal. – 2019. – V.93. Article 104616. https://doi.org/10.1016/j.mejo.2019.104616
- Biolek D., Biolkova V., Kolka Z., Biolek Z. Passive fully floating emulator of memristive device for laboratory experiments // Advances in Electrical and Computer Engineering. – 2015. – V. 1. – P. 112–116.
- Martyshov, M.N., Emelyanov, A.V., Demin, V.A., Nikiruy, K.E. et al. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on (CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>3</sub>) nanocomposite // Physical Review Applied. – 2020. – V.14. – Article 034016. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.034016
- K. E. Nikiruy, A. V. Emelyanov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, A. A. Minnekhanov, V. V. Rylkov, P. K. Kashkarov, and M. V. Kovalchuk. Dopaminelike STDP modulation in nanocomposite memristors // AIP Advances. – 2019. – V. 9. – Article 065116.
- 7. Matsukatova, A.N., Vdovichenko, A.Y., Patsaev, T.D. et al. Scalable nanocomposite parylene-based memristors: Multifilamentary resistive switching and neuromorphic applications. Nano Res. 16, 3207–3214 (2023). https://doi.org/10.1007/s12274-022-5027-6

## COMPACT CIRCUIT LEVEL MODEL OF MULTIFILAMENT MEMRISTOR Busygin A.N., Bobylev A.N., Pisarev A.D., Udovichenko S.Yu.

## Tyumen State University, Tyumen

A quite simple compact multifilament circuit model of resistive switching in a metal oxide bipolar memristor with multilevel conductivity tuning is presented. This model is distinguished by simpler equations for the current and state pa-rameter and better agreement with the experimental current-voltage curve com-pared to known circuit models. As the number of filaments in this model in-creases, the total number of parameters increases slowly than in other similar models. The latter corresponds to faster and easier adjustment of the model to ex-perimental data.

## НЕСТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОКСИД-МЕТАЛЛ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ Бусыгин А.Н., Габдулин Б.Н., <u>Удовиченко С.Ю.</u>

## Центр природовдохновленного инжиниринга, Тюменский государственный университет, Тюмень

Разработана одномерная физическая модель резистивного переключения металлооксидного мемристора на основе нестационарных процессов массопереноса кислородных вакансий и электронов. Результаты численного моделирования резистивного переключения мемристора согласуются с вольт-амперной характеристикой, полученной экспериментально. Показана необходимость учета в модели нестационарного уравнения непрерывности для плотности тока захваченных электронов.

Для моделирования высокопроизводительных систем обработки информации на основе больших мемристорных массивов необходимо иметь численную модель резистивного переключения мемристора, которая с одной стороны учитывает наиболее полно процессы тепло- и массопереноса зарядов, а с другой стороны является достаточно простой в расчетах. Хорошее совпадение экспериментальной и расчетной вольт-амперной характеристик мемристора позволяет при моделировании больших мемристорных массивов определять паразитные токи в ячейках массива и уровень деградации проходящего сигнала, незначительно отличающиеся от экспериментальных.

В [1–4] представлены физико-математические модели и массопереноса при транспорте кислородных вакансий в электрическом поле мемристора. Модели включают нестационарное уравнение непрерывности плотности тока электронов. В этих работах не учитывается нестационарный процесс переноса в электрическом поле захваченных в ловушки (кислородные вакансии) электронов. Обоснованием применимости уравнения Лапласа для электрического поля вместо уравнения Пуассона является малая электропроводность диэлектрического оксида металла. Отметим, что использование в [1–4] стационарного уравнения непрерывности плотности тока электронов является необоснованным. Это обстоятельство не позволяет корректно учесть переходные процессы, которые происходят в условиях построения вольт-амперной характеристики мемристора при различных скоростях развертки напряжения во времени.

В общем виде систему нестационарных уравнений массопереноса при транспорте кислородных вакансий и электронов в электрическом поле мемристора, можно записать следующим образом [5, 6]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \vec{\nabla} \left( D \vec{\nabla} N - N V_E \right) + (N_{max} - N) f_0 exp \left( -\frac{W_g - \sqrt{\frac{q^* E}{\pi \varepsilon \varepsilon_0}}}{kT} \right) - N N_{ox} V_{Eox} \frac{q}{4 \varepsilon \varepsilon_0 E'}$$
(1)

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = -\frac{1}{e} \vec{\mathbf{v}} \vec{\boldsymbol{j}} = -s \vec{\mathbf{v}} \left( n_t \left( 1 - \frac{n_t}{N} \right) v_{tun} \frac{\vec{E}}{E} \right).$$
(2)

$$\vec{\nabla}\vec{E} = \mathbf{0}, \tag{3}$$

где N,  $N_{ox}$ , n, и  $n_t$  – концентрации кислородных вакансий, ионов, свободных и захваченных электронов, соответственно, E – напряженность электрического поля, J – плотность тока захваченных электронов,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности; коэффициент диффузии D, полевая скорость вакансий  $V_E$  и ионов  $V_{Eox}$  и частота туннелирования электронов между фонон-связанными ловушками  $v_{tan}$  определяются выражениями:

$$D = \frac{1}{2} s^{2} f_{0} exp \left( -\frac{W_{avac}}{kT} \right) cosh \left( \frac{eEs}{2kT} \right),$$

$$V_{E} = s f_{0} exp \left( -\frac{W_{avac}}{kT} \right) sinh \left( \frac{eEs}{2kT} \right) \left( 1 - \frac{N}{N_{ut}} \right),$$

$$v_{tun}(E,T) = \frac{2\sqrt{\pi}\hbar W_{t}}{m^{*}s^{*}Q_{0}\sqrt{kT}} exp \left( -\frac{W_{opt} - W_{t}}{2kT} \right) exp \left( -\frac{2s\sqrt{2m^{*}W_{t}}}{\hbar} \right) sinh \left( \frac{eEs}{2kT} \right).$$
Here,  $Q_{0} = \sqrt{2(W_{opt} - W_{t})}$ ,  $W_{t} = W_{opt}$ , Tepheneckan is output ecchanged of the set of the set

Здесь  $Q_0 = \left( 2 \left( W_{opt} - W_t \right) \right)$ ,  $W_t$  и  $W_{opt}$  – термическая и оптическая энер-

гия ионизации ловушки, — частота колебаний кристаллической решетки,  $W_{Ph}$  — энергия фононов, h — постоянная Планка;  $W_{avac}$  — энергия активации движения вакансий,  $N_m$  — максимальная концентрация вакансий,  $m^*$  — эффективная масса электрона.  $V_{Eox}$  рассчитывается аналогично  $V_E$  с соответствующими энергией активации  $W_{aox}$  и концентрацией  $N_{ox}$ .

Нестационарные уравнения (2) и (3) для непрерывности концентрации  $n_t$  захваченных электронов и для плотности электронного тока J взяты из работы [5].

Граничные условия для уравнения непрерывности концентрации вакансий (1) имеет вид:

$$\left(D\frac{\partial N}{\partial z} - NV_{E}\right)\Big|_{z=0} = 0, \qquad N\Big|_{z=d} = N_{\max \exp\left(-\frac{E_{g}}{RT}\right)}, \qquad (4)$$

где *z* – координата, перпендикулярная поверхности электрода.

Граничное условие для уравнения непрерывности концентрации захваченных электронов (2) вблизи электрода с низким потенциалом запишем в следующем виде:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t}\Big|_{z=0} = v_{inj}(N-n_t) - v_{ion}n_t - s\frac{\partial}{\partial z}\left(n_t\left(1-\frac{n_t}{N}\right)P_{tun}\right)$$
(5)

Условие (5) включает процессы инжекции электрона из металла, ионизацию в металл и туннелирование в соседнюю ловушку, в котором

$$v_{inj} - \exp\left(-\frac{\Phi_n - W_t}{kT}\right)v_{ion}$$

где  $\Phi_n = E_c^d - E_F^m$  — разница между уровнем дна зоны проводимости диэлектрика и уровнем Ферми контакта, или  $\Phi_n \approx \chi_a - \varphi_m$  — разница между сродством к электрону диэлектрика и работой выхода из металла;

$$v_{ton} = \int \frac{V_{out}}{2a\sqrt{2\pi kT}} \frac{\exp\left(-\frac{(Q-Q_0)^2}{2kT} - \frac{4\sqrt{2m^*}\left((-\varepsilon)^{2/2} - (-qEa - \varepsilon)^{2/2}\right)}{qF\hbar}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Phi_n + \varepsilon + qEa}{kT}\right)} dQ,$$

где  $\varepsilon = -Q_0(Q - Q_0) - W_{opt}$ ,  $\alpha$  — расстояние между ловушками и металлом электрода,  $V_{out}$  — скорость электронов в электроде.

Граничное условие для уравнения непрерывности концентрации захваченных электронов (2) вблизи электрода с высоким потенциалом аналогично условию (5), в последнем члене правой части которого необходимо изменить знак на противоположный. При расчетах использовалась сетка с равномерным расположением узлов. Скалярное поле концентраций вакансий рассчитывается путем численного решения задачи Коши для уравнений (1) и (2) методом Эйлера.

Вольт-амперная характеристика мемристора по формуле  $\vec{J} = esn_t \left(1 - \frac{n_t}{N}\right) v_{tun} \vec{E}$ , следующей из (2), строится путем последовательного расчета профиля вакансий, концентрации и плотности тока электронов на границе с заземленным электродом (z = 0) при разных потенциалах

нов на границе с заземленным электродом (z - 0) при разных потенциалах и на противоположном электроде (z = d) и фиксированной температуре (T = 600 K).

При программировании уравнений (1)–(3), уравнений и граничных условий (4) и (5) были использованы следующие значения констант для мемристора на основе оксида тантала  $Ta_2O_5$ :  $N_m = 10^{22}$  см<sup>-3</sup>,  $a_0 = 0.05$  нм,  $E_{avac} = 0.7$  эВ,  $E_{aox} = 0.65$  эВ,  $E_g = 1.66625$  эВ,  $E_r = 0.15$  эВ,  $W_{opt} = 2.5$  эВ,  $W_t = 0.767$  эВ,  $m^* = 0.25m_e$  [6].

На рис. 1 представлены для сравнения результаты численного моделирования процессов нестационарного и стационарного [6] массопереноса кислородных вакансий по толщине оксидного слоя мемристора.



Рис.1. Профиль концентрации вакансий по толщине оксидного слоя при d = 15 нм, u = 3 В: а) стационарный и нестационарный режимы; б) в разные моменты времени с учетом генерации и рекомбинации

Из рис. 1а видно сильное отличие полученного профиля концентрации вакансий в нестационарном режиме от стационарного [6]. С ростом времени нестационарный профиль концентрации вакансий перемещается в сторону стационарного профиля и за 91 мкс достигает стационарного профиля (рис. 1б).

На рис. 2 для сравнения показаны кривые вольт-амперной характеристики на участке переключения мемристора из низкопроводящего в высокопроводящее состояние: 1 – экспериментальная [7] (при скорости изменения напряжения 5 В/с), 2 – расчетная при стационарном профиле концентрации вакансий [6], 3 – ВАХ в нестационарном режиме.



Рис. 2. Зависимость тока  $I = J\pi D^2/4$  от напряжения *и* на аноде, описывающая резистивное переключение мемристора

Кроме этого, ток для кривой 3 получен при расчете профиля концентрации захваченных электронов по формулам (2), в отличие от использования средних значений для кривой 2.

Из рис. 2 следует, что кривая ВАХ, соответствующая нестационарному режиму резистивного переключения мемристора расположена ближе к экспериментальной кривой, чем кривая в случае стационарного режима.

Следовательно, представленная физическая модель резистивного переключения металлооксидного мемристора, учитывающая нестационарные уравнения непрерывности концентрации и плотности тока захваченных электронов, позволяет в расчетах достаточно точно воспроизводить экспериментальную вольт-амперную характеристику изготовленного мемристора. Такая корректная модель востребована при численном моделировании процессов обработки сигналов в больших мемристорных массивах, разрабатываемых в нейроморфных устройствах.

Работа выполнена при финансировании Министерством науки и высшего образования РФ в рамках НИР ГЗ (шифр FEWZ-2024-0020) при поддержке министерской программы «Приоритет 2030».

## Литература

- Larentis S., Nardi F., Balatti S., David C. Gilmer D.C., Ielmini D. Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM–Part II: Modeling // IEEE Transactions on electron devices. – 2012. – V.59. – No.9. – P.2468-4275. https://doi.org/10.1109/TED.2012.2202320.
- Kim S., Choi S.H., Lu W. Comprehensive Physical model of dynamic resistive switching in an oxide memristor // Acsnano. – 2014. – V.8. – No.3. – P.2369–2376. https://doi.org/10.1021/nn405827t.
- Basnet P., Pahinkar D.G., West M.P. et.al. Substrate dependent resistive switching in amorphous-HfOx memristors: an experimental and computational investigation // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V.8. – P.5092-5101. https://doi.org/10.1039/c9tc06736a.
- Parit A.K., Yadav M.S., Gupta A.K., Mikhaylov A., Rawat B. Design and modeling of niobium oxide-tantalum oxide based self-selective memristor for large-scale crossbar memory // Chaos, Solitons and Fractals. – 2021. – V. 145. – Art. 110818. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2021.110818.
- Islamov D.R., Gritsenko V.A., Chin A. Charge transport in thin hafnium and zirconium oxide films // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2017. – V. 53. No. 2. P. 184–189. https://doi.org/10.3103/S8756699017020121
- 6. Udovichenko S., Busygin A., Ebrahim A., Bobylev A., Gubin A. Mathematical Model of Metal–Oxide Memristor Resistive Switching based on Full Physical Model of Heat and Mass Transfer of Oxygen Vacancies and Ions // Physica sta-

tus solidi (a). 2023. Article 2200478. Special Issue. Resistive switching: physics, devices and applications. https://doi.org/10.1002/pssa.202200478.

 Kuzmichev D.S., Markeev A.M. 2021. "Neuromorphic properties of formingfree non-filamentary TiN/Ta2O5/Ta structures with an asymmetric current– voltage characteristic". Nanobiotechnology Reports, vol. 16, no. 6, pp.804– 810. https://doi.org/10.1134/S2635167621060136.

## A NON-STATIONARY MODEL OF RESISTIVE SWITCHING IN A METAL-OXIDE-METAL STRUCTURE INTENDED FOR DESIGNING NEUROMORPHIC DEVICES Busygin A.N., Gabdulin B.N., Udovichenko S.Yu,

## Tyumen State University, Tyumen

A one-dimensional physical model of resistive switching in a metal oxide memristor based on non-stationary processes of mass transfer of oxygen vacancyes and electrons has been developed. The results of numerical simulation of memristor resistive switching are consistent with the current-voltage characteristic obtainned experimentally. The necessity of considering the non-stationary continu-ity equations for the current density of trapped electrons in memristor, is shown.
# ТРИ ПОКОЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ <u>Попов А.И.,</u> Мирошникова И.Н.

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

Современные фотоэлектрические преобразователи солнечного излучения могут быть подразделены на три поколения в зависимости от используемых полупроводниковых материалов. В докладе проведен анализ достигнутых в приборах разных поколений значений коэффициента полезного действия, что, с учетом стоимостных характеристик, определяет области их применения, показаны перспективные направления развития фотоэлектрических преобразователей.

### Введение

Впервые фотоэлектрический полупроводниковый преобразователь был создан американским инженером Ч. Фриттсом в 1883 году и представлял собой структуру металл (золото) – полупроводник (селен) [1]. Коэффициент полезного действия (кпд) преобразователя составлял 1 % и это значение оставалось рекордным в течение более полувека. При этом следует отметить, что работы по фотоэлектрике в указанный период имели характер физических исследований, а вопросы практического использования данного явления практически не рассматривались. Потребность в фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) солнечной энергии возникла в начале второй половины прошлого столетия в связи с появлением и интенсивным развитием космической техники. Интенсификация работ по ФЭП привела к разработке и созданию приборов первого поколения на основе монокристаллических полупроводников, которые стали первым поколением этих приборов.

### Первое поколение ФЭП

Начиная со «Спутника-3» (СССР) и спутника «Авангард» (США), запущенных весной 1958 года [2], ФЭП на основе монокристаллических полупроводников оснащались все космические аппараты. Их коэффициент полезного действия составлял единицы (до 10) процентов, а выходная мощность – десятки–сотни ватт. Развитие космической техники требовало увеличение мощности источников энергии. В связи с этим совершенствование ФЭП шло по пути увеличения их активной площади и коэффициента полезного действия. Для решения этих задач использовались преобразователи на основе монокристаллических полупроводников с двухсторонней фоточувствительностью, обеспечивающие кпд более 20 %, активной площадью в десятки квадратных метров и мощностью более 10 кВт. Эти приборы представляют собой первое поколение ФЭП солнечной энергии. Однако, наряду с перечисленными выше положительными качествами, они имеют еще одну отличительную черту, а именно – высокую стоимость, обусловленную стоимостью исходных материалов. Треть стоимости ФЭП на основе монокристаллического кремния составляет стоимость исходного монокристалла, еще четверть цены – это изготовление из исходного монокристалла полупроводниковых пластин. Таким образом, стоимость исходных материалов составляет более половины стоимости преобразователя. Исходя из общей стоимости высокоорбитальных космических аппаратов, при использовании ФЭП первого поколения в космосе с их стоимостью можно было смириться. Однако использование этих приборов для выработки электроэнергии на Земле неконкурентноспособно, по сравнению с другими источниками энергии. В связи с этим, с конца прошлого столетия начало развиваться второе поколение ФЭП солнечной энергии.

### Второе поколение ФЭП

Развитие цивилизации неразрывно связано с увеличением энергопотребления. До конца прошлого столетия растущие потребности человечества удовлетворялись в основном за счет углеводородного топлива: нефти, газа, угля. Однако оно является не возобновляемым природным ресурсом, так как темпы его потребления несравнимы с временем его накопления, составляющем миллионы лет. Кроме того, сжигание топлива при производстве электроэнергии приводит к широко известным отрицательным экологическим эффектам – загрязнению атмосферы, парниковому эффекту, со всеми вытекающими последствиями. Исходя из этого, актуальным становится переход на возобновляемые источники энергии, среди которых лидирующую позицию занимает солнечное излучение и прямое преобразование солнечной энергии в электрическую. Однако для реализации такого перехода было необходимо существенное снижение стоимости производимой ими электроэнергии, которая в первую очередь определяется стоимостью самих ФЭП, их кпд и сроком службы. Все это предопределило развитие тонкопленочных ФЭП солнечной энергии на основе поликристаллических (материалы на основе халькогенов – S, Se, Te), аморфных (материалы на основе a-Si:H) и органических полупроводников. Причем наибольшее распространение получили преобразователи на основе гидрогенизированного аморфного кремния.

Совершенствование конструкции и технологии производства, использование в одном приборе полупроводников с различной шириной запрещенной зоны (так называемых, дуплетов и триплетов) позволило существенно снизить стоимость приборов и повысить коэффициент полезного действия. В качестве примера можно привести солнечную электростанцию Sheikh Maktoum Solar Park мощностью 800 МВт в Кувейте, с себестоимостью электроэнергии 3 цента за киловат-час. Однако коэффициент полезного действия таких преобразователей при массовом производстве не превышал 10–13 %. Поэтому целью дальнейшего развития ФЭП солнечной энергии явилось существенное увеличение кпд приборов при разумном увеличении их стоимости. Реализация этой цели привела к созданию третьего поколения ФЭП.

### Третье поколение ФЭП

Для создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии третьего поколения используются принципиально новые сочетания полупроводниковых материалов. В настоящее время сформировалось три направления их развития, которые рассматриваются ниже. Первое направление, так называемая HIT-технология (Heterojunction with Intrinsic Thinlayer). В этом случае прибор состоит из одного по химическому составу полупроводникового материала – кремния, но в разных частях прибора кремний находится в различных фазовых состояниях. Основой ФЭП является тонкая (толщиной менее 100 мкм) пластина монокристаллического кремния, поверхности которой пассивированы пленками собственной проводимости (*i*-типа) гидрогенизированного аморфного кремния толщиной 5–10 нм. Далее следуют пленки a-Si:H *n*- и *p*-типа проводимости и электроды (рис.1).



Рисунок 1. Структура ФЭП по НІТ-технологии

Малая толщина монокристаллических пластин существенно снижает вклад в стоимость исходных материалов, а низкие температуры технологических операций (не более 200 °C) позволяют избежать термической деформации столь тонких пластин. Пассивация поверхностей монокристалла аморфным кремнием резко сокращает скорость поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, а различная ширина запрещенной зоны кристаллического и аморфного кремния существенно расширяет спектральную характеристику ФЭП. В результате коэффициент полезного действия ФЭП, изготовленных по НІТ-технологии, составляет 20– 22 %, что почти в два раза превышает кпд тонкопленочных ФЭП на a-Si:Н и незначительно уступает ФЭП на монокристаллических полупроводниках, при существенно меньшей стоимости приборов.

Второе направление развития третьего поколения ФЭП. Сравнение тонкопленочных ФЭП изготовленных на основе неорганических и органических материалов показало, что у каждого класса приборов есть свои достоинства и недостатки. В связи с этим были предприняты попытки создания гибридных ФЭП, обладающих достоинствами указанных выше приборов, но свободных от их недостатков. Наиболее успешным оказалось использование в ФЭП металло-органических соединений со структурой перовскита, или гибридного (синтетического) перовскита. Классический перовскит – это титанат кальция с химической формулой CaTiO<sub>3</sub> и структурой ячейки, изображенной на рис. 2 а. В этом минерале ион кальция заменили ионом органического метиламония (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>) а оксид титана заменили на галогенид свинца (PbI<sub>3</sub>, или Br<sub>3</sub>, или Cl<sub>3</sub>). В результате получился иодид метиламмония свинца (рис. 2 б).



Рисунок 2. Минерал перовскит (титанат кальция CaTiO<sub>3</sub>) (a) и синтетический перовскит (иодид метиламмония свинца (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) (b)

Полученный материал является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5–1,6 эВ, в нем мала энергия связи экситонов, высоки значения подвижности, времени жизни и диффузионной длины носителей заряда, что обусловлено низкой плотностью локализованных состояний. Все это обеспечивает эффективное поглощение солнечного излучения и высокую эффективность его преобразования. Рекордные значения кпд этих ФЭП в 2021 году достигли 25,5 % [3].

Описанные выше успехи обоих направлений развития третьего поколения ФЭП привели к желанию объединить эти результаты в одном приборе для получения лучших характеристик. Первые шаги в этом сделаны, и их можно считать началом нового направления третьего поколения фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

На рис. 3 а изображена микрофотография среза тандемного фотоэлектрического преобразователя, состоящего из двух элементов [4]. Сверху (ближе к освещаемой поверхности) расположен ФЭП на основе синтетического перовскита, обеспечивающий поглощение излучения в коротковолновой области спектра. Под ним находится ФЭП, изготовленный по НІТ-технологии и поглощающий длинноволновое излучение видимой части спектра. Спектральная зависимость эффективности ФЭП приведена на рис. 3 б [4].



Рисунок 3. Микрофотография среза тандемного ФЭП синтетический перовскит – HIT Si (a) и спектральная зависимость его эффективности (b)

На лабораторных образцах ФЭП такой конструкции достигнут коэффициент полезного действия 29,5 %.

### Заключение

Существующие на сегодняшний день фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии по используемым материалам, коэффициенту полезного действия и стоимости подразделяются на три поколения. ФЭП первого поколения изготовляются на монокристаллических полупроводниках (кремний, арсенид галлия), обладают высоким кпд, но имеют большую стоимость. Основой второго поколения ФЭП являются пленочные полупроводники (поли- и нанокристаллические, аморфные, органические). Переход на эти материалы и технологию позволил резко снизить стоимость ФЭП, однако это сопровождалось существенным уменьшением кпд. Наиболее интенсивно развивающееся в настоящее время третье поколение ФЭП основано на использовании принципиально новых сочетаний полупроводниковых материалов (их можно назвать «умные полупроводники»). Использование такого подхода дало возможность поднять кпд до значений в ФЭП первого поколения и даже выше этих значений при сохранении разумной стоимости приборов.

Рекордные значения кпд ФЭП разных поколений, полученных на июль 2021 года по данным [3, 4] показаны на рис. 4. Приведенный рисунок подтверждает высказанное выше заключение.



Рисунок 4. Рекордные значения кпд ФЭП для полупроводников с различной шириной запрещенной зоны

### Литература

- 1. В.А. Мильченко и др. Успехи физических наук, т. 186, 801 (2016).
- 2. А.М. Васильев, А.П. Ландсман. Полупроводниковые фотопреобразователи. М. Изд. «Советское радио», 1971, 248 с.
- 3. Y-B. Hahn et al. Next-Generation Solar Cells: Principles and Materials. Jenny Stanford Publishing, Singapore, 2024, 328 p.
- 4. Е.И. Теруков, И.С. Шахрай. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сб. трудов международной конференции. С-П, 2023, 226.

## THREE GENERATIONS OF PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERTERS Popov A.I., Miroshnikova I.N.

# National Research University "MPEI", Moscow

Modern photovoltaic solar converters can be divided into three generations depending on the semiconductor materials used. The report analyzes the effi-ciency values achieved in devices of different generations and shows promising directions for the development of photoelectric converters.

# ОЦЕНКА УЯЗВИМОСТЕЙ ПАССИВНЫХ ИНФРАКРАСНЫХ И КОМБИНИРОВАННЫХ ДАТЧИКОВ ДВИЖЕНИЯ Волхонский В.В., Малышкин С.Л., Волхонский И.В.

### Университет ИТМО, Санкт-Петербург ФМЛ № 366, Санкт-Петербург

Рассматриваются возможные причины снижения эффективности пассивных инфракрасных и комбинированных датчиков движения. С учетом модели квалифицированного нарушителя анализируется влияние методов и средств уменьшения вероятности обнаружения при различных параметрах модели нарушителя. Приводятся результаты экспериментальных исследований. Может использоваться для моделирования и оценки эффективности систем физической защиты.

Одним из важнейших элементов систем физической защиты (СФЗ) являются датчики движения, позволяющие обнаружить нарушителя в контролируемых зонах. В свою очередь, наиболее популярными и эффективными являются пассивные инфракрасные (ПИК) датчики, а также комбинированные, имеющие два канала обнаружения – ПИК и радиоволновой (PB). Вероятность обнаружения (ВО) будет существенно зависеть от модели нарушителя, в частности, его квалификации и используемых им средств и методов снижения вероятности своего обнаружения. Имеется ряд работ, посвящённых этой теме. В них анализируются вопросы, как более эффективного использование рассматриваемых датчиков, так и возможные характеристики модели нарушителя, влияющие на ВО, например, [1-3]. Однако отсутствует обобщение этих результатов и не учитываются ситуации, которые могут иметь место при проникновении квалифицированного нарушителя. Поэтому решение вопросов более полного учёта модели нарушителя является актуальным и рассматривается в данной статье.

ВО несанкционированного проникновения ПИК и комбинированными датчиками существенно зависит от скорости и направления движения, условий окружающей среды и других параметров [1, 2]. Максимальной ВО соответствует движение поперек диаграммы ПИК-обнаружителя, что в реальных условиях часто не соблюдается. В [2, 4] рассматриваются особенности задачи синтеза структуры средств обнаружения с точки зрения минимизации влияния на датчики различных воздействий, применяемых нарушителем, но без оценки степени уменьшения ВО. Поэтому целесообразно получения количественной оценки ВО в разных условиях. В соответствии с ГОСТ Р при проверке работоспособности датчиков они должны обнаруживать движение перпендикулярно и под углом 45° к направлению на датчик. Однако стандарт не учитывает требования к другим направлениям движения, в первую очередь радиальному и особенности модели квалифицированного нарушителя и, прежде всего, используемую им теплоизолирующую одежду, которые определяют основные уязвимости рассматриваемых датчиков.

В работе [1] была предложена методика оценки ВО с учетом плотностей вероятности расстояния обнаружения  $p(X_{oбh})$ . При этом ВО есть интеграл  $P_{ofh} = \int_{x_{возд}}^{X_{ofh}^{max}} p(X_{ofh}) dX_{ofh}$  от начала зоны обнаружения  $x_{возд}$  до максимально допустимого расстояния обнаружения  $X_{ofh}^{max}$ . Таким образом, зная закон распределения  $p(X_{ofh})$ , можно проводить оценки вероятности обнаружения  $P_{ofh}$  нарушителя в некоторой зоне на основе данных о форме зоны обнаружения и ожидаемого направления его движения.

Основная уязвимость ПИК-датчиков – существенное падение ВО при радиальном направлении движения, практически может решаться выбором специальных структур расстановки датчиков на объекте [2, 4] и использованием комбинированных датчиков с дополнительным РВ каналом обнаружения. Они позволяют как увеличить чувствительность обоих каналов обнаружения, так и уменьшить до минимума необходимое число превышений порога срабатывания. Рост вероятности ложного срабатывания при этом компенсируется правильным выбором принципа действия каналов, учитывающим возможные воздействия нарушителя и окружающей среды на датчик.

Известны два основных метода несанкционированного воздействия на датчики для снижения ВО [5]. Пассивный предполагает использование приемов и средств, уменьшающих ВО без прямого воздействия на датчики. Например, перемещение на границах зон обнаружения, где чувствительность ниже, либо со скоростями выше или ниже максимальной и минимальной скоростей обнаружения. А также использование средств снижения видимости объекта обнаружения в рабочем спектральном диапазоне (РВ или ИК). Активный использует непосредственное воздействие на устройства СФЗ (механическое, электрическое, программное и т.п.), нарушающее нормальное функционирование и снижающее ВО, либо исключающие возможность обнаружения. Подобное воздействие может быть прямым (к примеру, закрашивание оптической системы) или косвенным (например, загораживание зоны обнаружения). Сравнивая методы воздействия на СФЗ и модели нарушителей, можно говорить, что квалифицированный нарушитель может использовать как пассивные, так и активные методы. В данной статье активные методы не рассматриваются.

В общем случае вероятность обнаружения будет зависеть от факторов  $\mathbf{E}^{j}$ , определяющих окружающие условия, пассивных  $\mathbf{B}^{j}$  и активных А<sup>*j*</sup> способов воздействия, влияющие на *j*-ый датчик. Тогда вероятность обнаружения *i*-го несанкционированного проникновения *j*-ым датчиком можно записать как функцию упомянутых выше факторов  $P_i^j = P(D_i^j / \mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{A})$ . При условии воздействия всех причин множество **S** возможных воздействий будет определяться пересечением подмножеств  $S \subseteq (A \cap B \cap E)$ . Обычно, имеет место только часть  $S_i$  воздействий, формируемых і-ой причиной и определяемых соответствующими подмножествами  $E_i \subset E$ ,  $B_i \subset B$ ,  $A_i \subset A$ , для которых справедливы соотношения  $\mathbf{S}_i \subseteq (\mathbf{A}_i \cap \mathbf{B}_i \cap \mathbf{E}_i)$ ,  $\mathbf{S}_i \subset \mathbf{S}$ . Для повышения ВО необходимо исключить возможность одновременного разного пассивного воздействия на оба датчика. Для этого события любой пары  $B_n^j$  и  $B_l^k$  должны быть несовместными  $B_n^j \cap B_l^k = \emptyset$  для обеспечения невозможности одновременно выполнения этого воздействия, т.е.  $\bigcup_{n\in N} B_n^j \cap \bigcup_{l\in L} B_l^k = \emptyset$ ,  $j \in J, k \in K$ . Невыполнение последнего равенства соответствует случаю, когда есть общий(ие) фактор(ы) пас-

него равенства соответствует случаю, когда есть общий(ие) фактор(ы) пассивных воздействий, одновременно применимый(ые) к обоим датчикам или каналам обнаружения.

Иллюстрацией приведенных выше рассуждений может служить выбор принципов действия каналов обнаружения комбинированных датчиков движения с точки зрения влияния окружающей среды. В настоящее время используется практически только одно сочетание – ПИК и РВ. Действительно, можно записать выражение, определяющее необходимость  $\bigcup_{n \in N} E_n^j \cap \bigcup_{l \in L} E_l^k = \emptyset$ ,  $j \in J, k \in K$ , что выполняется практически в полной мере для упомянутого сочетания, но не для других.

Используя формулу полной вероятности, можно записать выражение для ВО при условии воздействий на датчики комплекса угроз  $P^{j}(D^{j}/\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{A}) = \sum_{i=1}^{I} P(\mathbf{S}_{i}^{j}) \cdot P(D^{j}/\mathbf{S}_{i}^{j}),$  где  $\mathbf{S}_{i}^{j} \subseteq \mathbf{S}$ . Из этого выражения и преды-

дущих рассуждений можно сделать выводы, о том, что для обеспечения максимума ВО необходимо инженерное обеспечение объекта и структура

СФЗ, позволяющие свести к минимуму вероятность  $P(\mathbf{S}_i^j)$  реализации различных видов воздействий; структура СФЗ, обеспечивающая минимум влияния окружающих условий и, следовательно, максимум вероятности  $P(D^j / \mathbf{S}_i^j)$ ; выбор датчиков, обладающих минимальной чувствительностью к неинформативным физическим параметрам объекта [2, 4, 5].

Таким образом, вероятность обнаружения цели может быть вычислена для конкретных направлений и скоростей движения цели по зоне об-

наружения как  $P_{ob} = \int_{0}^{X_{ob}} p_A(x_{ob}, v, \varphi) dx_{ob}$ . При этом аналитическое выражение для плотности вероятности расстояния обнаружения может быть по-

лучено из работ [6, 7].

Для получения оценок влияния разного направления движения и различных видов теплоизолирующей одежды (пассивные воздействия), которые определяют основные уязвимости ПИК-датчиков, был проведен ряд экспериментов, результаты которых приведены в таблице.

N⁰	Угол, град.	Одежда	Среднее расстояние, м	Среднеквад- ратическое отклонение, м	Обнару- жение
1	90	Штаны, рубашка, шапка	1,35	0,077	ДА
2	90	Штаны, рубашка, маска	1,7	0,101	ДА
3	90	Штаны, рубашка, куртка	-	-	HET
4	45	Штаны, рубашка, шапка	2,01	0,182	ДА
5	45	Штаны, рубашка, куртка	-	-	HET
6	45	Штаны, рубашка, маска	-	-	HET
7	90	Штаны, рубашка, куртка	-	Нестабильно	
8	90	Штаны, рубашка, шапка	1,28	0,064	ДА
9	90	Штаны, рубашка, маска	-		HET
10	45	Штаны, рубашка, шапка	1,85	0,529	<i>v</i> ≥0,3 м/с
11	90	Штаны, рубашка, шапка	1,5	0,0608	ДA

По результатам можно сделать следующие выводы.

1. Обнаружение в условиях и одежде, заданных в ГОСТ Р (штаны, рубашка, шапка), обеспечивается полностью (эксперименты 1, 4, 8, 10, 11).

2. Теплоизолирующая одежда сильно влияет на обнаружение: теплая куртка практически полностью делает невозможным обнаружение (эксперименты 3, 5, 7); маска на лицо оказывает нестабильное влияние (эксперименты 2, 6 и 9).

3. При движении под углом 45 градусов возрастает расстояние обнаружения и дисперсия его оценки, что объясняется увеличением пройденного до обнаружения пути при движении по диагонали к элементарным чувствительным зонам диаграммы направленности ПИК-датчика (эксперименты 4–6, 10).

4. Движение перпендикулярно (90 градусов) на скорости даже ниже заданной в ГОСТ Р обеспечивает обнаружение (эксперимент 10).

5. Движение под углом 45 градусов на скорости ниже заданной в ГОСТ Р не обеспечивает обнаружение (эксперимент 11).

Полученные результаты позволяют оценить влияние на вероятность обнаружения специальных пассивных методов и средств снижения вероятности обнаружения при различных параметрах модели квалифицированного нарушителя.

### Литература

- 1. Волхонский В.В., Воробьев П.А. Методика оценки вероятности обнаружения несанкционированного проникновения оптикоэлектронным извещателем // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. СПб.: 2012. № 1(77). С. 120-123.
- 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.
- 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.
- 4. Волхонский В.В. Оптимизация структуры и алгоритмов работы комбинированных средств обнаружения проникновения нарушителя // Вестник Воронежского института МВД России. – 2012. – № 2. – С. 91-97.
- 5. Волхонский В.В., Крупнов А.Г. Особенности разработки структуры средств обнаружения угроз охраняемому объекту // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2011. № 4 (74). С. 131-136.
- 6. Волхонский В.В., Ковалевский В.А., Малышкин С.Л. К вопросу оценки расстояния обнаружения комбинированных датчиков движения с оптико-электронным и радиоволновым каналами. Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XIII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2023. – С. 278-282.

# VULNERABILITY ASSESSMENT OF PASSIVE INFRARED AND COMBINED MOTION SENSORS Volkhonskiy V.V., Malyshkin S.L., Volkhonskii I.V.

ITMO University, St. Petersburg FML № 366, St. Petersburg

The possible reasons for the decrease in the effectiveness of passive infrared and combined motion sensors are considered. Taking into account the model of a qualified intruder, the influence of methods and means to reduce the probability of detection for various parameters of the intruder model is analyzed. The results of experimental studies are presented. It can be used to modeling and evaluate the effectiveness of physical protection systems.

### INVESTIGATION OF TEMPERATURE-DEPENDENT ELECTRICAL PARAMETERS IN A SCHOTTKY BARRIER DIODE WITH SWCNT/n-Si INTERFACE <u>Dronina L.A.<sup>1</sup></u>, Kovalchuk N.G<sup>1</sup>, Lutsenko E.V.<sup>2</sup>, Danilchyk A.V.<sup>2</sup>, Prischepa S.L.<sup>1,3</sup>

## <sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and RadioElectronics, Minsk <sup>2</sup>Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus, Minsk <sup>3</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow

In this study, we investigated the measurement based on temperature dependence of the SWCNT-based diode parameters from the current-voltage (I-V) characteristics of the diode in 20-315 K range. The values of Schottky barrier height ( $\varphi_B$ ) showed variation with temperature, changing from 0.23 to 0.72 eV. In addition, at cryogenic temperatures, excessively high ( $\eta$ ~8) indicate significant inhomogeneity. The  $\varphi_B - q/2kT$ , plot was also drawn to get evidence to the Gaussian distribution of the barrier height. These plot revealed four distinct linear regions with different slopes.

Metal/semiconductor Schottky diodes play an important role in the performance of semiconductor devices in the electronic and optoelectronic applications. [1]. Meanwhile, heterojunction parameters such as barrier height and ideality factor are important parameters and determine the quality and performance of Schottky diodes. For an ideal Schottky diode, the barrier height should remain in the same value and the ideality factor should be close to unity over the measurement temperature range. In a practical, the I-V characteristics of the diodes usually deviate from the classical thermionic emission current model. In the literature, the observed abnormal behaviors have been successfully explained by a Gaussian distribution function and by the pinch-off model being interaction of the neighbor patches suggested by Tung and coworkers [2]. Also the reasons of the fact that the calculated values of these diode parameters have extracted different from the expected one shave been interpreted by a Gaussian distribution function of the spatial variation of Schottky barrier heights presented by Song [3] and Werner and Guttler [4]. Nevertheless, the detailed definition of the conduction mechanisms of a diodes under wide range of temperatures is a constant object of investigation.

In this study, the forward bias I-V characteristics of single-walled carbon nanotube (SWCNT) thin film/n-Si SBD were studied in the wide temperature range of 20–315 K in order to explain the origin of anomalous behavior of barrier height and ideality factor. By using Cheung-Cheung method [5] ideality factor and barrier height parameters are calculated depending on temperature. The temperature dependent barrier inhomogeneities were evaluated on the basis of TED theory with Gaussian Distribution of the Schottky barrier height. SWCNT thin film/Si heterojunctions were obtained by depositing SWCNT films directly (in situ) on a Si substrate by the floating catalyst chemical vapor deposition method. Details of heterojunction formation and sample geometry can be found in our previous work [6].

The device has strong rectifying I-V characteristics from low to room temperature, which confirms the Schottky nature of the junction with rectification ratios greater than  $2 \cdot 10^3$  at  $\mp 2 V$ . To determine the Schottky diode parameters, the experimental forward-bias I–V characteristics (Fig. 1) at low voltages were analyzed on the basis of Cheung–Cheung method [5] as a function of temperature. As per this method, the function can be given as,

$$\frac{dV}{d(lnl)} = R_S l + \frac{\eta kT}{q} \frac{dV}{d(lnl)} = R_S l + \frac{\eta kT}{q}.$$
(1)

The linear behavior can be realized from the plot of  $dV/d(\ln I)$  versus I shown in Fig. 2a, where the intercept represents an ideality factor ( $\eta$ ).



Figure 1. Temperature dependent forward biased IV-measurements of the SWCNT/Si junctions in dark conditions measured from 20-320K. The inset shows the schematic of a SWCNT/Si heterojunction photodetector.

Using the estimated  $\eta$ , we obtained the Schottky barrier height ( $\phi_B$ ) by an additional Cheung equation, defined as

$$H(I) = V - \frac{\eta kT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) = R_S I + \frac{\eta}{q} \varphi_B \quad H(I) = V - \frac{\eta kT}{q} \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) = R_S I + \frac{\eta}{q} \varphi_B$$
(2)

This plot shown in Fig. 2b also obeys a straight linear relationship with an intercept equal to  $\phi_B$ .



Figure 2. Cheung–Cheung plots of (a) dV/dln(I) vs I and (b) H(I) vs I at 20K (empty triangles) and 315K (empty circles) The solid lines show the best linear fits to the experimental data.

Figure 3 shows the temperature dependence of the experimental values of the Schottky barrier height (Fig. 3a, empty squares) and the ideality factor (Fig. 3b, full squares) so obtained.



Figure 3. (a) Schottky barrier height (empty squares) and (b) Ideality factor (full squares) as a function of temperature extracted from Cheung's method.

Figure 3b shows a decreasing trend ideality factor for increasing temperature. This feature indicates that deviations from the ideal thermionic behavior of the diode occur mainly at lower temperatures when thermionic emission is suppressed, and tunneling or diffusion might become comparatively relevant. The increase of barrier height with the increase in temperature (Fig. 3a) may be attributed to the interface states as well as the inhomogeneous nature of the fabricated diode. An explanation for spatial barrier height inhomogeneity between metal and semiconductor Schottky contacts was proposed by Werner and Guttler by assuming the Gaussian distribution. According to the this theory, one can determine the mean barrier height  $\phi_{Bm}$  and the standard deviation  $\sigma_B$  of the Gaussian barrier distribution from a fit of the temperature dependence of the effective barrier height (Fig. 4), using the following equation

$$\varphi_{\mathcal{B}} = \varphi_{\mathcal{B}m} - \frac{q\,\sigma^2}{2kT}\,\varphi_{\mathcal{B}} = \varphi_{\mathcal{B}m} - \frac{q\,\sigma^2}{2kT}.$$
(3)



Figure 4. Schottky barrier height (empty squares) as a function of temperature of the SWCNT based SBDs. The solid lines show the best linear fits to the experimental data.

The presence of four different linear regions indicates that there are effective quadruple Gaussian distribution barrier heights in the device. From the intercept and slope the barrier height values and  $\sigma_s$  values for these four regions were calculated, respectively. The four sets of the  $\sigma_s$  and barrier height values may be provided with the domination of different current mechanisms for the transport of carrier in these temperature ranges.

### References

1. Ezhilmaran B. et al. Recent developments in the photodetector applications of Schottky diodes based on 2D materials //Journal of Materials Chemistry  $C. - 2021. - V. 9. - N_{\odot}. 19. - P. 6122-6150.$ 

2. Tung R. T. Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers // Applied physics letters. – 1991. – V. 58. – №. 24. – P. 2821-2823.

3. Song Y.P. et al. On the difference in apparent barrier height as obtained from capacitance-voltage and current-voltage-temperature measurements on Al/p-InP Schottky barriers //Solid-State Electronics.  $-1986. - V. 29. - N_{\odot}. 6. - P. 633-638.$ 

4. Werner J. H., Güttler H. H. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts // Journal of applied physics. – 1991. – V. 69. – №. 3. – P. 1522-1533.

5. Cheung S. K., Cheung N. W. Extraction of Schottky diode parameters from forward current - voltage characteristics //Applied physics letters.  $-1986. - V. 49. - N_{\odot}. 2. - P. 85-87.$ 

6. Komissarov I. et al. Structural and magnetic investigation of single wall carbon nanotube films with iron based nanoparticles inclusions synthesized by CVD technique from ferrocene/ethanol solution // Physica Status Solidi C. – 2013. – V. 10. – No. 7-8. – P. 1176-1179.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИОДА ШОТТКИ С ИНТЕРФЕЙСОМ ОСУНТ/п-КРЕМНИЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР <u>Дронина Е.А.<sup>1</sup></u>, Ковальчук Н.Г.<sup>1</sup>, Луценко Е.В.<sup>2</sup>, Данильчик А.В.<sup>2</sup>, Прищепа С.Л.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск <sup>2</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск <sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва

В данной работе исследовались электрические параметры диода с интерфейсом OCУHT/n-Si в широком диапазоне температур 20–315 К. Значения высоты барьера Шоттки ( $\varphi_B$ ) варьировались в зависимости от температуры от 0,230 до 0,72 эВ. Кроме того, при криогенных температурах чрезмерно высокие значения ( $\eta$ ~8) указывают на значительную неоднородность на границе OCУHT/ n-Si. График  $\varphi_B$  -q/2kT был также построен для получения доказательства наличия неоднородностей высоты барьера с гауссовым распределением  $\varphi_B$ . В соответствии с графиком было выявлено четыре отчетливые линейные области с разными наклонами.

# ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРЫ С ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ СЛОЕМ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>--Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Горох Г.Г.<sup>1</sup>, Таратын И.А.<sup>2</sup>, Федосенко В.С.<sup>1</sup>, Эм М.<sup>1</sup>, Реутская О.Г.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектронки, Минск <sup>2</sup>Белорусский национальный технический универсистет, Минск

Представлены результаты практических испытаний маломощных тонкопленочных газовых микросенсоров, изготовленных на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия. Благодаря оригинальной коннаноструктурированным газочувствительным слоям струкиии u In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> датчики имели низкое энергопотребление и высокую чувствительность к 10 ppm H<sub>2</sub> и 10 ppm CO. Датчики продемонстрировали высокие эксплуатационные характеристики; в частности, энергопотребление при измерениях не превышало 30-40 мВт, максимальная чувствительность по СО достигала 350 %, а по Н<sub>2</sub> до 140 %, время отклика составляло не более 10–15 с, а время регенерации – не более 20–25 с, высокая воспроизводимость измерений и стабильность работы, дрейф газочувствительных слоев составляет 3–5 % за несколько месяцев.

Для улучшения основных характеристик сенсоров применяют специальные подходы. Для повышения чувствительности сенсоров используют сложные композиции оксидов металлов и специальные методы их нанесения [1]. Для повышения селективности сенсоров используют нанопорошки и наноструктурированные пленки оксидов металлов [2]. Зачастую улучшение одних параметров приводит к ухудшению других, например, увеличение площади газочувствительного слоя приводит к росту тепловых потерь и уменьшению времени отклика [3]. На практике было найдено решение, предложено в качестве основы для размещения конструктивных элементов использовать подложки из анодного оксида алюминия (ПАОА) [4]. Уникальная структура АОА, представляющая собой регулярную упорядоченную матрицу гексагонально упакованных оксидных ячеек с цилиндрическими порами, расположенными в центре, позволяет наноструктурировать газочувствительные пленки и многократно увеличивать их активную поверхность, тем самым повышая чувствительность и селективность сенсоров [5], а объемная пористость позволяет существенно снизить тепловые потери и потребляемую мощность [6]. Кроме этого, наноструктурированная поверхность АОА обеспечивает высокую адгезию платины к подложке при достаточной электропроводности и хорошее согласование термомеханических свойств платинового нагревателя с материалом газочувствительного слоя [7]. В данной статье представлены результаты практических испытаний прототипов химических сенсоров, изготовленных на нанопористых ПАОА.

При разработке конструкции тонкопленочного сенсора на ПАОА были учтены их термомеханические параметры и особенности теплопроводности в перпендикулярном и тангенциальном направлениях относительно поверхности [8]. На основании расчетов для минимизации тепловых потерь определены размеры элементов конструкции хеморезистивного сенсора. На кристалле размером 1,35×1,35 мм с одной стороны расположен нагреватель виде трехконтурного меандра размером 210×130 мкм, вдоль которого с зазором 20 мкм расположены прямоугольные сквозные окна в подложке размерами 100×500 мкм. Такая форма нагревателя с шириной проводников 24 мкм обеспечивает равномерный нагрев центральной части кристалла при минимальных энергозатратах [9].

Внешние электроды сенсора размером 170×250 мкм размещены по диагонали на противоположных сторонах кристалла. На противоположной стороне кристалла, в центральной части, расположен измерительный элемент в виде встречно-штыревого конденсатора с одним центральным электродом. По внешним размерам сигнальный элемент строго совмещен с нагревателем. Ширина платинового проводника составляет 24 мкм, а зазор между электродами – 33 мкм. Информационные электроды к чувствительному слою расположены над электродами к нагревателю, а внешние контактные площадки размещены зеркально относительно внешних контактов к нагревателю. Расстояние между контактными площадками составляет 1065 мкм, а размер контактных площадок – 250×170 мкм.

ПАОА изготавливали путем двухстадийного анодирования заготовок из алюминия в щавелевоксилом элеткролите согласно методике подробноописанной в [10]. Далее на подложку с двух сторон методом магнетронного напыления наносили платину толщиной 300 нм. Затем проводили двухстороннюю фотолитографию, на одной стороне ПАОАС методом плазмохимического травления платины формировали топологию нагревателя, а на обратной стороне — измерительные электроды и внешние контактные площадки. Разделение ПАОА на отдельные кристаллы заданного размера и формирование сквозных отверстий в ААС осуществляли одновременно методом жидкостного травления ПАОА в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 мас. %) при температуре 50° С в течение 5 мин.

В качестве газочувствительных слоев использовали бинарный металлооксидный композит, широко применяемый в хеморезистивных сенсорах  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$  [11]. Для получения индий-галлиевых оксидных пленок сначала готовили растворы нитратов этих металлов путем растворения 10 г  $Ga(NO_3)_3$  в 20 мл деионизированной воды и 30 г  $In(NO_3)_3$  в 20 мл деионизированной воды и 30 г  $In(NO_3)_3$  в 20 мл деионизированной воды и саждение гидроксидов индия и олова водным раствором NH<sub>3</sub> (30% масс.) до pH = 7,5. Коллоидный раствор гидроксидов, полученный после очистки от электролитов центрифугированием и химической активации в ультразвуковой ванне (2 мин), наносили дозами по 2 мкл на поверхность измерительных электро-

дов при 70 °С. Каждый нанесенный слой выдерживали при этой температуре в течение 20 с. Для получения однородных газочувствительных пленок достаточной толщины (≈ 1 мкм) наносили до 5 слоев, после чего кристаллы отжигали в муфельной печи при 700 °С в течение 40 мин. После нанесения газочувствительного слоя на измерительный элемент кристалл датчика приваривался платиновой проволокой диаметром 30 мкм в корпус ТО-6, на который надевался газопроницаемый колпачок.

Исследовательские испытания сенсоров проводились путем регистрации низких концентраций, наиболее часто используемых для этих целей газов – водорода и оксида углерода. Отклик химического сенсора на H<sub>2</sub> и СО изучался при значениях потребляемой мощности в диапазоне от 25 до 120 мВт, что обеспечивало температуру нагрева чувствительного элемента в диапазоне от 200 до 450 °C. Исследование характеристик химических сенсоров проводилось с использованием экспериментального стенда, состоящего из газового баллона ГСО ПГС, редуктора БКО-25-МГ, газосмесиузла EASTGAS, измерителей температуры и тельного влажности TESTO 625 и расходомера газа. Газом-разбавителем служил очищенный воздух. Непосредственные измерения параметров датчиков проводились в составе модуля управления и первичной обработки, состоящего из блока питания Keysight N5752A, цифрового мультиметра Keysight 34470A, нормирующего усилителя и микроконтроллера, обеспечивающего сбор, усиление и передачу оцифрованного сигнала (UART – Univsersal Asynchronos Reciever-Transmitter), а также отображение выходного сигнала на мониторе компьютера. Сенсорный отклик ( $\Delta R = R_{Gas} - R_{Air}$ ) определялся как разница между сопротивлением датчика при воздействии активного газа (R<sub>Gas</sub>) и сопротивлением датчика на воздухе (R<sub>Air</sub>) при том же значении мощности нагревателя. Чувствительность датчика рассчитывалась как S=R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>×100 %.

До проведения испытаний были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) и зависимости температуры чувствительного элемента от рассеиваемой мощности на нагревателе. Сопротивление нагревателей в отобранных для проведения испытаний сенсорах составляло 15,6±0,8 Ом. Испытания сенсоров при нагреве проводились без газочувствительного слоя, разброс параметров измерений не превышал 3 %. На рисунке 1а представлена ВАХ нагревателя на подложке из АОА, а на рисунке 16 – зависимость температуры на чувствительном элементе от рассеиваемой мощности на нагревателе.

При комнатной температуре на воздухе сопротивление на измерительных контактах сенсорах составляло около 6,5 кОм. При включении нагревателя сопротивление при 100° С составило около 5 кОм, а при 400° С уменьшилось до 1,5 кОм. Разброс сопротивления на всех исследуемых сенсорах не превышал 3–4 %. На рисунке 2а представлена температурная зависимость газочувствительного слоя  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$ . На сенсорах определяли их чувствительность к воздействию 10ppm  $H_2$  и 10 ppm CO в течение 40–70 с.



Рис. 1. ВАХ нагревателя на подложке из АОА (а), зависимость температуры от рассеиваемой мощности на нагревателе (б)

На рисунке 26 представлены зависимости чувствительности сенсоров с индий-галлиевым газочувствительным слоем от времени воздействия 10 ppm  $H_2$  при разных температурах. Максимальная чувствительность 143 % при воздействии 10 ppm  $H_2$  в течение 50 с зарегистрирована при мощности на нагревателе 23 мВт, что соответствовало температуре нагрева газочувствительного слоя около 200° С (рис. 26, кривая 1). При 150° С в течение 35 с чувствительность достигла чуть более 127 % (рис. 26, кривая 2), а при 120 °С в течение 20 с чувствительность составила всего 107%, и при дальнейшем воздействии 10 ppm  $H_2$  в течение 60 с не превысила 108% (рис. 26, кривая 3). Время возврата при воздействии водорода уменьшалось с ростом температуры газочувствительного слоя и составляло 30, 20 и 15 с для 120 С, 150 С и 200 °С, соответственно.



Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления газочувствительного слоя  $In_2O_3$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a); Зависимости чувствительности сенсора от времени: 1 — при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 200 °C; 2 – при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 150 °C; 3 – при воздействии 10 ppm H<sub>2</sub> при температуре 120° C; 4 – при воздействии 10 ppm CO при температуре 300 °C (б)

При воздействии 10 ppm CO на газочувствительный слой на основе смеси оксидов  $In_2O_3$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чувствительность 167% была достигнута в течение 20 с при мощности на нагревателе 42 мВт, что соответствовало температуре около 300 °C. Время возврата составило 20 с. Из полученных зависимостей следует, что на чувствительность сенсора на основе  $In_2O_3$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии водорода и монооксида углерода с концентрацией 10 ppm решающее влияние оказывает температура, при этом скорость реакции на воздействие CO и зависимость чувствительности к CO от температуры имеет ярко выраженный характер.

Проведенные испытания газовых хеморезистивных сенсоров, изготовленных на нанопористых ПАОА с газочувствительным слоем In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показали в целом высокие функциональные характеристики. Оригинальная конструкция сенсоров обеспечивала быстрый и равномерный нагрев газочувствительного слоя с минимальными потерями и рассеиванием тепла в процессе измерений. Это явилось отличительной особенностью данного типа сенсоров – низким энергопотреблением в процессе измерений (не более 30-40 мВт) и высокой стабильностью работы во времени. Технологическим достоинством является интегральный способ изготовления кристаллов на ПАОА, высокая адгезия платиновых проводников к пористой подложке, простота приготовления и нанесения газоочистительных слоев разного состава, равномерность пленок по толщине и воспроизводимость по составу и свойствам. Микроэлектронное технологическое производство обеспечило воспроизводимость параметров кристаллов и сенсоров в целом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ РБ на 2021– 2025 г. «Фотоника и электроника для инноваций» (задание № 3.07).

### Литература

1. Comini E. Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances // Materials Today Advances. – 2020. –V. 7, – 100099.

https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100099

Korotcenkov G. Current Trends in Nanomaterials for Metal Oxide-Based Conductometric Gas Sensors: Advantages and Limitations. Part 1: 1D and 2D Nanostructures // Nanomaterials. –2020. 10, 1392. https://doi.org/10.3390/nano10071392.
 Younes R., Lakkis S., Alayli Y., Sawan M. Review of Recent Trends in Gas Sensing Technologies and Their Miniaturization Potential // Sensor Review – 2014. –Vol. 34 – No. 1 – P. 24-35. https://doi.org/10.1108/SR-11-2012-724.

4. Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Belahurau Y.E., Khatko V.V., Taratyn I.A. Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate // J. Nano Microsyst. Technol. –2014. 9.–C. 45–51.

5. Khatko V., Mozalev A., Gorokh G., Solovei D., Gispert Guirado F., Llobet E., Correig X. Evolution of Surface Morphology and Crystal Texture of WO<sub>3</sub> Layers Sputtered onto Si-Supported Nanoporous Alumina Templates // Jo-

urnal of The Electrochemical Society. – 2008. – 155. K116–K123. https://doi.org/10.1149/1.2918902.

6. Gorokh, G.; Zakhlebayeva, A.; Taratyn, I.; Lozovenko, A.; Zhylinski, V.; Iji, M.; Fedosenko, V.; Taleb, A.A Micropowered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and SnxBikMoyOz Nanocomposite. Sensors 2022, 22, 3640. https://doi.org/10.3390/s2210364026.

7. Gorokh G., Zakhlebayeva A., Taratyn I., Lozovenko A., Zhylinski V., Iji M., Fedosenko V., Taleb A. A Micropowered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and  $Sn_xBi_kMo_yO_z$  Nanocomposite // *Sensors* – 2022. – 22, – P. 3640. https://doi.org/10.3390/s2210364026.

8. Belahurau Y.A., Khatko V.V., Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Reutskaya O.G., Taratyn I.A. Low-power gas sensor on nanostructured dielectric membrane // J. Nano Microsyst. Tech. -015.-6.-P.34-42.

9. Gorokh G., Taratyn I., Fiadosenka U., Reutskaya O., Lozovenko A. Heater Topology Influence on the Functional Characteristics of Thin-Film Gas Sensors Made by MEMS-Silicon Technology // Chemosensors. – 2023. – 11. – 443. https://doi.org/10.3390/chemosensors11080443.

10. Taratyn I.A., Reutskaya O.G., Gorokh G.G., Serdyuk I.V., Fedosenko V.S. Gas-Sensitive Characteristics of Low-Power Semiconductor Gas Sensors to CO and  $H_2$  // Devices and Methods of Measurements. – 2024. – 15 (1). – P. 18-29. (In Russ.) https://doi.org/10.21122/2220-9506-2024-15-1-18-29.

11. Yakovlev N.N., Almaev A.V., Nikolaev V.I., Kushnarev B.O., Pechnikov A.I., Stepanov S.I., Chikiryaka A.V., Timashov R.B., Scheglov M.P., Butenko P.N., Almaev D.A., Chernikov E.V. Low-resistivity gas sensors based on the  $In_2O_3$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed compounds films // Materials Today Communications. – Vol. 34. – 2023. – P. 105241. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105241.

THIN-FILM SENSORS WITH A GAS-SENSITIVE LAYER OF In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON A SUBSTRATE OF ANODIC ALUMINA Gorokh G.<sup>1</sup>, Taratyn I.<sup>2</sup>, Fiadosenka U.<sup>1</sup>, Em M.<sup>1</sup>, Reutskaya O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk <sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Minsk

The results of practical tests of low-power thin-film gas microsensors manufactured on nanoporous anodic alumina substrates are presented. Due to the original design and the nanostructured  $In_2O_3$ – $Ga_2O_3$  gas-sensitive layers, the sensors had low power consumption and a high sensitivity to 10 ppm H<sub>2</sub> and 10 ppm CO. Sensors demonstrated high performance; in particular, the energy consumption during measurements did not exceed 30–40 mW, the maximum sensitivity for CO reached 350 %, and for H<sub>2</sub> up to 140 %, the response time was no more than 10 – 15 sec., and the regeneration time – no longer than 20– 25 sec., high measurement reproducibility and operation stability, the drift of gas-sensitive layers was 3–5 % over several months.

# НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И НАДЕЖНОСТИ ИХ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ Ванеева Д.Д., Мустафаев М.Г.

### Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Изучение и исследование преобразователей на основе материалов с перовскитной структурой является актуальной, что позволяет определить и учесть влияние воздействующих параметров на их характеристики и стабильность под действием различных факторов. Обеспечение эффективного функционирования преобразователей можно достичь путем оптимизации химического состава и кристаллической структуры перовскитных пленок, введения модифицирующих добавок в перовскитный слой, оптимизации архитектуры, усовершенствования технологии изготовления устройств, применения межслоевой технологии.

Галогениды металлов с перовскитной структурой показывают хорошие электронные свойства. Свободный пробег носителей заряда составляет 150 мкм, их подвижность –  $175 \text{ см}^2\text{B}^{-1}\text{c}^{-1}$ , они имеют низкую концентрацию ловушек носителей заряда ( $10^9-10^{10}$  на  $1\text{ см}^3$ ), что сопоставимо с высокочистым кристаллическим кремнием [1-3]. Значительные КПД, простота изготовления устройств на основе материалов с перовскитной структурой обуславливают перспективность технологий фотопреобразователей солнечной энергии.

К основным недостаткам перовскитных преобразователей можно отнести их восприимчивость на воздействие различных факторов, что ведет к низкой эксплуатационной стабильности и надежности функционирования. В частности, к влаге и кислороду воздуха – являются одними из основательных факторов, сказывающихся на стабильности работы не инкапсулированных перовскитных фотоэлементов.

В реальных условиях эксплуатации преобразователей – воздействие электрического поля, значительных температур и солнечного света способны приводить к процессам разложения в фотоактивном слое, приводя к ухудшению фотовольтаических параметров устройств [4-6].

Поэтому целесообразно проводить направленные работы по поиску эффективных подходов и методов решения задачи эффективного функционирования и устойчивости работы перовскитных фотопреобразователей.

При функционировании преобразователей под воздействием электрического поля и температуры имеет место существенное изменение и деградация активного слоя материала, приводящие к эффектам термического старения, и светом, вызывающим фотохимический распад.

При воздействии электрического поля обнаруживается электроми-

грация – под действием протекающего тока ионы металлов могут перемещаться от электродов в слой фотоактивного материала, а анионы мигрируют к аноду, создавая на нем деформирующее напряжение. Концентрация вакансий вблизи анода становится меньше, чем во всем объеме перовскитного материала. Такая разница в концентрации вакансий увеличивает вероятность разрушения материала в приграничных областях, что является причиной деградации преобразователей.

Воздействие повышенных температур также является одной из причин деградации комплексных галогенидов свинца так как, во-первых, формирование перовскитного слоя связано непосредственно со стадией прогрева при относительно высоких температурах (90-100°С); с другой стороны, преобразователи в ходе эксплуатации подвергаются влиянию повышенных температур.

К возможным подходам, используемым для повышения стабильности перовскитных преобразователей, можно отнести – совершенствование состава и структуры перовскитных пленок, введение модифицирующих добавок в перовскитный слой, оптимизация архитектуры перовскитных преобразователей.

Вариация химического состава комплексных галогенидов металлов является одним из существенных способов повышения стабильности перовскитного материала. Замена химически активных галогенидов в перовскитах менее реакционноспособными полианионами псевдогалогенов является своеобразным выходом, способствующим улучшению стабильности перовскитных материалов.

Существенного прогресса в улучшении стабильности перовскитных солнечных элементов можно добиться за счет улучшения технологии создания устройств, обеспечивающих изоляцию активного слоя, что способствует предупреждению испарения продуктов разложения перовскитного материала в атмосферу.

Процессы распада, проходящие на свету в ходе эксплуатации солнечных элементов, приводят к регенерации перовскитного материала. Перовскитная система имеет приемлемые сроки службы в электронных устройствах при тщательной оптимизации всех компонентов при сдерживании необратимых химических и физических процессов.

Для достижения полной изоляции перовскитного слоя был предложен ряд органических полимеров и малых молекул, обладающих дырочнотранспортными свойствами.

Иным технологическим решением для изоляции перовскитного слоя стало использование различных проводящих углеродных чернил и паст. Использование смеси углерода с эпоксидом в качестве материала р-типа и серебряной пасты в качестве катода обеспечивают стабильную работу устройств в условиях повышенной влажности и постоянного облучения солнечным светом. Технологическим решением является также применение межслоевой технологии, включающее внедрение полупроводниковых материалов с улучшенными изолирующими свойствами на границе раздела перовскита и дырочно-транспортного слоя. При этом инкорпорация межслоевых материалов не должна кардинально ухудшать вольтамперные характеристики перовскитных преобразователей.

Чтобы исключить неблагоприятное воздействие на перовскитный материал, применяют модификацию границы раздела фотоактивный слой / электронтранспортный слой путем использования межслойных материалов, инертных по отношению к комплексным галогенидам свинца и обладающих хорошими изоляционными свойствами. Также можно использовать полимеры как полистирол, тефлон и поливинилдиен-трифторэтилен. Тонкие пленки этих полимеров создают потенциальные барьеры, которые за счет туннельного эффекта позволяют электронам перескакивать и одновременно блокируют прохождение дырок.

Полимеры способны формировать сплошную и плотную пленку, и замена производного фуллерена на электрон-транспортные полимеры птипа является важным технологическим решением в плане обеспечения высокой стабильности в преобразователе.

Распространенными материалами для формирования верхних электродов в преобразователе являются серебро, алюминий и золото. Возможно использование меди в качестве электродов в преобразователе. Другой перспективный подход основан на использовании в качестве электродов химически инертных углеродных материалов.

Основными подходами используемыми для повышения стабильности перовскитных преобразователей являются оптимизация химического состава и кристаллической структуры перовскитных пленок, введение модифицирующих добавок в перовскитный слой, оптимизация архитектуры перовскитных преобразователей. Вариация химического состава комплексных галогенидов металлов является одним из существенных способов повышения стабильности перовскитного материала. Замена химически активных галогенидов в перовскитах менее реакционноспособными полианионами псевдогалогенов является еще одним подходом, позволяющим повысить стабильность перовскитных материалов. Прогресса в повышении эксплуатационной стабильности гибридных перовскитных солнечных элементов можно добиться за счет усовершенствования технологии изготовления устройств.

### Литература

1. Dong, Q. Electron-hole diffusion lengths > 175  $\mu$ m in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals / Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang // Science – 2015. – V. 347. – P. 967-970.

2. Herz, L. M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites:

Fundamental Mechanisms and Limits / Laura M. Herz // ACS Energy Lett. – 2017. – V. 2. – P. 1539-1548.

3. Shi, D. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals / D. Shi, V. Adinolfi, R. Comin, M. Yuan, E. Alarousu, A. Buin, Y. Chen, S. Hoogland, A. Rothenberger, K. Katsiev, Y. Losovyj, X. Zhang, P. A. Dowben, O. F. Mohammed, E. H. Sargent, O. M. Bakr // Science – 2015. – V. 347. – P. 519-522.

4. Xiao, Z. Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices / Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang // Nat. Materials – 2014 – V. 14. – P. 193-198.

5. Dualeh, A. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters / A. Dualeh, P. Gao, S.I. Seok, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – P. 6160-6164.

6. Merdasa, A. Super-Resolution Luminescence Microspectroscopy Reveals the Mechanism of Photoinduced Degradation in  $CH_3NH_3PbI_3$  Perovskite Nanocrystals / A. Merdasa, M. Bag, Y. Tian, E. Källm an, A. Dobrovolsky, I.G. Scheblykin // J. Phys. Chem. C – 2016. – V. 120. – P. 10711-10719.

### SOME APPROACHES TO INCREASING THE STABILITY OF PEROVSKITE CONVERTERS AND THE RELIABILITY OF THEIR OPERATION *Vaneeva D.D., Mustafaev M.G.*

### North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The study and research of converters based on materials with a perovskite structure is relevant, which makes it possible to determine and take into account the influence of influencing parameters on their characteristics and stability under the influence of various factors. Ensuring efficient operation of converters can be achieved by optimizing the chemical composition and crystal structure of perovskite films, introducing modifying additives into the perovskite layer, optimizing architecture, improving device manufacturing technology, and using interlayer technology.

# ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОУРОВНЕВОЙ РАЗВОДКИ И МЕЖЭЛЕМЕНТНЫЕ СВЯЗИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМАХ Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Проведен анализ межэлементных связей в полупроводниковых интегральных микросхемах, рассмотрены применяемые материалы и требования к ним. Формирование многослойной многоуровневой разводки с высоким уровнем электропроводности, малыми внутренними напряжениями и согласованными коэффициентами термического расширения осуществляется на основе выбора материалов контактирующих друг с другом слоев и учета соотношения толщин слоев разводки, а также методов и режимов их нанесения.

Увеличение функциональной и конструктивной сложности электронных средств идет как за счет интеграции устройств в одном полупроводниковом кристалле, так и за счет более плотного размещения таких кристаллов в составе микросхем и микросборок. Современные технологические возможности в производстве полупроводниковых микросхем, создание новых принципов формирования пленочных структур положительно сказываются на достижениях технологии микросхем [1-7].

В полупроводниковых микросхемах электрические межэлементные связи осуществляются с помощью пленочных проводников. Материал пленочных проводников должен обеспечивать низкоомный контакт к кремниевым электродам активных и пассивных элементов схемы, обладать хорошим сцеплением с диэлектриком и допускать разделение пленки на очень узкие полоски с большой точностью, а также быть металлургически совместимым с металлами, которые применяются для присоединения внешних выводов к контактным площадкам.

Для осуществления электрической связи между элементами микросхемы формируют невыпрямляющие омические контакты, которые обладают высокой электропроводностью, теплопроводностью, механической прочностью. Материал контакта должен иметь хорошую адгезию к кремнию и оксиду, химическую инертность, устойчивость к воздействию окружающей среды. В качестве такого материала для контактов, коммутационных шин и контактных площадок применяют алюминий.

Коммутационные проводники наносят непосредственно на термический оксид кремния. Минимальная ширина дорожек определяется возможностями литографии. В интегральных микросхемах с одноуровневой разводкой проводящие дорожки располагаются над резисторами поверх защитного диэлектрика. Алюминиевая металлизация обладает и определенными недостатками: низкая прочность, пластичность; низкая температура рекристаллизации; различие коэффициентов термического расширения алюминия, кремния и оксида кремния; подверженность его атомов электромиграции, что приводит к снижению надежности микросхемы.

Многоуровневая разводка позволяет сократить площадь, занимаемую схемой за счет уменьшения площади, отводимой под разводку и увеличения плотности размещения элементов, уменьшить длину межэлементных связей в микросхеме.

Изоляция одного уровня металлических проводников от другого осуществляется при помощи диэлектрика фосфоросиликатного стекла. Оптимальны полимерные пленки, формируемые путем нанесения полиимидного лака. Для предотвращения разрывов и утончений в металлических пленках принимают конструктивные и технологические меры: выбирают отношение толщины слоя оксида к толщине металлической пленки; увеличивают толщину металлических проводников более высоких уровней металлизации.

В качестве межуровневого диэлектрика используют пленку оксида алюминия. Пленки оксида алюминия отличаются высокой плотностью, лучшими изолирующими свойствами, мало чувствительны к воздействию атмосферы, паров воды, обладают более высокой радиационной стойкостью.

Межуровневая изоляция из полиимида оптимальна для микросхем с высокой плотностью упаковки элементов. После нанесения первого уровня металлизации и получения в ней рисунка с помощью фотолитографии на поверхность подложки наносят слой полиимидного лака и проводят термообработку для его полимеризации.

Полиимидная изоляция отличается хорошими физическими, химическими и электрическими свойствами, пленки имеют высокую адгезию к алюминию. Многоуровневая разводка с полиимидным диэлектриком позволяет уменьшить число отказов микросхем из-за разрывов металлизации на ступеньках диэлектрика.

В микросхемах повышенной надежности используют коммутационные проводники и контактные площадки, состоящие из нескольких слоев различных материалов. Для улучшения металлизации используют совместно алюминий с другими материалами, в частности используют переходные металлы, молибден, палладий.

Материал контактного слоя должен иметь малую растворимость и малую диффузионную подвижность в кремнии, низкое переходное сопротивление в контакте с кремнием, хорошую адгезию к оксиду кремния. В качестве материала контактного слоя используют молибден, хром, никель, титан, платину, палладий, иридий и др.

Проводящий слой, наносимый поверх контактного и адгезионного, выполняет функции разводки, имеет низкое удельное сопротивление, обеспечивает надежное контактирование с внешними выводами микросхемы.

В многослойных системах разводки предусматривают буферный слой, который предотвращает образование интерметаллических соединений между верхним и нижним слоями, препятствует диффузии металла одного слоя в другой, приводящей к ухудшению механической прочности и изменению сопротивления контакта. В качестве буферного слоя применяяют молибден, никель, платину, палладий.

В современных интегральных микросхемах система металлизации является многоуровневой и многослойной [8, 9]. При конструировании многослойной многоуровневой разводки уделяют существенное внимание выбору материалов контактирующих друг с другом слоев, соотношению толщин слоев разводки, методов и режимов их нанесения с целью получения разводки с высоким уровнем электропроводности, малыми внутренними напряжениями и согласованными коэффициентами термического расширения.

Контактные площадки служат для присоединения внешних выводов, а также для контроля ее электрических параметров и представляют собой расширенные области коммутационных пленочных проводников и формируются одновременно с разводкой. С целью предотвращения замыканий контактных площадок на подложку в случае нарушения целостности оксида в процессе присоединения внешних выводов под каждой контактной площадкой формируется изолированная область.

Для соединения контактных площадок кристалла с выводами корпуса или контактными площадками коммутационных плат используют гибкие проволочные или жесткие выводы.

К вспомогательным элементам микросхем относятся фигуры совмещения, которые необходимы для точного выполнения операции совмещения рисунка фотошаблона при фотолитографии с рисунком ранее созданных слоев.

Тестовые элементы включают в состав микросхемы для контроля результатов технологических операций по электрофизическим характеристикам отдельных слоев транзисторных структур или для контроля результатов технологического маршрута по данным о полученных параметрах тестовых элементов.

Измерения параметров элементов и электрофизических, и других характеристик отдельных полупроводниковых или пленочных структур дают информацию о поверхностном сопротивлении, контактном сопротивлении между слоем металла и полупроводника, толщине оксидной пленки и т.д. Тестовые структуры позволяют использовать многопозиционное контрольноизмерительное оборудование с многозондовыми головками и получить данные о свойствах и параметрах рабочих элементов и структур на пластине.

Статистические методы обработки результатов позволяют по данным тестового контроля составлять объективную оценку технологических операций и маршрутов, прогнозировать процент выхода годных микросхем и т.д. Электрические связи между элементами микросхемы осуществляют, формируя невыпрямляющие омические контакты, обладающие высокой электропроводностью, теплопроводностью, механической прочностью. Многоуровневая разводка обуславливает уменьшение площади, занимаемую схемой и увеличение плотности размещения элементов, уменьшение длины межэлементных связей в микросхеме. При создании многослойной многоуровневой разводки осуществляют выбор материалов контактирующих друг с другом слоев, определяют соотношение толщин слоев разводки, методы и режимы их нанесения.

### Литература

1. Мустафаева Д.Г. Мустафаев М.Г. Влияние различных факторов на параметры интегральных элементов и их надежностные характеристики // Материалы VI международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2014. С. 453-455.

2. Мустафаева Д. Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Стабильность и точность технологии производства изделий микроэлектроники // Материалы VIII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2016. С. 341-343.

3. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Совершенствование технологии изготовления изделий микроэлектроники // Материалы VIII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2016. С. 344-346.

4. Мустафаева Д. Г., Мустафаев М.Г. Формирование с высокой точностью структурных слоев микроэлектронных приборов // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2017. С. 415-417.

5. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Совершенствование технологии и изготовления изделий микроэлектроники с минимальной дефектностью // Материалы X Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2018. C.308-311.

6. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Формирование микроэлектронных приборных структур с заданными свойствами // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2019. С. 309-312.

7. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Совершенствование и регулирование технологии изготовления изделий электроники // Материалы XI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2019. С. 313-316.

8. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.Г., Мустафаев Г.А. Контактнометаллизационные системы при создании элементов 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. 154-157.

9. Мустафаева Д.Г., Мустафаев М.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.

### FORMATION OF MULTILEVEL WIRING AND INTER-ELEMENT COMMUNICATIONS IN SEMICONDUCTOR INTEGRAL CIRCUITS Mustafaev M.G., Mustafaeva D.G., Mustafaev G.A.

### North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

Abstract. An analysis of inter-element connections in semiconductor integrated circuits is carried out, the materials used and the requirements for them are considered. The formation of multilayer multi-level wiring with a high level of electrical conductivity, low internal stresses and consistent coefficients of thermal expansion is carried out based on the choice of materials of the layers in contact with each other and taking into account the ratio of the thicknesses of the wiring layers, as well as methods and modes of their application.

# ОЦЕНКА ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ В ШАГАХ МАКАДАМА Андреева М.В.<sup>1</sup>, Туев В.И.<sup>1</sup>, Солдаткин В.С.<sup>1</sup>, Кичук С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск <sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

Однородная цветность окружающих предметов имеет очень важное значение, особенно в художественном отношении. Например, непрерывная световая линия подсветки стен может выявить даже небольшие различия в цветности нескольких световых приборов, особенно если стена будет белой и глянцевой [1].

Для численного сравнения различий в цветности применима методика оценки пространственного цветовых параметров в шагах МакАдама [2].

Целью данной работы является экспериментальная проверка методики на нескольких образцах светоизлучающих диодов.

Изготовлены 5 образцов светодиодов. На подложку приклеиванием прикреплен синий кристалл, электрические выводы которого проволокой соединены с металлическими частями корпуса. На кристалл нанесена люминофорная композиция, изготовленная из люминофора и компаунда. Люминофор предоставлен Северо-Кавказским федеральным университетом. Измеренные значения координат цветности, кореллированной цветовой температуры, светового потока и световой отдачи по нормали к центру кристаллов показаны в таблице. Графики спектра для всех образцов представлены на рис.. Измерения проводились на спектроколориметре, погрешность измерений составила ±5 %.

Образцы	Ф, Лм	ŋ, lm/W	Тц, К	x	У
1	62,4±10 %	97,5±10 %	3890±5 %	0,28±5 %	0,25±5 %
2	73,4±10 %	114,7±10 %	4531±5 %	0,3±5 %	0,298±5 %
3	63,2±10 %	98,75±10 %	4429±5 %	0,268±5 %	0,242±5 %
4	66,8±10 %	104,4±10 %	4009±5 %	0,269±5 %	0,243±5 %
5	77,8±10 %	121,6±10 %	3578±5 %	0,254±5 %	0,223±5 %

Таблица – П	Іараметры	светодиодов

Измерения проведены в диапазоне угловых отклонений  $\pm 40$  градусов от нормали с шагом 5 градусов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Различие данных обеих плоскостей не превашает  $\pm 5$  %, поэтому далее рассматриваются параметры излучения только в одной плоскости.

#### ➡Образец 1 — Образец 2 — Образец 3 — Образец 4 — Образец 5



Рис. Спектр излучения пяти образцов светодиодов

Для расчета значений цветовых координат в промежутках между измеренными значениями, использовано полиномиальное приближение [1–3]:

$$x(\alpha) = \beta_0 + \beta_1 \alpha + \beta_2 \alpha^2 + \beta_3 \alpha^3 + \beta_4 \alpha^4 + \dots + \beta_n \alpha^n, \qquad (1)$$

где  $\alpha$  – текущее значение угла (от минус 40 до 40 градусов);  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ , ...,  $\beta_n$  – коэффициенты, аппроксимации.

На основе полученных данных координат цветности методом множественной линейной регрессии рассчитаны коэфициенты для аппроксимирующего выражения:

для координаты х

$$\beta_0 = 2,45 \cdot 10^{-1};$$
  
 $\beta_1 = 8,365 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-2};$   
 $\beta_2 = 1,115 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-4},$ 

для координаты у

$$\beta_0 = 3,03 \cdot 10^{-1};$$
  
 $\beta_1 = 4,378 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2};$   
 $\beta_2 = 7,68 \cdot 10^{-9} \text{ град}^{-4},$ 

Соответственно, получены аппроксимирующие выражения для координат  $x_{norm}$  (2) и  $y_{norm}$  (3) [3].

$$x_{norm}(\alpha) = 2,45 \cdot 10^{-1} + 8,365 \cdot 10^{-6} \alpha^2 + 1,115 \cdot 10^{-9} \alpha^4, \qquad (2)$$

$$y_{norm}(\alpha) = 3,03 \cdot 10^{-1} + 4,378 \cdot 10^{-6} \alpha^2 + 7,68 \cdot 10^{-9} \alpha^4$$
(3)

Для оценки качества аппроксимации рассчитанны средние ошибки аппроксимации по формулам:

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{x_i - \hat{x}_i}{x_i} \right| \cdot 100\%$$
(4)

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \cdot 100\%$$
(5)

где *n* – количество точек графика, в которых измерялись координаты цветности (*n* = 17, шаг по углу  $\alpha$  составляет 5°); *x<sub>i</sub>*, *y<sub>i</sub>* – измеренные координаты цветности; *x<sub>i</sub>*, *y<sub>i</sub>* – рассчитанные с помощью аппроксимирующего выражения координаты цветности.

Средняя ошибка  $\eta_x$  аппроксимации по формуле (4) для координаты x составляет

$$\eta_x = 2,3 \%,$$

 $\eta_{y}$  для координаты *у* по формуле (5)

 $\eta_v = 1,5 \%$ .

Перевод координат цветности колориметрической системы МКО 1931 (x, y) в систему МКО 1976 года ( $u_c$ ',  $v_c$ ') производится по формулам (6), (7) [4]:

$$u'_{c} = \frac{4x}{-2x + 12y + 3},$$
(6)

$$v'_{c} = \frac{9y}{-2x + 12y + 3}$$
(7)

Далее, на основе полученных данных из выражений (2) и (3) рассчитанно отклонение цвета в величинах МакАдама (*n*) по формуле.

$$n = \frac{\sqrt{(u'-u'_c)^2 + (v'-v'_c)^2}}{0,0011},$$
(8)

*u*', *v*' – координаты цветности рассматриваемого ОП в колориметрической системе МКО 1976 года; *u<sub>c</sub>*', *v<sub>c</sub>*' – координаты цветности номинальной КЦТ в колориметрической системе МКО 1976 года [6].

Значения цветовых координат для коррелированной цветовой температуры взяты из таблицы стандарта СТО.69159079-01 [5]. Рассчитанное значение отклонения координат цветности в шагах МакАдама составило n=3 единицы, что свидетельствует о том, что отклонение цвета от нормы в пределах допустимых значений и не вызывает зрительного дискомфорта [1-3, 6, 7].

Таким образом, в данной работе показано применение методики оценки пространственного распределения цветовых параметров светодио-

дов в шагах МакАдама. Данная методика может быть полезна разработчикам и производителям светодиодов.

### Литература

- 1. Андреева М.В., Солдаткин В.С., Туев В.И. Оценка пространственного распределения спектроколориметрических характеристик светодиодных ламп в шагах МакАдама // Системы анализа и обработки данных. 2022. № 3 (87). С. 75–88. DOI: 10.17212/2782-2001-2022-3-75-88.
- 2. Андреева М.В., Солдаткин В.С., Туев В.И. и др. Разработка методики оценки пространственного распределения цветовых параметров в шагах МакАдама. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение, 2024, № 1 (146), с. 4--18.
- Юлаева Ю.В., Хомяков А.Ю., Туев В.И. Математическое моделирование пространственного распределения силы света нитевидного излучателя для светодиодных ламп. Электронные средства и системы управления: материалы докладов XVI Международной научно-практической конференции 18–20 ноября 2020 г.: в 2 ч. Ч. 1. Томск: В-Спектр, 2020. С. 241-245.
- 4. СТО.69159079-05-2020 Приборы осветительные светодиодные. Требования к комфортной цветовой среде. М.: АПСС, 2020. 76 с.
- 5. СТО.69159079-01-2018 Приборы осветительные светодиодные. Требования к техническим и эксплуатационным параметрам. М.: АПСС, 2018. 25 с.
- 6. Галочкин В.Т. Эконометрика. Москва: Юрайт, 2019. 288 с.
- 7. Brown W.R.J., MacAdam D.L., Visual Sensitivities to Combined Chromaticity and Luminance Differences, J. Opt. Soc. Am. 39, 1949, P. 808-834.

# ESTIMATION OF THE SPATIAL DISTRIBUTION OF COLOR PARAMETERS OF LIGHT-EMITTING DIODES IN MACADAM STEPS Andreeva M.V.<sup>1</sup>, Tuev V.I.<sup>1</sup>, Soldatkin V.S.<sup>1</sup>, Kichuk S.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk <sup>2</sup>North-Caucasus federal university, Stavropol
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДИОДОВ *Mamues A.X.<sup>1,2</sup>, Ужахов Д.М.<sup>1</sup>,* Беков *М.Я.<sup>1</sup>*

## <sup>1</sup>Ингушский государственный университет, Магас <sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет, Грозный

На основе анализа температурных зависимостей ВАХ определена ширина запрещенной зоны арсенид-галлиевого диода. Высказано предположения, о возможности использования полученной формулы может для вычисления ширины запрещенной зоны других полупроводниковых.

*Ключевые слова:* ширина запрещенной зоны, температура, структура, контактная разность потенциалов

Известно, что на значение ширины запрещенной зоны твердых полупроводниковых материалов влияют: химический состав, нарушения стехиометрии, наличие областей гомогенности конкретных полупроводниковых сплавов. Все эти факторы приводят к образованию различных дефектов кристаллической структуры кристаллов. Внешние воздействия такие как: температура, давление (одноосные растяжение, сжатие или объемное сжатие), электрические, магнитные поля и т.п. [1-8].

Поэтому знание значения ширины запрещенной зоны и изучая поведение ее под воздействием различных факторов, можно получать информацию о природе химической связи в этих кристаллах, о стабильности некоторых характеристик, необходимых при создании новых полупроводниковых приборов для нужд микро-нано-оптоэлектроники [9]. Одним из способов, дающий возможность плавного изменения величины ширины запрещенной зоны является создания твердых растворов.

Существуют много экспериментальных методов определения величины ширины запрещенной зоны Eg: гальваномагнитные (по исследованииям эффекта Холла), изучения температурной зависимости электропроводности, из спектров собственного поглощения, длинноволнового края фотопроводимости (критерий Мосса) и многих других. Все они связанны с переходами электронов из зоны проводимости в валентную зону под действием различных факторов [10].

Таким образом, величина ширина запрещенной зоны представляет собой один из фундаментальных параметров полупроводниковых материалов, знание которой определяет область возможности их использования в науке и технике. Из сказанного вытекает важность получения достоверной информации об этом параметре и необходимости проведения комплексных исследований полупроводниковых материалов. Для проведения таких исследований необходимо иметь специальные экспериментальные научноисследовательские установки, осуществлять подготовку различных образцов в зависимости от применяемого метода исследования [11].

Целью настоящей работы являлось использовать несложный метод определения Еg промышленного как арсенид-галлиевого диода АЛ106, так и для других типов диодов из анализа экспериментальных температурных вольт-амперных зависимостей.

Известно, что контактная разность потенциалов  $\varphi$ с в *p*-*n*-переходе при термодинамическом равновесии, определяется выражением [12-14]

$$\varphi_c = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p_p n_n}{n_i^2}\right),\tag{1}$$

где  $n_n$  и  $p_p$  – концентрация основных носителей в *n*- и *p*-областях, соответственно,  $n_i$  – концентрация собственных носителей, k – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура, е - заряд электрона.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) *р-п*-перехода для малых токов обычно имеет вид

$$j = j_s \left( e^{eU/\beta kR} - 1 \right), \tag{2}$$

где j – плотность тока,  $j_s$  – плотность обратного тока насыщения, U – приложенное напряжение,  $\beta$  в коэффициент в пределах 1–2.

В случае высоких значений прямых токов, ВАХ можно записать:

$$I = \frac{U - \varphi_c}{R_r},\tag{3}$$

где I – ток через *p*-*n*-переход,  $R_r$  – остаточное сопротивление. Иногда у светодиодов линейный участок ВАХ не явно выражен. Это иногда приводит к погрешности в определении  $U_0^I$ . Так как  $U - \varphi_c \ge 0$ , то  $U = 0(U - \varphi_c) = 0$ , или  $\varphi_c = U_0^I$ , где  $U_0^I$  – токовое напряжение отсечки.

При увеличении температуры уменьшается контактная разность потенциалов, энергия основных носителей заряда возрастает, соответственно растет диффузионная составляющая тока и прямой ток увеличивается (рис.). Иначе говоря, при большей температуре p-n-перехода тот же прямой ток достигается при меньшем смещении.

Графические зависимости прямых токов ВАХ, снятых при двух различных температурах показаны на рис. Продлевая касательные прямолинейных участков ВАХ до нулевых значений тока, находим значения напряжений отсечки:  $U_{01}^{I}$  и  $U_{02}^{I}$ . Наклон прямолинейного участка ВАХ дает возможность найти остаточное сопротивление *p*-*n*-структуры для  $T_1$  и  $T_2$ :

$$R_r = \frac{U_2 - U_1}{I_1 - I_2}.$$
 (4)



Рис. Вольт-амперные характеристики арсенид-галлиевого диода при температурах  $T_1 = 22^\circ$  С и  $T_2 = 80^\circ$  С

Таким образом значение потенциального барьера *p*-*n*-структуры, то есть контактная разность потенциалов равна напряжению отсечки:

$$\varphi_c = U_{c0}^I \,. \tag{5}$$

Для  $T_1$  и  $T_2$  и получим соответственно

$$\varphi_{c1} = \frac{kT_1}{e} \ln\left(\frac{p_h n_n}{n_{i1}^2}\right), \quad \varphi_{c2} = \frac{kT_2}{e} \ln\left(\frac{p_h n_n}{n_{i2}^2}\right). \tag{6}$$

В исследуемом температурном диапазоне  $n_n = N_D$ ,  $P_p = N_a (N_d \, \text{u} \, N_a) -$ концентрации доноров и акцепторов) неизменны.

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right),\tag{7}$$

где  $N_C$  и  $N_V$  – эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно.

$$N_{C} = \left(\frac{2\pi m_{n} kT}{h^{2}}\right)^{3/2}, \quad N_{V} = \left(\frac{2\pi m_{p} kT}{h^{2}}\right)^{3/2}, \quad (8)$$

 $N_{\rm P} = 2 \left(\frac{2\pi m_{\rm P} kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ , где  $m_n$  – эффективная масса электронов,  $m_p$  – эффективная масса дырок, T - абсолютная температура. Так как все величины входящие в (8), кроме температуры T, постоянны, то  $n_1^2$  можно записать в виде:

$$n_{t1}^{2} = BT_{1}^{2} exp\left(-\frac{s_{g}}{kT_{1}}\right), n_{i1}^{2} = BT_{1}^{3} exp\left(-\frac{E_{g}}{kT_{1}}\right), \qquad (9)$$

$$n_{i2}^{2} = BT_{2}^{3} \exp\left(-\frac{E_{g}}{kT_{1}}\right).$$
 (10)

Для большинства полупроводниковых приборов главные рабочие характеристики, а именно  $E_g$  около 50 °C изменяются несущественно [15].

Тогда выражения (6) и (7) можно записать в виде:

$$\varphi_{c1} = \frac{kT_1}{e} \ln \left( CT_1^{-3} \exp \frac{E_g}{kT_1} \right) = \frac{kT_1}{e} \left( \ln C - 3 \ln T_1 + \exp \frac{E_g}{kT_{1,}} \right), \tag{11}$$

$$\varphi_{c1} = \frac{kT_1}{e} ln \left( CT_1^{-2} exp \frac{E_g}{kT_1} \right) = \frac{kT_1}{e} \left( lnC - 3lnT_1 + exp \frac{E_g}{kT_1} \right), \quad \varphi_{c2} = \frac{kT_2}{e} ln \left( CT_2^{-3} exp \frac{E_g}{kT_1} \right) = \frac{kT_2}{e} \left( CT_2^{-3} exp \frac{E_g}{k$$

где  $C = \frac{n_n p_p}{D}$ , а далее

$$\frac{e}{kT_1}\varphi_{c1} = 3C - 3\ln T_1 + \frac{E_g}{kT_1},$$
(13)

$$\frac{e}{kT_2}\phi_{c2} = 3C - 3\ln T_2 + \frac{E_g}{kT_2}.$$
(14)

Вычтем из (14) (13) и получим

$$\frac{e}{kT_2}\varphi_{c2} - \frac{e}{kT_1}\varphi_{c1} = 3\ln T_2 - 3\ln T_1 + \frac{E_g}{kT_1} - \frac{E_g}{kT_2}$$
$$\frac{e}{k}\left(\frac{\varphi_{c1}}{T_1} - \frac{\varphi_{c2}}{T_2}\right) = 3\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{E_g}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 3\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{E_g}{k}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right).$$
(16)

Выражая Е<sub>g</sub>, получаем

$$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{g}} = \frac{\boldsymbol{T}_{2}\boldsymbol{T}_{1}}{\boldsymbol{T}_{1}-\boldsymbol{T}_{2}} \left[ \boldsymbol{\mathscr{O}}\left(\frac{\boldsymbol{\varphi}_{c1}}{\boldsymbol{T}_{1}} - \frac{\boldsymbol{\varphi}_{c2}}{\boldsymbol{T}_{2}}\right) - 3kln\frac{\boldsymbol{T}_{2}}{\boldsymbol{T}_{1}} \right] \boldsymbol{E}_{g} = \frac{T_{2}T_{1}}{T_{2}-T_{1}} \left[ \boldsymbol{\mathscr{O}}\left(\frac{\boldsymbol{\varphi}_{c1}}{T_{1}} - \frac{\boldsymbol{\varphi}_{c2}}{T}\right) - 3\ln\frac{T_{2}}{T_{1}} \right]. \quad (17)$$

Для снятия температурных зависимостей ВАХ, использовали регулируемый стабилизированный источник постоянного тока, два цифровых мультиметра для измерения тока и напряжения, а также трубчатую электропечь, изготовленную на основе проволочного резистора мощностью 200 Вт, управляемого терморегулятором температуры TK-125 PST с цифровым датчиком  $\pm 0.1$ °C. В печь вставляется кварцевая пробирка с исследуемым диодом, заполненная порошком прокаленной окиси алюминия, для создания равномерного теплового поля.

Из графиков ВАХ видно, что Rr (наклон графиков) для арсенидгаллиевого диода не зависит от температуры. Из экспериментальных графических зависимостей прямых токов ВАХ при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , находим  $\varphi_{c1} = U_{01}^{t}$  и  $\varphi_{c2} = U_{c02}^{t}$ , продлевая касательные прямолинейных участков ВАХ до пересечения с осью U, а затем по формуле (17) вычисляем ширину запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны, определенная по формуле (17), составила 1,44 эВ, что хорош согласуется с значениями, полученными из других измерений [16, 17].

#### Литература

- 1. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Коржуев М.А. База данных по ширине запрещенной зоны неорганических веществ и материалов // Материаловедение. 2015. №7. С. 3-8.
- 2. И.М. Викулин Б.В. Коробицын, С.К. Криськив. Определение ширины запрещенной зоны гомогенных p-n-структур. //Радіотехніка, Телекомунікація Та Електроніка / Номер: Одесса. 2014.№ 1 1С.0-17.
- 3. Kittel C. Quantum Theory of Solids, New York, 1963.
- 4. F.J. Blatt. Physics of Electronic Conduction in Solids, New York, 1968.
- 5. W.A. Harrison. Solid State Theory, New York, 1970.
- 6. D. Lovett Semimetals and Narrow Bandgap Semiconductors, London, 1977.
- 7. Ed. M.H. Brodsky Amorphous Semiconductors, Berlin, 1979.
- 8. M. Cutler. Liquid Semiconductors, New York, 1977.
- 9. В.И. Фистуль. Введение в физику полупроводников (М., Высш. шк., 1975).
- 10. G. Bush Vinkler U. Bestimmung der Charakteristischen Grossen Eines Halbleiters, Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Bd.29, 145, 1956.
- 11. А. Амброзяк. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов (М., Сов. радио, 1970).
- 12. П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. М., Высшая школа, 1977.
- 13. К.В. Шалимова. Физика полупроводниковых приборов (М., Энергоатомиздат, 1985).
- 14. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, И.В. Карпенко, А.П. Миронов. Сборник задач по физике полупроводников (М., Мир, 1987).
- 15. И.М. Викулин, В.И. Стафеев. Физика полупроводниковых приборов. (М., Сов. радио, 1980).
- 16. Д.В. Игумнов, Г.П. Костюнина. Основы полупроводниковой электроники. М., 2005. 392 с.
- 17. В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин. Полупроводниковые приборы. М., 1987. 479 с.

DETERMINATION OF THE BANDGAP WIDTH OF SEMICONDUCTOR DIODES *A.Kh. Matiyev<sup>1,2</sup>*, *D.M. Uzhakhov<sup>1</sup>*, *M.Ya. Bekov<sup>1</sup>* 

Department of general physics Ingush State University, Magas Department of physics Grozny State Petroleum Technical University, Grozny

Based on the analysis of the temperature dependences of the currentvoltage characteristics, the band gap of the silicon diode was determined. It has been suggested that the obtained formula can be used to calculate the band gap of other semiconductors.

## СОЛНЕЧНАЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРА НА ОСНОВЕ Au-n- $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ (0,985 $\leq x \leq 1$ ) *Матиев А.Х.*<sup>1,2</sup>, Успажиев Р.Т.<sup>2</sup>

## <sup>1</sup>Ингушский государственный университет, Магас <sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет, Грозный

Изучены барьеры Шоттки на основе Au—n- $CuInSe_2$  и Au—n- $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ (x=1,0; 0,985) исследованиями вольтамперных и вольтфарадных зависимостей. Установлена возможность управления, как величииной контактной разности потенциалов, так и спектральным интервалом максимального значения квантового выхода барьеров Шоттки Au—n- $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ( $0,985 \le x \le 1$ ) и являются перспективными материалами для разработки на их основе солнечных элементов с высоким КПД.

Ключевые слова: барьер, монокристалл, спектр, фотоэдс,

Первое сообщение о барьере Шоттки Au–*n*-CuInSe<sub>2</sub> дано авторами [1], которые установили в CuInSe<sub>2</sub> образование области пространственного заряда ограниченного тока исследуя вольтамперные характеристики.

Соединение CuInSe<sub>2</sub> является перспективным материалом для разработки на его основе солнечных элементов с КПД=12–20 % [2,3]. CuInSe<sub>2</sub> является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны ~1,0 эВ при 300 К. Монокристаллы CuInSe<sub>2</sub> могут быть получены при как *n*-типа избыточном содержании In, так и *p*-типа при избыточном содержании Se. Механизм изменения типа проводимости связан, по-видимому, с точечными дефектами (вакансиями и дефектами внедрения) [3].

Полученные, при избытке Se, монокристаллы CuInSe<sub>2</sub> и Cu<sub>x</sub>Tl<sub>1-x</sub>InSe<sub>2</sub> были *n*-типа с концентрациями носителей ~ $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, ~ $10^{16}$  подвижностями ~ $300 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{C}$ , ~ $100 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{C}$  и удельными сопротивлениями ~ $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , ~ $200 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  при комнатной температуре, соответственно. Из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера, были вырезаны прямоугольные пластинки с размерами  $5 \times 5 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>, которые после шлифовки и полировки протравливали в насыщенном растворе  $7K_2Cr_2O_7+3H_2SO_4$  в дистиллированной воде. Индий, напыленный на одну из граней пластинки, при температуре 320 К проявлял хорошую омичность. На противоположную грань пластинки напылялось золото толщиной ~100 Å и диаметром ~1 мм. Процесс напыления осуществляли при остаточном давлении ~ $10^{-5}$  Па. На приготовленных, таким образом, барьерах Шоттки площадью 0,25 см<sup>2</sup> и толщиной 0,2 мм снимали вольтфарадные, вольтамперные характеристики в темноте, и спектры фотоэдс при 300 и 77 К. Спектры фотоэдс снимали на автоматизированном спектрометре СДЛ-2 методом син-

хронного детектирования при частоте прерывания света от 50 Гц (монохроматор МДР-23, решетка 600 штрихов/мм). Разрешение в 10 Å достигалось при ширине щели 0,2 мм. Спектры фотоэдс нормировали с помощью оптико-акустического приемника ОАП-5М. В качестве источника излучения использовали штифт Нерста.

Для нашего случая заряд слоя обеднения электронно-дырочного перехода равен

$$Q = e N_d \delta$$
,

где  $\delta = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\phi_0 - U)}{e^2 N_d}\right]^{\frac{1}{2}}$ ,  $\delta$  – толщина слоя пространственного заряда, т. е.

глубина проникновения контактного поля, тогда  $\delta^2 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0(U_0 - U)}{e N_d}$ , где

$$U_0 = \frac{\varphi_0}{e} \quad \mathbf{M} \quad \frac{\partial \delta}{\partial U} = \frac{\varepsilon}{e N_d \delta}$$

Учитывая, что

$$C = F \frac{\partial Q}{\partial U} = FeN_d \frac{\partial \delta}{\partial U},$$

где *С* – емкость перехода; *F* – площадь сечения перехода, получаем

$$C = F \frac{\varepsilon}{\delta} = F \left[ \frac{\varepsilon \varepsilon_0 N_d e}{2(U_0 + U)} \right]^{\frac{1}{2}}, \ \frac{1}{C^2} = \frac{2(U_0 + U)}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_d} \cdot \frac{1}{F^2}.$$

Концентрацию носителя определяем из зависимости  $1/C^2 \sim f(U)$ :

$$N_d = \frac{2(U_0 + U)}{\varepsilon_0 \varepsilon e(1/C^2)F^2}$$

где  $\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/M$  — электрическая постоянная;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \, \text{Кл}$  — заряд электрона;  $\varepsilon = 10$  — диэлектрическая проницаемость кристаллов CuInSe<sub>2</sub> и твердых растворов на его основе.

Вольтамперные характеристики барьеров Шоттки Au–*n*-CuInSe<sub>2</sub> и Au–*n*-Tl<sub>0,015</sub>Cu<sub>0,985</sub>InSe<sub>2</sub> снимали с использованием, собранного нами характериографа. Из представленных в качестве примера для на рис. 1. ВАХ видно, что ток в прямом направлении меняется по закону  $J=J_oexp(qV/nkT)$ . При 300 К *n*=1,1 а при 77 К *n*=1,9. Это указывает на преобладание рекомбинационного тока в барьере. Сопротивление перехода при 300 К составляет ~400 Ом при напряжении 0,4 В, а при 77 К это сопротивление возрастает до ~5 кОм.

Вольтемкостные характеристики барьеров Шоттки Au-n-CuInSe<sub>2</sub> и Au-n-Tl<sub>0,015</sub>Cu<sub>0,985</sub>InSe<sub>2</sub>, снятые с использованием измерителя емкости, представлены на рис. 2.



Рис. 1. Вольтамперные характеристики барьера Шоттки: а) при 300 К; б) при 77 К

Проводя через экспериментальные точки прямую определили концентрацию  $N_d$  и величину контактной разности потенциалов. Значения концентраций  $N_d$  довольно хорошо согласуются со значениями концентраций, полученных из холловских измерений. Видно, что величина контактной разности потенциалов довольно заметно возрастает в барьере, изготовленном на основе твердого раствора катионного замещения. Так например, если контактная разность потенциалов для барьера Au–*n*-CuInSe<sub>2</sub> составляет ~0,5 B, то для барьера, полученного на основе твердого раствора Au–*n*-Tl<sub>0,015</sub>Cu<sub>0,985</sub>InSe<sub>2</sub> она составляет ~1,6 B.



Рис. 2. Вольтемкостные характеристики барьеров Шоттки: a) Au–*n*-CuInSe<sub>2</sub>; б) Au–*n*-Cu<sub>0,985</sub>Tl<sub>0,015</sub>InSe<sub>2</sub>

Спектральные зависимости фотоэдс, нормализованные по числу падающих фотонов при 300 и 77 К, представлены на рис. 3. При нормальном падении излучения на p – тип сторону (сторона, где напылено Au) наблюдается пик ~1,01 эВ при 300 К, что соответствует прямому переходу в CuInSe<sub>2</sub>. При понижении температуры до 77 К этот пик сдвигается в коротковолновую область. Спектры фотоэдс монокристаллов Cu<sub>0,985</sub>Tl<sub>0,015</sub>InSe<sub>2</sub>, снятые при тех же условиях отличаются от спектров фотоэдс CuInSe<sub>2</sub> небольшим уширением спектральной области.Предполагая, что коэффициент диффузии для индия равным ~1,4·10<sup>-4</sup> см<sup>2</sup>/С, т.е. таким же, как и для кадмия [1] получаем для данного барьера глубину ~20 мкм со стороны *n*-типа (сторона, где напылен In). Это дает основание предполагать, что коэффициент диффузии для индия должен быть больше, чем для кадмия. Анализ вольтфарадных характеристик (см. рис. 1) показывает возрастание контактной разности потенциалов с увеличением содержания атомов таллия в решетке CuInSe<sub>2</sub>. На рис. 4 представлена спектральная зависимость квантового выхода при 300 К, полученная из спектральной зависимости фотоэдс [4, 5]. Из рис. видно, что в интервале длин волн 0,95–1,23 мкм максимальное значение эффективного квантового выхода не меняется и составляет~40 %. Максимальное значение квантового выхода для монокристаллов Cu<sub>0,985</sub>Tl<sub>0,015</sub>InSe<sub>2</sub> составляет также ~40 % и не меняется в интервале 0,93–1,28 мкм.



Рис. 3. Спектры фотоэдс, нормированные по числу падающих фотонов со стороны *р*-тип перехода: 300 К – сплошная линия; 77 К – пунктирная линия



Рис. 4. Квантовый выход  $\eta$  при 300 К при нормальном падении света со стороны *р*-типа: Au-*n*-CuInSe<sub>2</sub> – сплошная линия; Au-*n*-Cu<sub>0,985</sub>Tl<sub>0,015</sub>InSe<sub>2</sub> – пунк-тирная линия

В наших экспериментах сопротивление нагрузки  $R_{\mu}$  было намного меньше дифференциального сопротивления перехода r. Поэтому ток короткого замыкания  $J_{\kappa_3}$  в цепи определяется только внутренними свойствами перехода.

Если на поверхность барьера нормально падают кванты света со стороны *p*-типа с энергиями  $E_g \le hv \le E_g$ , то возникающие при этом электроннодырочные пары разделяются электрическим полем *p*-*n*-перехода и появляется фотоэдс. Отношение числа электронов  $J_{\kappa_3}/e$ , проходящих в единицу времени в короткозамкнутой цепи к числу поглощенных фотонов N определяет квантовый выход перехода  $\eta$  [5].

Используя спектральную зависимость нормированной фотоэдс  $U^{H}(\lambda)$  находим:

$$\eta(\lambda) = \frac{J_{\kappa 3}(\lambda)t}{eN(\lambda)(1 - \exp(-\alpha(\lambda)d))},$$

$$J_{\kappa^{3}} = \frac{U(\lambda)}{R_{\mu}(\lambda)} \eta(\lambda) = \frac{U(\lambda)t}{R_{\mu}eN(\lambda)(1-\exp(-\alpha(\lambda)d))},$$

где  $U''(\lambda) = \frac{U(\lambda)}{N(\lambda)}$  – нормированная фотоэдс.

Таким образом:

$$\eta(\lambda) = \frac{U''(\lambda)t}{R_{\mu}e(1-\exp(-\alpha(\lambda)d))},$$

где  $N(\lambda)$  – число фотонов, излучаемых светоизмерительной лампой СИРШ-200 и падающих на барьер с выходной щели монохроматора МДР-23, определенное с помощью ОАП-5М, как неселективного фотоприемника;  $N(\lambda)(1 - \exp(-\alpha(\lambda)d))$  - число поглощенных фотонов;  $\alpha(\lambda)$  – коэффициент поглощения света [4]; d – толщина образца; e – заряд электрона.

В связи с изложенным, приходим к выводу о возможности управления как величиной контактной разности потенциалов, так и спектральным интервалом максимального значения квантового выхода барьеров Шоттки  $n-Tl_{1-x}Cu_xInSe$ .

#### Литература

- 1. Yalcin I.S., AL-Saffar and Tomlinson R.D. Shacecharge-limited current in *n*-type CuInSe<sub>2</sub>. J.Appl. Phys. – 1981. – V.52. - № 9. – P.5857-5858.
- Gorska M., Loferski J.J., Rossler B. The utilization of I-III-VI<sub>6</sub> ternary compounds semiconductors in solar celles // Phys. Semiconduct. Compound. Proc. 10. Conf. Apr. 22–30. 1980. Wroclaw. 1981. P.286-289.
- Gonzales J., Alberto Torres J., Sancher Peres G. Photoconductivity spectrum of *p*-type CuInSe<sub>2</sub> singl crystals. // Phys. Status solidi. 1982. – A69. – № 1. – P. k37–k41.
- Абдинов А.Ш., Гасанова Л.Г., Мамедова В.К. Край полосы поглощения монокристаллов CuInSe<sub>2</sub>. // Физика и техника полупроводников. – 1981. -№ 1. – С. 2245-2247.
- 5. Специальный физический практикум. Изд-во МГУ (1977) 338.

## SOLAR HETEROSTRUCTURE BASED ON Au–n-Tl<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> (0,985 $\leq x \leq 1$ ) *A.Kh. Matiyev*, *R.T. Uspazhiev*

## Department of general physics Ingush State University, Magas Department of physics Grozny State Petroleum Technical University, Grozny

Schottky barriers based on Au-n- $CuInSe_2$  and Au-n- $Tl_{1-x}Cu_*InSe_2$  (x=1.0, 0.985) were studied by studies of volt-ampere and volt-fugar dependences. It has been established that solid solutions based on Au-n- $Tl_{1-x}Cu_*InSe_2$  make it possible to control both the value of the contact potential difference and the spectral interval of the maximum value of the quantum yield of the Schottky barrier. Au-n- $Tl_{1-x}Cu_*InSe_2$  (0.985 $\leq x \leq 1$ ) and are Perspective materials for the development on their basis of solar cells with high efficiency.

## МОЭМС-УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Козлов В.С., Цаладонов А.Д., Якушев А.В., Биран С.А., Короткевич А.В.

# Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

В данной статье авторами рассмотрены области применения МОЭМС и их конструктивные особенности. Приведены данные по параметрам МЭМС-актюаторов применяемых для позиционирования оптических систем. Разработаны конструкция и маршрут изготовления бислойного термоактюатора на основе комбинированных слоев алюминия и анодного оксида алюминия. Показана возможность регулирования чувствительности термоактюатора путем изменения толщины слоев и условий анодирования.

Микрооптические электромеханические системы (МОЭМС) представляют собой устройства, в которых совмещаются оптические, механические и электрические части. Они используются в различных устройствах, таких как оптические коммутаторы, оптические переключатели, оптические аналогово-цифровые преобразователи, системы микрозеркал [1-2].

Одним из наиболее перспективных направлений использования МОЭМС является замена электрических каналов связи на системы оптической связи в устройствах передачи информации, и, в частности, в системах телекоммуникации. Преимущества таких устройств: устойчивость к воздействию электромагнитных помех, широкий спектр длин волн, малые потери, небольшой размер, надежность, низкая стоимость.

Типовая структура МОЭМС включает в себя матрицу микрозеркал с высоко отражающей поверхностью, каждое из которых способно вращаться в одной или двух плоскостях. Для контроля позиционирования и наклона в таких системах используют микроактюаторы. Основная функция микрозеркал это параллельное коммутирование входных оптических каналов в плоскости, соединяя в любую комбинацию определенные пары элементов (входные и выходные) в аналоговом или цифровом режимах. К такой конструкции предъявляются высокие требования по обеспечению высокой точности позиционирования каждого микрозеркала, а также по длительному сохранению их позиции без отклонения от заданного значения [2].

В основе работы указанных микроактюаторов для МОЭМС могут лежать различные физические принципы, в зависимости от которых можно выделить следующие типы актюаторов: электростатические, пьезоэлектрические, электротепловые, электромагнитные (таблица). При выборе физического эффекта, лежащего в основе работы МЭМС-актюатора, основными требованиями являются его технологичность и удельная энергоем-кость [3-5].

МЭМС	Vупр, В	Іупр, мА	Р, мВт	Размер, мкм	Контактная сила, мкН	Время переключения, мкс
Электростатические	20-80	0	0,002	100x440	50-1000	1-200
Термомеханические	3-5	5-100	15-250	200x220	500-4000	300-10000
Электромагнитные	3-5	20-150	60-100	1000x500	50-200	300-1000
Пьезоэлектрические	3-20	0	0,002	200x340	50-200	50-500

Таблица – Параметры МЭМС актюаторов

В качестве актюаторов для МОЭМС перспективно использовать многослойные структуры на основе алюминия и его анодного оксида. Управление в таком термоактюаторе осуществляется за счёт нагрева резистивной пленки в результате протекания через неё электрического тока. Разность температурных коэффициентов расширения алюминия и анодного оксида алюминия будет приводить к её деформации. За счёт данной деформации можно производить вертикальные перемещения микрозеркала, а также поворот в необходимом направлении. Комбинируя параметры процесса анодного окисления и состава электролита, а также толщины получаемых структур можно регулировать степень перемещения и поворота микрозеркала.

В рамках научных исследований разработаны конструкция и методика изготовления термоактюатора, который может быть использован в МОЭМС (рис. 1).



Рис. 1. Конструкция бислойного МОЭМС термоактюатора

Термоактюатор состоит из индикаторной площадки, консольных балок, удерживающих индикаторную площадку, и основания. Индикаторная площадка, имеющая высокую отражающую поверхность, может использоваться в качестве микрозеркала. Консольные балки выполнены из двух или трехслойных структур на основе алюминия и его анодного оксида. Количество балок определяется требуемой чувствительностью устройства (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид МОЭМС термоактюатора

Управление термоактюатором осуществляется путем нагрева резистивного материала, нанесенного на поверхность балок. При подаче напряжения резистивная плёнка нагревается, при этом за счёт различия температурных коэффициентов линейного расширения алюминия и оксида алюминия происходит изгиб балок и, соответственно, перемещение индикаторной площадки.

В качестве заготовок использовали алюминиевые подложки размером 60х48 мм с обработанной поверхностью с помощью алмазного точения до 14 класса чистоты. Двухстороннее анодирование проводили в 7% растворе щавелевой кислоты. После получения оксида на поверхности подложек с помощью магнетронного распыления наносили плёнки тантала и алюминия. После формирования топологии производили ионное травление тантала. В результате на поверхности получаем топологический рисунок индикаторной площадки и консольных балок. Для получения двухслойных пленок с помощью фотолитографии защищали слой алюминия на консольных балках, после чего проводили локальное анодирование алюминия на консольных балках.

Бислойные термоактюаторы обеспечивают относительно большое линейное перемещение и могут создавать значительное усилие на конце консольной балки. Нагрев микробалок обеспечивает как вертикальное перемещение индикаторной площадки, так и ее поворот в различные сторо-

ны, тем самым обеспечивая отклонение лазерного луча в необходимом направлении. Таким образом, использование для изготовления термоактюаторов бислойных структур на основе анодированного алюминия обеспечивает получение недорогого функционального термоактюатора для МОЭМС-структур.

Так же использование комбинированных материалов позволяет расширить динамический диапазон чувствительности изготавливаемых на их основе термоактюаторов. Путем изменения конструкции и толщины слоев в комбинированных структурах можно получить необходимую чувствительность (рис. 3).



#### Литература

- Syms R. R. A., Moore D.F. Optical MEMS for telecoms // Mater. Today. 2022. – №5. – P. 26-35.
- 2. Косцов Э.Г. Состояние и перспетивы микро- и наноэлектромеханики. // Автометрия. 2009. № 3. С. 3–52.
- 3. Одинец А.И., Федорова Л.Д., Федоров Д.В. Микроэлектромеханчиеские системы в электроэнергетике. // Динамика систем, механизмов и машин. – 2016. – Т. 3, № 1. – С. 126-131.
- 4. Yang Y-J., Kim C-J., Matoba H., Muller R.S. Thermal analisis of a bistable microatuator. // ASME, Symposium on Micro-Mechanical Systems, Dynamic System and Control. 1994. № 2. P. 687–693.
- 5. Гюльмалиева С.Э. Атюаторы. // MODERN SCIENCE. 2021. –№ 1. С. 447-452.

## MOEMS DEVICES BASED ON ANODIC ALUMINUM OXIDE FILMS Kozlov V.S., Tsaladonov A.D., Yakushev A.V., Biran S.A., Korotkevich A.V.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

In this paper the authors consider the fields of application of MOEMS and their structural features. Data on parameters of MEMS actuators used for positioning of optical systems are given. The design and manufacturing route of bilayer thermoactuator based on combined layers of aluminum and anodic aluminum oxide are developed. The possibility of regulating the sensitivity of the thermoactuator by changing the thickness of the layers and the conditions of anodization is shown.

# РАЗРАБОТКА ДАТЧИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ Гончаров И.Н.<sup>1,2</sup>, Дедегкаева Л.М.<sup>1</sup>, Тускаев З.А.<sup>1</sup>, Джусоев Г.Р.<sup>1</sup>, Асламурзаев А.А.<sup>1</sup>, Гайтов Г.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ <sup>2</sup>Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Приводится созданная конструкция датчика ультрафиолетовых, образованных при взаимодействии ускоренных заряженных частиц. Расчетный коэффициент сбора электронов сигнала практически равен 1, коэффициент усиления, достигаемый посредством применения в разработанной системе двух микроканальных пластин, составляет порядка 5,6·10<sup>7</sup>. В качестве входного узла датчика предлагается применить фотокатод на основе нитрида галлия, который в ходе вакуумной обработки активирован в среде цезия.

Мельчайшие заряженные частицы, ускоренные до энергий нескольких ГэВ привлекают большое внимание в проведении различных исследований, а также широко используются в самой современной науке и технике. Они применяются, например, в металлургии — для выявления дефектов деталей и конструкций; в пищевой промышленности — для стерилизации продуктов; в медицине — для проведения лучевой терапии (облучение и подавление злокачественных опухолей и уничтожения бактерий – с энергиями частиц до 1МэВ); в научных исследованиях различного плана [1, 2].

В процессе проведения весьма сложных экспериментов с данными частицами производится немало важных открытий в большей степени фундаментального характера. Например, с использованием специального оборудования наблюдаются и изучаются результаты взаимодействия ускоренных частиц между собой, в частности, порождаемые в результате столкновений электромагнитные излучения, т.н. события, открываются новые, неизвестные ранее химические элементы.

Для получения максимума информации о взаимодействии заряженных частиц в ускорителях требуются специальные датчики излучений, функционирующие в соответствующих участках спектра. Это могут быть, как простые, например катодо- и фотолюминесцентные детекторы, так и сложная высокочувствительная вакуумная техника не только фиксирующая даже весьма слабое излучение, но и значительно усиливающая его. Они устанавливаются исследователями в специальной части коридора ускорителя – месте встречи потоков ускоренных частиц (рис. 1), называемой многоцелевым детектором (MultiPurpose Detector MPD).



Рисунок 1 – Многоцелевой детектор

В статье представлены результаты разработки металлостеклянной конструкции высокоэффективного вакуумного приемника-усилителя ближнего ультрафиолетового диапазона, создаваемого по принципу фотоэлектронного умножителя. Он может быть использован также и в современной медицинской аппаратуре, воздействующей заданным образом на новообразования в организме человека, для высокоадекватного контроля дозы облучения живых тканей.

Для создания конструкции изделия, удовлетворяющего задаваемым в ходе работы характеристикам, необходимо осуществить автоматизированный расчет электронно-оптической и усилительной системы устройства, осуществить выбор фотокатода, обеспечить условия для минимизации шумов при контроле излучений. На основании произведенных расчетов проектируется конструкция вакуумного блока датчика (приемникаусилителя), работающего по принципу фотоэлектронного умножителя.

Изделие имеет металлостеклянное оформление с цилиндрической формой корпуса, оснащено фотокатодом, наиболее чувствительным в требуемом диапазоне спектра, который представлен на рис. 2. Видно, что это диапазон 225–250 нм, он весьма узок. Таким является требование заказчика. В кАчестве приемного звена датчика предлагается использовать нитридгаллиевый с алюминием фотокатод (*GaN Al*), активированный в парах цезия (*Cs*).



Рисунок 2 – Входная спектральная характеристика датчика

Характеристики фотоумножителя датчика таковы: чувствительность фотокатода  $\geq 2,5$  мкА/Вт; световая анодная чувствительность при общем напряжении питания на МКП не более 1500 В составляет  $\geq 13,8\cdot10^8$  мкА/Вт; рабочий диаметр фотокатода  $\geq 18$  мм; порог чувствительности  $2,7\cdot10^{-12}$  Вт; коэффициент усиления сигнала  $\geq 5,5\cdot10^7$ ; коэффициент сбора фотоэлектронов 1-0,05.

Разработанный вакуумный блок изделия представлен на рисунке 3. Входное окно сапфировое, прозрачное для сигнала - излучения ультрафиолетового диапазона. Подложка вакуумноплотно приклеена специальным составом к металлической коваровой оправе, как это показано на сборочном чертеже. Корпус выполнен методом высокочастотной заварки деталей из разогнанной до внешнего диаметра в 30 мм стеклотрубки С-50-2 и коваровыми кольцами. Эти материалы практически совпадают по значению коэффициента термического расширения, который равен 50·10<sup>-7</sup> 1/К.

В качестве усилителя используютс вторично-эмиссионные умножители – МКП 10-18 с углом наклона каналов 5°. Это эффективные, хотя и не дорогие изделия [3]. В данном случае к пластинам нет необходимости предъявлять жесткие требования по чистоте поля зрения и разнояркости, т.к. сигнал не несет видеоинформации, а требуемая усилительная способность до 10<sup>6</sup> и более в сумме может быть удовлетворена уже при относительно невысоких напряжениях питания МКП - по 700-750В на пластину.

Конструкция сборочной единицы 2 – перехода собранного (рис. 3) довольно сложна, но она технологична и в процессе изготовления и в ходе её технохимической обработки под спаи и на заключительном этапе и, конечно, в процессе монтажа изделия. Такое обилие колец и посадочных мест необходимо для обеспечения их рационального размещения, а также обеспечения электрического питания микроканальных пластин, электродов, активировки фотокатода парами цезия для снижения работы выхода фотоэмиссионного слоя и его последующей сенсибилизации кислородом.

Особое внимание уделялось разработке эффективной электроннооптической системы. Она в значительной степени обеспечивает совершенство изделия в целом. С использованием специального пакета программ Е MOVE были проведены соответствующие автоматизированные расчеты. Конфигурация и межэлектродные расстояния подбирались из соображений максимизации диаметра входного окна, 100% сбора всех фотоэлектронов на вход МКП, а также, что очень важно, достижения максимума эффективности т.н. первого удара. Имеется в виду энергия подлета фотоэлектронов к вторичноэмиссионному. Известно [3], что для восстановленного свинцовосиликатного стекла, он должен быть порядка 500 эВ.



Рисунок 3 – Сборочный чертеж изделия. 1 – блок катодный; 2 – переход собранный; 3 – блок анодный системы

На рис. 4 представлен результат автоматизированного расчета электронно-оптической системы датчика, а именно его прикатодной области. Следует отметить, что весьма важной частью ЭОС классического фотоэлектронного умножителя с точки зрения эффективности прохождения фотои вторичных электронов вдоль усилительной системы является именно прикатодная область прибора. Известны различные разновидности данных сборочных единиц и среди важнейших требований, предъявляемым к ним, следует выделить: эффективный сбор фотоэлектронов первым динодом, технологичность и простота конструкции. Предложенная конструкция катодной камеры, ее электронно-оптической системы удовлетворяет данным требованиям. Из литературных источников [3, 4] известно, что эффективность сбора первичных электронов достигается оптимальным сочетанием конфигурации прикатодных электродов, диафрагм и первого динода, а также подбором соответствующих электрических потенциалов. Видно, что важнейшая цель – обеспечение полного сбора фотоэлектронов входной поверхностью МКП 1 достигнута, при этом электроны сигнала подлетают к каналам МКП с оптимальной для первого каскада усиления энергией.

В завершение следует отметить, что усиленный каскадом МКП сигнал улавливается анодным блоком 3 (см. рис. 3) и передается в аналоговом режиме для дальнейшей обработки. Поданное на него ускоряющее напряжение в 750 В относительно выходного электрода МКП 2 позволит эффективно сделать это. Откачка изделия до уровня вакуума 5.10<sup>-5</sup> Па будет осуществлена на специализированном откачном посту через специальный технологический штенгель.



Рисунок 4 – Результаты автоматизированного расчета ЭОС

## Литература

- 1. Н. Двужильная Применение датчиков ионизационного излучения в медицинских приборах и системах. https://spravochnik.ru/medicina.
- 2. Ю.А. Егоров. Стинцилляционный метод спектрометрии гамма излучения и быстрых нейтронов. М.: Атомиздат, 1993.
- 3. Берковский А.Г., Гаванин В.А., Зайдель И.Н. Вакуумные фотоэлектронные приборы. - М.:Энергия, 1988.
- 4. П.А. Тишкин. Экспериментальные методы ядерной физики (детекторы ядерных излучений). Издательство Ленинградского Университета, 1990.

DEVELOPMENT OF AN INTERACTION PROCESS SENSOR ACCELERATED CHARGED PARTICLES Goncharov I.N.<sup>1, 2</sup>, Dedegkaeva L.M.<sup>1</sup>, Tuskaev Z.A.<sup>1</sup>, Dzhusoev G.R.<sup>1</sup>, Aslamurzaev A.A.<sup>1</sup>, Gaitov G.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz <sup>2</sup>North Ossetian State University, Vladikavkaz

The created design of an ultraviolet sensor formed by the interaction of accelerated charged particles is presented. The calculated signal electron collection coefficient is almost equal to 1, the gain achieved by using two microchannel plates in the developed system is about  $5.6 \cdot 10^7$ . It is proposed to use a photocathode based on gallium nitride, which is activated in a cesium environment during vacuum processing, as the input node of the sensor.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОТРОНА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ КОНВЕКЦИОННОГО ТОКА Мерзлов В.С., Соин А.М., Степаненко В.А.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ

Приведены результаты анализа взаимодействия электронов с высокочастотным полем в пространстве взаимодействия монотрона в случае предварительной импульсной модуляции инжектируемого электронного потока. Показано, что при уменьшении длительности импульса конвекционного тока во входном сечении зазора электронный КПД прибора может быть увеличен до 50 % и более. Приведены результаты расчета нормированной активной проводимости зазора монотрона и результаты анализа влияния различных факторов на величину электронного КПД.

Монотрон представляет собой простейший резонансный микроволновый автогенератор. Колебательная система этого прибора содержит всего один резонатор, при этом модуль отрицательной активной электронной проводимости его зазора Gэл. достигает максимума в области невозмущенных значений угла пролета электронов  $\theta 0$ , близких к 2,5  $\pi$ , [1,2]. Подробный обзор работ, посвященных разработке и исследованию приборов с такими значениями угла пролета, содержится в [3].

Увеличенная протяженность зазора d (протяженность пространства взаимодействия), связанная с резонансной длиной волны  $\lambda 0$  соотношением

 $d/\lambda_{o} \cong 2,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{U_{0}}$ 

позволяет считать возможным использование монотрона в качестве источника микроволновых колебаний, в том числе в миллиметровом диапазоне длин волн. Однако практическая реализация автогенераторов на основе монотрона наталкивается на существенные трудности, обусловленные крайне малой величиной модуля проводимости зазора Сэл. Малая величина модуля проводимости зазора предопределяет высокие значения пускового тока автогенератора. Согласно [1], в режиме малых амплитуд (U<sub>m</sub> << U<sub>0</sub>) значение нормированной электронной проводимости зазора монотрона  $G_{3\pi}/G_0 = U_0 G_{3\pi}/I_0$  составляет около -0,047, поэтому даже при весьма низких значениях ускоряющего напряжения и полной активной проводимости резонатора ( $U_0$ =300 В,  $G_{полн}$ =10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>) величина пускового тока монотронного автогенератора превышает 6 А. Кроме того, для получения максимально достижимых значений КПД монотрона амплитуда СВЧ напряжения в зазоре резонатора должна в 3-4 раза превышать величину ускоряяющего напряжения U<sub>0</sub>. Столь высокие значения нормированной амплитуды СВЧ напряжения  $\zeta = U_m / U_0$  обусловлены тем, что при оптимальном значении ζ реальные значения улов пролета наиболее благоприятных (имеющих на выходе из зазора минимальные скорости) и наиболее неблагоприятных электронов должны быть близки соответственно к величинам 3π и 2π.

Легко показать, что нормированная электронная проводимость  $G_{3\pi}/G_0$  и электронный КПД монотрона  $\eta$ эл связаны между собой линейной зависимостьюпоэтому повышение КПД монотрона важно не только с энергетической точки зрения, но и позволяет уменьшить пусковой ток автогенератора. Именно поэтому исследования, которые активизировались в последние три десятилетия в России и в ряде других стран [3], нацелены на поиски возможных путей повышения КПД монотронов.

Одним из таких направлений является использование оригинальных резонаторов с неравномерным распределением электрического поля в пространстве взаимодействия [3,4]. Из физических соображений, как поясняют авторы [4], следует, что в пределах выходного участка ПВ, где происходит отбор энергии от электронов, напряжённость электрического СВЧ поля должна быть больше по сравнению со входным участком, где происходят модуляция и образование электронных сгустков. В частности, как отмечается в [4], такое неоднородное поле (с увеличением напряжённости поля в направлении движения электронов) можно получить в тороидальном резонаторе, имеющем выступ пролётной трубы в выходной части ПВ. В этой же работе приведены результаты теоретических исследований и численного моделирования монотронов с односторонним тороидальным и с диафрагмированным резонаторами.

Анализ электронных процессов и результаты проведенных численных расчётов [4] показали возможность получения полного КПД в монотроне с диафрагмированным резонатором порядка 40 %. В работе [3] содержится сообщение о том, что в 2006 г. авторам удалось впервые обеспечить выполнение условий самовозбуждения и разработать экспериментальный монотрон с выходной импульсной мощностью 100 кВт.

Еще одной, заслуживающей на наш взгляд внимания, возможностью повышения электронного КПД монотрона является использование предварительного сеточного управления, позволяющего формировать импульсную форму кривой конвекционного тока во входном сечении ПВ [5]. Отметим, что в гибридных приборах (получивших название "клистроды"), используется электростатическое (сеточное) управление электронным потоком [6]. В работе [5] отмечалось, что клистроды в большей степени имеют сходство с микроволновыми тетродами, нежели с клистронами, поскольку динамическое управление электронным потоком, основанное на предварительной скоростной модуляции, в клистродах не используется. В случае же монотрона с предварительной импульсной модуляцией электронного пучка электроны сгустков, образованных с помощью управляющей сетки, поступая в зазор резонатора, продолжают группироваться за счет различного характера взаимодействия с СВЧ полем этого зазора.

Чтобы пояснить целесообразность использования предварительной импульсной модуляцией электронного пучка в монотроне, были рассчитаны показанные на рисунке 1 пространственно-временные диаграммы движения электронов в пространстве взаимодействия. Диаграммы рассчитаны для электронов, инжектируемых в ПВ с интервалом изменения начальной фазы СВЧ напряжения, составляющим  $\pi/6$ .



В [5] приведены результаты анализа процессов в монотроне при различных длительностях импульсов конвекционного тока  $\tau_{\mu}$  во входном сечении ПВ при условии, что центральный электрон сгустка при любом значении  $\tau_{\mu}$  инжектируется в ПВ в момент перехода поля от ускоряющего к тормозящему. Показано, что с уменьшением отношения  $\tau_{\mu}/T$  величина электронного КПД растет и при  $\tau_{\mu}/T < 0,2$  превышает 60 %. Но при  $\tau_{\mu}/T < 0,4$ вследствие снижения постоянной составляющей тока мощность, отдаваемая электронным потоком полю, становится меньше ее значения при отсутствии модуляции тока.

Ниже приведены результаты анализа электронных процессов в ПВ монотрона при использовании предварительной импульсной модуляции тока. Расчеты электронного КПД и нормированной активной электронной проводимости, а также мощности, отдаваемой электронным потоком СВЧ полю, производились по методике, описанной в [5], но эффективность взаимодействия с высокочастотным полем рассчитывалась не для 360, а для 3600 электронов в пределах периода колебаний. Кроме того, анализ проведен не только при фиксированном, но и при плавающем значении момента инжекции центрального электрона сгустка.

На рисунке 2, а, б представлены результаты расчета зависимостей электронного КПД пэл, мощности, отдаваемой электронным потоком (электронной мощности Рэл) и нормированной активной электронной проводимости  $G_{3\pi}/G_0$  от нормированной длительности импульса тока  $\tau_{\mu}/T$  при 4-х различных значениях  $\zeta$ . Кривые, обозначенный цифрами 1, 2 и 3 на

этом рисунке соответствуют таким же значениям  $\zeta$ , кривые 4 – значению  $\zeta$ =3,75. На рисунке 2, а линии с минимальной крутизной – это графики зависимостей  $P_{3\pi}$  от  $\tau_{\mu}/T$ , величина  $P_{3\pi}$  определялась (как и в [5]) путем перемножения величин  $\eta_{3\pi} \bowtie \tau_{\mu}/T$ . Расчеты показали, что при уменьшении  $\tau_{\mu}/T$  с 1 до 0,5 значения  $P_{3\pi}$  медленно увеличиваются при любых значениях  $\zeta$ , но по мере приближения величины  $\zeta$  к оптимальному значению крутизна зависимости  $P_{3\pi}=f(\tau_{\mu}/T)$  снижается (при  $\zeta$ =3,75 уменьшение отношения  $\tau_{\mu}/T$  с 1 до 0,5 ведет к увеличению  $P_{3\pi}$  в 1,07 раза, а при  $\zeta$ =1 – в 1,5 раза).



Рисунок 2 – Влияние длительности импульса тока ти/Т на величины электронного КПД и электронной мощности (а) и величину нормированной активной электронной проводимости (б) ( $\theta_0=2,35\pi$ )

Как видно из рисунка 2, б, нормированная электронная проводимость (как и электронный КПД) растет и при увеличении  $\zeta$ , и при уменьшении  $\tau_{\rm u}/T$ . И в этом случае чем меньше  $\zeta$ , тем более существенно растет величина  $G_{\rm 3n}/G_0$  при уменьшении ти/Т. Так, при  $\zeta=3,75$  уменьшение отношения  $\tau_{\rm u}/T$  с 1 до 0,5 ведет к увеличению  $G_{\rm 3n}/G_0$  в 2,14 раза, при  $\zeta=1$  – в 3 раза, а при  $\zeta=0,01$  – более чем в 180 раз.

В результате тщательных исследований, в процессе которых варьировались значения  $\theta_0$  и  $\zeta$ , а также значения фазы СВЧ колебания, соответствующие переднему и заднему фронтам импульса тока, позволили получить следующие результаты при  $\theta_0=2,3\pi$  и  $\zeta=3,85$ : в случае  $\tau_{\mu}/T=0,5$ ( $\omega t_{\mu}=135^{\circ}$ ,  $\omega t_{\kappa}=315^{\circ}$ )  $G_{_{3Л}}/G_0=-0,0674$ , максимальное значение электронного КПД – 0,5.

Таким образом, полученные результаты расчетов позволяют утверждать, что использование предварительной импульсной модуляции электронного потока, инжектируемого в зазор резонатора монотрона, позволяют повысить не только электронный КПД прибора, но и величину модуля активной электронной проводимости зазора. Оптимальные значения длительности импульсов конвекционного тока во входном сечении пространства взаимодействия составляет величину порядка половины периода колебаний, при этом расчетная величина электронного КПД может составлять 50 % и более.

#### Литература

1. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ: В 2 т.: Учеб. для вузов /Под ред. Н.Д. Девяткова - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1970. Т. 2: Электровакуумные приборы СВЧ. - 1972. 376 с.

## 2. Гайдук В.И. Физические основы электроники СВЧ. /В.И. Гайдук, И.В. Палатов, Д.М. Петров. - М.: Советское радио, 1971. 600 с.

3. Панов В.П., Шишков А.А., Юркин В.И., Рыбачек В.П., Мелешкевич П.М., Пугнин В.И., Стройков Е.А., Юнаков А.Н. О создании приборов с большими углами пролета электронов // Вестник РГРТУ. 2010 № 32 С. 110 – 113

**4.** Т.А. Глебова, А.А. Шишков, В.И. Юркин. Монотроны с неравномерным СВЧ полем // Вестник РГРТУ. № 53. Рязань, 2015. С.160–164.

5. Мерзлов В.С., Соин А.М., Марзаганова К.А. Характеристики монотрона с предварительной сеточной модуляцией электронного потока // Электронные средства, системы управления и коммуникаций [электронный ресурс]: сб. материалов I Международной научн.-практ. конференции.-Владикавказ: СКГМИ (ГТУ), 2024. -С. 21-28.

6. Григорьев А.Д. Микроволновая электроника [Электронный ресурс]: учебник /А.Д. Григорьев, В.А. Иванов, С.И. Молоковский. Под ред. А.Д. Григорьева. – СПб.: Лань, 2016. 496 с.

## CHARACTERISTICS OF A MONOTRON WITH A PRELIMINARY PULSE MODULATION OF THE CONVECTION CURRENT *Merzlov V.S., Soin A.M., Stepanenko V.A.*

## North Caucasus Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz

The results of the analysis of the interaction of electrons with a highfrequency field in the interaction space of a monotron in the case of preliminary pulse modulation of the injected electron flux are are presented. It is shown that with a decrease in the pulse duration of the convection current in the input section of the gap, the electronic efficiency of the device can be increased to 50 % or more. The results of calculating the normalized active conductivity of the monotron gap and the results of analyzing the influence of various factors on the value of electronic efficiency are presented.

# РАЗРАБОТКА МИКРОТРИОДА НА БАЗЕ АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА Бавижев М.Д.<sup>1</sup>, Бавижев З.Р.<sup>1,2</sup>, Шомахов З.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Научно-производственное предприятие «Радий», Москва <sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Одним из перспективных направлений развития отечественных электронных приборов нового поколения является вакуумные интегральные схемы с автоэлектронной эмиссией. Вакуумная электроника с автоэмиссионным катодом обладает высоким быстродействием и плотностью выхода электронов в электрическом поле, низкой чувствительностью к температуре и радиации, что делают возможным применение в качестве усилителей и генераторов миллиметрового диапазона. Одним из вариантов применение автоэмиссионных катодов является микротриод.

В данной работе рассматривается создание опытного образца микротриода и получение вольт-амперных характеристик. Сборка состоит из катода с автоэмиссионной пленкой в виде селективной полоски, расположенной на кремниевой подложке, и анодно-сеточного узла (АСУ), сформированного также на кремниевой подложке.

В нашем случае использовались автоэмиссионные катоды, изготовленные путем осаждения в плазме газового разряда постоянного тока нанокристаллических графитовых (НКГ) пленок на кремниевых подложках с селективным эмиссионным пятном в виде полоски, расположенной по центру плоской поверхности подложки, либо в заглубленном желобе размером 0.5х8 мм и глубиной 15 мкм.

На рис. 1 приведен типичный снимок структуры такой пленки, сделанный на электронном микроскопе и эмиссионное изображение на люминофоре одного из катодов с такой структурой.



Рис. 1. Структура поверхности автокатода и его эмиссионное изображение

Аналогичные катоды, изготовленные отработанной технологией, неоднократно подвергались ресурсным испытаниям. Из полученных данных, представленные на рис. 2, видно, что порог эмиссии автоэмиссионного катода на основе НКГ пленки находится в районе 3 В/мкм, а ресурс непрерывной работы при токе 1 А/см<sup>2</sup> составляет более 550 часов.



Рис. 2. Вольтамперная характеристика и ресурсные испытания катода

На рис. 3 представлены фотографии структуры поверхности одного из катодов до ресурсных испытаний и после 400 часов работы в непрерывном режиме при токе 1 А/см<sup>2</sup>.



Рис. 3. Структура катода до испытаний (а), структура катода после испытаний (б)

Сравнение рисунков позволяет сделать вывод, что после 400 часов непрерывной работы катода морфология пленки не имеет существенной деградации. Это говорит о том, что в нашем случае явлением переноса вещества катода на анод в процессе нормальной работы катода можно пренебречь.

Однако существует еще один процесс, который потенциально может приводить к деградации поверхности катода. Это электрический пробой. Причины пробоя могут быть различными, в том числе, повышение давления в разрядном промежутке. Несмотря на рост напряжения при увеличении давления и пробои, катод не стареет, а даже наоборот снижает рабочее напряжение по отношению к стартовому значению при давлении 10<sup>-7</sup> Тор. Однако здесь следует особо отметить, что автоматическая система защиты источника питания катода «Spellman» предотвращала развитию пробоя. Достаточно одного сильного пробоя для необратимой деформации катода из-за распыления графитовой пленки.

Ниже приведены результаты испытаний сборки микротриода с катодным пятном в виде полоски на плоской поверхности кремниевой подложки. Между катодом и АСУ проложены спейсеры (в случае с плоским катодом) высотой 12-15 мкм. На рис. 4 показана схема измерения микротриода.



Рис. 4. Схема измерения микрокатода

Сборка помещалась в вакуумную камеру испытательного стенда. Камера откачивалась до давления  $6*10^{-7}$  Тор. На анод выбранного пикселя данной сборки подавалось постоянное положительное напряжение от источника питания Б5-50. Сетка заземлена. На катод – общий для всех пикселей подавалось постоянное отрицательное напряжение от источника «Spellman». Анодные и катодные токи измерялись микроамперметрами, а напряжение между катодом и сеткой прибором источника «Spellman». Параллельно микроамперметрам включены защитные диоды. Во избежание сильных нагрузок при постоянном токе схема включалась на несколько секунд для снятия показаний приборов в конкретной точке вольтамперной характеристики (BAX).

На рис. 5 представлен набор вольтамперных характеристик одного из пикселей, снятый для различных значений напряжения на аноде. Из рисунка видно, что управление пикселем осуществляется в пределах 100 В. С увеличением анодного напряжения порог эмиссии сдвигается влево, а сами вольтамперные кривые остаются практически параллельными. Т.е. управление пикселем в данном случае можно осуществлять как катод – сеточным, так и анодным напряжением. Были померены как анодный, так и катодный токи. Оказалось, что до 95% катодного тока уходит на анод.



Рис. 5. Вольтамперные характеристики пикселя для различного U<sub>a</sub>

Отношение расстояния анод-сетка (5 мкм) к диаметру сеточной ячейки (20 мкм) слишком мало. Поэтому, поле анода «пролезает» за сетку и влияет на эмиссию катода. Это было замечено даже при выключенном катодно-сеточном напряжении. Аналогично диаметр сеточной ячейки больше расстояния катод-сетка, что приводит к тому же результату.

Необходимо на будущее испытать сборку с другой геометрией АСУ с более высоким аспектным отношением.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в выбранной схеме собранного опытного образца микротриода диапазон измерений лежит в пределах 100 В, плотность тока на анодных пикселях достигает порядка 0.5 мА/см<sup>2</sup>, 95% катодного тока достигает анод. Однако вольт-амперные характеристики от пикселя к пикселю различаются предположительно изза низкого качества изготовления и брака АСУ и в данной геометрии наблюдается «провисание» поля за управляющую сетку. Необходимо в будущем подобрать геометрию позволяющее нивелировать данное провисание, не повышая порог эмиссии катода.

#### Литература

1. Ресурсные испытания холодных катодов, созданных на основе углеродных наностенок / З. Р. Бавижев, В. А. Самородов, М. Д. Бавижев [и др.] // Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14, № S7(107). – С. 522-524. – DOI 10.22184/1993-8578.2021.14.7s.522.524. 2. Ресурсные испытания холодных катодов, созданных на основе углеродных наностенок / З. Р. Бавижев, В. А. Самородов, М. Д. Бавижев [и др.] // Наноиндустрия. – 2022. – Т. 15, № S8-2(113). – С. 413-415. – DOI 10.22184/1993-8578.2022.15.8s.413.415.

3. Автоэмиссионные катоды на основе микроканальных пластин / 3. М. Хамдохов, З. Ч. Маргушев, Э. З. Хамдохов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2018. – Т. 23, № 6. – С. 630-634. – DOI 10.24151/1561-5405-2018-23-6-630-634.

4. Blyablin A. A., Kandidov A. V., Timofeev M. A., Seleznev B. V., Pilevsky A. A., Rakhimov A. T., Suetin N. V., Samorodov V. A. Cold-emission film-type cathode and method for producing the same. United States Patent 6,577,045 B1. June 10, 2003.

5. Дзбановский Н. Н., Минаков П. В., Пилевский А. А., Рахимов А. Т. и др. Сильноточная электронная пушка на основе автоэмиссионного катода и алмазной сетки. - ЖТФ, 2005. - Т. 75. - № 10. - С. 111.

6. Blyablin A.A., Rakhimov A. T., Samorodov V.A., Suetin N. V., Timofeev M. A. Cold emission film cathode and flat panel display with nanocrystalline carbon film emitter. Unated States Patent 6,870,309 B2. Mart 22, 2005.

## DEVELOPMENT OF A MICROTRIODE BASED ON AUTO-EMISSION CATHODE Bavizhev M.D.<sup>1</sup>, Bavizhev Z.R.<sup>1,2</sup>, Shomakhov Z.V.<sup>2</sup>

## <sup>1</sup>Joint-Stock Company "Scientific and Production Enterprise "Radium", Moscow <sup>2</sup>Kabardino-Balkar State University, Nalchik

One of the promising areas of development of domestic electronic devices of a new generation is vacuum integrated circuits with autoelectronic emission. Vacuum electronics with an auto-emission cathode have high speed and electron output density in an electric field, low sensitivity to temperature and radiation, which make it possible to use them as amplifiers and generators of the millimeter range. One of the applications of auto-emission cathodes is a microtriode.

## ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС НА БАЗЕ СМАРТФОНА И ЦИФРОВОГО ПУЛЬСОМЕТРА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ В КОННОМ СПОРТЕ *Мидов Н.А.<sup>1</sup>, Фокичев А.А.<sup>2</sup>, Хацаев К.Ю.<sup>2</sup>, Коков З.А.<sup>1</sup>, Молоканов О.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик <sup>2</sup>Конно-спортивный клуб «Шагди», Нальчик

Предложен программно-аппаратный комплекс на базе смартфона и цифрового пульсометра «Zephyr» для оперативной оценки функционального состояния организма лошади во время тренировочного процесса в конных видах спорта. Мониторинг регистрируемых показателей лошади позволяет в динамике контролировать ее функциональное состояние, точнее дозировать объем физической нагрузки, что повышает эффективность и безопасность тренировочного процесса.

*Ключевые слова:* Android-приложение, программно-аппаратный комплекс, конный спорт, мониторинг, пульсометр, смартфон, частота сердечных сокращений

Введение. В последние десятилетия в мире наблюдается значительный рост интереса к дистанционным конным испытаниям. Высокая рабтоспособность в пробегах во многом обусловлена состоянием сердечнососудистой системы (ССС) лошади. Возможность оперативного контроля ССС в тренинге и непосредственно во время соревнований позволяет получить эффективный инструмент контроля функционального состояния лошади. Одним из простых и информативных методов мониторинга функционального состояния является пульсометрия. Современные цифровые технологии позволяют создать легкие, компактные и доступные по цене электронные устройства для регистрации частоты сердечных сокращений (ЧСС). В конном спорте, например, хорошо себя зарекомендовал монитор сердечного ритма Polar Equine S810i, разработанный специально для лошадей компанией «Polar Electro», Швейцария (рис. 1). На этом же рисунке представлена снятая с помощью Polar Equine S810i характерная динамика ЧСС у спортивных лошадей во время полевых испытаний, позволяющая оценить адекватность физической нагрузки функциональным возможностям организма лошади [1].



Рис. 1. Монитор сердечного ритма Polar Equine S810i, разработанный специально для лошадей компанией «Polar Electro», Швейцария (слева) и динамика ЧСС спортивной лошади во время полевых испытаний (справа)

Цель исследования. В работе ставилась задача разработки программно-аппаратного комплекса на базе смартфона и цифрового пульсометра «Zephyr» для функциональной диагностики лошадей в конном спорте и проверка эффективности использования его для целей тренировочного процесса.

**Результаты исследования.** В качестве регистратора ЧСС нами был использован цифровой пульсометр «Zephyr HxM Bluetooth Wire» (компании Healthcare Medtronic, США), зарекомендовавший себя надежностью и точностью измерений. Отдельно отметим, что компания производитель монитора предоставляет пользователям комплект библиотек SDK (software development kit) для разработки собственного программного обеспечения, которым мы воспользовались для написания оригинальных Android-приложений.

Для регистрации электрокардиопотенциала на лошади нами были изготовлены электроды из электропроводящей резины, которые закреплялись на лошади симметрично с левой и правой сторон под седлом или на шее с помощью эластичного бинта (рис. 2).



Рис. 2. Монитор «Zephyr» с адаптированной для конного спорта парой электродов (слева) и лошадь в движении с закрепленными на шее электродами (справа)

Запись ЧСС на смартфоне осуществлялась с помощью Androidприложения «MyTracks», которое, используя GPS-модуль телефона, позволяет также визуализировать пройденный маршрут (трек) в сервисе «Google Планета Земля» (рис. 3). Всадник имеет возможность в онлайнрежиме отслеживать на графике такие параметры движения лошади как скорость, пройденный путь и изменение высоты подъема над уровнем моря. Статистические данные по характеру движения отображаются в отдельной вкладке. Связь приложения «MyTracks» с пульсометром «Zephyr» осуществляется по Bluetooth-протоколу. Скриншот приложения «MyTracks» с отображением графиков изменения высоты над уровнем моря, скорости и ЧСС лошади во время движения приведен на рис. 4.



Рис. 3. Пример трека лошади в сервисе «Google Планета Земля» во время тренировочного процесса в КСК «Шагди»

Как отмечалось выше, работоспособность лошадей в пробегах во многом зависит от состояния ССС. Одним из эффективных индикаторов гемодинамических, метаболических и других показателей является сердечный ритм. Исследование вариабельности сердечного ритма (ВСР) имеет важное диагностическое и прогностическое значение. В конном спорте анализ ВСР может быть использован для оценки функционального состояния лошади.

Количественный анализ регистрируемых параметров движения и ЧСС тренируемой лошади нами проводился в среде MatLab, а также с помощью разработанного мобильного Android-приложения «КБГУ-ВСР».

Одним из примеров применения статистического метода в нелинейном анализе ВСР является построение скаттерограммы (графика Пуанкаре) – графического изображения точек в виде облака. Последовательные пары RR-интервалов (временной интервал между R-зубцами на электрокардиограмме сердца) отображаются в одной точке на графике, а количество точек зависит от времени регистрации. В итоге, как правило, на графике визуально наблюдается скопление (облако) точек – форма, положение и размер которого являются параметрами для визуального анализа ритма и ВСР. График Пуанкаре может быть использован в качестве одного из инструментов оценки функциональной готовности лошади [2–5]. Для примера на рис. 5 представлены скаттерограмма ВСР, построенная для проходящей тренинг в КСК Шагди семилетней кобылы кабардинской породы Саиды и зависимость от времени ЧСС в ходе тренировки.



Рис. 4. Скриншот приложения «Му-Tracks» с отображением графиков изменения высоты над уровнем моря, скорости и ЧСС лошади во время движения



Рис. 5. Скаттерограмма ВСР для проходящей тренинг в КСК Шагди семилетней кобылы кабардинской породы Саиды (слева) и зависимости от времени высоты над уровнем моря, скорости движения и ЧСС лошади во время тренировочного процесса (справа)

Представляет также интерес сопоставление показателей ЧСС лошади на разных этапах тренировочного процесса. Очевидно, что при повышении тренированности показатели ЧСС лошади при стандартных нагрузках будут постепенно снижаться [1]. Таким образом сравнение значений показателей ЧСС лошади при стандартных нагрузках на разных этапах подготовки лошадей позволяет оценить степень ее тренированности. Отметим также, что при максимальных нагрузках у более тренированных лошадей отмечается более высокий рост ЧСС, указывающий на более высокие функциональные возможности ССС лошади. Провалы в регистрации ЧСС, наблюдаемые на приведенном графике (рис. 4), связаны с потерей контакта между накладываемым резиновым электродом и кожей (влажной шерстью) лошади.

**Выводы.** Предложенный программно-аппаратный комплекс на базе смартфона и цифрового пульсометра «Zephyr» для оперативной оценки функционального состояния организма лошади во время тренировочного процесса в конных видах спорта позволяет проводить регистрацию и анализ параметров движения (скорость, пройденный путь, высота подъема) и ритма сердца лошади. Мониторинг регистрируемых функциональных показателей лошади позволяет в динамике контролировать ее функциональное состояние, точнее дозировать объем физической нагрузки, повышая в конечном итоге эффективность и безопасность тренировочного процесса.

#### Литература

- Агафонова М.Е. Метод контроля функциональной подготовленности сердечно-сосудистой системы спортивной лошади / Здоровье для всех: материалы ІІ-й Международной научно-практической конференции, УО "Полесский государственный университет", г. Пинск, 20-22 мая 2010 г.: в 2 ч. Ч. 2 / Национальный банк Республики Беларусь [и др.]; редкол.: К.К. Шебеко [и др.]. – Пинск: ПолесГУ, 2010. - С. 61-68.
- Коков А.А., Коков Н.А., Керефов К.А. Научные руководители: Синютин С.А., Коков З.А. Разработка программного комплекса для исследования вариабельности сердечного ритма на базе смартфона и цифрового пульсометра «ZEPHYR» // Перспектива-2019: Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. III, 2019. С. 83-87.
- 3. Краснов Л.А. Мониторирование и анализ ритма сердца. Технические средства электронной и компьютерной диагностики в медицине: учеб. пособие / Л. А. Краснов, В. П. Олейник. Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е. Жуковского «Харьк. авиац. ин-т», 2014. 84 с.
- Хаудов А.Б.Д., Жанимова Д.А., Кишева Д.Б. Научные рук-ли: Коков З.А., Синютин С.А. Апробация мобильного электрокардиографа "ЭК-02" // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Перспектива-2016. С. 185-193.
- 5. Шпаковская О.Ю., Синютин С.А., Синютин Е.С., Леонова А.В., Коков З.А. Мониторинг осанки всадника во время движения на лошади // Фундаментальная наука для практической медицины. Аддитивные технологии, современные материалы и физические методы в медицине: инновации: тезисы III Международной научно-практической конференции; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2023. с. 78.

## HARDWARE-SOFTWARE COMPLEX BASED ON A SMARTPHONE AND A DIGITAL HEART RATE METER FOR FUNCTIONAL DIAGNOSTICS IN EQUESTRIAN SPORTS N.A. Midov1, A.A. Fokichev2, K.Yu. Khatsaev2, Z.A. Kokov1, O.A. Molokanov1

## <sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik <sup>2</sup>Equestrian club "Shagdi", Nalchik

A hardware-software complex based on a smartphone and a digital heart rate monitor «Zephyr» for the operative assessment of the functional state of the horse's organism during the training process in equestrian sports is proposed. Monitoring of registered indicators of the horse allows to control its functional state in dynamics, more accurately dose the volume of physical load, which increases the efficiency and safety of the training process.

Keywords: Heart rate monitor, monitoring, heart rate, equestrian.
## МИКРОПРОЦЕССОРНЫЙ МОДУЛЬ АКУСТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМУЗЫКАЛЬНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ Хостов Т.М.<sup>1</sup>, Молоканова О.О.<sup>1</sup>, Соловьев А.В.<sup>2,3</sup>, Молоканов Г.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик <sup>2</sup>ООО "АрктикТекс", Санкт-Петербург <sup>3</sup>Балтийский федеральный университет, Калининград

Показана возможность создания прототипа модуля управления дополнительными акустическими эффектами электромузыкальных инструментов с использованием микропроцессоров. разработаны принципиальные электрические схемы и создана действующая модель.

Музыкальное искусство неотделимо от использования разнообразных акустических эффектов, которые обогащают звучание инструментов и придают композициям уникальность. В эпоху цифровых технологий возможности создания и применения этих эффектов значительно расширились. Одним из доступных и гибких инструментов для экспериментов в этой области является платформа Arduino.

Arduino предоставляет уникальную платформу для музыкантов и разработчиков, желающих исследовать мир звукового дизайна благодаря своей открытой архитектуре и широкому сообществу. С помощью Arduino можно разработать модули дополнительных акустических эффектов для электронных музыкальных инструментов. Можно «с нуля» создать модуль задержки, который можно будет подключать к существующими инструментами, расширяя их звуковые возможности.

Разработанный нами модуль на входе усиливает и фильтрует гитарный сигнал, что делает его готовым для Arduino Uno ADC (ADC – аналогоцифровой преобразователь, АЦП), затем контроллер использует оцифрованную звуковую волну от АЦП и выполняет все эффекты цифровой обработки сигналов (DSP), такие как искажение, громкость, метроном и другие.

На выходе, с цифровых выходов Arduino (два PWM в сочетании), то есть после создания новой формы сигнала, он к отправке на следующую педаль или на инструментарный усилитель.

Особенности этого модуля включают в себя широкие возможности настройки звуковых параметров, возможность создания пользовательских звуковых эффектов, а также программируемость и расширяемость функционала для создания уникальных звуков.

Для сборки модуля звукового эффекта на Arduino использовались следующие компоненты и материалы и оборудование:

1. Микроконтроллер Arduino (в нашем случае Arduino Uno).

2. Звуковой сенсор (микрофонный модуль).

3. Цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) для воспроизведения звуков.

4. Усилитель звука для управления громкостью сигнала.

5. Динамик и/или наушники для воспроизведения звука.

6. Вспомогательные электронные компоненты: резисторы, конденсаторы, провода и др.

7. Паяльное оборудование для сборки схемы.

На рисунке представлены реализованные схемы входного и выходного каскадов разработанного модуля. Эти каскады подключаются соответственно ко входу и выходу микропроцессорного преобразователя.



Рисунок 1. Электрические схемы входного и выходного каскада модуля дополнительных акустических эффектов

### Программирование Arduino:

Для программирования Arduino необходимо использовать базовые функции для звуковой обработки. Вот пример кода для модуля дополнительных акустических эффектов:

```
#include <Audio.h>
const int sensorPin = A0; // звуковой сенсор подклю-
чен к аналоговому входу АО
const int micPin = A1; // звуковой датчик подключен к
аналоговому входу А1
void setup() {
  Audio.begin(); // инициализация аудио щита
}
void loop() {
  int sensorValue = analogRead(sensorPin); // чтение
значения с звукового сенсора
  int micValue = analogRead(micPin); // чтение значе-
ния с звукового датчика
  // обработка звуковых данных и управление акустиче-
скими эффектами
  Audio.update(); // обновление аудио щита
}
```

#### Практическое применение

Разаботанные и созданный модуль дополнительных акустических эффектов может быть использован в различных электромузыкальных инструментах, таких как электрогитара, синтезатор или электроскрипка. Модуль может быть соединен с инструментом с помощью проводов и разъемов. После подключения модуля можно настроить эффекты и параметры, такие как задержка, реверберация, дисторшн и другие. Во время концертных выступлений и студийных записей модуль может быть использован для создания уникальных звуков и эффектов, расширяя возможности музыкантов и композиторов. С помощью микроконтроллера можно настраивать различные параметры акустических эффектов, такие как время задержки, частота обновления, уровень громкости, глубина эффекта, скорость модуляции и другие. Эти параметры позволяют более тонко настраивать звучание инструментов и создавать уникальные звуковые эффекты. с помощью этого модуля можно регулировать такие параметры, как форма волны, фильтрация звука, настройка обратной связи и другие, что также позволяет достичь разнообразных звуковых эффектов и подстроить их под конкретные параметры проекта.

Модуль дополнительных акустических эффектов для электромузыкальных инструментов созданный на платформе Arduino предоставляет уникальную возможность расширить звуковые возможности любого инструмента. Использование Arduino для создания таких модулей позволяет музыкантам внедрять собственные звуковые идеи и экспериментировать с различными эффектами. При масштабировании проекта необходимо учитывать, как программные, так и аппаратные аспекты, чтобы обеспечить правильную работу модуля и достичь желаемого звукового эффекта. Кроме того, важно обратить внимание на оптимизацию кода и эффективное использование ресурсов микроконтроллера Arduino для достижения наилучших результатов.

Созданный модуль предложен для коммерческой реализации.

## MICROPROCESSOR ACOUSTIC MODULE EFFECTS FOR ELECTRO MUSICAL INSTRUMENTS 1Khostov T.M., 1Molokanova O.O., 2Soloviev A.V., 3Molokanov G.O.

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik <sup>2</sup>ArcticTex LLC, St. Petersburg <sup>3</sup>Baltic Federal University, Kaliningrad

The possibility of creating a prototype of a module for controlling additional acoustic effects of electromusical instruments using microprocessors is shown. electrical schematic diagrams have been developed and a valid model has been created.

## ПРОЦЕДУРЫ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ КАЛИБРОВКИ ДЛЯ ВЫСОКОМОБИЛЬНОГО ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА ОЦЕНКИ АРТЕРИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ПО ФОТОПЛЕТИЗМОГРАММЕ Гуденко Ю.А.<sup>1</sup>, Гутов А.З.<sup>1</sup>, Курданов Х.А.<sup>1</sup>, Лосанов Х.Х.<sup>1,2</sup>, Молоканов О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Центр медико-экологических исследований ГНЦ РФ ИМБП РАН, Нальчик <sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Разработан алгоритм и реализована программа определения индиивидуальных коэффициентов аппроксимирующего уравнения, которые используются для оценки параметров артериального давления крови по методу времени распространения пульсовой волны.

#### Введение

Успехи регистрации миниатюрными нательными устройствами сигналов электрокардиографии (ЭКГ) и фотоплетизмографии (ФПГ) и передачи их на смартфон открывают возможности оценки параметров артериального давления крови (АД). Это это возможно благодаря хорошо установленной корреляционно связи времени распространения пульсовой волны (ВРПВ) и АД, например, работы [1–4]. Кроме очевидных достоинств , оценка АД по ЭКГ/ФПГ позволяет получать значения АД в каждом цикле сердечной деятельности, что совершенно невозможно при измерениях АД с помощью оклюзионной манжеты.

Однако коэффициенты в уравнениях корреляции оказываются существенно зависящими от индивидуальных хаоактеристик индивидуума (пол, возраст, рост, масса тела, состояние сосудов, наличие болезней и др.). Таким образом, один раз определенные коэффициенты в корреляционных уравнениях могут быть пригодны только для узкой однородной группы людей. Это обстоятельство требует проводить индивидуальную калибровку для каждого индивидуума. В известной нам литературе вопросы индивидуальной калибровки не проработаны. А в широко распространенных фитнес-устройствах (фитнес-часы и др) с индикацией АД индивидуальная калибровка не предусматривается, что существенно обесценивает определяемое такими устройствами значения АД.

Для нашего программно-аппаратного комплекса мониторинга ЭКГ и ФПГ и расчета на их основе артериального давления крови [5] нами разработаны алгоритм и программа индивидуальной калибровки.

#### Описание алгоритма

Следуя [1–4] и другим работам, принимаем линейную корреляцию между ВРПВ *t* и АД *p* 

$$p = kt + b,. \tag{1}$$

где k и b – коэффициенты регрессионного уравнения (1).

Калибровка требует минимум 2-х измерений с максимально различающимися  $p_1$  и  $p_2$  и, соответственно,  $t_1$  и  $t_2$ , например, утром и вечером.

$$p_1 = kt_1 + b, \tag{2}$$

$$\mathbf{p}_2 = kt_2 + b \tag{3}$$

Решая совместно (2) и (3) получаем

$$k = (p_2 - p_1)/(t_2 - t_1) \tag{4}$$

$$b = (t_1 p_2 - t_2 p_1) / (t_1 - t_2)$$
(5)

Учитывая, что будем независимо оценивать два давления: систолическое АДс и диастолическое АДд, (4) и (5) запишем как

$$k_{s} = (p_{s2} - p_{s1})/(t_{2} - t_{1}), \tag{6}$$

$$b_s = (t_1 p_{s2} - t_2 p_{s1}) / (t_1 - t_2), \tag{7}$$

$$k_d = (p_{d2} - p_{d1})/(t_2 - t_1), \tag{8}$$

$$b_d = (t_1 p_{d2} - t_2 p_{d1}) / (t_1 - t_2), \tag{9}$$

где индексы *s* и *d* соответствуют АДс и АДд. Круговая перестановка индексов 1-2-1 не меняет знака *k* и *b*, так как каждый раз знак меняется и в числителе и в знаменателе. Правильный порядок индексов нужен только для различения в карточке состояний "Утро" и "Вечер".

Таким образом (6) и (7) дают индивидуальные регрессионные коэффициенты для систолического артериального давления, а (8) и (9) – для диастолического. По завершении процедур калибровки программа вносит эти значения в уравненя вида (1).

Блок-схема алгоритма индивидуальной калибровки давления по ВРПВ (подготовка и измерения и расчет) показана на рисунках 1 и 2.



Рис. 1. Блок-схема алгоритма индивидуальной калибровки (подготовка)



Рис. 2. Блок-схема алгоритма индивидуальной калибровки (измерения и расчет)

### Литература

 Шульгин В. И., Джадуей Али, Шульга Д. И., Наседкин К. В., Федотенко В. В. Измерение артериального давления на основе совместной обработки набора физиологических показателей // Клин. информат. и телемед. 2012. Т. 8. Вып. 9. с. 38–44.

- 2. Анисимов А.А., Сергеев Т.В. Алгоритм оценки артериального давления по времени распространения пульсовой волны // Биотехносфера, 2015. № 4 (60). С. 57-61.
- 3. Анисимов А.А. Дисс.... на соиск. учен. ст. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2017, -1532 с.
- 4. Elgendi M., Fletcher R., Liang Y. et al. The use of photoplethysmography for assessing hypertension. npj Digit. Med. 2, 60 (2019). https://doi.org/10.1038/s41746-019-0136-7.
- 5. Гуденко Ю.А., Гутов А.З., Курданов Х.А., ЛосановХ.Х., Молоканов О.А. Android-совместимое устройство и программное обеспечение для контроля и мониторинга электрокардиограммы и фотоплетизмограммы и расчета на их основе артериального давления крови / Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XIII Международной научнотехнической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2023. С. 296–301.

INDIVIDUAL CALIBRATION PROCEDURES FOR A HIGHLY MOBILE SOFTWARE AND HARDWARE COMPLEX FOR ASSESSING BLOOD PRESSURE BY PHOTOPLETYSMOGRAM Gudenko Yu.A.<sup>1</sup>, Gutov A.Z.<sup>1</sup>, Kurdanov Kh.A.<sup>1</sup>, Losanov Kh.Kh.<sup>1,2</sup>, Molokanov O.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Center for Medical and Environmental Research SSC RF IMBP RAS, Nalchik <sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik

An algorithm has been developed and a program has been implemented for determining the individual coefficients of the approximating equation, which are used to estimate blood pressure parameters using the pulse wave transmission time method.

## УКАЗАТЕЛИ

## Авторский указатель

Α		Гайтов Г.Е.	340
Азизов С.	121	Глуховской Е.Г.	234
Алексеенко Н.А.	199, 204	Гончаров И.Н.	242, 340
Алиева А.И.	61	Горох Г.Г.	176, 306
Андреева М.В.	321	Гуденко Ю.А.	364
Анофриев В.А.	162	Гусейнов А.Г.	165
Антонов А.С.	162	Гутов А.З.	364
Арсентьев А.В.	259	д	
Арсланов Т.Р.	150	Данильчик А.В.	301
Аскеров Р.О.	242	Дедегкаева Л.М.	340
Асламурзаев А.А	. 340	Дедков Г.В.	100, 104
Асланов М.А.	238	Демидова А.Н.	264, 269
Афанасьев А.В.	36	Джахангиров М.М.	. 165
Афашагов А.А.	71	Джусоев Г.Р.	340
Ахмедова Ф.Ш.	165	Дзестелова А.А.	238
Б		Дронина Е.А.	301
Бавижев З.Р.	350	E	
Бавижев М.Д.	350	Ермалицкая К.Ф.	209, 214, 219
Безбородов В.С.	65	Ермачихин А.В.	230
Беков М.Я.	325	Ж	
Белых М.А.	20, 25	Женгбиао Лиу	157
Беспалов В.А.	264, 269	Жовнерик Н.	157
Беченов А.В.	238	Жуков Н.Д.	170
Биран С.А.	335	3	
Бобылев А.Н.	278	Зажогин А.П. 19	9, 209, 214, 219,
Бондаренко В.Б.	16	224, 227	
Бусыгин А.Н.	278, 283	Здравомыслов Д.М	I. 135
В		И	
Ванеева Д.Д.	242, 312	Иванов А.С.	274
Васильев Е.А.	36	Ильичёв Э.А.	264, 269
Вересов С.А.	126	К	
Винокуров А.А.	259	Кабисов Г.С.	242
Волхонский В.В.	295	Калаев А.Н.	242
Волхонский И.В.	. 295	Калмыков Ш.А.	87
Воропай Е.С.	199, 204, 209, 219	Камилов И.К.	11, 115
Г		Канаметов А.А.	108
Габдулин Б.Н.	283	Каратышова Т.Я.	234
Гаджиев Г.М.	77	Карданов Л.А.	54
Гаев Э.Д.	135	Кармоков А.М.	41, 48, 54

Кармокова Р.Ю.	41, 48, 54	Молоканов О.А.	41, 48, 54, 355,
Кичук С.Н.	321	364	
Коваленко М.Н.	199, 204	Молоканова О.О.	361
Ковальчук Н.Г.	301	Мустафаев А.Г.	131
Кодзасова Т.Л.	238	Мустафаев Г.А. 13	1, 182, 189, 194,
Козлов В.С.	335	316	
Козырев Е.Н.	41, 48, 54, 242	Мустафаев М.Г. 18	2, 189, 194, 312,
Коков З.А.	355	316	
Колосов А.Ю.	126	Мустафаева Д.Г.	139, 143, 182,
Конев М.Д.	20	189, 194, 316	
Корляков Д.А.	264, 269	Мясниченко В.С.	126
Королёва Е.Ю.	16	0	
Короткевич А.В.	335	Орехова Н.А.	224, 227
Кошелева Н.Н.	20, 25	П	
Красноперов Н.Н.	209, 214, 219	Панов М.Ф.	30, 36
Кудаева З.В.	247	Пермяков Д.С.	20, 25
Кузамишев А.Г.	71	Петрукевич П.В.	224, 227
Кузнецов Д.И.	16	Петрухин Г.Н.	264, 269
Кузьменок Н.М.	65	Писарев А.Д.	278
Кузьмин Н.Б.	162	Плотникова Е.Ю.	259
Куклев С.В.	264, 269	Попов А.В.	264, 269
Кунашев З.А.	100	Попов А.И.	289
Курданов Х.А.	364	Пригодский Д.М.	253
Л		Прищепа С.Л.	301
Лампежев А. М.	100	Пухтеев А.О.	224, 227
Лапаник В.И.	65	Р	
Лосанов Х.Х.	48, 247, 364	Рагимов С.С.	61, 165
Луценко Е.В.	301	РамазановШ.М.	77
Μ		Рембеза Е.С.	20, 25
Макаев А.Т.	108	Реутская О.Г.	306
Макарук К.С.	230	Риль А.И.	11, 150
Малышкин С.Л.	295	Рыбка М.В.	36
Мамедов Р.М.	165	Рычков Г.С.	264, 269
Мамедова Т.А.	165	C	
Маренкин С.Ф.	11, 115	Савина К.Г.	126
Матиев А.Х.	82, 325, 330	Сайпулаева Л.А.	11, 115
Мерзлов В.С.	345	Салманов В.М.	165
Мидов Н.А.	355	Свистова Т.В.	20, 25
Миронюк В.Н.	234	Сдобняков Н.Ю.	126, 162
Мирошников Б.Н	230	Селимов Д.А.	77
Мирошникова И.Н.	289	Семенова Е.М.	162
Михалёнок С.Г.	65	Серов С.В.	126
Молоканов Г.О.	361	Сидоров В.А.	150

Смаль Н.О.	104	Фокичев А.А.	355
Смирнов А.	157	Х	
Соин А.М.	345	Хагасов А.Т.	108
Соколов С.Д.	264, 269	Хадзегов А.Р.	108
Солдаткин В.С.	321	Хамдохов З.М.	247
Соловьев А.В.	361	Харитончик Р.А.	224, 227
Степаненко В.А.	345	Хасанов А.И.	41, 48, 54
Степанов А.	157	Хассун О.А.	234
Сулейманов С.И.	77	Хатукаев Х.М.	54
Т		Хацаев К.Ю.	355
Тальрозе Р.В.	65	Хиао Вей Сун	157
Таратын И.А.	176, 306	Хостов Т.М.	361
Тебеньков А.В.	115	Ц	
Тешев Р.Ш.	48, 247	Цаладонов А.Д.	335
Троян Е.	157	Цалоев Д.С.	238
Туев В.И.	321	Ч	
Тускаев З.А.	340	Черкесова Н.В.	131, 135
У		Чистякова Н.Ю.	264, 269
Удовиченко С.Ю.	278, 283	Чурилов Д.В.	20
Ужахов Д.М.	325	Ш	
Ульченко Т.И.	36	Шебзухова М.А.	71
Успажиев Р.Т.	82, 330	Шомахов З.В.	350
Φ		Э	
Федосенко В.С.	176, 306	Эм М.	176, 306
Филимонов А.В.	16	Я	
Филимонов Н.А.	274	Якушев А.В.	335
Финогеев Н.В.	264, 269	Якушов С.С.	264, 269
Фирсов Д.Д.	36		

# Указатель организаций

SUSTech	157	ВНИИА	253
АрктикТекс	361	ГГНТУ	82, 325, 330
АТУ	165	ИИРПУ КБНЦ РАН	H 247
БГТУ	65	ИнгГУ	82, 325, 330
БГУ, Баку	165	ИНХС РАН	65
БГУ, Минск	199, 204, 209, 214,	ИОНХ РАН	11, 115, 150
219, 224, 227		ИПМ	199, 204
БГУИР 157	, 176, 301, 306, 335	ИТМО	295
БНТУ	176, 306	ИФ ДФИЦ РАН	11, 77, 115, 150
БФУ	361	ИФ МНО АР	61, 121
ВГТУ	20, 25, 259	ИФ НАНБ	301
ВГУ	20, 25	ИФД РАН	150
			371

КБГУ 41, 48, 54, 71	, 87, 100, 104,	СКГМИ 41, 48, 54, 1	39, 143, 182,
108, 131, 135, 247, 3	50, 355, 361,	189, 194, 238, 242, 31	2, 316, 340,
364		345	
КСК Шагди	355	СКФУ	321
ЛЭТИ	30, 36	СОГУ	242, 340
МИФИ	301	СПбПУ	16, 274
ТЕИМ	264, 269	СПГУ	36
МЭИ	230, 289	СШ 64, Минск	224, 227
НИИ ПФП БГУ	65	ТвГУ	126, 162
НИИ ФП БГУ	61	ТУСУР	321
НПО Радий	350	ТюмГУ	278, 283
НПП Волга	170	УФУ	115
НПП Элар	36	ФМЛ 366	295
Политехцентр	274	ФТИ Иоффе	16
РГРТУ	230	ЦМЭИ ИМБП РАН	364
СГУ	234	ЧГУ	41, 48, 54

## Указатель городов

Баку	61, 121, 165
Владикавказ 41, 48,	54, 139, 143,
182, 189, 194, 238, 24	2, 312, 316,
340, 345	
Воронеж	20, 25, 259
Грозный 41, 48, 54	, 82, 325, 330
Екатеринбург	115
Зеленоград	264, 269
Калининград	361
Магас	82, 325, 330
Махачкала 11	, 77, 115, 150
Минск 65, 157, 176, 1	.99, 204, 209,
214, 219, 224, 227, 30	1, 306, 335
Москва 11, 65, 115, 1	50, 230, 253,
289, 301, 350	

Нальчик41, 48, 54, 71, 87, 100, 104,		
108, 131, 135, 247	, 350, 355, 361,	
364		
Рязань	230	
Санкт-Петербург	16, 30, 36, 274,	
295, 361		
Саратов	170, 234	
Ставрополь	321	
Тверь	126, 162	
Томск	321	
Троицк	150	
Тюмень	278, 283	
Шеньчжень	157	

Научное издание

Микро- и нанотехнологии в электронике

Материалы XIV Международной научно-технической конференции

Нальчик: Каб.-Балк. ун т., 2024. – 373 с.

ISBN

В печать 01.08.2024. Формат 60х84 1/16.

[Электронное издание].